**NOȚIUNI DE TERMODINAMICĂ**

**Concepte termodinamice de bază**

Termodinamica studiază fenomenele termice la scară macroscopică. Noțiunea de bază a termodinamicii este cea de sistem termodinamic. *Un sistem termodinamic este o parte finită a universului care este alcătuită dintr-un număr foarte mare de componente* (particule elementare, atomi, molecule, etc). Un sistem termodinamic este caracterizat la nivel macroscopic de o serie de mărimi fizice (*parametri*). *Totalitatea valorilor parametrilor unui sistem termodinamic la un anumit moment de timp se numește stare a sistemului termodinamic*. Proprietățile fizice macroscopice ale sistemului termodinamic pot fi clasificate după mai multe criterii:

1. extensive, dacă valoarea parametrului pentru întregul sistem este egală cu suma valorilor acelui parametru pentru subsistemele din care este făcut;
2. intensive, dacă parametrul respectiv este un raport între doi parametrii extensivi (de exemplu, densitățile care sunt raporturi între o mărime extensivă și volum);
3. externe, dacă parametrii sunt dependenți de sistemele exterioare (de exemplu, volumul);
4. interne, dacă parametrii sunt dependenți doar de sistem (de exemplu, presiunea).

Starea sistemului termodinamic se poate modifica în timp. *Se numește transformare termodinamică trecerea unui sistem termodinamic dintr-o stare în alta*. Dacă starea termodinamică nu se modifică în timp ea se numește *stare de echilibru termodinamic*.

Transformările pot să fie de mai multe feluri. Este important să ne amintim că există un grup important de transformări numite *transformări cvasistatice*. *Se numesc transformări cvasistatice, procesele în care trecerea de la starea inițială la starea finală se face doar prin stări de echilibru termodinamic*. *Transformările care conțin și stări intermediare de neechilibru se numesc transformări necvasistatice*. Evident, transformările reale sunt necvasistatice dar unele dintre acestea pot fi aproximate de transformările cvasistatice dacă viteza de desfășurare a procesului este suficient de mică.

**Principiile termodinamicii**

Deși numărul parametrilor de stare ai unui sistem poate fi mare, nu toți acești parametrii sunt independenți. Acest lucru este determinat de faptul că între parametrii de stare se stabilesc anumite legități. Fie n numărul maxim de parametrii de stare independenți ce caracterizează sistemul. Unele dintre relațiile ce se stabilesc între acești parametrii și restul parametrilor sunt specifice fiecărui sistem în parte, altele au un caracter mai general. *Relațiile ce se stabilesc între parametrii de stare pentru toate sistemele termodinamice se numesc principiile termodinamicii*.

*Orice sistem termodinamic izolat evoluează în timp până ajunge într-o stare de echilibru. Această stare de echilibru nu poate fi părăsită în mod spontan (fără ajutor din afară) de către sistem*. Această constatare poartă denumirea de *principiul zero al termodinamicii*.

În termodinamică se consideră că sistemele prezintă pe lângă energie mecanică (cinetică sau /și potențială) și o *energie internă* (*termică*). Energia internă se notează cu U. Pentru un sistem izolat sau aflat la echilibru termodinamic, energia internă se conservă. Fie Xi parametrii extensivi ai sistemului. Expresiile de forma:



au aspectul lucrului mecanic elementar din mecanică, dacă se consideră Xi ca fiind un fel de coordonate generalizate iar coeficienții ai au astfel de dimensiuni încât rezultatul produsului să aibă dimensiunile unei energii (putem spune deci că ai sunt forțe generalizate). Ca atare, expresiile de această formă se consideră ca fiind lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului. *Dacă într-o transformare energia internă a sistemului variază numai din cauza efectuării de lucru mecanic, adică*:

,

*transformarea se nume*ște *adiabatică*. Pentru că U este o funcție de stare, rezultă că în acest caz lucrul mecanic este o diferențială totală exactă.

