

ENTROPIA.

PRINCIPIUL II AL

TERMODINAMICII

Cuprins

1. Direcția proceselor termodinamice. Rezervoare termice	1
2. Mașini termice	4
3. Randamentul unei mașini termice	6
4. Refrigeratoare și pompe de căldură	8
4.1. Exemple de refrigeratoare și pompe de căldură	12
5. Procese reversibile și ireversibile	13
6. Teorema lui Carnot. Scara termodinamică de temperatură	15
7. Ciclul Carnot	19
7.1. Calitatea energiei	24
8. Motoare termice	25
8.1. Motorul Otto	26
8.2. Motorul Diesel	26
8.3. Turbina cu gaz	26
9. Entropia	26
10. Variația entropiei în ciclul Carnot	29
11. Ecuația fundamentală a termodinamicii	30
12. Procese izentropice	33
13. Diagrame caracteristice principiului al II-lea	34
14. Principiul al II-lea al termodinamicii pentru procese ireversibile	36
15. Inegalitatea fundamentală a termodinamicii	40
16. Mecanisme de transfer și generare a entropiei	41
16.1. Modificarea entropiei prin transfer de căldură	41
16.2. Modificarea entropiei prin transfer de substanță	43
16.3. Generarea entropiei	44
17. Interpretarea statistică a entropiei	46



www.greenoptimistic.com

Principiul al doilea al termodinamicii ne arată că transferul de căldură se realizează, în mod natural, de la un corp cald (aerul atmosferic încălzit de soare) spre un corp rece (apa unui lac).

Multe procese se desfășoară în mod natural într-o singură direcție, nefiind reversibile. De exemplu, căldura trece de la un corp cald spre unul rece, niciodată invers. Trecerea căldurii de la un corp rece la unul cald nu violează principiul I al termodinamicii, deoarece energia se conservă. Însă, acest proces nu se întâmplă în natură. Astfel, analizând figura de mai sus, apa unui lac ar putea îngheța vara, transferând căldură mediului înconjurător, în special aerului atmosferic. Acest proces ar respecta principiul I al termodinamicii, energia se conservă, însă acest proces nu a fost observat niciodată în natură!

Principiul al II-lea al termodinamicii ne explică de ce procesele se desfășoară întotdeauna într-o anumită direcție. Astfel, acest principiu ne arată care din procesele posibile în acord cu principiul I al termodinamicii sunt și naturale, postulând ireversibilitatea proceselor naturale. În plus, principiul al II-lea al termodinamicii impune anumite limite asupra eficienței unui motor termic, fiind relevant pentru foarte multe probleme practice.

Vom putea formula principiul al II-lea al termodinamicii cu ajutorul **entropiei**, o mărime ce evaluează cantitativ gradul de dezordine al unui sistem termodinamic. Conceptul de entropie ne ajută să înțelegem de ce pot amesteca două lichide și de ce niciodată acestea nu se pot separa spontan.

Un proces nu se poate desfășura decât atunci când respectă principiul I și principiul al II-lea, simultan. Pe parcursul acestui capitol vom introduce conceptele de rezervoare termice, motoare termice și refrigeratoare, și pompe de căldură. Vom prezenta câteva enunțuri ale principiului al II-lea și vom continua prin introducerea teoremei lui Carnot, a ciclului Carnot și a mașinii termice care ar funcționa după un astfel de ciclu idealizat.

1. DIRECȚIA PROCESELOR TERMODINAMICE. REZERVOARE TERMICE

Până în prezent, am aplicat principiul I al termodinamicii pentru diferite procese desfășurate în sisteme închise sau deschise. Am subliniat în mod repetat că energia este o proprietate care se conservă, neexistând nici un proces care să se desfășoare cu violarea principiului I al termodinamicii. Prin urmare, este rezonabil să concluzionăm că, pentru apariția unui anumit proces, trebuie să se respecte principiul I. Însă, respectarea doar a acestui principiu nu asigură și producerea procesului respectiv.

Să considerăm situația din figura 1, în care o cană cu ceai fierbinte este lăsată într-o cameră. După un anumit timp ceaiul se răcește, acest proces realizându-se cu respectarea principiului I al termodinamicii. În acest proces, cantitatea de energie pierdută de sistem (cana cu ceai) este egală cu energia câștigată de mediul înconjurător (aerul atmosferic). Acum să considerăm procesul invers: cana fierbinte de ceai se încălzește și mai mult în urma transferului de căldură de la aerul atmosferic mai rece. Și în acest caz se respectă principiul I al termodinamicii, deoarece cantitatea de energie pierdută de aerul atmosferic prin transfer de căldură este egală cu energia primită de cana de ceai. Însă, după cum toți am observat, acest proces nu se întâmplă!



Figura 1. O cană cu ceai fierbinte nu se încălzește și mai mult într-o cameră cu aer rece.

Acum, să considerăm situația din figura 2. Paletetele unei turbine sunt puse în mișcare, în aerul dintr-un recipient închis, prin rotația produsă asupra unei roți de un corp legat printr-un fir de aceasta. Pe măsură ce corpul cade, energia potențială a acestuia scade, iar energia internă a aerului din container crește, în acord cu principiul conservării energiei. Totuși, procesul invers, prin care să creștem energia potențială a corpului prin transferarea unei cantități de căldură paletelor turbinei nu se produce în mod natural, deși se respectă principiul conservării energiei!

Analizând aceste exemple putem spune că procesele termodinamice se desfășoară doar într-o anumită direcție, în mod natural. Principiul I al termodinamicii nu impune nici o interdicție asupra direcției de desfășurare a unui proces, însă satisfacerea acestuia nu implică posibilitatea de producere a procesului considerat. Această imposibilitate a principiului I de a identifica dacă un proces se poate desfășura sau nu, este rezolvată prin introducerea **principiului al II-lea al termodinamicii**.

Pe parcursul acestui capitol vom vedea că producerea inversă a proceselor discutate anterior va viola acest principiu. Pentru a vedea dacă principiul al doilea al termodinamicii este respectat vom introduce mărimea fizică numită **entropie, S** , pe care o vom defini mai târziu. Vom vedea că, pe parcursul evoluției unui sistem izolat spre starea de echilibru termodinamic, entropia are o valoare constantă dacă procesul este cvasistatic-reversibil și crește dacă procesul este necvasistatic. În starea de echilibru termodinamic entropia sistemului are o valoare maximă.

Există foarte multe enunțuri ale principiului al II-lea al termodinamicii. Câteva dintre acestea vor fi prezentate și discutate pe parcursul acestui capitol și vor fi corelate cu dispozitive care funcționează după un anumit ciclu. Principiul al II-lea al termodinamicii nu se limitează doar la identificarea direcției naturale de desfășurare a unui proces, ci analizează energia schimbată în procesele termodinamice, atât prin cantitate cât și prin calitatea acesteia. Principiul I al termodinamicii se concentrează doar pe cantitatea de energie schimbată într-un proces dat și pe transformarea acesteia dintr-o formă în alta, nefiind interesat de calitatea acesteia. Păstrarea calității energiei este de o importanță majoră, iar principiul al II-lea ne furnizează instrumentele necesare pentru a determina calitatea și gradul de degradare a energiei pe parcursul unui proces. Principiul al II-lea al termodinamicii ne permite să determinăm limitele teoretice și randamentul unor sisteme utilizate frecvent în viața cotidiană, ca de exemplu, motoarele termice ale automobilelor sau a frigiderelor.

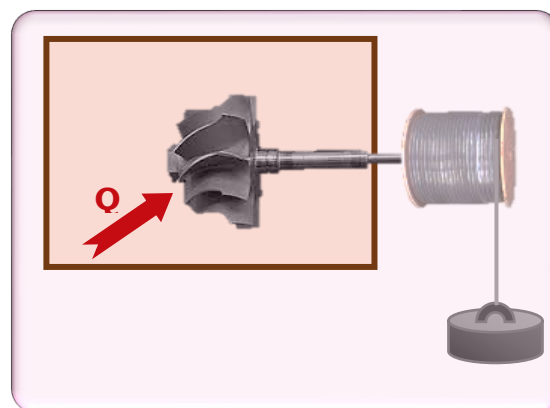


Figura 2. Dacă transferăm căldură paletelor turbinei nu vom obține o rotație a acesteia.

Pentru a stabili principiul al II-lea al termodinamicii trebuie să introducem modelul teoretic de *rezervor termic* sau *termostat*. Un termostat este un sistem sau corp care poate absorbi sau ceda cantități finite de căldură, fără a suferi modificări ale temperaturii sale. În general, pentru a îndeplini această condiție corpul considerat trebuie să fie foarte mare, adică să aibă o masă foarte mare. De exemplu, aerul atmosferic sau apa unui ocean sau lac pot fi modelate ca termostate, deoarece ele pot stoca cantități mari de energie. Astfel, aerul atmosferic nu se încălzește în urma eliminării în atmosferă a gazelor rezultate în urma arderii combustibilului utilizat la încălzirea unei locuințe. La fel se întâmplă și cu apa unui râu în care este eliminată apa încălzită de la o centrală termică obișnuită. Și în acest caz temperatura apei nu suferă modificări semnificative. Un alt exemplu de termostat este un cuptor industrial. Temperatura unui cuptor industrial este controlată cu atenție și acesta poate furniza o cantitate mare de energie sub formă de căldură, iar temperatura acestuia rămâne relativ constantă. De fapt, dimensiunile unui corp nu trebuie să fie mari pentru a fi considerat termostat. Orice corp care are o capacitate mare de a stoca energie termică, în comparație cu energia cedată sau absorbită poate fi modelat ca un termostat. De exemplu, aerul dintr-o încăpere poate fi asimilat unui termostat atunci când analizăm căldura disipată în cameră la răcirea procesorului unui calculator. În această situație, căldura furnizată aerului nu este suficient de mare pentru a produce o modificare sesizabilă a temperaturii acestuia.

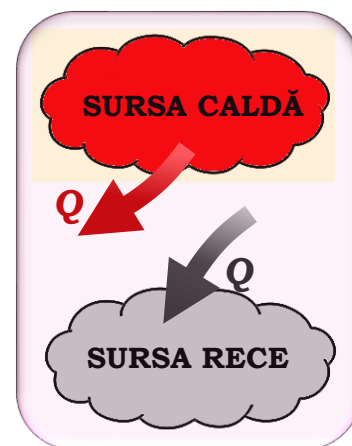


Figura 3. Sursa caldă furnizează energie, iar sursa rece absoarbe energie. În ambele cazuri energia schimbată este sub formă de căldură.

Un termostat care furnizează energie sub formă de căldură este numit *sursa caldă*, iar cel care absoarbe energie sub formă de căldură reprezintă *sursa rece*, figura 3. De regulă, rezervoarele de energie termică sunt numite rezervoare de căldură, deoarece ele furnizează sau absorb energie sub formă de căldură.

Transferul de căldură de la sursele industriale către mediul înconjurător este o problemă acută în zilele noastre. Managementul iresponsabil al risipei de energie poate conduce la creșterea temperaturii în anumite zone, generând o poluare termică. Dacă nu este controlată cu atenție, poluarea termică poate afecta serios flora și fauna din lacuri și râuri, precum și calitatea apei din aceste medii. O cauză a poluării termice

este aceea a utilizării apei în sistemele de răcire a unor dispozitive industriale. Atunci când apa utilizată ca agent de răcire se reîntoarce în mediul natural la o temperatură ridicată, creșterea temperaturii conduce la o micșorare a oxigenării apei. Acest proces afectează compoziția ecosistemului, iar organismele adaptate să supraviețuiască la o anumită temperatură a mediului vor fi afectate.

2. MAȘINI TERMICE

Pentru a putea îmbunătăți calitatea vieții prin continuarea dezvoltării tehnologice, este esențial să ne dezvoltăm abilitatea de a folosi surse de energie cât mai variate. În general, obținem energia necesară prin conversia energiei rezultată în procesul de ardere al combustibililor fosili (cărbbuni, gaze naturale sau petrol) sau în urma proceselor nucleare (reacția de fisiune a uraniului, în general). Energia obținută în aceste procese este convertită în energie termică, adică este transferată sub formă de căldură locuințelor sau fabricilor. Însă, pentru a pune în mișcare un automobil, trebuie să utilizăm energie mecanică. Acest tip de energie îl accesăm direct într-o hidrocentrală sau într-o centrală eoliană, când convertim energia furnizată de căderea apei, respectiv energia vântului. În aceste situații, energia mecanică este convertită în energia electrică pe care o utilizăm în locuințe sau în industrie. Prin stocare energie electrice în dispozitive speciale, numite acumulatori, putem utiliza acest tip de energie pentru a pune în mișcare automobile.

Majoritatea automobilelor utilizează motoare termice. Într-un motor termic, căldura este convertită, parțial, în energie mecanică sau lucru mecanic. Însă, sunt și alte dispozitive care realizează acest proces de transformare a căldurii în energie mecanică sau lucru mecanic. De exemplu, într-un motor cu aburi al unei locomotive sau motorul unui avion, energia de mecanică este obținută în urma transferului căldurii rezultate într-un proces de ardere al unui anumit combustibil (cărbbune, respectiv, kerosen). O **mașină termică** este un dispozitiv care transformă, parțial, căldura în energie mecanică sau lucru mecanic. O mașină termică utilizează o anumită **substanță de lucru** care este o anumită cantitate de substanță care, în interiorul unei mașini termice, suferă procese de ardere, expansiune sau comprimare și care intră sau curg din aceasta. De exemplu, în cazul unui motor de automobil, substanța de lucru este un amestec de benzină sau motorină și aer, iar într-un motor cu aburi este apa încălzită.

O mașină termică primește căldură de la o sursă caldă (în urma procesului de ardere a unui combustibil), convertește o parte din căldura

primită în lucru mecanic sau energie mecanică (de exemplu, mișcarea unui automobil), iar căldura rămasă este transferată unei surse reci (de exemplu, gazele eliminate în atmosferă). Acest proces este reprezentat schematic în figura 4. De asemenea, o mașină termică funcționează după un anumit **ciclu**. În mașinile termice sau alte dispozitive ce funcționează după un anumit ciclu, căldura este transferată substanței de lucru sau de la aceasta, după un anumit ciclu. Însă, motoarele termice ale automobilelor și avioanelor, sau motoarele cu aburi nu funcționează după un ciclu termodinamic în mod strict, deoarece substanța de lucru nu urmează un ciclu complet. Gazele rezultate în procesul de ardere al combustibilului nu sunt răcite la temperatura inițială și apoi reintroduse în sistem. În schimb, la sfârșitul unui ciclu, ele sunt înlocuite cu un nou combustibil în care se utilizează aer proaspăt, care conține mai mult oxigen necesar procesului de ardere a combustibilului.

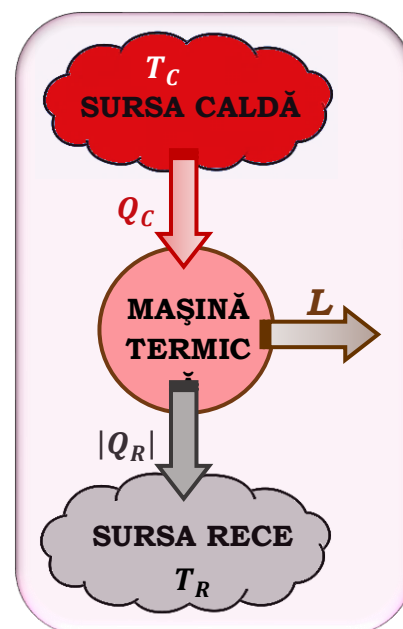


Figura 4. Reprezentarea schematică a unei mașini termice. O parte a căldurii primite de mașina termică de la sursa caldă este transformată în lucru mecanic, restul fiind transferată sursei reci.

Pentru un sistem care evoluează dintr-o stare în alta, parcurgând un proces ciclic, principiul I al termodinamicii se scrie sub forma:

$$Q = L \quad (1)$$

deoarece într-un proces ciclic energia internă a stării inițiale coincide cu energia internă a stării finale, iar variația energiei interne este nulă: $\Delta U = U_f - U_i = 0$. Astfel, căldura schimbată într-un proces ciclic este egală cu lucrul mecanic efectuat de mașina termică.

În figura 4 am notat cu T_C și T_R temperaturile sursei calde, respectiv a sursei reci, iar prin Q_C și Q_R căldurile schimbate de cele două rezervoare de energie. După cum am spus în capitolul destinat principiului I al termodinamicii, căldura este o mărime pozitivă atunci când ea este transferată sistemului considerat și negativă când este cedată de acesta. Astfel, într-o mașină termică Q_C este pozitivă, fiind căldura transferată substanței de lucru, iar Q_R este negativ și reprezintă căldura cedată de substanța de lucru mediului exterior.

3. RANDAMENTUL UNEI MAȘINI TERMICE

În timpul funcționării sale, mașina termică primește de la sursa caldă căldura Q_C și transformă o parte din aceasta în lucrul mecanic, L . Restul de căldură, Q_R , este transferată sursei reci și reprezintă căldura eliminată în exterior. Atunci când repetă același ciclu în continuu, Q_C și Q_R reprezintă căldurile schimbate de mașina termică pe durata unui ciclu, iar Q_C este pozitivă și Q_R este negativă. Căldura totală, Q , absorbită de mașina termică pe parcursul unui ciclu este:

$$Q = Q_C + Q_R = |Q_C| - |Q_R| \quad (2)$$

Lucrul mecanic furnizat de mașina termică va fi dat de relația:

$$L = Q = |Q_C| - |Q_R| \quad (3)$$

Ideal ar fi ca mașina termică să transforme întreaga căldură primită în lucru mecanic, caz în care am putea scrie:

$$L = Q_C \quad \text{și} \quad Q_R = 0 \quad (4)$$

Însă, experiența ne arată că acest lucru este imposibil, astfel încât va exista întotdeauna o cantitate de căldură transferată în exterior și, prin urmare, $Q_R \neq 0$. Astfel, putem defini **eficiența sau randamentul unei mașini termice**, η , prin relația:

$$\eta = \frac{L}{Q_C} \quad (5)$$

Randamentul unei mașini termice reprezintă fracțiunea din căldura primită de mașina termică de la sursa caldă transformată în lucru mecanic. Această mărime este întotdeauna subunitară, $\eta < 1$, adică nu există o mașină termică care să transforme întreaga căldură primită în lucru mecanic. Această afirmație o reprezintă esența principiului al II-lea al termodinamicii, adică imposibilitatea realizării unui **perpetuum mobile de speța a doua** - realizarea unei mașini termice care să transforme întreaga căldură primită în lucru mecanic.

Dacă înlocuim în relația precedentă lucrul mecanic dat de relația (3), vom obține:

$$\eta = 1 - \left| \frac{Q_R}{Q_C} \right| \quad (6)$$

Analizând relația precedentă se observă că randamentul este o mărime adimensională.

Randamentul mașinilor termice uzuale este foarte mic. De exemplu, randamentul unui motor termic cu aprindere prin scânteie este în jur de 25%. Prin urmare, acest motor transformă doar 25% din energia rezultată în procesul de ardere al benzinei în lucru mecanic de mișcare al automobilului. Motorul cu aprindere prin compresie are un randament de aproape 40%, iar turbinele cu gaz au un randament de aproximativ 60%. Astfel, și în cazul celui mai eficient motor termic pe care îl avem la dispoziție, aproape jumătate din energia furnizată este pierdută în mediul înconjurător.

Relația (6) ne arată că randamentul unei mașini termice este 100% doar atunci când $|Q_R| = 0$, adică atunci când nici o cantitate de căldură nu este furnizată sursei reci. Adică, o mașină termică perfectă ar trebui să transforme întreaga cantitate de energie primită în lucru mecanic. Cum eficiența mașinilor termice reale este mult sub valoarea maximă, putem enunța principiul al II-lea al termodinamicii sub forma:

Nu este posibilă realizarea unei mașini termice care să funcționeze după un ciclu și să transforme întreaga căldură primită de la un singur rezervor de energie în lucru mecanic.

Enunțul precedent reprezintă **formularea Kelvin-Planck** a principiului al II-lea al termodinamicii. Acest enunț ne arată că pe durata funcționării unei mașini termice, lucrul mecanic efectuat nu poate fi egal cu cantitatea de căldură $|Q_C|$, primită de la sursa caldă, sau, invers, că trebuie să existe o cantitate de căldură $|Q_R|$ care trebuie să fie transferată mediului exterior. În figura 5 este reprezentată schematic diagrama unei mașini termice care nu este ideală, adică nu transformă întreaga cantitate de căldură primită în lucru mecanic.

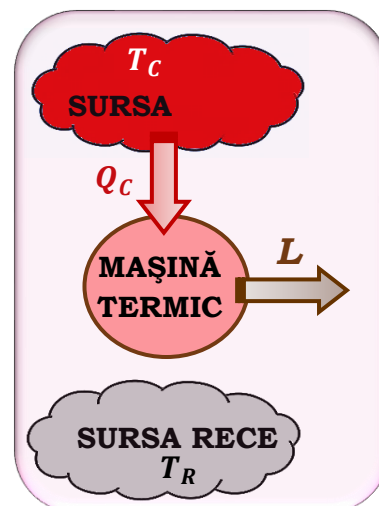


Figura 5. Reprezentarea schematică a unei mașini termice care să transforme întreaga căldură primită de la sursa caldă în lucru mecanic. Este imposibil de construit o mașină termică ideală.

4. REFRIGERATOARE ȘI POMPE DE CĂLDURĂ

Într-o mașină termică direcția naturală de transfer a energiei sub formă de căldură este de la sursa caldă spre sursa rece. Rolul unei mașini termice este acela de a prelua căldura de la sursa caldă și a o transforma în lucru mecanic. Însă, am putea realiza un proces invers, prin care să transferăm energie de la sursa rece către sursa caldă? Deoarece un astfel de proces nu este natural, este necesară utilizarea unor dispozitive speciale numite sau **refrigeratoare** sau **pompe de căldură**. De exemplu, pentru a răci aerul dintr-o cameră în timpul verii utilizăm un dispozitiv numit aparat de aer condiționat. Acesta transferă energie de la aerul mai rece din cameră la aerul cald din afara locuinței. Iarna, pentru a încălzi aerul din locuință acesta transferă energie de la aerul rece de afară la aerul mai cald din locuință.

Un refrigerator sau frigider este o mașină termică care funcționează în sens invers. Dacă o mașină termică preia energie de la sursa caldă și transferă o parte din aceasta sursei reci, frigiderul funcționează exact invers: transferă căldură de la sursa rece (aerul rece din interiorul său) și o transferă unei surse mai calde (aerul mai cald din cameră). Pentru a realiza acest proces, frigiderului trebuie să-i transferăm și un lucru mecanic. Utilizând convenția de semn, putem spune că în funcționarea frigiderului Q_R este pozitiv, iar Q_C și L sunt negative. În figura 6 este prezentată, schematic, funcționarea unui frigider. Analizând această diagramă, putem scrie:

$$-L = -Q_C + Q_R \quad (7)$$

sau, deoarece Q_C și L sunt negative:

$$|Q_C| = Q_R + |L| \quad (8)$$

Astfel, cantitatea de căldură $|Q_C|$ cedată de substanța de lucru sursei calde este întotdeauna mai mare decât cantitatea de căldură Q_R preluată de la sursa rece. Putem generaliza rezultatul de mai sus atât pentru refrigeratoare, cât și pentru o mașină termică, sub forma:

$$|Q_C| = |Q_R| + |L| \quad (9)$$

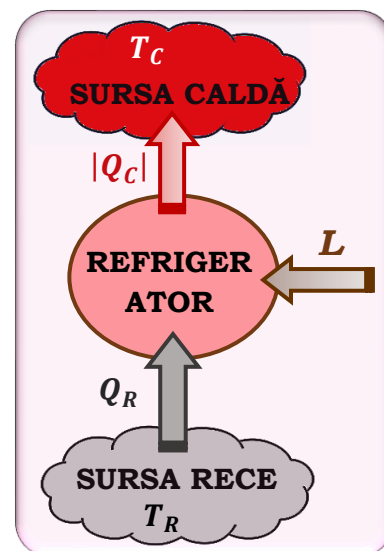


Figura 6. Reprezentarea schematică a unui refrigerator. Q_R reprezintă căldura „extrasă” din interiorul frigiderului.

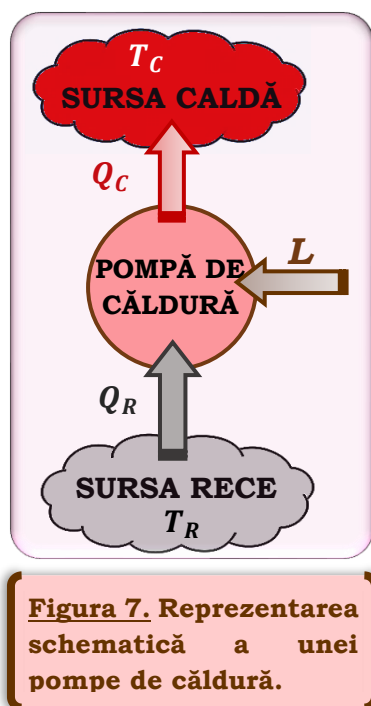


Figura 7. Reprezentarea schematică a unei pompe de căldură.

Obiectivul unui refrigerator este acela de a elimina o cantitate de căldură $|Q_R|$ cât mai mare din interiorul acestuia, pe parcursul unui ciclu, „cheltuind” o cantitate cât mai mică de lucru mecanic, $|L|$. Eficiența unui refrigerator este exprimată prin **coeficientul de performanță**, K_R , care este dat de relația:

$$K_R = \frac{|Q_R|}{|L|} = \frac{|Q_R|}{|Q_C| - |Q_R|} \quad (10)$$

Trebuie să precizăm că valoarea acestui coeficient poate fi supraunitară, adică cantitatea de căldură extrasă din interiorul unui refrigerator poate fi mai mare decât lucrul mecanic consumat. Acest lucru vine în contrast cu randamentul unei mașini termice care nu poate depăși valoarea 1. De fapt, exprimarea eficienței unui refrigerator cu ajutorul

coeficientului de performanță se realizează tocmai pentru a evita situația ciudată de a avea un randament termic supraunitar. De asemenea, coeficientul de performanță este o mărime adimensională.

Un alt dispozitiv care realizează transferul de căldură de la o sursă rece la o sursă caldă este o pompă de căldură, prezentată schematic în figura 7. Aceasta funcționează după un ciclu asemănător cu cel al unui refrigerator, diferența fiind în obiectivul pentru care este utilizată. Dacă obiectivul unui refrigerator este de a menține spațiul din interiorul său la o temperatură scăzută transferând în exterior căldura din acesta, utilizarea unei pompe de căldură se face cu scopul de a menține interiorul unui anumit spațiu la o temperatură ridicată. Pentru a realiza acest deziderat, pompa de căldură transferă căldură de la o sursă rece, ca de exemplu aerul rece din timpul iernii, la o sursă mai caldă, aerul din interiorul unei locuințe, care se află la o temperatură mai ridicată. **coeficientul de performanță**, K_C , al unei pompe de căldură este dat de relația:

$$K_C = \frac{|Q_C|}{|L|} = \frac{|Q_C|}{|Q_C| - |Q_R|} \quad (11)$$

Din ultimele două relații putem scrie:

$$K_C = K_R + 1 \quad (12)$$

Această relație ne arată că coeficientul de performanță al unei pompe de căldură, K_C , este întotdeauna supraunitar, deoarece K_R este o valoare

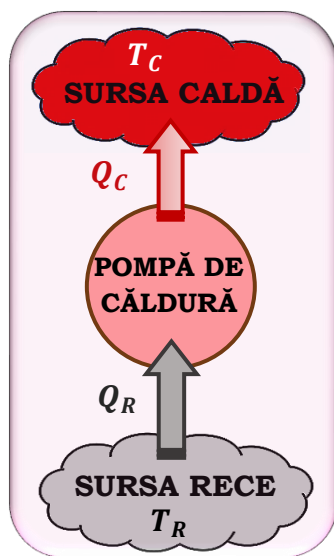


Figura 8. Reprezentarea schematică a unei pompe de căldură ideale, în care căldura este transferată spontan de la sursa rece la sursa caldă fără ca aceasta să primească lucru mecanic din exterior.

pozitivă. Deoarece o parte din căldura $|Q_C|$ este pierdută în exterior prin conducte sau alte componente, K_C poate avea valori mai mici decât unitatea atunci când temperatura aerului exterior este foarte mică. În această situație, sistemul trece pe un mod de încălzire în care căldura este furnizată prin încălzirea unei rezistențe. Pompele de căldură uzuale au un coeficient de performanță cuprins între $2 \div 3$.

Într-un refrigerator sau o pompă de căldură energia $|Q_R|$ este preluată de la o sursă rece, iar o cantitate de energie $|Q_C|$ este transferată unei surse mai calde. Acest proces se poate produce atâta timp cât în proces este implicat și un lucru mecanic primit din exterior. Principiul I al termodinamicii ne spune că, căldura primită de sursa caldă este egală cu suma dintre lucrul mecanic efectuat și căldura preluată de la sursa rece. Pentru ca procesul să fie cât mai eficient, ar fi necesar ca să se efectueze un lucru mecanic cât mai mic. Dacă procesul s-ar desfășura fără efectuarea nici unei cantități de lucru mecanic,

atunci refrigeratorul sau pompa de căldură ar fi ideale, figura 8. Însă, existența unui astfel de dispozitiv ar conduce la violarea principiului al II-lea al termodinamicii. Prin urmare, putem enunța principiul al II-lea al termodinamicii sub forma:

Nu este posibilă realizarea unei mașini termice care să funcționeze după un ciclu și care să aibă ca singur efect transferul căldurii de la un corp cu temperatură mai scăzută la un corp cu temperatură mai ridicată.

Enunțul precedent reprezintă **formularea Clausius** a principiului al II-lea al termodinamicii. În termeni simpli, putem spune că energia nu se poate transfera spontan de la un corp cald la un corp mai rece, fără a se efectua un lucru mecanic.

Ambele formulări ale principiului al II-lea, formularea Kevin-Planck, respectiv formularea lui Clausius, sunt afirmații negative și nu pot fi demonstrate. La fel ca orice lege din fizică, principiul al II-lea al termodinamicii se bazează pe observațiile experimentale. Însă, nici un

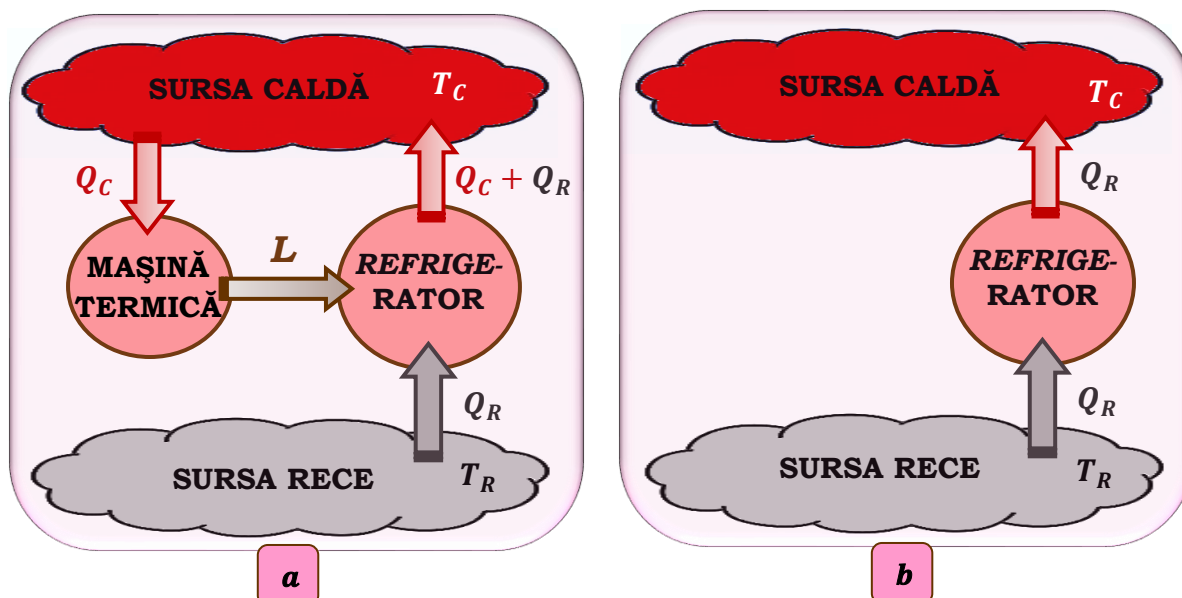


Figura 9. **a.** Un refrigerator căruia îi este furnizat un lucru mecanic de către o mașină termică ideală. **b.** Un refrigerator echivalent dispozitivului combinat din dreapta. Încălcarea enunțului Kelvin-Planck conduce la o încălcare a enunțului lui Clausius.

experiment efectuat până în prezent nu contrazice acest principiu și, prin urmare, acest aspect reprezintă o dovadă a valabilității sale.

Formulările Kelvin-Planck și Clausius sunt echivalente și pot fi utilizate ca exprimări ale principiului al II-lea al termodinamicii. Orice dispozitiv care încalcă formularea Kelvin-Planck va încălca și formularea lui Clausius și vice-versa. Pentru a demonstra acest lucru să considerăm un dispozitiv format dintr-o combinație de mașină termică și un refrigerator, figura 9 **A**. Pentru a încălca formularea Kelvin-Planck, vom presupune că mașina termică are un randament de 100% și, prin urmare, va transforma întreaga căldură primită Q_C în lucru mecanic. Acest lucru mecanic este furnizat refrigeratorului care transferă căldura Q_R de la sursa rece și furnizează sursei calde căldura $Q_C + Q_R$. Pe parcursul desfășurării acestui proces, căldura totală primită de sursa caldă este $Q_R = (Q_C + Q_R) - Q_C$. Astfel, această combinație de dispozitive poate fi privită ca un refrigerator, figura 9 **B**, care transferă căldura Q_R de la sursa rece la sursa caldă, fără a primi lucru mecanic din exterior. Acest lucru încalcă formularea lui Clausius și, prin urmare, încălcarea enunțului Kelvin-Planck va conduce și la o încălcare a enunțului lui Clausius. Astfel, enunțurile lui Clausius și Kelvin-Planck sunt echivalente și reprezintă formulări ale principiului al II-lea al termodinamicii.

4.1. EXEMPLE DE REFRIGERATOARE ȘI POMPE DE CĂLDURĂ

Cel mai comun exemplu de refrigerator este un *frigider*. Principiul de funcționare al unui frigider este reprezentat schematic în figura 10. Printr-un circuit curge un fluid de răcire (substanța de lucru). Partea stângă a acestui circuit se află în interiorul frigiderului, iar fluidul de răcire se află la o temperatură și o presiune scăzută. Partea dreaptă a circuitului se află în exteriorul frigiderului și conține fluid de răcire aflat la o temperatură și o presiune ridicată. Fluidul de răcire aflat în aceste circuite este format dintr-un lichid și vapori. Compresorul va comprima adiabatic fluidul de răcire și îl va furniza condensatorului la o presiune ridicată. Prin urmare, temperatura fluidului va fi mai ridicată decât cea a aerului ce înconjoară condensatorul, iar fluidul de răcire va ceda căldura $|Q_C|$ și va condensa parțial. Apoi, fluidul se extinde adiabatic în evaporator. Pe măsură ce acesta se extinde adiabatic, el se răcește considerabil și va fi mult mai rece decât mediul înconjurător. Prin urmare, acesta va absorbi căldura $|Q_R|$ din mediul înconjurător pe care îl va răci și se va vaporiza. După aceea, fluidul de răcire intră din nou în condensator și se realizează un nou ciclu. Pentru a funcționa, compresorul trebuie alimentat de la rețeaua de curent electric și efectuează un lucru mecanic $|L|$ asupra fluidului de răcire, pe parcursul fiecărui ciclu.

Aparatele de aer condiționat pot funcționa atât ca refrigeratoare, cât și ca pompe de căldură. De regulă, ele se utilizează pentru a răci aerul dintr-o încăpere, absorbind căldură pe care o transferă aerului din afară. Dacă este montat invers, același aparat de aer condiționat poate funcționa ca o pompă de căldură. În acest caz, el absoarbe căldură de la aerul atmosferic și o transferă aerului dintr-o cameră, care se încălzește. Aparatele de aer condiționat moderne, echipate cu valve reversibile și

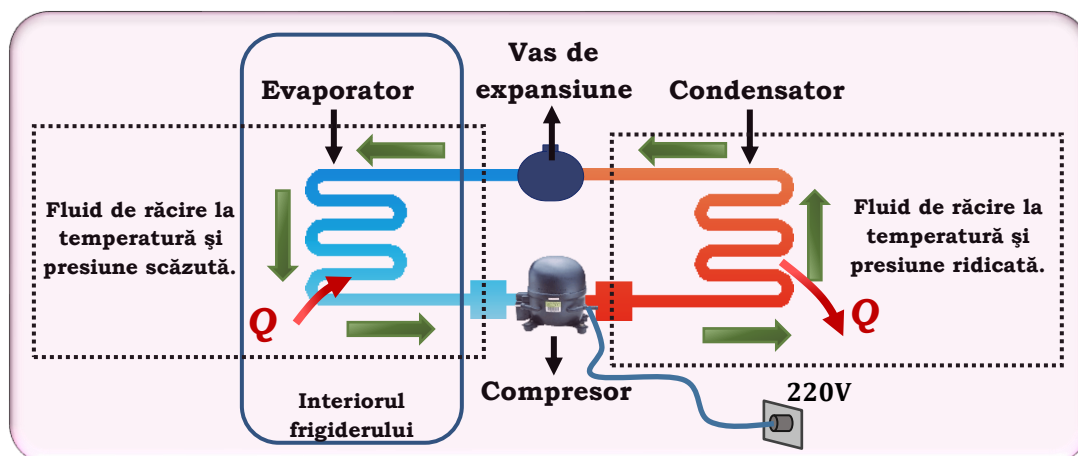


Figura 10. Reprezentarea principiului de funcționare a unui frigider obișnuit.

dispozitive de control potrivite, operează ca refrigeratoare vara și ca pompe de căldură iarna.

Performanța unui aparat de aer condiționat este dată de **rata eficienței energetice**, REE, în sezonul rece și de **coeficientul de performanță**, K_C , în sezonul cald. Cu cât acești parametri sunt mai mari, cu atât este mai eficient echipamentul de climatizare deoarece are un consum de energie redus. Rata eficienței energetice reprezintă cantitatea de căldură îndepărtată dintr-o zonă răcită, exprimată în BTU (British Thermal Unit), pentru un watt-oră, Wh, de electricitate consumată. Între aceste două mărimi există relația:

$$1\text{Wh} = 3,412\text{BTU} \quad (13)$$

Între rata eficienței energetice și coeficientul de performanță există relația:

$$1\text{REE} = 3,412K_R \quad (14)$$

Majoritatea aparatelor de aer condiționat au rata de eficiență energetică cuprinsă între 8 și 12, iar coeficientul de performanță are valori cuprinse între 2,3 și 3,5. Valorile acestor parametri scad odată cu micșorarea temperaturii refrigeratorului. Prin urmare, nu este recomandat să răcim mai mult decât este necesar pentru a economisi energie.

5. PROCESE REVERSIBILE ȘI IREVERSIBILE

Principiul al II-lea al termodinamicii postulează că o mașină termică nu poate avea un randament maxim. Adică, nu poate transforma toată căldură primită în lucru mecanic. Astfel, în acord cu cele două formulări ale acestui principiu, formulate anterior, nu este posibilă realizarea unui perpetuum mobile de speța a II-a. Însă, care este eficiența maximă pe care o poate avea o mașină termică? Pentru a răspunde la această întrebare,

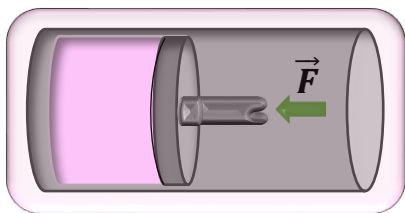


Figura 11. Exemplu familiar de proces reversibil: comprimarea și expansiunea quasistatică a unui gaz.

va trebui să definim, mai întâi, **procesele reversibile**, care sunt procese idealizate. La începutul acestui capitol, am stabilit că procesele se desfășoară natural, într-o anumită direcție. Odată desfășurat un astfel de proces, el nu revine de la sine, spontan, în starea inițială. Din acest motiv, considerăm că aceste procese sunt **procesele ireversibile**. De exemplu, odată ce scoatem

din frigider o cutie de suc aceasta se încălzește. Însă, ea nu revine la starea inițială cedând căldură mediului înconjurător. Dacă acest lucru s-ar întâmpla, mediul înconjurător, cât și sistemul (cutia de suc), ar reveni la stările lor inițiale și acesta ar putea fi numit un proces reversibil. Prin urmare, **procesele reversibile** sunt procesele care pot fi inversate fără a produce modificări ale mediului exterior. În figura 11 este reprezentat un astfel de proces, când un piston comprimă foarte încet, un gaz aflat într-un cilindru închis. După ce lăsăm liber cilindrul, gazul se decompimă și împinge pistonul în poziția inițială. Acest proces se poate realiza dacă între piston și pereții cilindrului nu există frecare. Astfel, pentru ca un proces să fie reversibil, trebuie ca lucrul mecanic total și căldura totală schimbată între sistem și mediul exterior trebuie să fie nule, pe parcursul desfășurării întregului proces (de la starea inițială la starea finală și invers). Trebuie să precizăm că un sistem poate fi adus la starea inițială, indiferent dacă procesul prin care se realizează acest lucru este reversibil sau nu. Însă, procesele reversibile sunt acelea care se realizează fără a produce nici o modificare a mediului exterior, pe când în cazul proceselor ireversibile, mediul exterior efectuează, de regulă, un anumit lucru mecanic asupra sistemului și, prin urmare, acesta nu mai revine în starea inițială.

De fapt, procesele reversibile nu apar în natură. Ele sunt procese idealizate pe care le utilizăm din două motive. În primul rând, ele sunt ușor de analizat, deoarece sistemul evoluează între cele două stări printr-o serie de procese cvasistatice, iar în al doilea rând, ele pot fi utilizate ca modele ideale cu care putem compara procesele reale. Procesele care apar în natură sunt ireversibile.

Procesele reversibile prezintă un interes major deoarece mașinile termice care produc lucru mecanic furnizează cea mai mare cantitate de lucru mecanic dacă funcționează după un astfel de proces, iar mașinile termice care consumă lucru mecanic și funcționează după un proces reversibil consumă o cantitate mai mică de lucru mecanic, comparativ cu situația în care ar funcționa după un proces ireversibil. Procesele reversibile pot fi considerate ca fiind limita teoretică a proceselor ireversibile corespunzătoare.

Modelul de proces reversibil conduce la definirea eficienței principiului al II-lea pentru procesele reale, care reprezintă gradul de aproximare a proceselor reversibile corespunzătoare. Acest lucru ne permite să realizăm o comparație între performanțele unor dispozitive construite pentru a îndeplini aceeași sarcină, pe baza eficienței lor.

6. TEOREMA LUI CARNOT. SCARA TERMODYNAMICĂ DE TEMPERATURĂ

Principiul al II-lea al termodinamicii impune anumite limite în cazul mașinilor termice care funcționează după un ciclu, după cum afirmă formulările Kelvin-Planck și Clausius enunțate anterior. O mașină termică nu poate funcționa schimbând căldură doar cu un singur termostat, iar un refrigerator nu poate opera dacă nu primește o anumită cantitate de lucru mecanic de la mediul exterior. Astfel, o mașină termică poate funcționa doar după o **transformare ciclică bitermă reversibilă**, care este o transformare reversibilă, în care mașina termică schimbă căldură cu două termostate. De la termostatul cu energie mai mare (sursa caldă) mașina termică absoarbe căldură, din care cedează o parte termostatului cu energie mai mică (sursa rece), diferența fiind transformată în lucru mecanic. După cum am arătat mai sus, acest proces se realizează cu un anumit randament.

Din cele două formulări ale principiului al II-lea, putem extrage două concluzii cu privire la eficiența mașinilor termice ideale sau reale. Aceste două concluzii poartă numele de **teoremele lui Carnot** și au următoarele formulări:

1. Randamentul unei mașini termice care funcționează ireversibil este întodeauna mai mic decât al uneia care funcționează reversibil, atunci când ambele schimbă căldură cu aceleași rezervoare.

2. Toate mașinile termice care funcționează reversibil și schimbă căldură cu aceleași termostate au același randament.

Pentru a demonstra primul enunț, să considerăm două mașini termice care operează între aceleași termostate, ca în figura 12. Una din cele două mașini funcționează reversibil, iar cealaltă funcționează ireversibil. Să considerăm că ambele mașini termice primesc aceeași cantitate de căldură, Q_c . Lucrul mecanic produs de prima mașină termică este L_{rev} , iar cealaltă produce cantitatea L_{irev} de lucru mecanic. Pentru a încălca primul enunț al teoremei Carnot, vom presupune că mașina

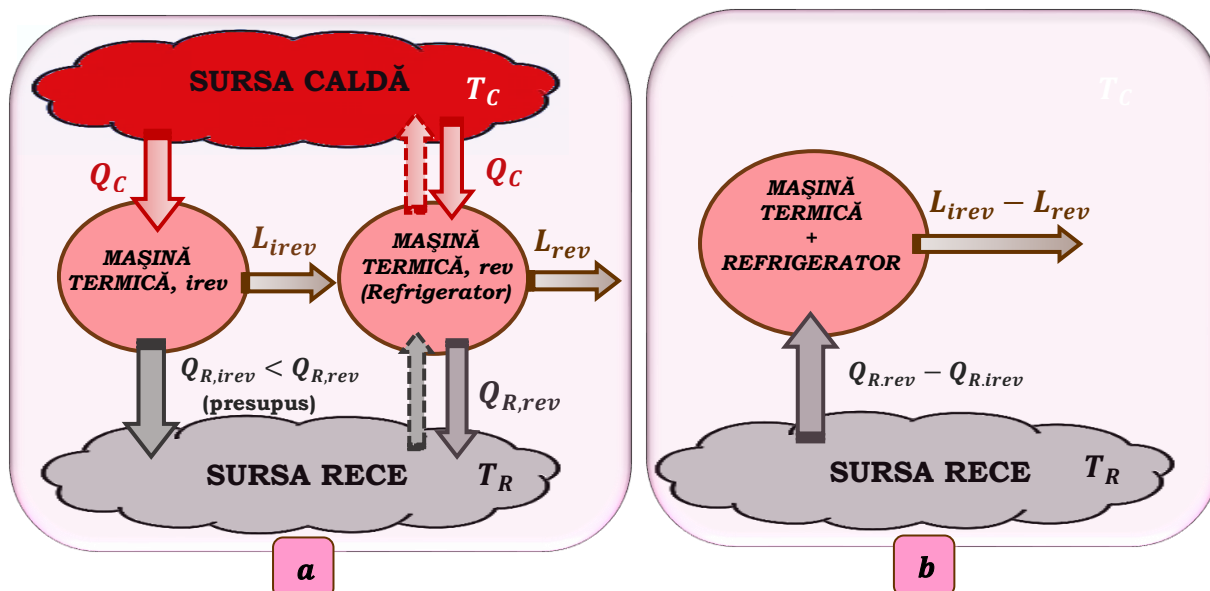


Figura 12. Demonstrația primului enunț al teoremei Carnot **a.** O mașină termică care funcționează după un proces ireversibil și una care funcționează după un proces reversibil schimbă căldură cu aceleași surse. Apoi mașina termică care funcționează după procesul reversibil devine refrigerator. **b.** Ansamblul realizat prin combinarea celor două dispozitive: refrigerator și mașina termică care funcționează după un proces ireversibil.

termică care funcționează ireversibil este mai eficientă, adică $\eta_{irev} > \eta_{rev}$. Prin urmare, aceasta va furniza o cantitate mai mare de lucru mecanic. Acum, să considerăm că mașina termică care funcționează reversibil va funcționa ca un refrigerator. Pentru a funcționa, aceasta va primi cantitatea L_{rev} de lucru mecanic și va transfera sursei calde o anumită cantitate de căldură. Cum refrigeratorul va transfera cantitatea Q_C de căldură sursei calde, iar mașina termică care funcționează după ciclul ireversibil primește aceeași cantitate de căldură de la această sursă, căldura totală schimbată de această sursă este nulă. Astfel, sursa caldă poate fi eliminată dacă refrigeratorul transferă direct cantitatea de căldură Q_C mașinii termice ireversibile.

Acum, să considerăm că am eliminat sursa caldă. Ansamblul format din refrigerator și mașina termică care funcționează ireversibil va produce un lucru mecanic total egal cu diferența $L_{irev} - L_{rev}$, schimbând căldură cu un singur rezervor. Acest lucru încalcă formularea Kelvin-Planck a principiului al II-lea al termodinamicii. Prin urmare, presupunerea inițială că $\eta_{irev} > \eta_{rev}$ este incorectă. Astfel, putem concluziona că nici o mașină termică nu poate fi mai eficientă decât una care funcționează reversibil, ambele schimbând căldură cu aceleași rezervoare.

Enunțul al doilea al teoremei lui Carnot poate fi demonstrat într-o manieră asemănătoare. De această dată, să considerăm că înlocuim mașina termică care funcționează ireversibil cu una care funcționează reversibil, dar care are un randament mai mare. Prin urmare, aceasta va furniza o cantitate mai mare de lucru mecanic decât prima mașină termică. Urmând același raționament, vom obține o mașină care va produce o anumită cantitate de lucru mecanic schimbând căldură cu un singur termostat. Astfel, este încălcat principiul al II-lea al termodinamicii. În final, putem concluziona că nici o mașină termică care funcționează reversibil nu poate avea un randament mai mare decât o altă mașină termică ce funcționează tot reversibil, atunci când aceasta operează între aceleași termostate ca și prima, indiferent de modul de parcurgere al ciclului sau de substanța de lucru utilizată. Această concluzie este reprezentată în figura 13.

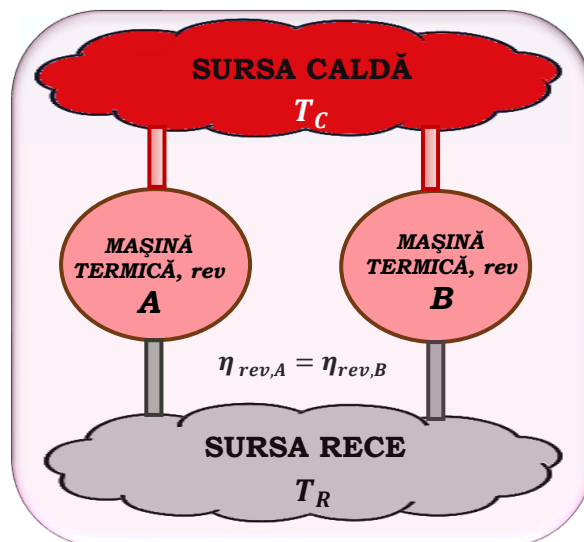


Figura 13 Demonstrația enunțului al doilea al teoremei Carnot: toate mașinile termice care funcționează reversibil și care operează între aceleași termostate vor avea același randament.

Deoarece cele două termostate între care operează o mașină termică sunt caracterizate de temperaturile lor, randamentul unei mașini termice care funcționează reversibil va fi o funcție de aceste temperaturi:

$$\eta_{rev} = g(T_C, T_R) \quad (15)$$

Cum randamentul unei mașini termice este $\eta = 1 - \frac{Q_R}{Q_C}$, putem rescrie relația precedentă sub forma:

$$\frac{Q_C}{Q_R} = f(T_C, T_R) \quad (16)$$

În relațiile precedente, T_C și T_R reprezintă temperatura sursei calde, respectiv a sursei reci. Relația precedentă ne permite să formulăm **teorema Carnot** sub forma:

Raportul cantităților de căldură schimbate de o mașină termică cu cele două termostate în decursul unei transformări ciclice biterme, este același pentru orice mașină termică și depinde doar de temperaturile T_C și T_R ale celor două termostate și nu depinde de natura substanței de lucru utilizate.

Pentru o mașină termică care funcționează între două termostate având temperaturile T_C și T_R , relația precedentă poate fi scrisă și sub forma:

$$\frac{Q_C}{Q_R} = \frac{\phi(T_C)}{\phi(T_R)} \quad (17)$$

Această este singura cerință pe care principiul al II-lea al termodinamicii o impune raportului căldurilor schimbate de o mașină termică care funcționează reversibil. Există câteva funcții $\phi(T)$ care satisfac relația precedentă, alegerea lor fiind arbitrară. Lord Kelvin a fost cel care a propus pentru prima dată ca să se considere $\phi(T) = T$ pentru a defini scara termodinamică de temperatură:

$$\left(\frac{Q_C}{Q_R}\right)_{rev} = \frac{T_C}{T_R} \quad (18)$$

Această scară de temperatură a fost numită **scara Kelvin**, iar temperatura pe această scară a fost numită **temperatură absolută**. Pe scara Kelvin de temperatură, raportul temperaturilor depinde de raportul căldurilor schimbate între mașina termică ce funcționează reversibil și cele două termostate și este independent de proprietățile fizice ale substanței de lucru.

Scara termodinamică de temperatură nu este complet definită de relația (18) deoarece ne furnizează doar un raport al temperaturilor absolute. Trebuie să mai cunoaștem și care este valoarea unui grad Kelvin. În anul 1954, la conferința Biroului

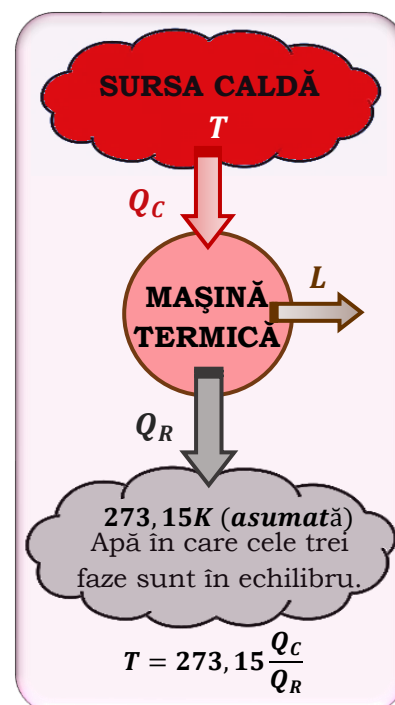


Figura 14. Un montaj experimental conceptual ce poate fi utilizat pentru determinarea temperaturilor pe scara Kelvin, măsurând căldurile schimbate cu cele două termostate.

Internațional de Măsurii și Greutăți s-a stabilit ca punctul triplu al apei să aibă temperatura de 273,15 K, figura 14. Punctul triplu al apei reprezintă starea în care cele trei faze ale apei sunt în echilibru. Valoarea unui grad Kelvin este egală cu $\frac{1}{273,15}$ din intervalul de temperatură cuprins între zero absolut și temperatura punctului triplu al apei.

Deși scara temperaturii termodinamice este definită cu ajutorul unei mașini termice ce funcționează reversibil, nu este posibil și nici practic, să folosim o astfel de mașină termică pentru a determina valorile temperaturii pe scara absolută de temperatură. Temperatura absolută poate fi determinată cu acuratețe prin alte metode, ca de exemplu, cu ajutorul termometrului cu gaz la volum constant, despre care discutat deja în unul din capitolele precedente. Validitatea relației (18) poate fi demonstrată, pe baza unor considerente fizice, utilizând o transformare ciclică reversibilă, substanța de lucru fiind un gaz ideal.

7. CICLUL CARNOT

În acord cu principiul II al termodinamicii, nici o mașină termică nu poate avea un randament de 100%. În anul 1824, inginerul francez Sadi Carnot a elaborat o mașină termică ipotetică, ideală, care să aibă un randament maxim, în acord cu principiul al II-lea al termodinamicii. Ciclul după care funcționează o astfel de mașină termică se numește **ciclu Carnot**.

Pentru a înțelege ciclul Carnot, trebuie să ne întoarcem la discuția despre direcția naturală a proceselor termodinamice și la ireversibilitatea acestor procese. Transformarea lucrului mecanic în căldură este realizată într-un proces ireversibil. O mașină termică își propune să realizeze transformarea inversă, a căldurii în lucru mecanic cu un randament cât mai mare. Astfel, pentru a obține o mașină termică cu o eficiență maximă trebuie să evităm procesele ireversibile, de genul celor prezentate în figura 15.



https://ro.wikipedia.org/wiki/Nicolas_L%C3%A9onard_Sadi_Carnot

SADI CARNOT (1796-1832)

Inginer francez, a fost primul care a arătat echivalența dintre căldură și lucru mecanic. În 1824 publică singura sa carte, **Reflecții asupra puterii motrice a focului**, a dat prima descriere de succes a motoarelor termice punând astfel bazele pentru a doua lege a termodinamicii.

Pentru a exista un schimb de căldură între două sisteme, între acestea trebuie să existe o diferență finită de temperatură. Într-un ciclu Carnot, pentru ca procesul să fie reversibil, nu trebuie să existe nici o diferență finită de temperatură. Prin urmare, atunci când mașina termică preia căldură de la sursa caldă, aflată la o temperatură T_C , substanța de lucru trebuie să se afle la aceeași temperatură, altfel va apare un transfer ireversibil de căldură. În plus, când mașina termică transferă căldură sursei reci, aflată la temperatura T_R , substanța de lucru trebuie să aibă aceeași temperatură. Prin urmare, orice proces care implică un transfer de căldură trebuie să fie izoterm și să se realizeze fie la temperatura T_C , fie la temperatura T_R .



Figura 15. La o locomotivă cu abur cazanul de ardere al cărbunelui se află la o temperatură mai mare decât apa din boiler. Căldura curge ireversibil spre boilerul cu apă. În încercarea de a înțelege eficiența unui motor cu abur, Carnot a ajuns la concluzia că doar acest lucru ar fi atins numai dacă motorul ar funcționa după un proces reversibil.

În schimb, în orice proces în care temperatura substanței de lucru este între valorile T_C și T_R , nu trebuie să existe nici un transfer de căldură între mașina termică și cele două termostate. Dacă nu s-ar respecta această cerință, procesul nu ar fi reversibil. Prin urmare, orice proces care implică modificarea temperaturii substanței de lucru trebuie să fie adiabatic. În concluzie, fiecare proces al ciclului ideal trebuie să fie izoterm sau adiabatic. În plus, trebuie menținut echilibrul termic și mecanic în permanență, astfel încât procesul să fie complet reversibil.

Ciclul Carnot este format din două procese izoterme reversibile și două procese adiabate reversibile. În figura 16 este prezentat un ciclu Carnot realizat de un cilindru închis de un piston, substanța de lucru fiind un gaz ideal. Izolația termică cilindrului poate fi îndepărtată astfel încât acesta să poată fi adus în contact cu cele două termostate cu care acesta schimbă căldură. Cele patru procese reversibile sunt:

1. Expansiunea izotermă reversibilă (procesul $1 \rightarrow 2$, $T_C = \text{const.}$). Temperatura gazului este T_C , cilindrul este în contact termic cu termostatul aflat la temperatura T_C , iar pistonul se află în poziția 1. Gazul se extinde încet și efectuează lucru mecanic asupra mediului exterior. Pe măsură ce gazul se extinde temperatura sa are tendința de a se micșora.

Însă, imediat de temperatura acestuia se modifică cu cantitatea infimezimală dT , o cantitate de căldură este transferată de la sursa caldă, iar temperatura gazului crește până la valoarea T_C . Astfel, temperatura gazului este menținută constantă. Cum diferența de temperatură dintre gazul ideal și sursa caldă nu variază mai mult decât cantitatea infimezimală dT , acest proces de transfer de căldură este reversibil. Expansiunea izotermă a gazului continuă până când pistonul ajunge în poziția 2, cantitatea totală de căldură transferată pe parcursul procesului este Q_C .

2. Expansiunea adiabată reversibilă (procesul $2 \rightarrow 3$, temperatura scade de la T_C la T_R). Când pistonul ajunge în poziția 2, se înlătură contactul termic dintre cilindru și sursa caldă, se refăce izolarea cilindrului astfel încât sistemul va fi izolat adiabatic. Gazul continuă să se extindă încet, efectuează lucru mecanic asupra exteriorului, până când temperatura sa scade de la valoarea T_C la valoarea T_R . Pistonul ajunge în poziția 3.

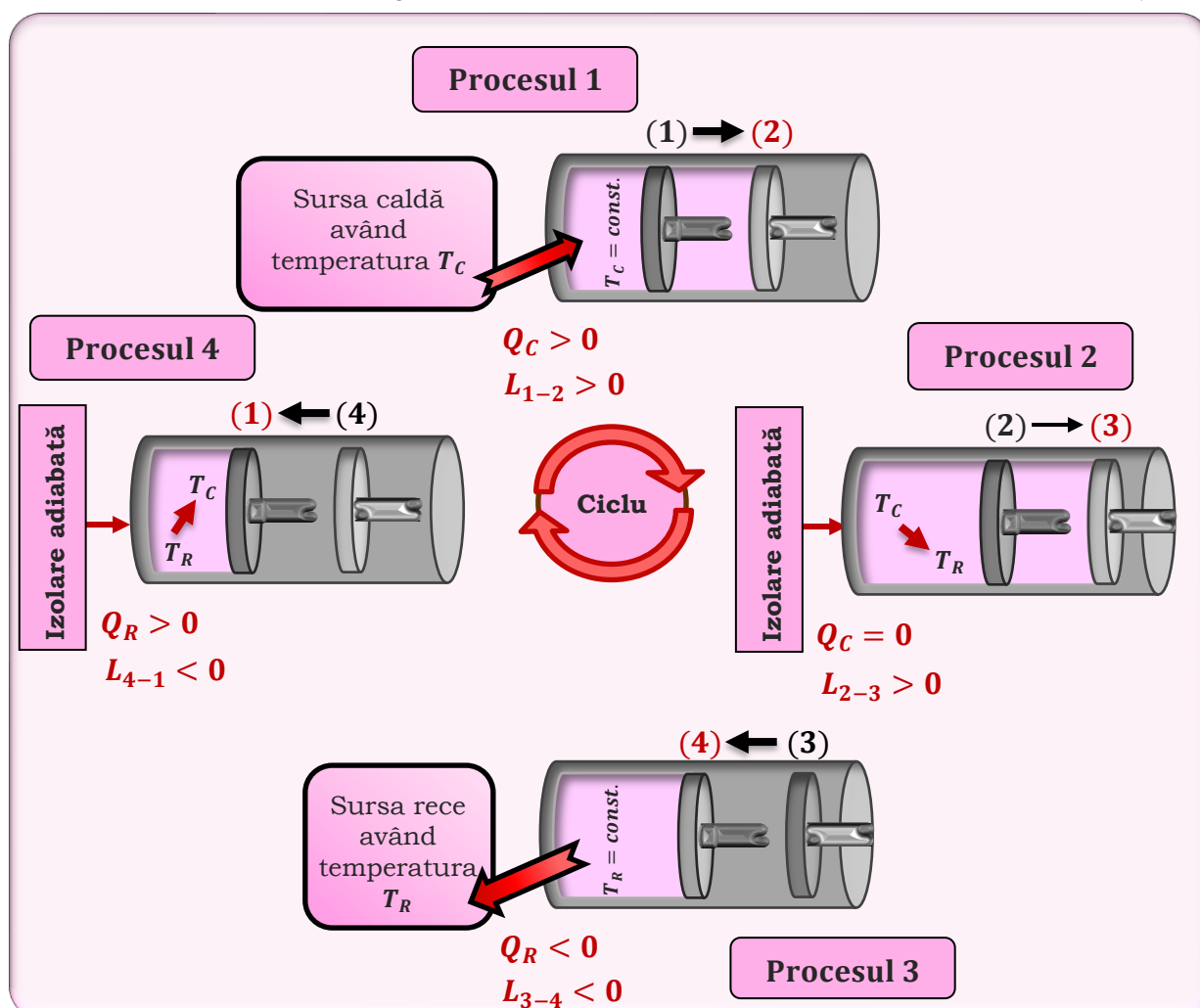


Figura 16. Realizarea ciclului Carnot cu ajutorul unui sistem termodinamic închis.

Frecarea dintre piston și pereții cilindrului este neglijabilă, astfel încât procesul este cvasistatic reversibil, cât și adiabatic.

3. Comprimarea izotermă reversibilă

(procesul $3 \rightarrow 4$, $T_R = \text{const.}$). În acest

moment se îndepărtează izolarea adiabată a sistemului, iar cilindrul este adus în contact termic cu sursa rece, aflată la temperatura T_R . Pistonul este împins înapoi de o forță externe și efectuează lucru mecanic asupra

gazului din cilindru. Pe măsură ce gazul este comprimat, temperatura acestuia are tendința de a crește. Însă, imediat ce aceasta crește cu cantitatea infinitezimală dT , o cantitate de căldură este transferată sursei reci, iar temperatura gazului scade la valoarea T_R . Astfel, temperatura gazului rămâne constantă, iar procesul este reversibil deoarece diferența de temperatură nu depășește valoarea infinitezimală dT . Cantitatea de căldură cedată pe parcursul acestui proces este Q_R .

4. Comprimarea adiabată reversibilă (procesul $4 \rightarrow 1$, temperatura crește de la T_R la T_C). Se îndepărtează contactul termic dintre sistem și sursa rece și se refăce izolarea adiabată a acestuia. Gazul continuă să se comprime încet, până când pistonul ajunge în poziția 1, adică poziția inițială. Temperatura crește de la T_R la T_C pe parcursul acestei comprimări adiabate reversibile, proces care încheie ciclul.

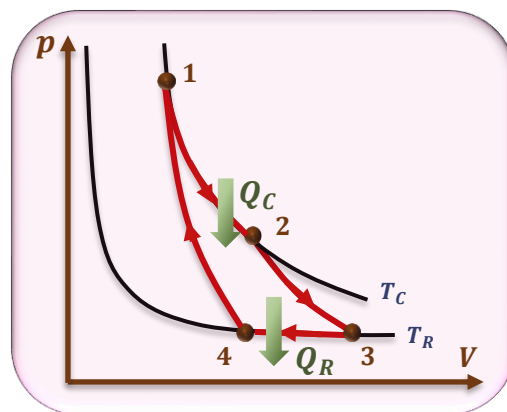


Figura 17. Diagrama p-V a ciclului Carnot.

Diagrama $p - V$ a ciclului Carnot este prezentată în figura 17. În continuare, ne propunem să determinăm randamentul, η_{Carnot} , unei mașini termice ideale care ar funcționa după un ciclu Carnot. Pentru a realiza acest calcul, trebuie să determinăm prima dată raportul $\frac{Q_R}{Q_C}$ din expresia (6) a randamentului unei mașini termice. Energia internă a gazului ideal depinde doar de temperatura acestuia. Prin urmare, în cazul procesului $1 \rightarrow 2$ de expansiune izotermă a gazului ideal, temperatura rămâne constantă iar variația energiei interne este nulă: $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0$. Astfel, căldura Q_C schimbată de gazul ideal cu sursa caldă va fi egală cu lucrul mecanic $L_{1 \rightarrow 2}$ efectuat de gaz pe parcursul procesului. Astfel, putem scrie:

$$Q_C = L_{1 \rightarrow 2} = \nu R T_C \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (19)$$

În mod similar, în cazul procesului $3 \rightarrow 4$ de comprimare izotermă a gazului ideal, temperatura acestuia rămâne constantă, iar căldura Q_R cedată sursei reci, aflată la temperatura T_R , este egală cu lucrul mecanic efectuat de gaz:

$$Q_R = L_{3 \rightarrow 4} = -\nu RT_R \ln \frac{V_3}{V_4} = \nu RT_R \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (20)$$

În scrierea relației precedente am ținut cont de convenția de semne introdusă când am studiat principiul I al termodinamicii. Astfel, putem scrie:

$$\frac{Q_R}{Q_C} = -\frac{T_R}{T_C} \ln \frac{\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \quad (21)$$

Această relație poate fi simplificată utilizând ecuațiile Poisson pentru transformările adiabate $2 \rightarrow 3$, respectiv $4 \rightarrow 1$. Aceste relații se scriu sub forma:

$$T_C V_2^{\gamma-1} = T_R V_3^{\gamma-1} \quad \text{și} \quad T_R V_4^{\gamma-1} = T_C V_1^{\gamma-1} \quad (22)$$

Din aceste relații obținem:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \quad \text{sau} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (23)$$

Prin urmare, putem rescrie relația (21) sub forma:

$$\frac{Q_R}{Q_C} = -\frac{T_R}{T_C} \quad \text{sau} \quad \left| \frac{Q_R}{Q_C} \right| = \frac{T_R}{T_C} \quad (24)$$

Astfel, expresia randamentului unei mașini termice ideale care ar funcționa după un ciclu Carnot este:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_R}{T_C} \quad (25)$$

Acest rezultat ne arată că randamentul unei mașini termice ce ar funcționa după un ciclu Carnot depinde doar de temperaturile celor două termostate. După cum se observă din relația precedentă, randamentul este mai mare atunci când diferența dintre temperaturile cele două termostate este mare și este mic atunci când cele două temperaturi au valori apropiate. Randamentul nu poate fi niciodată unitar, decât în situația în care $T_R = 0$. Acest lucru fiind imposibil, după cum am văzut mai sus. Trebuie să mai precizăm că T_R și T_C din relația precedentă sunt temperaturi absolute, iar utilizarea temperaturilor exprimate în alte

unități de măsură va conduce la erori grosolane. Tot din relația precedentă putem observa că, randamentul unei mașini termice reale se poate îmbunătăți dacă îi furnizăm căldură la o temperatură cât mai ridicată, limitată de materialele din care este construită aceasta, și eliminăm căldura la o temperatură cât mai scăzută posibil.

Deoarece ciclul Carnot este un ciclu reversibil, prin inversarea acestuia se poate obține o mașină termică care să funcționeze ca refrigerator Carnot sau pompă de căldură Carnot. Coeficientul de performanță al acestor dispozitive se obține din relațiile (10), respectiv (11), pe care le putem rescrie sub forma:

$$K_{R,Carnot} = \frac{|Q_R|}{|L|} = \frac{1}{\frac{|Q_C|}{|Q_R|} - 1} = \frac{1}{\frac{T_C}{T_R} - 1} \quad (26)$$

$$K_{C,Carnot} = \frac{|Q_C|}{|L|} = \frac{1}{1 - \frac{|Q_R|}{|Q_C|}} = \frac{1}{1 - \frac{T_R}{T_C}} \quad (27)$$

Aceștia sunt cei mai mari coeficienți de performanță pe care îi poate avea un refrigerator, respectiv o pompă de căldură care operează între temperaturile T_R și T_C . Coeficienții de performanță atât a refrigeratoarelor, cât și a pompelor de căldură scad pe măsură ce T_R scade, deoarece este nevoie de o cantitate mai mare de lucru mecanic pentru a extrage căldură dintr-un mediu cu temperatură mai scăzută. Pe măsură ce temperatura spațiului răcit se apropie de zero, cantitatea de lucru mecanic necesară pentru a produce o diferență finită de temperatură se apropie de infinit, iar coeficientul de performanță a refrigeratorului tinde spre zero.

7.1. CALITATEA ENERGIEI

Analizând randamentul unei mașini termice care ar funcționa după un ciclu Carnot, se observă acesta ar avea un randament mare atunci când temperatura sursei calde este mare. De exemplu, dacă considerăm că sursa rece are temperatura $T_R = 300\text{K}$, iar sursa caldă are temperatura $T_C = 900\text{K}$, randamentul ar avea valoarea de $\eta_C = 66\%$. Dacă temperatura sursei calde scade la valoarea de 450K , randamentul ar scădea și el la 40% . Dacă temperatura sursei calde se apropie și mai mult de cea a sursei reci, randamentul scade și mai mult. Aceste valori ale randamentului ne indică faptul că, pe lângă cantitatea de energie, este importantă și calitatea acesteia. Astfel, după cum se observă și din figura 18, cu cât temperatura sursei calde este mai mare, pentru o valoare fixată a temperaturii sursei reci, cu atât randamentul transformării căldurii în lucru mecanic crește.

Prin urmare, cu cât temperatura este mai mare, cu atât calitatea energiei crește.

O cantitate mare de energie solară este depozitată în rezervoare mari de apă, la o temperatură de aproximativ 350K. Această cantitate de energie stocată poate fi furnizată unei mașini termice pentru a o converti în lucru mecanic. Însă, eficiența unui astfel de procent este foarte mică (aproximativ 5%) datorită calității mici a energiei stocate în rezervorul de apă, iar construcția și întreținerea unui asemenea dispozitiv este relativ mult. Prin urmare, nu este competitiv să folosim astfel de surse de energie, deși energia obținută este gratuită. Am putea crește temperatura apei și, prin urmare, calitatea energiei solare stocate, utilizând dispozitive de focalizare a luminii solare, dar am crește și mai mult cheltuielile cu echipamentul, fără a obține o creștere semnificativă a energiei furnizate.

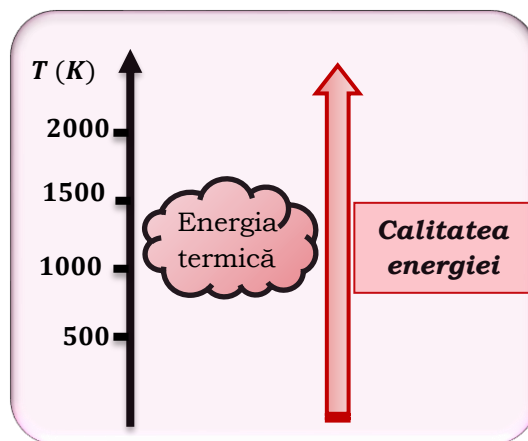


Figura 18. Cu cât este mai mare temperatura sursei de energie, cu atât calitatea energiei este mai mare.

Lucrul mecanic este o formă mai eficientă de energie, prin comparație cu căldura, deoarece întreaga cantitate de lucru mecanic poate fi transformată în căldură, pe când doar un anumit procent de lucru mecanic poate fi transformat în lucru mecanic. Atunci când transferăm căldură de la o sursă cu temperatură mare, la un corp cu temperatură mai mică, această formă de energie se degradează deoarece doar o parte poate fi transformată în lucru mecanic. De exemplu, dacă transferăm o cantitate de căldură de 100kJ de la un corp aflat la temperatura de 1000K, la un corp aflat la temperatura de 300K, la finalul procesului vom avea doar o cantitate de 100kJ de energie termică stocată la 300K, pe care nu are nici o utilitate practică. Însă, dacă acest proces de conversie se realizează printr-o mașină termică, atunci 70% din aceasta poate fi convertită în lucru mecanic, care este o sursă de energie mai valoroasă. Astfel, 30kJ din cantitatea de energie ce ar putea fi transformată în lucru mecanic este pierdută prin transfer termic, iar energia se degradează.

8. MOTOARE TERMICE

8.1. MOTORUL OTTO

8.2. MOTORUL DIESEL

8.3. TURBINA CU GAZ

9. ENTROPIA

Principiul zero al termodinamicii introduce temperatura ca mărime fizică de stare pentru sistemele termodinamice, iar principiul I introducem ca mărime fizică de stare a sistemelor termodinamice, energia internă. Aceste mărimi de stare depind doar de starea termodinamică a sistemului și nu depinde procesul prin care sistemul ajunge în starea respectivă. Principiul al II-lea al termodinamicii introduce ca mărime fizică de stare pentru sistemul termodinamic, **entropia, S** . Aceasta a fost introdusă prima dată de Clausius în anul 1854. Până acum enunțurile principiului al II-lea al termodinamicii au fost formulate ca o afirmație a unei imposibilități. Însă, cu ajutorul entropiei, putem să formulăm o relație cantitativă prin care să exprimăm principiul II al termodinamicii.

Există o relație între direcția de desfășurare a unui proces și **gradul de dezordine** al sistemului aflat într-o anumită stare. Un sistem devine mai dezordonat, pe măsură ce poziția moleculelor devine mai puțin predictibilă. De exemplu, la expandarea liberă a unui gaz, gradul de dezordine crește odată cu creșterea volumului deoarece moleculele, care se mișcă dezordonat, se ciocnesc unele de altele, își modifică în permanentă direcția, fiind foarte greu de prezis care este poziția acestora la fiecare moment de timp. Prin contrast, în cazul solidelor, datorită faptului că moleculele oscilează continuu în jurul unor poziții de echilibru, fără a se deplasa relativ una în raport cu cealaltă, putem estima cu o precizie ridicată, la orice moment de timp, poziția acestora. În acest caz, gradul de dezordine este mic. Atunci când o cantitate de căldură este transferată ireversibil unui sistem, gradul de dezordine al moleculelor crește deoarece, inițial, moleculele erau grupate în zone cu temperaturi diferite. Când se stabilește echilibru termic, această distribuție a

moleculelor se schimbă, iar gradul de dezordine al moleculelor se schimbă. Gradul de dezordine al moleculelor unui gaz crește atunci când acesta primește căldură deoarece viteza medie a moleculelor va crește.

Entropia este o mărime care se măsoară gradul de dezordine al unui sistem. Pentru a introduce conceptul de entropie, să considerăm un proces infinitezimal de expansiune izotermă a unui gaz ideal. Dacă îi transferăm gazului cantitatea de căldură δQ și îl lăsăm să se extindă suficient de mult, astfel încât temperatura lui să rămână constantă, atunci și energia internă rămâne constantă. Acest lucru se datorează faptului că energia internă a gazului ideal depinde doar de temperatura acestuia. Conform principiului I al termodinamicii, lucrul mecanic elementar efectuat de gaz este δL și acesta este egal cu căldura primită. Astfel, putem scrie:

$$\delta Q = \delta L \quad (28)$$

Dacă ținem cont de expresia lucrului mecanic elementar $\delta L = p dV$ și de ecuația termică de stare, $pV = \nu RT$, putem rescrie relația precedentă sub forma:

$$\frac{dV}{V} = \frac{\delta Q}{\nu RT} \quad (29)$$

Gradul de dezordine al gazului crește după ce acesta s-a expandat, deoarece moleculele se deplasează într-un volum mai mare și vor avea o mișcare și mai dezordonată. Astfel, raportul dintre $\frac{dV}{V}$ dintre creșterea de volum datorată expansiunii gazului și volumul inițial de gaz este o măsură a gradului de dezordine. Din relația precedentă, observăm că gradul de dezordine este proporțional cu cantitatea $\frac{\delta Q}{T}$. După cum am spus anterior, gradul de dezordine este exprimat de entropia sistemului. Prin urmare, variația infinitezimală a entropiei sistemului, dS , pe durata acestui proces reversibil va fi dată de relația:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (30)$$

Dacă cantitatea totală de căldură schimbată de gazul aflat la temperatura absolută T este Q , variația totală a entropiei pe durata procesului reversibil și izoterm va fi:

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T} \quad (31)$$

Unitatea de măsură a entropiei în S.I. este:

$$[S]_{SI} = 1 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (32)$$

Se poate vedea cum raportul $\frac{Q}{T}$ este legat de creșterea gradului de dezordine al unui sistem. Astfel, cu cât temperatura este mai mare, cu atât este mai intensă mișcarea aleatorie a moleculelor, datorată agitației termice. Dacă în starea inițială temperatura sistemului este scăzută, transferându-i acestuia căldura Q vom produce o creștere substanțială a mișcării dezordonate a moleculelor. Însă, în situația în care sistemul se află la o temperatură ridicată, aceeași cantitate de căldură va produce o modificare mică a mișcării dezordonate a moleculelor. Prin urmare, raportul $\frac{Q}{T}$ este potrivit pentru a caracteriza creșterea gradului de dezordine al unui sistem atunci când acestuia i se transferă căldură.

Putem generaliza relația de definiție a entropiei pentru orice proces reversibil, indiferent dacă acesta este izoterm sau nu. Putem reprezenta un proces printr-o serie de transformări reversibile infinitezimale. Pe durata fiecărui proces, cantitatea elementară de căldură δQ este transferată sistemului, aflat la temperatura T . Dacă însumăm rapoartele $\frac{\delta Q}{T}$ pentru fiecare proces infinitezimal, variația totală a entropiei în timpul evoluției sistemului din starea inițială, în starea finală, va fi:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad (33)$$

Atunci când un sistem evoluează dintr-o stare inițială, caracterizată de valoarea S_i a entropiei, într-o stare finală, având entropia S_f , variația entropiei sistemului $\Delta S = S_f - S_i$ definită de relația precedentă, nu va depinde de drumul urmat de sistem în decursul evoluției sale între cele două stări și va avea aceeași valoare indiferent de drumul urmat de sistem între cele două stări. Astfel, entropia sistemului va trebui să aibă o valoare precisă pentru fiecare stare a sistemului, adică va fi o funcție care va caracteriza starea sistemului termodinamic la un moment dat.

Deoarece entropia este o funcție de stare, putem să calculăm variația entropiei și în cazul proceselor ireversibile, pentru care relațiile (30) și (33) nu se pot utiliza. Astfel, ne vom imagina un drum pe care sistemul evoluează de la starea inițială la cea finală. Acest drum este format în totalitate din procese infinitezimale reversibile și vom determina variația totală a entropiei pentru întreg drumul

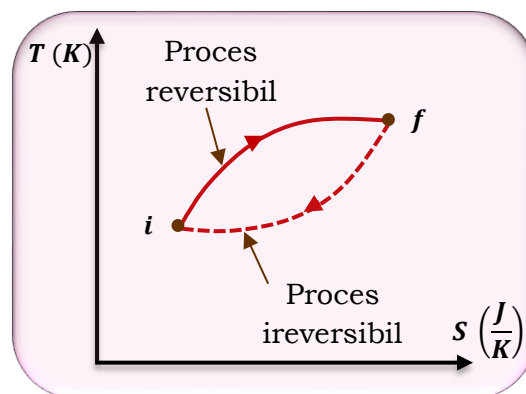


Figura 19. Variația entropiei între două stări este aceeași, indiferent dacă procesul este reversibil sau ireversibil.

urmat de sistem. Deși acest drum urmat de sistem nu este cel real, însă variația entropiei trebuie să fie egală cu cea a drumului real pe care sistemul evoluează între cele două stări. Prin urmare, variația entropiei între două stări fixate este aceeași, indiferent dacă procesul este reversibil sau ireversibil, figura 19.

Ca și în cazul energiei interne, relațiile de definiție ale entropiei nu ne spun cum să determinăm entropia însăși, ci doar variația acesteia pe parcursul unui proces dat. Astfel, putem să asociem o valoare arbitrară pentru valoarea entropiei sistemului aflat în starea de referință și să determinăm entropia pentru oricare altă stare, în raport cu starea de referință.

10. VARIAȚIA ENTROPIEI ÎN CICLUL CARNOT

Să considerăm un ciclu Carnot care funcționează între temperaturile T_R și T_C ale celor două surse și să determinăm cum variază entropia sistemului în acest caz particular. Pe parcursul unui ciclu, mașina termică preia căldura $|Q_C|$ de la sursa caldă și transferă sursei reci căldura $|Q_R|$. După cum se observă din figura 17, acest transfer de energie sub formă de căldură se realizează doar pe parcursul proceselor izoterme ale ciclului Carnot. Prin urmare, putem rescrie relația precedentă sub forma:

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_i^f \delta Q \quad (34)$$

Astfel, integrala va fi egală cu cantitatea totală de energie transferată sub formă de căldură, iar variația totală a entropiei va fi dată de relația:

$$\Delta S = \frac{|Q_C|}{T_C} - \frac{|Q_R|}{T_R} \quad (35)$$

Semnul minus din relația precedentă exprimă faptul că energia sub formă de căldură este cedată de mașina Carnot la temperatura T_R . Am arătat mai sus că, pentru un ciclu Carnot, $\left| \frac{Q_R}{Q_C} \right| = \frac{T_R}{T_C}$, astfel încât vom obține că variația entropiei în cazul unei mașini termice care funcționează după un ciclu Carnot este nulă:

$$\Delta S = 0 \quad (36)$$

Acest rezultat poate fi generalizat pentru orice proces ciclic. Astfel, să considerăm că sistemul termodinamic evoluează de la o stare inițială, printr-un proces ciclic arbitrar, spre o stare finală. Deoarece entropia este o funcție de stare ce depinde doar de proprietățile sistemului aflat într-o

anumită stare de echilibru, putem concluziona că $\Delta S = 0$ pentru orice ciclu reversibil. În general, putem scrie acest rezultat sub forma:

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (37)$$

Rezultatul precedent exprimă faptul că variația entropiei unui sistem care evoluează între două stări printr-o transformare ciclică reversibilă este independentă de drumul urmat de sistem între cele două stări fixate. Deoarece variația entropiei într-un astfel de proces este nulă, putem afirma că, într-o stare dată, entropia sistemului are o valoare determinată care nu depinde de procesul prin care sistemul termodinamic ajunge în starea respectivă.

11. ECUAȚIA FUNDAMENTALĂ A TERMODINAMICII

Pentru a calcula variația entropiei unui sistem în timpul unui proces termodinamic, trebuie să integrăm membrul drept al relației (33) pentru un drum reversibil pe care sistemul evoluează între două stări. În cazul proceselor izoterme acest lucru este ușor de realizat (relația (34)). Însă, pentru a calcula această integrală atunci când temperatura variază în timpul desfășurării procesului, trebuie să existe o relație între căldura infinitezimală δQ schimbată de sistem și temperatura acestuia, T . În continuare, vom încerca să găsim o astfel de relație.

Relația (30) reprezintă exprimarea cantitativă a principiului al II-lea al termodinamicii pentru procesele cvasistatice reversibile și poartă denumirea de **egalitatea lui Clausius**. Din această relație obținem:

$$\delta Q = TdS \quad (38)$$

Forma diferențială a principiului I al termodinamicii în cazul unui sistem închis este dată de relația:

$$dU = \delta Q + \delta L \quad (39)$$

Ținând cont de relația (38) și de faptul că $\delta L = -pdV$ în cazul unui proces reversibil de comprimarea a unui gaz, astfel încât putem scrie:

$$TdS = dU + pdV \quad (40)$$

Această relație care reunește ambele principii ale termodinamicii și reprezintă **ecuația fundamentală a termodinamicii** pentru procesele reversibile. Conform acestei relații, temperatura absolută este un parametru de stare al sistemului termodinamic, iar entropia este un

parametru extern. Dacă eliminăm dependența de masă sistemului, din relația precedentă obținem **ecuația lui Gibbs**:

$$Tds = du + pdv \quad (41)$$

Putem scrie ecuația fundamentală a termodinamicii utilizând definiția entalpiei, $H = U + pV$. Prin diferențierea acestei relații obținem:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (42)$$

Din relațiile (40) și (42) obținem:

$$TdS = dH - Vdp \quad (43)$$

Relațiile (40) și (43) sunt extrem de importante deoarece ele fac legătura între variația entropiei unui sistem și variația altor proprietăți ale acestuia. Aceste relații sunt valabile atât în cazul proceselor reversibile, cât și pentru cele ireversibile deoarece variația entropiei unui sistem depinde doar de entropia stării inițiale și a celei finale, fiind independentă de drumul urmat de sistem între aceste două stări.

Relațiile (40) și (43) pot fi scrise și sub forma diferențială:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} \quad (44)$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{Vdp}{T} \quad (45)$$

Prin integrarea acestor relații putem să determinăm variația infinitezimală a entropiei. Totuși, pentru a realiza această integrare trebuie să cunoaștem relația dintre variația energiei interne și temperatură (de exemplu, $dU = C_V dT$), cât și ecuația termică de stare pentru sistemul considerat (de exemplu, pentru un gaz ideal, $pV = \nu RT$). În această situație, integrarea relației precedente se face direct. Pentru al tip de substanțe, trebuie să apelăm la date care se găsesc în tabele.

În continuare vom stabili o expresie a variației entropiei unui gaz ideal. Astfel, pentru un kilomol de gaz ideal, înlocuind în relația precedentă $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT$ și $p = \frac{RT}{V}$ obținem:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (46)$$

Prin integrarea relației precedente vom obține pentru variația entropiei sistemului ecuația:

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f C_V(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (47)$$

O a doua relație a variației entropiei unui gaz ideal se obține înlocuind pe $dH = C_p dT$ și $V = \frac{RT}{p}$, când obținem:

$$\Delta S = \int_i^f C_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (48)$$

Cu excepția gazelor monoatomice, capacitatea calorică a gazului ideal depinde de temperatură, iar integrarea nu poate fi realizată decât în situația în care se cunoaște dependența de temperatură a capacității calorice. Chiar și când se cunosc funcțiile $C_V(T)$ și $C_p(T)$, integrarea relațiilor precedente pentru fiecare variație a entropiei nu este practică. Astfel, integrarea se poate realiza simplu considerând că, capacitatea calorică este constantă. Astfel, în această aproximare, putem scrie relațiile precedente sub forma:

$$\Delta S = C_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (49)$$

$$\Delta S = C_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i} - R \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (50)$$

Presupunerea conform căreia capacitatea calorică este constantă în cazul gazului ideal simplifică foarte mult analiza unei situații date. Eroarea introdusă de această presupunere depinde de situația concretă pe care o avem. De exemplu, în cazul unui gaz ideal monoatomic, capacitatea calorică este independentă de temperatură, iar presupunerea făcută nu introduce nici o eroare. În schimb, în cazul unui gaz ideal a cărui capacitate calorică variază aproximativ liniar cu temperatura, eroarea posibilă ce apare poate fi redusă mult dacă utilizăm o valoare a acesteia ce corespunde unei valori medii a temperaturii, ca în figura 20.

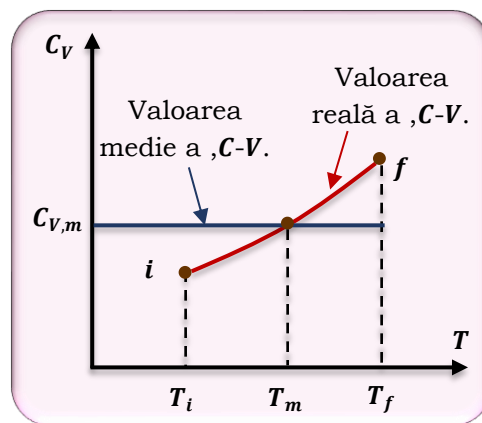


Figura 20. Pentru a considera C_V este constantă, putem utiliza valoarea medie a acesteia, $C_{V,m}$.

pentru gazul real

12. PROCESE IZENTROPICE

Entropia unui sistem închis poate fi modificată atunci când acesta schimbă căldură cu exteriorul sau atunci când procesul este ireversibil. Prin urmare, entropia unui sistem care trece printr-un proces reversibil și adiabatic nu se modifică. Un proces pe parcursul căruia entropia rămâne constantă se numește **proces izentropic**, fiind caracterizat de relația:

$$\Delta S = 0 \quad \text{sau} \quad S_f = S_i \quad (51)$$

Astfel, un sistem termodinamic va o valoare a entropiei, la sfârșitul procesului, identică cu cea pe care acesta o avea și la început, dacă procesul este izentropic. Există o gamă largă de dispozitive care funcționează într-o manieră adiabată. O turbină sau o pompă vor avea o performanță mai ridicată dacă se elimină sau sunt minimalizate procesele ireversibile asociate, ca de exemplu, frecarea. Prin urmare, un proces izentropic poate fi privit ca un model ideal al proceselor reale. De asemenea, procesele izentropice ne permit să definim eficiența unor procese prin compararea performanțelor dispozitivelor reale cu cele ale dispozitivelor ce ar funcționa în condiții ideale.

Trebuie precizat că un proces reversibil și adiabatic este inevitabil un proces izentropic, dar un proces izentropic nu este obligatoriu un proces reversibil și adiabatic. De exemplu, creșterea entropiei unui sistem în timpul unui proces termodinamic datorată ireversibilității acestuia se poate fi echivalată cu scăderea entropiei sistemului ca rezultat al schimbului de căldură. Totuși, un proces izentropic este de regulă, în termodinamică, un proces reversibil și adiabatic.

Pentru a obține relații valabile în cazul unui proces izentropic pentru un gaz ideal, vom înlocui rezultatul (51) în relațiile (49), respectiv (50). Astfel, presupunând în continuare că C_V și C_p sunt constante, putem scrie relația (49) sub forma:

$$\ln \frac{T_f}{T_i} = -\frac{R}{C_V} \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{sau} \quad \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{R}{C_V}} \quad (52)$$

Cum, $C_p - C_V = R$ și $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, vom obține că $\frac{R}{C_V} = \gamma - 1$, iar relația precedentă devine:

$$\left(\frac{T_f}{T_i} \right)_{S=\text{const.}} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{(\gamma-1)} \quad (53)$$

Aceasta este **prima relație izentropică** a gazului ideal, în presupunerea că C_V este constantă. A **doua relație izentropică** a gazului ideal se obține într-o manieră similară din relația (50), când se ajunge la relația:

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)_{S=const.} = \left(\frac{p_f}{p_i}\right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \quad (54)$$

Prin înlocuirea ultimei relații în ecuația (53) obținem cea de-a treia relație izentropică:

$$\left(\frac{p_f}{p_i}\right)_{S=const.} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma} \quad (55)$$

Ultimele trei relații se pot scrie sub forma compactă:

$$TV^{\gamma-1} = const.$$

$$TVp^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = const. \quad (56)$$

$$pV^{\gamma} = const.$$

care reprezintă **relațiile lui Poisson** stabilite în capitolul dedicat principiului I al termodinamicii. Exponentul adiabatic γ variază, în general, cu temperatura, astfel că trebuie să utilizăm o valoare medie a acestuia pentru intervalul de temperatură considerat.

13. DIAGrame CARACTERISTICE PRINCIPIULUI AL II-LEA

Diagramele caracteristice prin care reprezentăm desfășurarea unui anumit proces termodinamic sunt de un real folos în analiza procesului respectiv. În capitolul dedicat principiului I al termodinamicii, am introdus diagramele $p - V$, $T - V$ și $p - T$ pentru a reprezenta desfășurarea proceselor fundamentale. Pentru a analiza principiul al II-lea al termodinamicii, ne putem folosi de diagramele în care, pe una din coordonate, se găsește entropia. Cele mai uzuale diagrame utilizate pentru a analiza principiul al II-lea al termodinamicii sunt diagramele $T - S$ și $H - S$.

Plecând de la relația de definiție a entropiei, putem scrie:

$$\delta Q = TdS \quad (57)$$

Căldura totală transferată pe parcursul unui proces reversibil se determină prin integrarea relației precedente între două stări fixate. Astfel, putem scrie:

$$Q = \int_i^f T dS \quad (58)$$

Analizând figura 21 se observă că această căldură este egală cu aria de sub curba procesului reprezentat în coordonate $T-S$. Prin urmare, putem concluziona că aria de sub curba unui proces reprezentat în diagrama $T-S$ reprezintă căldura schimbată pe parcursul unui proces reversibil. Trebuie precizat că, în cazul proceselor ireversibile, această arie nu are nici o semnificație.

Un proces izentropic reprezentat printr-o diagramă $T-S$ este prezentat în figura 22. După cum se observă, procesul este reprezentat printr-o linie verticală, deoarece în acest caz desfășurarea procesului nu implică nici un transfer de căldură și, prin urmare, aria e sub grafic trebuie să fie egală cu zero.

O altă diagramă utilizată în mod frecvent în inginerie este diagrama $H-S$, are este de un real folos în analiza dispozitivelor deschise, ca de exemplu, turbinele și compresoarele. Această diagramă poartă numele de **diagrama Mollier** și prezintă două caracteristici de o importanță majoră: entalpia, care este prima proprietate pentru analiza dispozitivelor deschise cu ajutorul principiului I al termodinamicii și, a doua proprietate, entropia care este proprietatea care evaluează ireversibilitate pe durata unui proces adiabatic. De exemplu, în analiza unei turbine adiabate cu gaz, distanța verticală ΔH dintre admisie și evacuare reprezintă lucrul mecanic furnizat de turbină, iar distanța orizontală ΔS este o măsură a ireversibilității asociate acestui proces, figura 23.

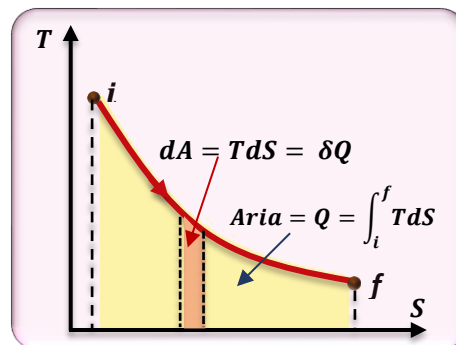


Figura 21. Diagrama $T-S$ a unui proces reversibil. Aria de sub curbă reprezintă căldura schimbată în timpul procesului.

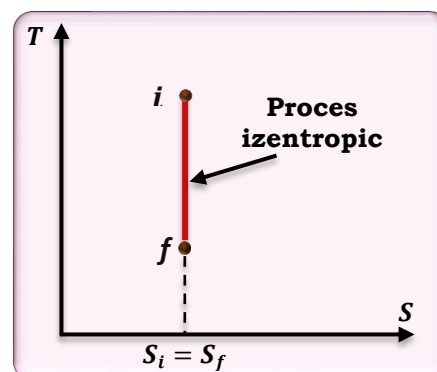


Figura 22. Diagrama $T-S$ a unui proces izentropic.

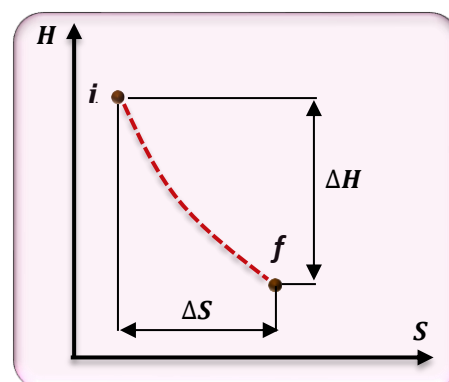


Figura 23. Diagrama $H-S$ a unui dispozitiv deschis. Distanța verticală ΔH este o măsură a lucrului mecanic, iar distanța orizontală ΔS este o măsură a ireversibilității.

14. PRINCIPIUL AL II-LEA AL TERMODINAMICII PENTRU PROCESE IREVERSIBILE

După cum am văzut anterior, în cazul proceselor izentropice, entropia sistemului nu se modifică. Însă, astfel de procese prezintă un interes mai mult de natură teoretică, deoarece procesele izentropice sunt procese idealizate. Experiențele au arătat că în cazul unor procese adiabaticice reale, procese care sunt întotdeauna ireversibile, entropia sistemului nu mai este constantă.

În studiul principiului al II-lea al termodinamicii am întâlnit foarte multe formulări care se referă la inegalitatea unor mărimi de același fel, în cazul proceselor reversibile și ireversibile. De exemplu, am constatat că o mașină termică are un randament mai mic atunci când funcționează după un proces ireversibil, comparativ cu situația în care ar funcționa după un proces reversibil, în ambele situații mașina termică funcționând între aceleași temperaturi ale surselor de căldură. Aceeași situație am regăsit-o și în cazul coeficientului de performanță al unui refrigerator sau pompe de căldură. O inegalitate importantă în termodinamică, care are consecințe importante, este **inegalitatea lui Clausius**, exprimată de relația:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (59)$$

Această relație ne arată că, într-un proces ciclic, integrala raportului $\frac{\delta Q}{T}$ este mai mică sau egală cu zero. Această inegalitate este valabilă în cazul tuturor proceselor ciclice, reversibile sau ireversibile.

Pentru a demonstra validitatea inegalității lui Clausius, să considerăm un sistem pus în contact cu o sursă aflată la o temperatură constantă T_r , cu care schimbă energie printr-un proces ciclic și reversibil, ca în figura 24. Sistemul primește de la această sursă căldura δQ_r și transferă o parte din aceasta δQ unui alt sistem a cărui temperatură la frontiera este T . Restul de căldură este convertită de sistem în lucru mecanic δL_r . Datorită faptului că primește căldură, ce de-al doilea sistem

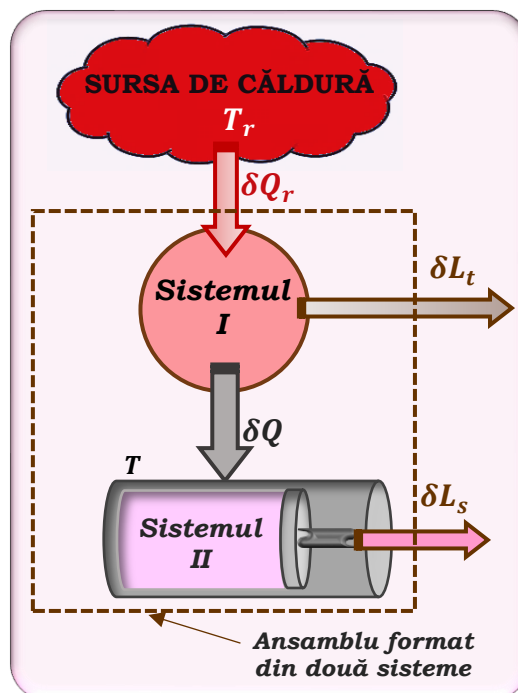


Figura 24. Un ansamblu format din două sisteme care funcționează după două procese: unul reversibil și altul ireversibil.

va produce lucrul mecanic δL_s . Prin urmare lucrul mecanic total efectuat de cele două sisteme va fi:

$$\delta L_t = \delta L_r + \delta L_s \quad (60)$$

Conform principiului I al termodinamicii, acest lucru mecanic se determină din relația:

$$\delta L_t = \delta Q_r - dU_t \quad (61)$$

unde dU_t reprezintă variația energiei interne totale a ansamblului format din cele două sisteme. Deoarece procesul ciclic este reversibil, putem scrie:

$$\frac{\delta Q_r}{T_r} = \frac{\delta Q}{T} \quad (62)$$

unde δQ este cantitatea de căldură determinată în raport cu sistemul al doilea, iar δQ_r reprezintă cantitatea de căldură determinată în raport cu procesul ciclic. Ținând cont de relația precedentă, putem rescrie relația (61) sub forma:

$$\delta L_t = T_r \frac{\delta Q}{T} - dU_t \quad (63)$$

În timp ce ansamblul celor două sisteme parcurge un ciclu complet, primul sistem parcurge un anumit număr de cicluri reversibile, astfel încât putem rescrie relația precedentă sub forma:

$$L_t = T_r \oint \frac{\delta Q}{T} \quad (64)$$

Reamintim că, într-un proces ciclic, variația energiei interne a ansamblului format din cele două sisteme este nulă, $dU_t = 0$. Astfel, va rezulta că ansamblul format din cele două sisteme pare că schimbă căldură cu un singur termostat pentru a genera lucrul mecanic (produs sau consumat) L_t , pe durata unui ciclu. Acest rezultat vine în contradicție cu formularea Kelvin-Planck a principiului II al termodinamicii, care postulează că *nici un sistem nu poate produce lucru mecanic într-un proces ciclic dacă sistemul schimbă căldură cu un singur termostat*. Prin urmare, lucrul mecanic L_t nu poate fi lucru mecanic furnizat în exterior, adică el nu poate fi o cantitate pozitivă. Considerând că T_r este o temperatură absolută, deci o cantitate pozitivă, în relația precedentă trebuie să impunem condiția:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (65)$$

care reprezintă chiar inegalitatea lui Clausius. Această inegalitate este valabilă pentru toate procesele termodinamice, reversibile sau nu, inclusiv în cazul unui proces ciclic al unui refrigerator. Dacă în sistem nu se produce nici un proces ireversibil, procesul ciclic urmat de ansamblul celor două sisteme este reversibil. În această situație, toate mărimile vor avea aceeași valoare, dar semn diferit. Prin urmare, lucrul mecanic total L_t , care nu putea fi o cantitate pozitivă, în acest caz nu va putea fi negativ. Astfel, în cazul procesului reversibil, $L_t = 0$, deoarece el nu poate fi nici pozitiv, nici negativ. Astfel, pentru procesul reversibil, putem scrie relația precedentă sub forma:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_r = 0 \quad (66)$$

Prin urmare, putem concluziona că egalitatea din relația (65) este valabilă în cazul proceselor ciclice reversibile, iar inegalitatea în cazul proceselor ireversibile.

În continuare, să considerăm ciclul din figura 25. Astfel, procesul $i \rightarrow f$ este un proces arbitrar (reversibil sau ireversibil), pe când procesul $f \rightarrow i$ este un proces reversibil. Pentru un astfel de proces ciclic inegalitatea lui Clausius se scrie sub forma:

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} + \int_f^i \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_r \leq 0 \quad (67)$$

Integrala din membrul drept al acestei relații reprezintă chiar variația entropiei $\Delta S = S_i - S_f$. Astfel, putem scrie:

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} + S_i - S_f \leq 0 \quad \text{sau} \quad \Delta S = S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad (68)$$

Putem rescrie relația precedentă și sub forma diferențială:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (69)$$

În această relație, egalitatea este valabilă în cazul proceselor reversibile, iar inegalitatea pentru procesele ireversibile. Astfel, putem concluziona că variația entropiei unui sistem închis, care evoluează între două stări printr-un proces ireversibil, este mai mare decât integrala raportului $\frac{\delta Q}{T}$, iar dacă procesul este reversibil cele două cantități sunt egale. Cantitatea δQ reprezintă căldura schimbată de

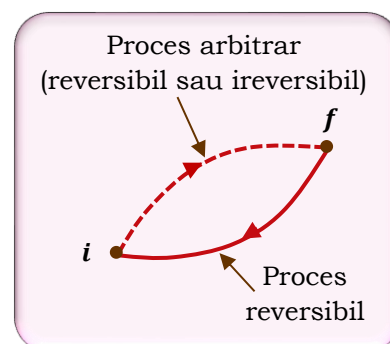


Figura 25. Un ciclu format din procese reversibile și ireversibile.

sistem cu mediul exterior, iar T este temperatura absolută la limitele sistemului.

Relația (68) ne conduce la un rezultat foarte important în termodinamică. Astfel, în cazul unui sistem închis care evoluează între două stări printr-un proces adiabatic, adică în cazul unui sistem izolat în care nu există schimb de căldură cu exteriorul, vom obține:

$$\Delta S_{\text{izolat}} \geq 0 \quad (70)$$

Această relație reprezintă **principiul creșterii entropiei**, care se poate formula astfel:

În timpul desfășurării unui proces entropia unui sistem izolat crește întotdeauna, sau în cazul limită al unui proces reversibil, entropia rămâne constantă.

Prin urmare, putem afirma că în absența unui schimb de căldură cu exteriorul, variația entropiei se datorează doar ireversibilității procesului și că această ireversibilitate are întotdeauna ca efect creșterea entropiei.

Entropia este o proprietate extensivă și, prin urmare, entropia totală a unui sistem este egală cu suma entropiilor părților sistemului. Astfel, în cazul unui sistem izolat format din N subsisteme putem scrie:

$$\Delta S_t = \sum_{i=1}^N \Delta S_i \geq 0 \quad (71)$$

Deoarece nici un proces real nu este cu adevărat reversibil, putem concluziona că în timpul unui proces este generată o anumită entropie și, prin urmare, entropia universului, care poate fi considerat un sistem izolat, este în continuă creștere. Cu cât ireversibilitatea unui proces este mai accentuată, cu atât se generează mai multă entropie în timpul desfășurării procesului. Cum entropia este o măsură a gradului de dezordine al unui sistem, creșterea entropiei universului este o problemă de o importantă majoră nu doar pentru fizicieni și ingineri, cât și pentru filosofi, economiști sau ecologiști.

Principiul creșterii entropiei nu implică faptul că entropia sistemului nu poate să scadă. Variația entropiei unui sistem poate fi negativă pe parcursul desfășurării unui proces, însă generarea entropiei nu poate fi negativă. Astfel, principiul creșterii entropiei poate fi rezumat astfel:

$$S = \begin{cases} > 0 - \text{în cazul proceselor ireversibile} \\ = 0 - \text{pentru procesele reversibile} \\ < 0 - \text{nu sunt posibile astfel de procese} \end{cases}$$

În natură, lucrurile se modifică până când se atinge o stare de echilibru. Principiul creșterii entropiei impune ca entropia unui sistem izolat să crească până când aceasta ajunge la o valoare maximă. În acest moment, sistemul atinge o stare de echilibru deoarece principiul creșterii entropiei interzice modificarea stării sistemului care să aibă ca rezultat o scădere a entropiei. Astfel putem concluziona:

Entropia unui sistem izolat aflat în stare de echilibru termodinamic este maximă.

Din cele discutate până în prezent se disting câteva concluzii. În primul rând, procesele se pot desfășura doar într-o anumită direcție, nu în orice direcție. Desfășurarea unui proces se realizează astfel încât să fie în acord cu principiul creșterii entropiei. Un proces care să încalce acest principiu este imposibil. În al doilea rând, entropia nu este o mărime conservativă, nu se poate formula un principiu al conservării entropiei. Entropia rămâne constantă doar în cazul proceselor reversibile - care sunt procese ideale și crește în cazul tuturor proceselor reale. Iar în final, după cum am văzut, randamentul unui dispozitiv este diminuat de prezența proceselor ireversibile. Cum generarea entropiei este o măsură a ireversibilității unui proces, putem utiliza entropia pentru a caracteriza cantitativ ireversibilitatea asociată unui anumit proces, ceea ce ne permite să stabilim criterii privind randamentul unui anumit dispozitiv.

15. INEGALITATEA FUNDAMENTALĂ A TERMODINAMICII

Putem generaliza principiul fundamental al termodinamicii și pentru procesele ireversibile. Astfel, din relația (69), $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$, obținem:

$$TdS \geq \delta Q \quad (72)$$

Din relația principiului I al termodinamicii în cazul unui sistem închis obținem:

$$\delta Q = dU - \delta L \quad (73)$$

Cum lucrul mecanic elementar este $\delta L = -pdV$, putem rescrie relația precedentă sub forma:

$$TdS \geq dU + pdV \quad (74)$$

Această relație care reunește ambele principii ale termodinamicii și reprezintă **inecuația fundamentală a termodinamicii**. Și în acest caz egalitatea este valabilă pentru procesele reversibile, iar inegalitatea pentru procesele ireversibile.

Putem scrie inegalitatea fundamentală a termodinamicii utilizând entalpia, H , când se obține relația:

$$TdS \geq dH - Vdp \quad (75)$$

Ultimele două relații stabilesc o legătură între variația entropiei unui sistem și variația altor proprietăți ale acestuia. În ambele relații, egalitatea este valabilă în cazul proceselor reversibile, iar inegalitatea pentru procesele ireversibile.

16. MECANISME DE TRANSFER ȘI GENERARE A ENTROPIEI

Entropia poate fi transferată unui sistem prin două mecanisme: transfer de căldură și schimb de substanță. Dacă comparăm cu transferul de energie, în cazul acestuia din urmă transferul se poate realiza și prin lucru mecanic. Transferul de entropie este recunoscut la frontiera sistemului, atunci când trece prin aceasta și reprezintă entropia câștigată sau pierdută de sistem în timpul unui proces. Pentru un sistem închis, modificarea entropiei acestuia se realizează doar în urma transferului de căldură, iar în cazul unui sistem închis ce urmează un proces adiabatic transferul de entropie este nul.

16.1. MODIFICAREA ENTROPIEI PRIN TRANSFER DE CĂLDURĂ

În esență, căldura reprezintă o formă dezordonată de energie, iar o parte a dezordinii, și deci a entropiei, va fi transferată atunci când un sistem schimbă căldură cu exteriorul. Dacă sistemul primește căldură și entropia sa va crește și, prin urmare, se mărește și gradul de dezordine moleculară, iar dacă sistemul cedează căldură entropia sa se micșorează. De fapt, pentru un sistem închis, singura modalitate de micșorare a entropiei este prin transferul de căldură către mediul exterior.

Raportul dintre căldura transferată Q și temperatura absolută T , considerată constantă, este numit transfer de entropie și este dat de relația:

$$S_Q = \frac{Q}{T} \quad (76)$$

Direcția de transfer este aceeași cu direcția transferului de căldură, figura 26, deoarece temperatura termodinamică T , care este temperatura la frontiera sistemului, este întotdeauna pozitivă.

Atunci când temperatura nu este constantă, entropia transferată în timpul unui proces poate fi determinată cu relația:

$$S_Q = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \sum \frac{Q_k}{T_k} \quad (77)$$

unde Q_k reprezintă căldura transferată prin frontiera sistemului în punctul k , aflat la temperatura T_k .

Atunci când două sisteme sunt aduse în contact, entropia transferată de la sistemul mai cald este egală cu cea primită de sistemul mai rece, în punctul de contact. Astfel, entropia nu poate fi distrusă sau creată la frontiera sistemului, deoarece aceasta nu are nici o grosime și nu ocupă nici un volum.

Trebuie precizat că lucrul mecanic transferat de sistem nu produce nici un transfer de entropie. Astfel, spre deosebire de energie care poate fi transferată sub formă atât de căldură, cât și de lucru mecanic, entropia este transferată doar prin căldură. Prin urmare, putem scrie:

$$S_L = 0 \quad (78)$$

În acceptul principiului I al termodinamicii, căldura și lucrul mecanic sunt echivalente, iar acesta nu ne permite să facem nici o distincție între aceste mărimi. Distincția între căldură și lucru mecanic se realizează în cadrul principiului al II-lea și o putem formula astfel: dacă energia transferată este căldură dacă acest transfer este acompaniat și de transfer de entropie, iar dacă nu este însoțită de transfer de entropie, energia de interacție este lucru mecanic. Astfel, entropia nu este

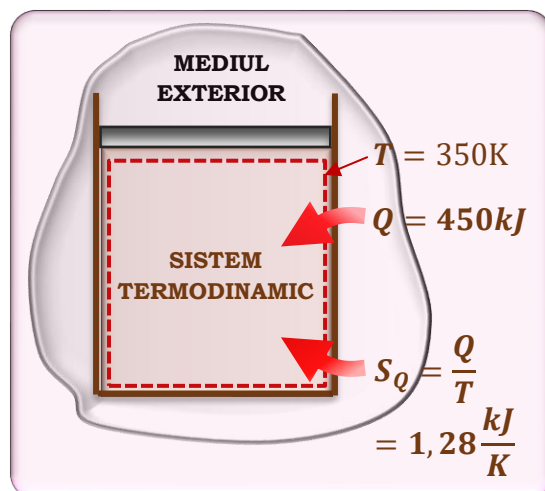


Figura 26. Transferul de căldură este întotdeauna însoțit de transfer de entropie.

transferată pe parcursul unui proces de transfer de lucru mecanic între sistem și mediul exterior. Deci, putem concluziona că în timpul transferului de lucru mecanic este transferată doar energie, pe când în cazul transferului de căldură este transferată atât energie cât și entropie.

16.2. MODIFICAREA ENTROPIEI PRIN TRANSFER DE SUBSTANȚĂ

O anumită masă de substanță conține, pe lângă energie și entropie, ambele fiind proporționale cu masa. Prin urmare, modificarea energiei, respectiv a entropiei, unui sistem se realizează atunci când o anumită masă de substanță este transferată în sistemului sau în exteriorul acestuia. Rata de transfer a energiei sau entropiei în interiorul sistemului, sau care părăsește sistemul, este proporțională cu debitul de curgere a masei. Într-un sistem închis, deoarece nu există nici un transfer de masă în exteriorul sistemului, nu va exista nici un transfer de entropie datorată transferului de masă. Atunci când o anumită masă m intră sau părăsește sistemul, cantitatea de entropie transferată este proporțională cu masa m și cu entropia specifică s , adică:

$$S_m = ms \quad (79)$$

unde prin entropie specifică înțelegem entropia pe unitatea de masă de substanță transferată de sistem. Prin urmare, entropia unui sistem crește cu valoarea ms când sistemul primește o anumită masă și scade cu aceeași valoare atunci când aceeași masă părăsește sistemul. Atunci când masa variază în timpul procesului, transferul de entropie datorat schimbului de substanță se determină cu relația:

$$S_m = \int s \delta m = \int_V \rho s dV \quad (80)$$

unde ρ și V reprezintă densitatea și volumul sistemului. Volumul sistemului poate fi exprimat prin relația: $dV = l dA = v_n A dt$, unde A este aria secțiunii transversale prin care curge masa de substanță, iar v_n este viteza locală de curgere, perpendiculară pe dA . Astfel, putem rescrie relația precedentă sub forma:

$$S_m = \int_{\Delta t} \dot{S}_m dt \quad (81)$$

unde $\dot{S}_m = \int_A \rho s v_n dA$ este rata de transfer a entropiei datorată transferului de masă în sau dinspre sistem.

16.3. GENERAREA ENTROPIEI

Procese ireversibile precum frecarea, reacțiile chimice, transferul de căldură datorat existenței unei diferențe finite de temperatură, procesele de compresie sau expandare prin stări de neechilibru, produc o creștere a entropiei sistemului. Generarea de entropie este o măsură a entropiei create în timpul unui proces prin astfel de efecte.

Pentru un proces reversibil generarea de entropie este nulă și astfel variația de entropie este egală cu entropia transferată de sistem. Prin urmare, balanța entropiei este analogă cu balanța energiei care afirmă că variația energiei unui sistem pe durata unui proces este egală cu energia transferată în procesul respectiv. Totuși, trebuie să precizăm că variația energiei unui sistem este egală cu energia transferată indiferent de tipul procesului (reversibil sau nu), pe când variația entropiei unui sistem este egală cu entropia transferată doar în cazul proceselor reversibile.

După cum am văzut mai sus, entropia transferată datorită transferului de căldură este nulă în cazul unui proces adiabatic, iar entropia transferată datorită transferului de masă este nulă în cazul sistemelor închise.

Balanța entropiei, pentru un sistem oarecare care trece printr-un proces oarecare, poate fi exprimată prin relația generală:

$$\Delta S_{\text{sistem}} = \Delta S_{Q,m} + S_{\text{gen}} \quad (81)$$

unde $\Delta S_{Q,m}$ reprezintă entropia netă transferată prin procesele de transfer de căldură și masă, iar S_{gen} reprezintă entropia generată.

Termenul S_{gen} , reprezintă entropia generată doar în limitele sistemului și nu entropia generată care poate apare în afara frontierelor sistemului pe parcursul proceselor determinate de ireversibilitățile externe. Prin urmare, un proces pentru care $S_{\text{gen}} = 0$ este un proces reversibil intern, dar care nu este în mod obligatoriu total reversibil. Entropia totală generată pe durata unui proces poate fi determinată aplicând balanța de entropie unui sistem extins, care să cuprindă pe lângă sistem și mediul exterior apropiat unde pot apare procese ireversibile. De asemenea, variația de entropie în acest caz va fi egală cu suma dintre variația entropiei sistemului și variația entropiei mediului exterior apropiat. De precizat că, în condiții staționare, entropia mediului apropiat rămâne constantă în fiecare punct și, prin urmare, variația entropiei acestuia este nulă. Variația entropiei mediului apropiat este

mică în raport cu variația entropiei sistemului și poate fi, în mod uzual, neglijată.

În cazul unui sistem închis, în care nu există un flux de masă care să treacă prin frontierele sistemului, variația entropiei este egală cu diferența dintre entropia finală și cea inițială a sistemului. În acest caz, variația entropiei se datorează transferului de entropie ce însoțește transferul de căldură și entropiei generate în interiorul sistemului. Dacă luăm în considerație că direcția pozitivă de transfer a căldurii este spre sistem, balanța generală a entropiei pentru un sistem închis se poate scrie:

$$\Delta S_{\text{sistem}} = S_f - S_i = \sum \frac{Q_k}{T_k} + S_{\text{gen}} \quad (81)$$

Relația precedentă a balanței de entropie poate fi enunțată astfel:

Pe durata unui proces variația entropiei unui sistem închis este egală cu suma entropiei netă transferată prin frontiera sistemului datorită transferului de căldură și cu entropia generată în interiorul frontierelor sistemului.

În situația în care procesul este și adiabatic, entropia transferată prin frontiera sistemului datorită transferului de căldură este nulă, iar variația entropiei este egală cu entropia generată în interiorul frontierelor sistemului. Astfel:

$$(\Delta S_{\text{sistem}})_{Q=0} = S_{\text{gen}} \quad (82)$$

Un sistem închis și mediul exterior care îl înconjoară pot fi considerați ca formând un sistem adiabatic, iar variația entropiei acestui sistem va fi egală cu suma variațiilor de entropie ale părților componente. În acest caz, balanța entropiei se scrie sub forma:

$$\Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{mediu ext}} = \sum \Delta S = S_{\text{gen}} \quad (83)$$

unde variația entropiei mediului exterior poate fi determinată din relația:

$$\Delta S_{\text{mediu ext}} = \frac{Q_{\text{ext}}}{T_{\text{ext}}}, \text{ dacă temperatura sa este constantă.}$$

Prin includerea sistemului și a mediului exterior în același sistem obținem un sistem izolat. Universul poate fi considerat ca fiind un astfel de sistem, astfel încât putem scrie:

$$\Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{mediu ext}} = \Delta S_{\text{Univers}} \quad (84)$$

Dacă aplicăm principiul creșterii entropiei, putem rescrie relația precedentă sub forma:

$$\Delta S_{\text{Univers}} \geq 0 \quad (85)$$

Această relație afirmă că procesele care implică interacția dintre sistem și mediul exterior se pot produce doar dacă entropia netă a sistemului combinat crește sau rămâne constantă în limitele sistemului. Cum toate procesele reale sunt procese ireversibile, entropia va crește continuu, astfel că putem afirma: **Entropia Universului crește în toate procesele reale.**

17. INTERPRETAREA STATISTICĂ A ENTROPIEI

În capitolul dedicat principiului I al termodinamicii am definit energia internă ca fiind suma tuturor energiilor cinetice a energiilor potențiale asociate interacțiilor dintre particulele constituate ale sistemului termodinamic. Acest mod de calculare a energiei cinetice reprezintă o **determinare microscopică** energiei interne a sistemului. Pentru a determina entropia sistemului pe considerente microscopice trebuie să ținem cont că, spre deosebire de energie, entropia nu este o mărime asociată fiecărei particule individuale sau perechi de particule din sistemul termodinamic. *Entropia este o măsură a gradului de dezordine a sistemului* ca întreg. De aceea, pentru a determina entropia pe considerente microscopice, trebuie să utilizăm noțiunile de *stare macroscopică* și *stare microscopică*. Starea macroscopică presupune o analiză a sistemului în ansamblu său, fără a ne interesa comportamentul particulelor individuale care alcătuiesc sistemul, pe când analiza microscopică a sistemului se referă la cunoașterea comportamentului fiecărei particule individuale care se găsește în sistem, la un moment dat.

Un sistem este mai dezordonat cu cât poziția constituenților săi este mai puțin predictibilă, astfel încât entropia crește. Prin urmare, nu este surprinzător că entropia unei substanțe este mai mică în faza solidă și este mai mare în fază gazoasă, figura 27. În faza solidă, moleculele substanței oscilează continuu în jurul poziției de echilibru, dar ele nu se deplasează relativ una față de cealaltă. De aceea, putem prezice cu o bună precizie poziția acestora.

Însă, în faza gazoasă, moleculele se mișcă aleatoriu, se ciocnesc unele de altele și își modifică direcția, fiind extrem de greu de prezis poziția fiecărei molecule la un anumit moment de timp. Prin urmare, este greu de precizat cu acuratețe starea microscopică a sistemului la orice moment de timp. Acestui haos molecular îi corespunde o valoare ridicată a entropiei.

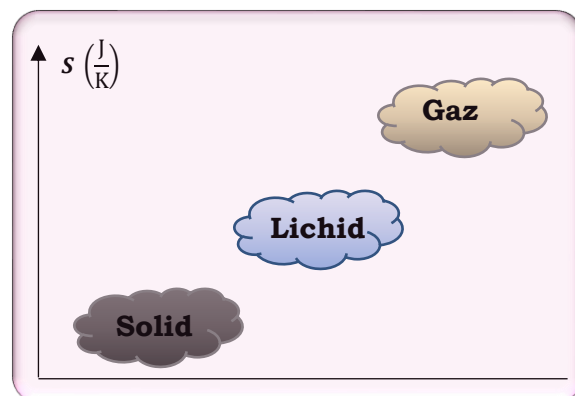


Figura 27. Gradul de dezordine moleculară a unei substanțe crește pe măsură ce ea se topește sau se evaporă.

Din punct de vedere microscopic, într-un sistem izolat, care pare a se afla într-o stare de echilibru, are un grad ridicat de activitate datorită mișcării continue a moleculelor. Astfel, fiecărei stări de echilibru macroscopic corespunde un număr mare de stări microscopice sau configurații moleculare. Putem generaliza acest rezultat sub forma: *pentru orice sistem, starea macroscopică cea mai probabilă este aceea căreia îi corespunde cel mai mare număr de microstări. Totodată, această stare macroscopică este caracterizată de cel mai mare grad de dezordine și de entropia cea mai mare.* Boltzmann a fost primul care a introdus ipoteza că entropia unui sistem aflat într-o macrostare specificată este legată de numărul total de microstări posibile ale sistemului, w . Plecând de la această ipoteză, Planck a scris o relație matematică care legă entropia sistemului de numărul de microstări sub forma:

$$S = k \ln w \quad (86)$$

unde $k = R/N_A$ este constanta Boltzmann. Această relație, care exprimă entropia unei stări microscopice, este cunoscută ca **relația Boltzmann** și ne arată că entropia crește pe măsură ce numărul microstărilor w este mai mare.

În practică determinarea w este o sarcină dificilă, astfel încât relația precedentă se poate utiliza pentru determinarea entropiei absolute a anumitor sisteme speciale. Putem să utilizăm relația precedentă pentru a determina diferența dintre entropia a două stări ale sistemului. Astfel, dacă considerăm un sistem care suferă un proces prin care trece dintr-o stare macroscopică 1, pentru care sunt posibile w_1 microstări, într-o stare macroscopică 2, pentru care sunt posibile w_2 microstări, variația entropiei în acest proces va fi

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln w_2 - k \ln w_1 = k \ln \frac{w_2}{w_1} \quad (87)$$

Se observă că diferența de entropie dintre două stări macroscopice depinde de raportul dintre numărul de microstări posibile.

Gibbs a generalizat legătura dintre entropie și gradul de dezordine al unui sistem ca o măsură a sumei incertitudinilor tuturor microstărilor, adică a probabilității de existență a acestor microstări:

$$S = -k \sum p_i \ln p_i \quad (88)$$

relație numită **formula lui Gibbs**. Această relație este mai generală deoarece permite probabilități neuniforme a microstărilor. Pe măsură ce agitația termică și volumul ocupat se măresc, mai multă este necesară pentru a caracteriza sistemul comparativ cu sistemele cu un grad mai mare de ordine. Formula lui Gibbs se reduce la relația Boltzmann în cazul unei probabilități uniforme a tuturor microstărilor deoarece $p_i = \frac{1}{w} = \text{const.} \ll 1$. Din punct de vedere microscopic, entropia sistemului crește ori de câte ori agitația termică sau gradul de dezordine (numărul de microstări corespunzătoare unei macrostări date) crește. Astfel, entropia poate fi privită ca o măsură a gradului de dezordine moleculară, care se mărește mereu când sistemul suferă un proces termodinamic.

După cum am afirmat anterior, moleculele unei substanțe aflate în stare solidă oscilează continuu și creează o incertitudine în privința poziției lor. Însă, aceste oscilații se reduc pe măsură ce temperatura scade, astfel încât mișcare de oscilație încetează când se atinge temperatura de zero absolut. Aceasta reprezintă o stare de ultimă ordine moleculară caracterizată de o valoare minimă a energiei. Prin urmare, **entropia unei substanțe cristaline pure la zero absolut este zero** deoarece nu există nici o incertitudine asupra stării moleculelor la un moment dat. Această afirmație reprezintă **legea a treia a termodinamicii**. Legea a treia a termodinamicii oferă o referință absolută pentru determinarea entropiei. Entropia determinată în raport cu acest punct este numită **entropie absolută** și este extrem de utilă în analiza termodinamică a reacțiilor chimice. Trebuie precizat ca entropia unei substanțe cristaline (de exemplu, o soluție solidă) care nu este pură nu este nulă la temperatura de zero absolut. Acest fapt se datorează faptului că există mai mult de o singură configurație moleculară pentru aceste substanțe, fapt care introduce o anumită incertitudine privind starea microscopică a substanței.

Moleculele unei substanțe aflate în fază gazoasă posedă o energie cinetică considerabilă. Totuși, indiferent de cât de mare este energia cinetică a acestora, ele nu pot pune în mișcare de rotație paletele unei turbine introduse într-un container care conține gazul respectiv. Acest lucru se datorează faptului că moleculele de gaz (și energia pe care o posedă) au o mișcare dezordonată. Cel mai probabil, numărul de molecule care încercă să rotească palele turbinei într-un sens este egal, la un moment dat, cu cel al moleculelor care încercă să rotească palele în sens invers. Prin urmare, turbina rămâne nemișcată și nu se poate extrage energie direct din energia dezorganizată.

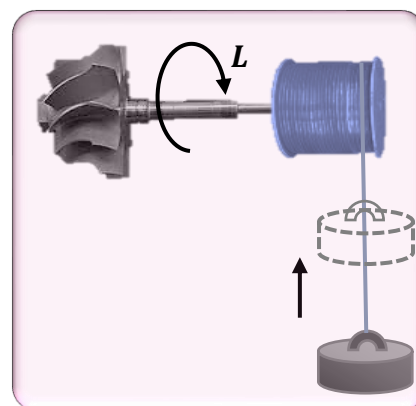


Figura 28. În absența frecărilor, ridicarea unei greutate de către arborele turbinei nu creează nici o dezordine (entropie). Energia nu este degradată în acest proces.

În cazul în care turbina este pusă în mișcare sub acțiunea unui lucru mecanic, figura 28, energia moleculelor este complet organizată și se poate utiliza, de exemplu, pentru a ridica o greutate. Fiind o formă organizată de energie, lucrul mecanic nu este supus dezordinii și, prin urmare, *nu va exista nici un transfer de energie asociat cu transferul de energie prin lucru mecanic*. Prin urmare, în absența frecărilor, procesul de ridicare a unei greutate de către un ax aflat în rotație nu generează entropie. Toate procesele în care nu se generează entropie sunt reversibile și astfel, procesul descris în figura 28 poate fi inversat prin coborârea greutății, energia nefiind distrusă în acest proces.

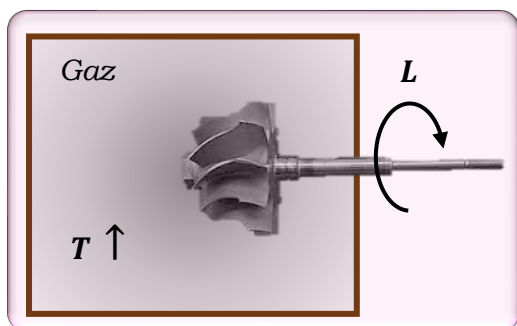


Figura 29. Lucrul mecanic transferat gazului din incintă va crește gradul de dezordine al moleculelor gazului (entropia crește), iar energia este degradată în acest proces.

Să considerăm acum că palele turbinei se rotesc într-un container care conține un gaz, figura 29. Lucrul mecanic al palelor este convertit în energie internă a gazului, temperatura acestuia crește producând o creștere a gradului de dezordine moleculară a moleculelor de gaz din container. Spre deosebire de situație descrisă anterior, în acest proces energia palelor turbinei este convertită într-o formă de energie cu un grad ridicat de dezordine. Acest proces nu poate fi inversat, gazul din

incintă neputând transfera energia palelor turbinei pentru a genera energie cinetică de rotație. Energia este conservată în acest proces, dar calitatea acesteia va scădea, proces care este însoțit de creșterea entropiei.

Căldura este, în esență, o formă dezorganizată de energie, procesul de transfer de energie sub formă de căldură fiind însoțit de o creștere a entropiei. Prin urmare, în procesul de transfer de energie de la un corp cald la unul mai rece, entropia și gradul de dezordine moleculară a unui corp cald scade, iar entropia corpului rece crește. Principiul al doilea al termodinamicii impune ca, creșterea de entropie a corpului rece să fie mai mare decât scăderea entropiei corpului cald, astfel încât entropia netă a sistemului format din cele două corpuri crește. Altfel spus, în starea finală sistemul este caracterizat de un grad de dezordine mai ridicat decât în starea inițială. Prin urmare, putem afirma că procesele se pot produce doar în direcția creșterii entropiei. De aceea, întregul univers devine din ce în ce mai haotic în timp.