

TEMA nr. 4. Principiul II al termodinamicii.

Procese reversibile și ireversibile

4.1. Procese ciclice. Mașina termică și frigorifică. Legea a II a termodinamicii.

Proces reversibil se numește procesul termodinamic care poate fi efectuat în direcție inversă în așa mod, că sistemul va trece prin aceleași stări care le-a trecut în sens direct, dar într-o consecutivitate inversă și revine la starea sa inițială fără schimbări.

Proces ireversibil se numește procesul la care nu se îndeplinesc condițiile procesului reversibil. În termodinamică se demonstrează ca condiția necesară ca procesul termodinamic să fie reversibil constă în aceea ca el să fie cvasistatic, adică orice proces reversibil este totdeauna și de echilibru sau cvasistatic. Însă nu orice proces cvasistatic este număidecât și reversibil. Exemplu de proces reversibil – oscilații neamortizate în vid ale corpului suspendat de un arc perfect elastic. Exemplu de proces ireversibil – frînarea corpului sub acțiunea forței de frecare. **Toate procesele însoțite de frecare sunt ireversibile. Procesul schimbului de căldură la o diferență de temperaturi finită este ireversibil. Toate procesele reale sunt ireversibile. În anumite cazuri ele pot fi considerate aproximativ reversibile.**

Procesele reversibile pot fi numai procese de echilibru, ce constau din stări continui succesive echilibrate. Exemplu de proces reversibil poate fi dilatarea și comprimarea unui gaz care ar avea loc conform curbei neîntrerupte în diagramă

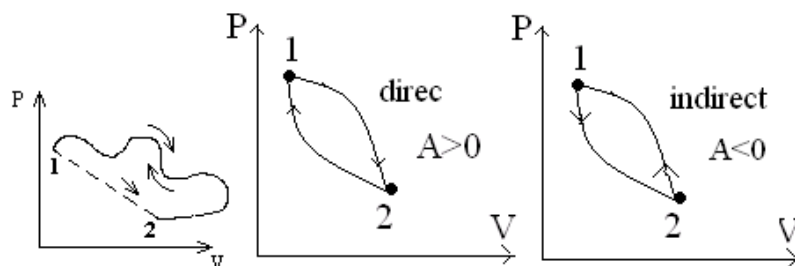


Fig. 1.

Fig.1. Procesul ireversibil poate fi desenat pe această diagramă numai prin linia întreruptă (1-2), deoarece această linie indică numai starea inițială și finală a procesului efectuat într-o direcție.

Procesul reversibil poate fi direct sau indirect. În ciclul direct se efectuează un lucru pozitiv, iar în cazul ciclului invers lucrul este negativ.

Procesele reversibile directe stau la baza principiului de funcționare a mașinii termice, care datorită căldurii primite din exterior efectuează un lucru mecanic.

O importanță deosebită pentru diferite aplicări o au procesele ciclice. **Proces ciclic** sau **ciclu** e numită o astfel de totalitate de procese termodinamice, în urma căreia sistemul se întoarce în starea inițială. Corpul ce realizează procesul ciclic și face schimb de energie cu alte corpuri poartă numele de corp de lucru.

Substanța de lucru la dilatare primește căldură, iar la comprimare cedă căldură. Scriem legea I a termodinamicii pentru ambele părți ale ciclului. La dilatare energia interioară a sistemului variază de la U_1 la U_2 atunci sistemul primește cantitatea de căldură Q_1 și efectuează un lucru L_1 .

$$Q_1 = U_2 - U_1 + L_1 \quad (4.1)$$

La comprimare sistemul efectuează lucrul A_2 și cedă căldura Q_2 care este echivalentă cu cantitatea de căldură primită $-Q_2'$. Atunci $-Q_2' = U_1 - U_2 + L_2$

$$\text{Adunînd (4.1) și (4.2) obținem: } Q_1 - Q_2' = L_1 + L_2 \quad (4.3)$$

$$\text{Întrucît } L_1 + L_2 = L \text{ lucrul efectuat de sistem într-un ciclu putem scrie: } Q_1 - Q_2' = L \quad (4.4)$$

Motorul lucrează periodic și efectuează un lucru pe contul căldurii primite din exterior.

Procese reversibile inverse stau la baza principiului de funcționare a mașinii frigorifice, cînd căldura se transmite de la un corp mai rece la un corp mai cald, iar asupra sistemului se efectuează un lucru din partea forțelor exterioare. $dQ = dL$; $dU = 0$.

Mașina termică se caracterizează prin randamentul η - definește raportul dintre lucrul util la lucrul total

$$\eta = \frac{L_{util}}{L_{tot}}, \quad (4.5)$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (4.6)$$

randamentul η nu poate fi mai mare ca unitatea.

Eficacitatea mașinii frigorifice este caracterizată de coeficientul de răcire, definit ca raportul dintre cantitatea de căldură luată de la corpul ce trebuie răcit și lucrul consumat pentru a pune

$$\text{mașina în funcțiune: } \frac{Q_2}{L} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (4.7)$$

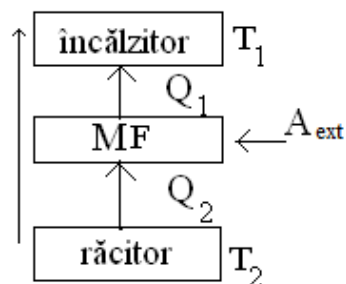
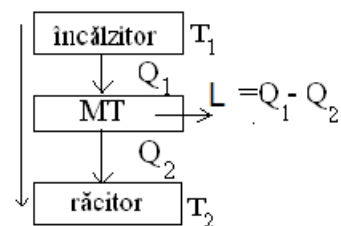
Legea a II a termodinamicii reiese din principiul de funcționare a mașinii termice și frigorifice.

Mașina termică- sistemul ia o cantitate de căldură Q_1 de la un corp mai cald și dă o cantitate de căldură Q_2 unui corp mai rece.

$$T_1 > T_2; \quad \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (4.8)$$

$\eta \rightarrow \eta_{max} \Rightarrow (Q_2 = 0)$, pentru ca randamentul să tindă la maxim trebuie ca sursa de căldură $Q_2 = 0$, ceea ce practic este imposibil.

Savantul francez Carnot a demonstrat teoretic că pentru funcționarea normală a motorului termic este necesar minimum de 2 surse de căldură, cu temperaturi diferite.



Motorul veșnic cu o singură sursă de căldură, în natură nu poate exista - legea II a termodinamicii.

Mașina frigorifică: într-un proces ciclic sistemul ia o cantitate de căldură Q_2 de la un corp mai rece și transmite o cantitate de căldură Q_1 unui corp mai cald, dar forțele exterioare efectuează asupra sistemului un lucru. Deci, este posibilă trecerea căldurii de la un corp rece la un corp cald, numai dacă F_{ext} efectuează un lucru asupra sistemului - legea II a termodinamicii.

Principiul II al termodinamicii nu este o lege a naturii atât de universală ca și principiul I. Primul principiu al termodinamicii exprimă în esență legea conservării energiei și, deci, este valabil pentru toate sistemele și procesele fără excepție.

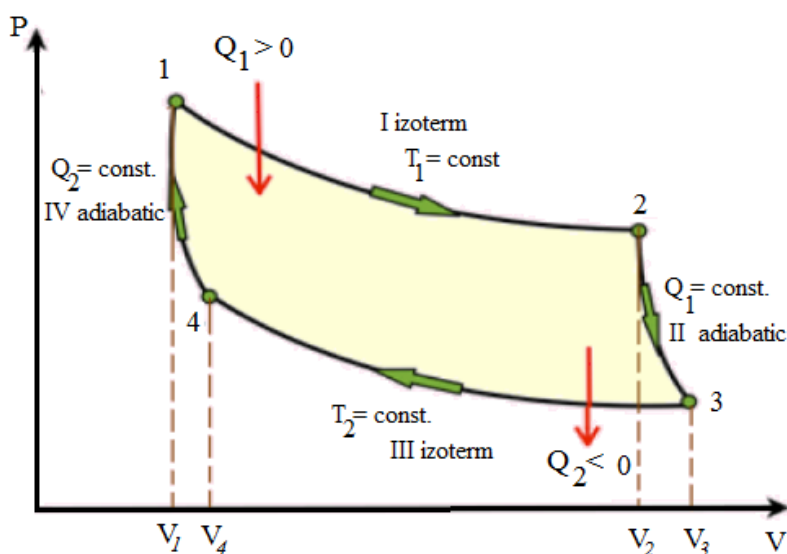
Principiul II al termodinamicii poate fi aplicat numai în cazul sistemelor izolate și de dimensiuni finite.

