

Tema nr. 2 Principiul I al termodinamicii

2.1. Energia internă și lucrul mecanic al sistemului termodinamic.

Coeficienți caloric

În paragrafele ce urmează se vor defini noi mărimi fizice, care caracterizează sistemele macroscopice și interacțiunea lor cu mediul exterior. Aceste mărimi se vor folosi pentru formularea principiilor termodinamicii, cu ajutorul cărora se vor descrie diverse procese, ce pot decurge într-un sistem macroscopic. Forma de prezentare a acestor teme urmărește și scopul de a explica legile și procesele termodinamice în baza structurii moleculare a sistemelor considerate, adică în baza fizicii statistice clasice.

Caracterul fenomenologic al termodinamicii a condus la formularea următoarelor afirmații - postulate ale termodinamicii ce stau la baza ei:

1. **Un sistem termodinamic izolat ajunge întotdeauna într-o stare de echilibru, din care nu poate ieși de la sine;**
2. **Dacă sistemele termodinamice, ce se află în contact termic, nu schimbă căldură între ele, se spune că aceste sisteme se află în stare de echilibru termic, în care ele au aceeași temperatură.** În această stare parametri interni sunt funcții de parametri externi și de temperatură.

Conform concepțiilor cinetico-moleculare, orice corp macroscopic constă dintr-un număr foarte mare de molecule care interacționează între ele și care se află într-o continuă mișcare. În cazul când corpul macroscopic a atins starea de echilibru termodinamic, atunci mișcarea moleculelor este dezordonată. Starea de echilibru termodinamic al unui corp se descrie pe de o parte cu ajutorul unui număr finit de parametri macroscopici cum ar fi presiunea p , volumul V , temperatura T , etc., iar pe de altă parte cu ajutorul **energiei interne**

$$U = \sum_{i=1}^N \langle \varepsilon_i \rangle + \langle \varepsilon_{pint} \rangle \quad (2.1)$$

unde: U este energie internă, $\langle \varepsilon_i \rangle$ - energia medie a moleculelor; $\langle \varepsilon_{pint} \rangle$ - energia medie potențială de interacțiune a tuturor moleculelor corpului; N -numărul total de molecule ale corpului.

Din definiția dată energiei interne, rezultă următoarele proprietăți:

1. **energia internă unui sistem de corpuri este egală cu suma energiilor interne a corpurilor sistemului;**
2. **energia internă a corpului este o funcție de stare a lui, adică depinde de parametri termodinamici de stare a corpului macroscopic.**

Deci, în fiecare stare sistemul are o energie internă bine determinată, independent de stările în care corpul s-a aflat mai devreme și nu depinde, cum a ajuns sistemul în această stare.

Observăm, că starea de echilibru termodinamic se caracterizează cu ajutorul numai a doi parametri, a V și T . Dependența stării de temperatură este condiționată de mișcarea moleculelor, iar a volumului V de interacțiunea moleculelor. Variind V , variază n , și în consecință distanțele dintre ele. În funcție de aceasta variază și energia potențială de interacțiune a moleculelor $\langle \varepsilon_{pint} \rangle$. Pentru gazul ideal $\langle \varepsilon_{pint} \rangle \ll \sum \langle \varepsilon_i \rangle$ și ca urmare energia internă $U = \sum \langle \varepsilon_i \rangle$, deci concludem că energia internă U a unui gaz ideal depinde numai de temperatura T și această dependență este liniară.

Așadar, rezultă că variația energiei interne, ΔU la trecerea sistemului dintr-o stare de echilibru în alta, întotdeauna va fi egală cu diferența energiilor interne ale acestor stări și nu depinde de modalitatea trecerii. O problemă practică destul de importantă este utilizarea energiei interne a corpurilor, însă, pentru aceasta trebuie să cunoaștem, cum poate fi variată energia internă.



Fig. 5.1.

Ca exemplu, admitem că este dat un cilindru (fig.5.1) prevăzut cu un piston, sub care se află un gaz. Dacă pistonul intră în cilindru, atunci volumul V a gazului se micșorează, iar temperatura T și presiunea p se măresc. Creșterea temperaturii și micșorarea volumului duc la mărirea energiei interne a gazului. Pistonul va intra în cilindru sub acțiunea unei forțe exterioare care efectuează asupra gazului un anumit lucru mecanic L_{ext} .

Prin urmare, energia internă U a unui corp poate fi variată efectuând asupra lui un lucru mecanic. Și totodată variația energiei interne poate avea loc și prin schimbul de căldură.

Din cursul de fizică elementară se știe, că schimbul de căldură se realizează prin convecție, conductivitate termică și prin radiație.

Din exemplul considerat rezultă că lucrul forțelor exterioare L_{ext} și cantitatea de căldură Q sunt mărimi fizice echivalente. Care se măsoară în aceleași unități de măsură ca și energia internă

$$[U, L, Q]_{SI} - \text{joule (J)}$$

În cazul când, unui sistem termodinamic i se comunică o anumită cantitate de căldură Q și în același timp asupra lui se efectuează un lucru mecanic L_{ext} atunci, variația energiei interne a sistemului la trecerea lui dintr-o stare în alta este

$$U_2 - U_1 = Q + L_{ext} \quad (2.2)$$

De obicei, în locul lucrului L_{ext} efectuat de către corpurile externe asupra sistemului se mai consideră și lucrul L efectuat de către sistem asupra corpurilor externe. Întrucât conform legii III a lui Newton forțele ce acționează din partea corpurilor externe asupra sistemului sunt egale cu cele ce acționează din partea sistemului asupra corpurilor externe, dar de sens contrar, atunci

$$L = -L_{ext} \quad (2.3)$$

obține forma

$$Q = \Delta U + L \quad (2.4)$$

Relația (2.4) reprezintă **legea conservării energiei în termodinamică** și care exprimă **legea sau principiul I al termodinamicii**: cantitatea de căldură Q comunicată unui sistem se consumă pentru variația energiei interne a sistemului și pentru efectuarea unui lucru mecanic asupra corpurilor externe.

În cazul când sistemului i se comunică cantități mici de căldură δQ și respectiv se efectuează de către sistem un lucru elementar δL , **principiul I al termodinamicii** se scrie în felul următor

$$\delta Q = dU + \delta L \quad (2.5)$$

Așa cum, lucrul L și cantitatea de căldură Q nu sunt funcții de stare, deci mărimile δL și δQ sunt funcții de proces și nu pot fi considerate diferențiale totale, adică nu reprezintă creșteri infinitezimale ale anumitor funcții de stare.

Dacă sistemul efectuează o transformare ciclică atunci

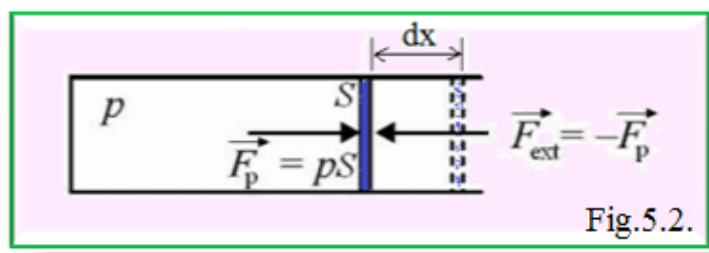
$$dU = 0 \quad \text{și din (2.5)} \quad \Rightarrow \quad \delta L = \delta Q.$$

Prin urmare, un sistem **termodinamic poate efectua lucru mecanic într-o transformare ciclică numai dacă primește căldură din exterior.**

Nu este posibilă realizarea unui perpetuum mobile de speța I (mașină veșnică), adică o așa mașină ce funcționează periodic și care ar efectua un lucru mecanic mai mare decât energia primită din exterior.

Pentru a analiza mai detaliat toate procesele termodinamice, preventiv vom calcula lucrul mecanic efectuat la dilatarea gazului. Presupunem, că sistemul considerat este un gaz, aflat într-un cilindru, sub cu un piston mobil (Fig. 2.2). Vom analiza schimbul de energie ce se produce între gaz și mediul exterior prin intermediul ciocnirilor moleculelor gazului de piston.

În rezultatul schimbului de impuls dintre moleculele gazului și cele ale pistonului asupra suprafeței lui de arie S acționează forța de presiune a gazului



$$F = p S$$

Datorită acțiunii acestei forțe pistonul se deplasează ordonat pe distanța dx , iar volumul gazului variază cu

$$dV = S dx.$$

Deci, gazul efectuează **lucrul mecanic elementar** (infinit mic) δL

$$\delta L = F dx = p S dx$$

sau

$$\delta L = p dV \quad (2.6)$$

$$p = \frac{F}{S}$$

unde

este presiunea exercitată de gaz asupra pistonului.

Într-un proces cvasistatic de variație a volumului gazului, în orice moment presiunea exterioară este aceeași $p = p_{ext}$ și deaceia $\delta L_{ext} = - \delta L$.

Pentru a trece de la δL la lucrul efectuat într-un proces finit cvasistatic este necesar să calculăm integrala

$$L_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2.7)$$

Lucrul efectuat într-un proces finit se poate efectua numai dacă presiunea p este o funcție determinată de volumul V , adică $p = p(V)$. Dar conform ecuației de stare p depinde nu numai de V , ci și de T . Dacă în decursul procesului cercetat T sistemului variază în diferite moduri, atunci sistemul trece din starea inițială în cea finală pe diferite căi, și respectiv fiecărei căi îi va corespunde o anumită valoare a lucrului efectuat conform (2.7).

De exemplu, pentru un gaz ideal din ecuația de stare

$$\Rightarrow p = \frac{\nu RT}{V}$$

ceea ce ne permite să calculăm lucrul în procese simple:

$$T = const., \quad L_{12} = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.8)$$

$$p = const., \quad L_{12} = p \Delta V. \quad (2.9)$$

Așadar, **lucrul mecanic L nu depinde numai de starea inițială și finală a sistemului, prin urmare, valoarea lui depinde de calea de trecere a sistemului din starea inițială în cea finală.** Deci, **lucrul mecanic L nu este o funcție de stare a sistemului, ci o funcție de proces.** (rezultă că la dilatare gazul efectuează un lucru pozitiv, iar F_{ext} – lucrul negativ. La comprimarea gazului lucrul său este negativ, iar al F_{ext} este pozitiv.)

Substituind $\delta L = p dV$ în (2.5), principiul I al termodinamicii poate fi scris sub forma

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (2.10)$$

Una din caracteristicile termice de bază, care se aplică pe larg în metoda termodinamică de cercetare este capacitatea termică. În practică cantitatea de căldură Q comunicată corpului se

calculează cu ajutorul capacității lui calorice. **Capacitatea calorică C a unui corp se numește cantitatea de căldură necesară pentru a varia temperatura corpului macroscopic cu $1K$,**

$$[C]_{SI} = J/K.$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.11)$$

Proprietățile termice ale corpurilor sunt caracterizate de căldura specifică și cea molară.

Cantitatea de căldură necesară pentru a varia cu $1K$ temperatura unei unități de masă, respectiv a unui mol de substanță se numește căldură specifică (căldură molară C_μ)

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.12)$$

și **căldura molară**

$$C = \frac{M}{m} \frac{\delta Q}{dT} = M_c = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.13)$$

Căldura molară se numește capacitatea calorică a unui mol de substanță.

Pentru o variație finită a temperaturii ΔT ,

$$Q = cm\Delta T = \nu C_\mu \Delta T = \frac{m}{M} C_\mu \Delta T. \quad (2.14)$$

$$C = cm = \frac{m}{M} C_\mu. \quad (2.15)$$

Întrucât, cantitatea de căldură transmisă corpului nu este o funcție de stare, nici C , c , C_μ deasemenea nu sunt funcții de stare, dar **depind de condițiile în care are loc transmiterea cantității de căldură.**

Starea de echilibru a corpurilor omogene se poate descrie doar cu ajutorul parametrilor V și T , iar energia internă $U = U(V, T)$, adică dU este diferențiala totală a funcției U ce depinde de volumul V și temperatura T , astfel

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (2.16)$$

și **principiul I al termodinamicii** se scrie:

$$\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (2.17)$$

2.2. Aplicațiile principiului I al termodinamicii în procesele simple ale gazelor. Procesul adiabetic

În cazul când procesul termodinamic decurge la **volum constant**, ($V = \text{const}$, pentru $m = \text{const}$), are loc un **proces izocor** (fig.5.3.), atunci $dV = 0$ și aplicând relația

$$\delta Q = dU + \delta L$$

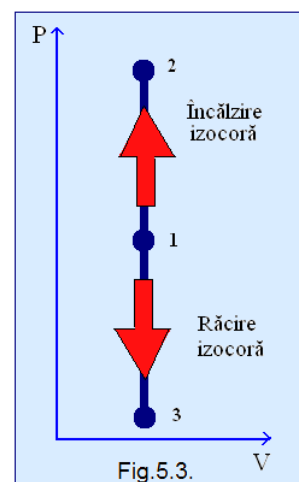
obținem

$$\delta L = PdV = 0. \quad (2.18)$$

$$\Rightarrow \delta Q = dU, \quad (2.19)$$

deci, **toată căldura comunicată sistemului, se utilizează la mărirea energiei interioare a gazului.**

Din definiția capacității calorice a gazului la $V = \text{const}$, avem



$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} \quad (2.20)$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R \quad (2.21)$$

$$dU = \nu C_V dT = \frac{m}{M} C_V dT. \quad (2.22)$$

Poate fi aplicat la toate recipientele care păstrează gaze sub tensiune.

Dacă procesul decurge la presiune constantă $P = \text{const.}$, $m = \text{const.}$, se numește proces **izobar**, iar $dP = 0$. Grafic în diagrama PV se reprezintă printr-un segment de dreaptă perpendicular pe axa presiunilor (o izobară fig.5.4). Dacă transformarea are loc de la 1 la 2 avem o destindere izobară, dacă transformarea are loc de la 2 la 1 avem o răcire izobară.

Aplicând principiul I al termodinamicii pentru un mol de gaz, obținem

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta L \\ dL &= PdV \end{aligned} \right\} \Rightarrow \delta Q = dU + PdV,$$

$$C_P = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{PdV}{dT}, \quad (2.23)$$

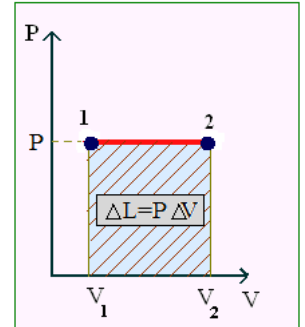


Fig.5.4.

Ținând cont de ecuația de stare $PV = RT$, prin urmare

$$PdV + VdP = RdT,$$

$$\text{atunci în cazul procesului izobar} \quad P dV = R dT \quad \Rightarrow \quad \frac{PdV}{dT} = R$$

și luând în considerație (2.21), obținem

$$C_P = C_V + R, \quad (2.24)$$

Această ecuație se numește **ecuația lui Robert Mayer**, din care și rezultă **sensul fizic al constantei universale a gazelor** R , care este numeric egală cu lucrul efectuat pentru dilatarea izobară a unui mol de gaz ideal la încălzirea lui cu un grad K .

Deci din (2.24) pentru C_P obținem expresia

$$C_P = C_V + R = \frac{i}{2} R + R = R \left(\frac{i+2}{2} \right), \quad (2.25)$$

Transformarea izobară se întâlnește la toate procesele de transfer termic din schimbătoarele de căldură. La unele mașini termice arderea are loc la presiune constantă.

Se numește **izoterm procesul** care decurge la temperatură constantă $T = \text{const.}$, $m = \text{const.}$, $dT = 0$. Grafic în diagrama PV , se reprezintă printr-un arc de hiperbolă echilaterală numită **izotermă** (fig.5.5).

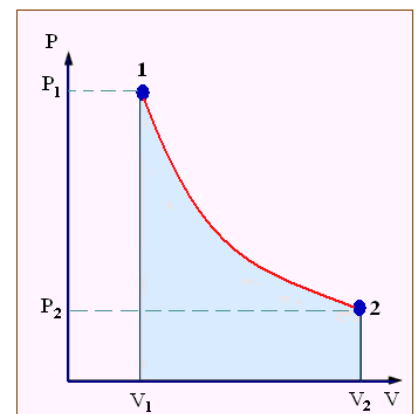


Fig.5.4.

Dacă transformarea are loc de la 1 la 2 avem o destindere izotermă, iar de la 2 la 1 o comprimare izotermă. Așa cum variația temperaturii este nulă, prin urmare și variația energiei interioare este nulă $dU = 0$ și în conformitate cu principiul I al termodinamicii obținem că

$$\delta Q = \delta L. \quad (2.26)$$

Capacitatea calorică la procesul izoterm

$$C_T = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dL}{dT} = \frac{\delta Q}{0} = \infty, \quad (2.27)$$

Deci căldura transmisă corpului nu duce la încălzirea lui, dar se consumă pentru efectuarea lucrului mecanic, L într-un proces izoterm.

$$L = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (2.28)$$

Este o transformare ipotetică, nu se întâlnește în transformările practice reale, deoarece orice schimbare de lucru mecanic sau de căldură într-un sistem termodinamic se face invariabil cu variația temperaturii, deci cu variația energiei interne. Această transformare este însă importantă și se studiază, deoarece ea reprezintă o limită a transformării căldurii în lucru mecanic. În plus, sunt porțiuni în evoluția mașinilor termice când pe o perioadă foarte scurtă, $T = \text{const.}$ transformările de schimbare de fază (vaporizare, condensare) se desfășoară la presiuni și temperaturi constante.

Procesul adiabetic

Se numește **proces adiabetic**, procesul care decurge fără schimb de căldură cu mediul exterior ($Q = \text{const.}$, $\delta Q = 0$). În diagrama PV , adiabata reprezintă o hiperbolă. Din principiul I al termodinamicii rezultă

$$\delta L = -dU, \quad (2.29)$$

deci lucrul în cazul procesului adiabetic este efectuat pe baza micșorării energiei interne.

Căldura molară

$$C_Q = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{0}{dT} = 0, \quad (2.30)$$

Pentru un mol de gaz

$$P dV = -C_V dT,$$

Diferențiem ecuația de stare
și obținem

$$PV = RT$$

$$P dV + V dP = R dT, \quad (2.31)$$

iar

$$P dV + C_V dT = 0, \quad (2.32)$$

înmulțim (2.31) la C_V , iar (2.32) la R iar relațiile obținute le adunăm între ele și obținem

$$(C_V + R) P dV + C_V V dP = 0, \quad (2.33)$$

împărțim (2.33) la $PV C_V$ și ținând cont că $C_P = C_V + R$, rezultă

$$\frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0, \quad (2.34)$$

considerând că $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$ și este **coeficientul adiabetic**, (2.34) obține forma

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0. \quad (2.35)$$

Integrând, obținem

$$\gamma \ln V + \ln P = \ln(c),$$

$$\ln V^\gamma + \ln P = \ln(c),$$

$$\Rightarrow PV^\gamma = \text{const.} \quad (2.36)$$

(2.36) este ecuația procesului adiabatic, numită **ecuația lui Poisson**. În conformitate cu ecuația lui Clapeyron- Mendeleev, putem scrie

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (2.37)$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}. \quad (2.38)$$

Să calculăm lucrul efectuat de gaz într-un proces adiabatic $\delta L = -C_V dT$,

$$L = -C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V (T_1 - T_2) = \Delta U. \quad (2.39)$$

Prin urmare, lucrul efectuat în cazul procesului adiabatic este mai mic decât lucrul efectuat în cazul procesului izoterm, (fig.5.5) deoarece la procesul adiabatic sistemul nu primește căldură din mediul exterior și energia lui internă se micșorează, pe când în procesul izoterm energia sistemului se întreține pe seama căldurii primite din exterior.

Și transformarea adiabatică este importantă din punct de vedere energetic. Scopul acestei transformări este ca sistemul termodinamic să-și păstreze pentru sine o cantitate cât mai mică de energie, iar o parte cât mai mare din energia pe care o posedă să se transforme în lucrul mecanic. Este o transformare ipotetică cu care se aproximează procesele de destindere și comprimare din mașinile termice (motoare și turbine).

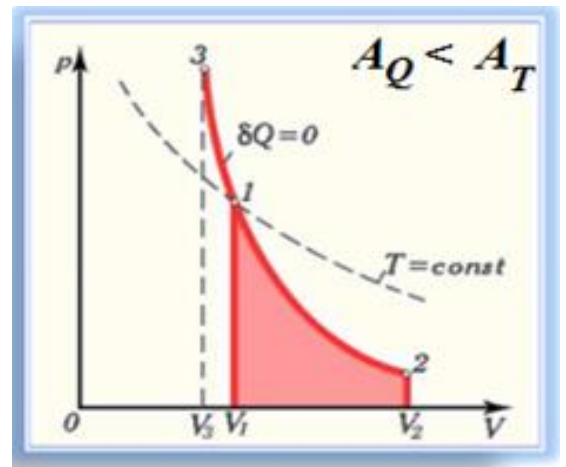


Fig.5.5