Experiența a arătat că energia internă poate fi variată și fără a se efectua lucru mecanic. Rezultă că, în general, suma dintre energia internă și lucrul mecanic nu este în general nulă*. Valoarea nenulă a sumei dintre lucrul mecanic și variația energiei interne se numește cantitate de căldură*:



Această relație scrisă de obicei sub forma:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

poartă denumirea de *principiul I al termodinamicii*. Acest principiu poate fi formulat și ca o lege de conservare în sensul că *există o mărime fizică (energia internă) ce se conservă dacă sistemul este izolat (nu face schimb de căldură sau lucru mecanic cu mediul)*.

Deoarece energia internă poate fi modificată fără să se varieze parametrii extensivi, rezultă că energia internă este o mărime independentă de aceștia. Aceasta înseamnă că sistemul poate fi descris prin ansamblul de parametrii . Pentru stările de echilibru, acest ansamblu de parametrii este suficient pentru descrierea sistemului termodinamic. Pentru a susține acest lucru se definește mai întâi *contactul termic*. Se spune că două sisteme termodinamice sunt în contact termic dacă îndeplinesc următoarele condiții: *ansamblul format de cele două sisteme este înconjurat de un înveliși adiabatic; cele două sisteme au parametrii extensivi fixați și pot face schimb de căldură prin peretele ce le desparte*.

Două sisteme aflate în contact termic fac sau nu schimb de căldură prin peretele ce le desparte. *Sistemele care aflate în contact termic nu fac schimb de căldură se spune că sunt la echilibru termic*. Experiența a arătat că este valabilă următoarea lege: *Dacă un sistem termodinamic A este în echilibru termic cu sistemul termodinamic B iar sistemul B este în echilibru termic cu sistemul termodinamic C atunci întotdeauna sistemul termodinamic A este în echilibru termic cu sistemul termodinamic C*. Această lege se numește *principiul tranzitivității echilibrului termic*.

Pe baza principiului tranzitivității echilibrului termic, se poate justifica afirmația anterioară că parametrii extensivi plus energia internă constituie un ansamblu de parametrii suficient pentru descrierea stărilor de echilibru termodinamic. Deoarece energia internă nu poate fi măsurată direct se înlocuiește de obicei în ansamblul parametrilor independenți energia internă cu o altă mărime direct măsurabilă. Această mărime este un scalar și trebuie să aibă aceeași valoare pentru toate stările aflate în echilibru termic. Această mărime se numește *temperatură empirică* ( și este definită ca *o funcție monotonă de energia internă*. În mod obișnuit, monoton crescătoare) când parametrii extensivi sunt menținuți constanți.

Orice proprietate fizică a sistemului poate fi scrisă ca o funcție de parametrii independenți . O expresie de forma:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

se numește *ecuație termică de stare*. În termodinamică se mai folosește și o expresie de forma:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

numită *ecuație calorică de stare*. Ecuațiile calorică și termice constituie *ecuațiile caracteristice* ale sistemului pentru stările de echilibru termodinamic. Termodinamica nu are nici-o posibilitate de deducere a acestor ecuații ea fiind nevoită să utilizeze experiența pentru a intra în posesia lor.

Experiența arată că într-o transformare ciclică monotremă sunt îndeplinite inegalitățile:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

(semnul de egalitate se referă la transformările reversibile). Inegalitățile sunt considerate ca fiind *forma primară a principiului al doilea al termodinamicii*. Pe baza acestei constatări empirice se arată că, într-o transformare ciclică bitermă reversibilă este îndeplinită relația:



numită *egalitatea lui Carnot*. În această relație, T1 și T2 se numesc *temperaturi termodinamice (absolute)*. Egalitatea lui Carnot poate fi extinsă pentru o transformare politermă, reversibilă, la limită obținând-se:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Relația ne arată că funcția de sub integrală este o diferențială totală exactă (deși expresia infinitezimală đQ nu este, în general, o astfel de funcție). Funcția de sub integrală, notată:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Se numește *diferențiala entropiei*. Din definiția entropiei, rezultă că ea este o funcție de stare a sistemului. Fiind definită printr-o diferențială, ea este precizată până la o constantă aditivă.