4.2 Ciclu Carnot

Carnot a dedus o teoremă: **din toate motoarele termice care au aceeași temperatură a încălzitorului cât și răcorului, un randament maximal îl au motoarele reversibile și randamentul maximal nu depinde de construcția mașinii.**

La baza unui astfel de motor cu randament max. se află ciclul ideal numit ciclul Carnot, ce constă din 2 adiabate și 2 izoterme.

Ca substanță de lucru se dă un gaz, ce pătrunde într-un cilindru sub apă. Pereții cilindrului și pistonul sunt confecționați dintr-un material ce nu transmite căldura, iar fundul cilindrului, dintr-o substanță ce transmite foarte bine căldura. Pistonul inițial ocupă poziția ce corespunde la V_1 și T_1 .



1 - 2 - dilatare izotermă; $T_1 = \text{const}$;

2 - 3 - dilatare adiabatică; $Q_1 = \text{const}$;

3 - 4 - comprimare izotermă; $T_2 = \text{const}$.

4 - 1 - comprimare adiabatică; $Q_2 = \text{const}$.

În cazul procesului izoterm $U = \text{const}$, deaceia căldura Q_1 primită de gaz v-a fi egală cu lucrul $A_{1,2}$ efectuat de gaz la trecerea din starea 1 în starea 2.

$$1. Q_1 = A_{1,2} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (4.9) \quad 2. A_{2,3} = -dU = -\frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1); \quad (4.10)$$

$$3. Q_2 = A_{3,4} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}; \quad (4.11) \quad 4. A_{4,1} = -dU = -\frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2). \quad (4.12)$$

Ciclul va fi închis dacă stările 4 și 1 se vor afla pe aceeași adiabată.

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}, \quad (4.13)$$

Analog, întrucât stările 2 și 3 se află pe aceeași adiabată rezultă:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}; \quad (4.14) \quad \Rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}; \quad (4.15)$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad \Rightarrow \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad (4.16)$$

Prin urmare, randamentul ciclului Carnot pentru un gaz ideal depinde numai de temperatura încălzitorului și răcitorului și nu depinde de construcția lui și astfel relația (4.16) determină randamentul pentru orice mașină reversibilă.

4.3 Entropia. Legea II a termodinamicii. Caracterul statistic al legii a II a termodinamicii.

Noțiunea de **entropie** a fost introdusă în fizică în anul 1865 de către fizicianul Clausius. Care este sensul fizic al acestei mărimi. Pentru a răspunde la această întrebare vom cerceta raportul dintre căldura Q primită de corp la un proces izoterm și temperatura T a corpului, care cedează această căldură. Acest raport este numit căldură redusă. Pentru un interval infinit mic al procesului căldura redusă este $\frac{\delta Q}{T}$. Din relația pentru randamentul unui ciclu avem

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{sau} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0. \quad (4.17)$$

Însă Q_2 este cantitatea de căldură cedată de către corpul de lucru răcitorului și este negativă. Atunci

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (4.18)$$

Raportul dintre căldura transmisă corpului de lucru (sau de către corpul de lucru) și temperatura termodinamică, la care are loc această transmitere se numește căldură redusă. Din relația (4.18) rezultă, că pentru ciclul Carnot suma algebrică a căldurilor reduse este egală cu zero. Se poate

demonstra că pentru oricare proces ciclic reversibil această afirmație se îndeplinește. Într-adevăr, împărțind acest proces într-un număr mare de cicluri elementare Carnot, pentru care se îndeplinește afirmația despre căldura redusă și însumând aceste cicluri elementare vom obține

$$\sum_{i=1}^n \frac{dQ_{AaB}}{T} + \sum_{i=1}^n \frac{dQ_{BbA}}{T} = 0, \quad (4.19)$$

sau

$$\int_{AaB} \frac{dQ}{T} + \int_{BbA} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{sau} \quad \oint_{AaBbA} \frac{dQ}{T} = 0. \quad (4.20)$$