În cazul transformărilor ireversibile, din formularea primară a principiului al doilea și din definiția entropiei, rezultă că:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

sau, între două stări de echilibru arbitrare:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

În cele arătare mai sus rezultă că pentru orice sistem termodinamic se poate defini o funcție numită entropie. Cu ajutorul noțiunii de entropie se poate formula enunțul principiului al doilea al termodinamicii: *entropia oricărui sistem termodinamic are valoarea maximă pentru starea de echilibru termodinamic*.

Termodinamica are și un *al treilea principiu*. Acest principiu a fost formulat de Nernst (1906) și se enunță astfel: *când temperatura tinde către zero absolut, entropia oricărui sistem tinde către zero*. Acest principiu permite stabilirea constantei arbitrare ce apare în definiția entropiei.

**Potențiale termodinamice**

Așa cum am precizat anterior, proprietățile unui sistem termodinamic aflat la echilibru termodinamic pot fi date în funcție de sistemul de parametrii independenți . o astfel de prezentare a stărilor de echilibru termodinamic se numește *reprezentare energetică*. Deoarece entropia poate fi exprimată și ea ca o funcție biunivocă de acești parametrii,

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

se poate înlocui ansamblul variabilelor independente folosit anterior cu ansamblul parametrilor . Prezentarea stărilor de echilibru termodinamic prin acest sistem de parametri se numește *reprezentarea entropică*.

Practic nu este convenabil să se folosească expresii în care intervin energia sau entropia deoarece aceste variabile sunt greu de măsurat. Din acest motiv este de preferat ca acestea să fie înlocuite cu alte mărimi (de obicei intensive). Folosirea unor ecuații de stare în care apar mărimi intensive are avantajul suplimentar că stările de echilibru se determină de obicei impunând ca o anumită mărime intensivă să rămână constantă (presiunea, de exemplu).

Ecuația fundamentală conține toată informația despre stările de echilibru ale sistemului termodinamic. *Ecuațiile derivate din aceasta(sau echivalentul ei ) prin înlocuirea uneia din variabile cu mărimea intensivă corespunzătoare se numește potențial termodinamic*. Prezentăm în continuare câteva exemple de potențiale termodinamice mai des utilizate.

Deoarece



din diferențiala energiei interne



rezultă



unde



reprezintă *parametrii intensivi energetici*.

Se poate introduce funcția:



Această funcție este un potențial termodinamic numit *energie liberă*. Diferențiind expresia energiei libere, rezultă:



Folosindu-ne de expresia diferențialei energiei interne, rezultă:



Rezultă astfel că energia liberă este o funcție de T și Xi



Energia liberă este folosită în practică pentru determinarea stărilor de echilibru atunci când se impune o anumită temperatură constantă.

Potențialul termodinamic definit prin relația:



se numește *entalpie*. Diferențiind expresia de definiție a entalpiei, avem:

,

( este presiunea sistemului)de unde rezultă:



Acest potențial termodinamic permite studiul stărilor de echilibru termodinamic când se impune menținerea unei anumite presiuni.

Dacă se înlocuiește una din variabilele Xi (alta decât V) cu parametrul intensiv corespunzător se obține un *potențial Gibbs*. Definiția unui astfel de potențial este:



(în această formulă nu se face sumarea după i, ca de obicei!). Analog situațiilor precedente, rezultă:



Potențialul Gibbs corespunzător parametrului Xi se folosește atunci când mărimea intensivă corespunzătoare este menținută constantă. Potențialul Gibbs se mai numește *și entalpie liberă*.

**Coeficienți calorici**

Ecuațiile de stare sunt introduse în termodinamică pe cale experimentală. În aceste ecuații intervin diferiți coeficienți ce caracterizează din punct de vedere termodinamic substanța din care este făcut sistemul. Aceste mărimi se numesc *coeficienți calorici*. Matematic, coeficienții calorici reprezintă derivatele de ordinul doi ale potențialelor termodinamice în raport cu parametrii intensivi corespunzători. Vom defini, pentru exemplificare, o serie dintre acești coeficienți.