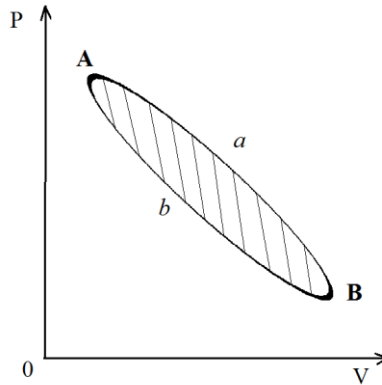


Figura 4.5

Notăm
$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (4.21)$$

Funcția S este o mărime fizică care caracterizează procesul studiat și depinde numai de starea sistemului și nu depinde de metoda de trecere dintr-o stare în alta. Această mărime a fost introdusă de Clausius și este numită **entropie**.

Dacă prin intermediul unei transformări reversibile sistemul din starea 1 în starea 2, atunci variația entropiei sistemului se determină prin integrarea relației precedente:

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + dA}{T}. \quad (4.22)$$

Clausius a obținut prin funcția S următoarele proprietăți pe care le vom enunța fără demonstrații.

- 1) Entropia sistemului, care este compus din mai multe corpuri este egală cu suma entropiilor acestor corpuri.
- 2) Dacă într-un sistem izolat au loc procese reversibile, atunci entropia lui rămâne constantă.
- 3) Dacă într-un sistem izolat au loc procese ireversibile, atunci entropia lui crește.
- 4) Entropia unui sistem izolat nu se poate micșora indiferent de procesele care au loc.

Matematic aceste proprietăți se pot scrie în forma următoarei inegalități

$$\Delta S \geq 0, \quad (4.23)$$

care se numește inegalitatea lui Clausius. Toate procesele reale sunt ireversibile. Deaceea putem spune: într-un sistem izolat toate procesele duc la creșterea entropiei. Inegalitatea lui Clausius mai arată și direcția decurgerii proceselor reale:

Sunt posibile numai așa procese, care conduc la creșterea entropiei într-un sistem izolat (principiul II al termodinamicii). Pentru un proces arbitrar avem

$$dU = \frac{m}{M} C_v dT, \quad dA = PdV = \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V}, \quad (4.24)$$

atunci

$$\Delta S = \frac{m}{M} C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (4.25)$$

Adică variația entropiei nu depinde de tipul procesului de trecere din 1 în 2. Pentru un proces adiabatic $dQ = 0$ și deci

$$\Delta S = 0 \quad \text{sau} \quad S = \text{Const.} \quad (4.26)$$

Dacă T este Const, atunci

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.27)$$

Dacă V este Const, atunci

$$\Delta S = \frac{m}{M} C_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.28)$$

Sensul fizic al entropiei s-a determinat mai târziu din cercetările statistice făcute de Boltzmann. S-a constatat că entropia se exprimă prin așa numita probabilitate termodinamică a stării sistemului. Probabilitatea termodinamică W - a stării sistemului este numărul de posibilități prin care poate fi realizată starea dată a sistemului. După definiție $W \geq 1$. După cum a demonstrat Boltzmann $S = k \ln W$. Așa dar entropia este măsura haotică a sistemului. Cele două principii ale termodinamicii nu prezintă informații suficiente despre comportarea sistemelor termodinamice la $T = 0K$. Deaceea ele sunt completate de principiul III al termodinamicii sau teorema lui Nernst – Plankk. Entropia tuturor corpurilor în stare de echilibru tinde către zero pe măsura apropierii temperaturii către zero absolut

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0, \quad dQ = TdS, \quad TdS \geq dU + dA \quad (4.28)$$

Ecuția fundamentală a termodinamicii.