Mărimea definită prin relația:



se numește *capacitate calorică*. Deoarece temperatura este parametrul intensiv natural al energiei libere, din definiția capacității calorice rezultă:



Capacitatea calorică raportată la o particulă a sistemului (sau, echivalent, la un mol) se numește căldură specifică:



Deoarece sistemele termodinamice își pot modifica volumul sub influenta unei presiuni, se definește un coeficient caloric corespunzător numit *compresibilitate*, prin relația:



Dacă Xi și Pi sunt altele decât V și P, se pot introduce mărimi echivalente compresibilității numite *susceptibilități*. Relația de definiție a susceptibilităților este evident:



Ca urmare a variației temperaturii volumul sistemului se poate modifica. Coeficientul termodinamic ce descrie această proprietate se numește *coeficient de dilatare*. Relația de definiție a coeficientului de dilatare este:



Coeficienții termodinamici au diferite valori ce depind nu numai de natura substanței dar și de parametrii termodinamici ce sunt menținuți constanți în timpul determinării lor. Astfel, se definesc coeficienți calorici la presiune constantă și coeficienți calorici la temperatură constantă, dar nu numai.

Între coeficienții calorici există diferite relații de legătură. Prezentăm aici două astfel de relații mai des utilizate.

*Relația lui Reech*:



și *relația lui Mayer*:



**Ecuațiile termodinamice ale unui fluid neutru**

Să considerăm un fluid neutru din punct de vedre electric care este alcătuit dintr-o singură componentă. În general un fluid neutru este caracterizat de variabilele U, V și N. Deoarece acesta poate resimți și influența câmpurilor electrice și magnetice, la acestea trebuie adăugate și inducția electrică și inducția magnetică. Rezultă că ecuația calorică de stare a unui fluid neutru este:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Mărimile  și  sunt inducțiile macroscopice. Din ecuația calorică rezultă următoarele ecuații termice:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

unde  se numește *potențial chimic*.

Deoarece fluidul este deformabil, ca pentru orice mediu deformabil, este de preferat să se scrie ecuațiile termodinamice pentru unitatea de volum. Lucrul mecanic elementar efectuat pentru deformarea elementului de volum este:



Constatăm că tensorul deformațiilor apare ca un *parametru extensiv redus*. Lucrul mecanic al forțelor electromagnetice este dat de relația:



unde  și  reprezintă intensitățile macroscopice ale câmpurilor electric și magnetic. Considerând doar prezența câmpului electric, se poate arăta că diferențiala entalpiei libere raportată la unitatea de volum va fi:



Deoarece:



și deci:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Rezultă că  este *parametrul extensiv redus conjugat cu câmpul electric *

Considerând doar câmpul magnetic, diferențiala entalpiei libere raportată la unitatea de volum va fi:



Ținând cont de aceleași considerații ca cele precedente, rezultă:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Cu alte cuvinte,  este *parametrul extensiv redus conjugat cu câmpul magnetic *.

*Observație:* Relațiile se pot extinde și la cazul anizotrop, obţinându-se



Aceste ecuații constituie ecuațiile termice de stare ale fluidului din care se pot obține toate informațiile referitoare la proprietățile termice ale acestuia. Deși aceste ecuații constituie din punct de vedere termodinamic descrierea exactă a mediului fluid conductor, totuși se face practic întotdeauna o aproximație. Se pornește de la următoarea constatare experimentală: *gazele au proprietăți electrice și magnetice ce diferă foarte puțin de cele ale vidului. Din acest motiv se neglijează fenomenele de polarizare electrică și magnetică a plasmei.* Ca urmare a acestei aproximații, în magnetohidrodinamică permitivitatea electrică și permeabilitatea magnetică se iau egale cu cea a vidului. În urma acestei aproximații, contribuția la energia internă a celor două câmpuri poate fi neglijată astfel încât proprietățile termice ale gazului conductor vor fi determinate de două variabile independente. Raportându-ne la unitatea de volum, cele mai practice variabile independente vor fi temperatura absolută T și densitatea de masă . Ca atare, proprietățile termice ale gazului conductor vor fi descrise de o ecuație termică de stare de forma:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |