

## CURS 5

### TERMODINAMICĂ ȘI FIZICĂ STATISTICĂ

#### 5.1. Noțiuni fundamentale.

Corpurile macroscopice sunt formate din atomi și molecule, constituenți microscopici aflați într-o mișcare continuă, numită *mișcare de agitație termică*, datorită energiei lor termice. Evident, starea constituenților microscopici determină proprietățile termice ale corpurilor. În descrierea proprietăților termice ale corpurilor s-au dezvoltat două teorii bazate pe metode specifice de cercetare:

**1. Termodinamica** - studiază proprietățile termice ale sistemelor fizice la scară macroscopică, stabilind relații cantitative între mărimile direct observabile (presiunea, volumul, temperatura, etc.) fără a lua în considerare structura microscopică a acestor sisteme, bazându-se pe metoda termodinamică.

**2. Teoria cinetico-moleculară** - studiază proprietățile termice ale sistemelor fizice pe baza structurii lor microscopice, adică privindu-le ca pe niște sisteme de atomi și molecule aflate într-o perpetuă mișcare dezordonată și se bazează pe metoda statistică. Parametrii componenților microscopici ai sistemelor fizice (masa atomilor și moleculelor, viteza și energia medie a acestora, etc.) determină parametrii macroscopici ai sistemelor fizice. Având în vedere că un sistem fizic este constituit dintr-un număr foarte mare de constituenți microscopici, pentru studiul evoluției stărilor acestora nu pot fi utilizate principiile din mecanica punctului material ci este utilizată metoda statistică (teoria probabilităților). Aceasta a avut ca efect dezvoltarea unei teorii a probabilităților orientată spre studierea fenomenelor fizice numită *fizica statistică*.

Atât termodinamica cât și teoria cinetico-moleculară studiază sisteme termodinamice aflate în starea de echilibru.

**Sistem termodinamic** = orice sistem fizic compus dintr-un număr foarte mare, dar finit, de particule aflate în interacțiune mecanică sau termică.

În funcție de schimbul de energie dintre sistemul termodinamic și mediul exterior avem:

1. sistem termodinamic închis sau izolat (nu schimbă cu mediul exterior căldură și lucru mecanic);

2. sistem termodinamic rigid (între sistem și mediul exterior are loc numai schimb de căldură, dar nu și de lucru mecanic)

3. sistem termodinamic adiabat (între sistem și mediul exterior nu are loc schimb de căldură, dar are loc schimb de lucru mecanic).

4. sistem termodinamic deschis (admite schimbul de lucru mecanic și căldură cu mediul exterior).

**Parametrii de stare (mărimi de stare)** = parametrii macrofizici cu ajutorul cărora se precizează starea a unui sistem termodinamic.

**Stare de echilibru termodinamic** = orice stare în care parametrii sistemului termodinamic (presiune, volum, temperatura, masa, etc.) rămân neschimbați, atât timp cât condițiile exterioare rămân neschimbate.

**Transformare termodinamică de stare** = modificarea parametrilor de stare a unui sistem, acesta trecând dintr-o stare de echilibru în alta; variația parametrilor de stare este provocată de schimbul de energie între sistem și mediul exterior.

Transformările termodinamice pot fi:

a. reversibile (trecerea între două stări termodinamice poate fi realizată în ambele sensuri, pe același drum, trecând prin aceleași stări intermediare de echilibru);

b. ireversibile (trecerea între două stări termodinamice nu poate fi realizată în ambele sensuri trecând prin aceleași stări intermediare de echilibru).

## 5.2. Principiul zero al termodinamicii. Temperatura.

**Principiul general al termodinamicii** afirmă că *un sistem izolat se află în stare de echilibru termic pe care și-o menține atâta timp cât mărimile de stare externe rămân constante*. Acest principiu ne asigură de existența stărilor de echilibru și ne precizează în ce condiții acestea pot fi atinse și menținute.

Fie un sistem termodinamic format din 3 subsisteme, A, B și C (fig.5.1). Peretele din jurul sistemului A+B+C și peretele dintre subsistemele A și B sunt adiabatic. Subsistemul C este separat de A și B prin pereți diatermici. Dacă A este în echilibru termic cu C și dacă C este în echilibru termic cu B, atunci și A este în echilibru termic cu B, chiar dacă între ele nu există schimburi de căldură prin pereții adiabatic.

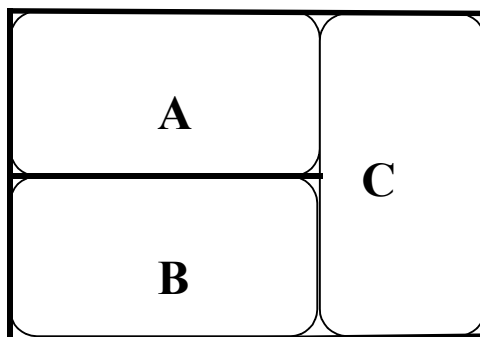


Fig.5.1 Sistem termodinamic format din subsistemele A, B, C

**Principiul zero al termodinamicii** ne asigură de tranzitivitatea echilibrului termodinamic adică, două sisteme care sunt fiecare în echilibru termic cu un al treilea, trebuie să fie în echilibru termic și între ele însele.

Principul zero permite introducerea noțiunii de **temperatură empirică** ca mărime de stare privilegiată ce caracterizează starea de echilibru termic a unui sistem termodinamic. Astfel, toate sistemele termodinamice aflate în echilibru termic au aceeași temperatură. Prin convenție, temperatura sistemului termodinamic care cedează căldură este mai mare decât temperatura sistemului care primește căldură.

Măsurarea temperaturii empirice a unui sistem se face cu ajutorul unui instrument numit **termometru**. Acesta se pune în contact cu sistemul studiat și se așteaptă ca el să ajungă la echilibru termic cu sistemul, după care temperatura termometrului va fi egală cu a sistemului.

Termometrele trebuie să îndeplinească o serie de cerințe:

- principiul de funcționare să se bazeze pe modificarea unei mărimi fizice în funcție de temperatură (volumul, rezistența electrică, etc.).

- să existe o dependență liniară între temperatură și proprietatea termometrică deoarece aceasta permite trasarea ușoară a scării termometrului.

- proprietatea termometrică să sufere modificări suficient de mari astfel încât termometrul să aibă o sensibilitate suficient de bună.

Termometrul se realizează cu ajutorul unei *substanțe termometrice* (substanța ce are o mărime fizică convenabilă ce se modifică o dată cu temperatura) și a unei *scări termometrice* (necesară pentru măsurarea schimbării mărimii fizice).

În principiu, orice mărime fizică  $X$  ce caracterizează o cantitate de substanță poate fi folosită pentru măsurarea temperaturii sale pe o scară arbitrară. Dacă  $t_0$  reprezintă valoarea temperaturii la care mărimea fizică are valoarea  $X_0$  (măsurată pe scara termometrică la un moment dat), o temperatură oarecare  $t$  căreia îi corespunde valoarea  $X$  a mărimii fizice va fi exprimată de formula

$$t = \frac{X}{X_0} t_0 \quad (5.1)$$

În prezent sunt utilizate mai multe scări de temperatură.

- **scara Celsius** - cea mai cunoscută scară de temperatură; se atribuie valoarea 0 punctului de topire a gheții și valoarea 100 punctului de fierbere al apei în condiții de presiune atmosferică normală, la nivelul mării, la 45° latitudine; intervalul de temperatură dintre cele două repere menționate se divizează în 100 de intervale egale.

- **scara Fahrenheit** - diferă de scara Celsius prin faptul că intervalul de temperatură dintre punctul de topire al gheții (corespunzător temperaturii de 32°F) și cel de fierbere al apei (corespunzător temperaturii de 212°F) se divide în 180 de intervale egale; relația dintre valorile exprimate în scara Fahrenheit, respectiv Celsius, pentru aceeași temperatură este

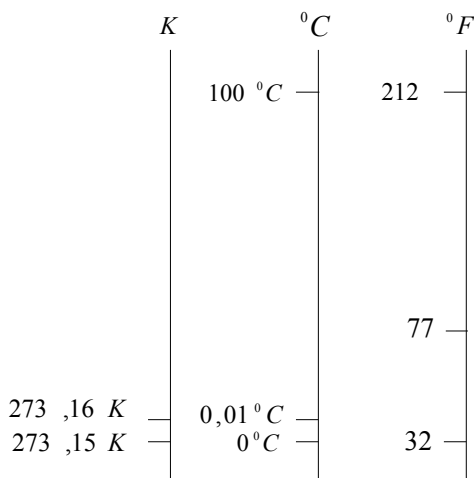
$$t(^{\circ}F) = \frac{180}{100}t(^{\circ}C) + 32^{\circ} \quad (5.2)$$

- **scara Kelvin (scara temperaturilor absolute)** - de o importanță deosebită din punct de vedere științific și tehnologic; a fost definită prin atribuirea temperaturii de 273,15°K punctului triplu al apei, respectiv a temperaturii de 0 K stării în care nu mai există agitația termică a moleculelor; temperatura de 0K este cea mai mică temperatură ce poate fi înregistrată, temperatura la care materia este “înghețată”; relația dintre valorile exprimate în scara Kelvin, respectiv Celsius, pentru aceeași temperatură este

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15 \quad (5.3)$$

Să reținem faptul că în cazul scării Kelvin, temperatura de 273,16 K corespunde punctului triplu al apei (starea în care cele 3 stări de agregare ale apei - solid, lichid, gazos - sunt la echilibru).

În fig.5.2 sunt prezentate cele trei scări de temperatură discutate anterior, Celsius, Fahrenheit și Kelvin, fiind pusă în evidență relația dintre ele.



**Fig.5.2** Scările de temperatură Kelvin, Celsius și Fahrenheit.

### 5.3. Ecuația de stare a gazelor

Deducerea proprietăților macroscopice pe baza celor microscopice este ușurată în cazul unui sistem cu o structură microscopică mai simplă,

cum este aceea a unui gaz. În termodinamică, pentru studiul gazelor este utilizată noțiunea de **gaz perfect** sau **gaz ideal** care are proprietățile:

- sistemul este format dintr-un număr foarte mare de constituenți de aceeași natură (atomi, molecule) care se mișcă complet dezordonat datorită energiei lor termice.
- ciocnirea între constituenți cât și cu pereții incintei este perfect elastică (viteza după ciocnire are aceeași valoare cu aceea dinainte de ciocnire);
- dimensiunile constituenților sunt mici în comparație cu distanța dintre aceștia (constituenții sunt considerați punctiformi);
- constituenții pot avea numai mișcare de translație;
- distanța dintre constituenți este suficient de mare încât interacțiunile dintre aceștia să fie neglijabile;
- distribuția vitezelor constituenților nu se modifică în timp.

**Ecuatia de stare** exprimă legătura între mărimile de stare (presiune –  $p$ , temperatură –  $T$  și volum –  $V$ ) ale unui sistem termodinamic

$$p = f(V, T) \quad (5.4)$$

Dependența presiune - volumul – temperatură pentru un sistem este determinată de condițiile în care se află sistemul termodinamic studiat. După stabilirea ecuației de stare a unui sistem putem prevedea comportamentul său în diferite condiții externe.

**Ecuatia de stare a gazului ideal** este cea mai simplă ecuație de stare

$$pV = \nu RT \quad (5.5)$$

unde  $\nu$  = numărul de moli (molecule gram) de gaz, iar  $R = 8,31 \cdot 10^3$  J/kmol·K este constanta gazelor ideale. Astfel, în condițiile  $p_0 = 1,013 \cdot 10^5$  N/m<sup>2</sup>,  $T_0 = 273,15$  K, numite *condiții normale*, un mol de gaz va ocupa volumul  $V_\mu = 22,4 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup> numit **volum molar**. Se demonstrează că o moleculă gram din gaze diferite conține același număr de constituenți (atomi sau molecule) și anume  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  molecule/mol, unde  $N_A$  se numește **numărul lui Avogadro**. Masa unui mol de substanță se poate scrie  $\mu = m_a N_A$  unde  $m_a$  = masa unui atom constituent (sau a unei molecule constituente) și se numește **masă molară**. Așadar, relația (5.5) poate fi scrisă

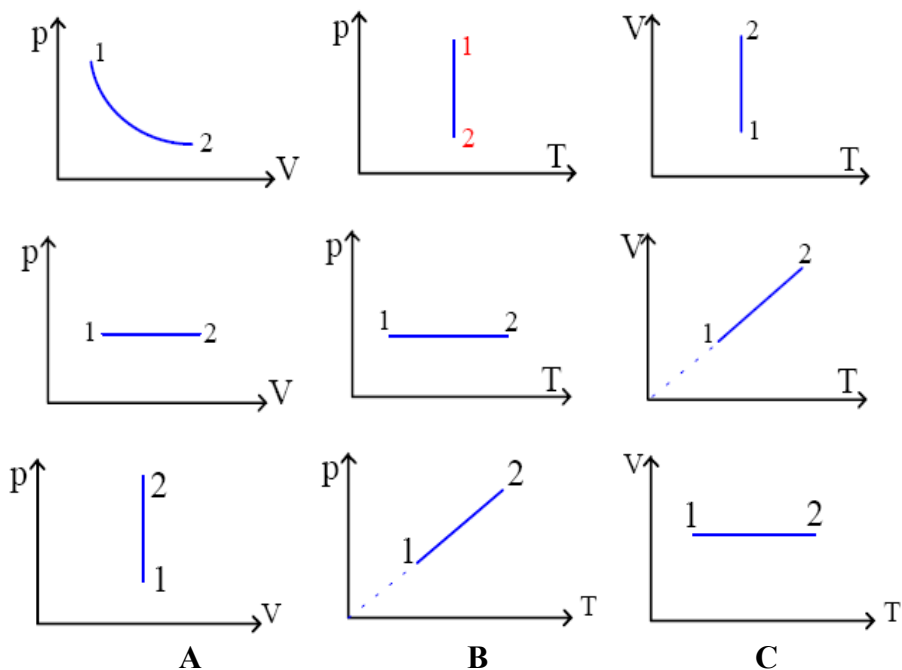
$$pV = \frac{m}{\mu} RT \quad (5.6)$$

$$p = \frac{\rho}{\mu} RT$$

unde  $\rho = m/V$  = densitatea gazului.

Atunci când, la trecerea de la o stare  $A(p_1, V_1, T_1)$  la altă stare  $B(p_2, V_2, T_2)$ , toți parametrii macroscopici variază, avem de-a face cu o *transformare generală* a gazului. Dacă unul din parametri rămâne constant putem avea următoarele *transformări simple* ale gazului ideal.

În fig.5.3 avem reprezentarea transformărilor simple ale gazului ideal în coordonate  $pV$ ,  $pT$  și  $VT$ .



**Fig.5.3** Reprezentarea transformărilor simple ale gazului ideal în coordonate  $pV$  (A),  $pT$  (B) și  $VT$  (C).

Să observăm în fig.5.3A transformările simple ale gazului ideal reprezentate în coordonate  $(p, V)$ :

- transformarea izotermă:  $T = \text{const.}$  (sau  $pV = \text{const.}$ );
- transformarea izobară:  $p = \text{const.}$  (sau  $\frac{V}{T} = \text{const.}$ );
- transformarea izocoră:  $V = \text{const.}$  (sau  $\frac{p}{T} = \text{const.}$ ).

Pentru concentrații mici, gazele reale satisfac proprietățile gazului ideal. La concentrații mai mari gazul real are un comportament diferit de gaz ideal. Astfel, în acest caz, nu mai este permisă, spre exemplu, neglijarea volumului propriu al moleculelor și nici a interacțiunilor dintre molecule.

J.D.Van der Walls a dedus o ecuație de stare pentru gazul real. Aceasta este o ecuație modificată față de cea a gazului ideal ținând cont de

o serie de fenomene care se produc în cazul gazelor reale. Astfel, Van der Waals consideră că pentru un gaz real molecula are o formă sferică și este rigidă. Să observăm faptul că dacă am utiliza ecuația (5.4) pentru a descrie un gaz real și am considera o creștere a presiunii la valori foarte mari, volumul  $V$  al gazului nu ar mai tinde spre zero ci ar tinde spre volumul propriu al moleculelor gazului real,  $b$ . Pentru a depăși această dificultate, Van der Waals înlocuiește volumul  $V$  cu  $(V-b)$ . În acest mod la creșterea presiunii la valori foarte mari volumul  $(V-b)$  va tinde spre zero și ecuația rămâne valabilă. Constanta  $b$  variază de la gaz la gaz dar este de ordinul  $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$  ceea ce înseamnă în jur de 0,15% din volumul gazului aflat în condiții normale.

O consecință a reducerii volumului efectiv în care se mișcă moleculele gazului real (datorită existenței volumului propriu al moleculelor) va fi creșterea numărului de ciocniri ale moleculelor cu pereții și va trebui să ținem cont de interacțiunile dintre ele (forțele Van der Waals), acești factori măbind presiunea exercitată de gaz prin generarea unei presiuni suplimentare. Aceasta face necesară introducerea unui factor de corecție și asupra presiunii  $p$  din formula (5.4). Astfel, fără a intra în detalii, vom nota că presiunea suplimentară exercitată de gaz este descrisă de cantitate  $a/V^2$ . Cu acestea se ajunge la **ecuația de stare a gazului real** de forma

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \nu RT \quad (5.7)$$

unde  $a$  și  $b$  sunt constante dependente de natura gazului și care se determină experimental.

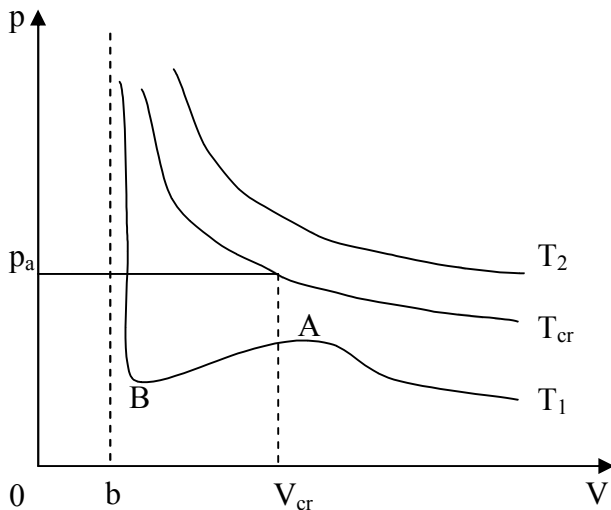
În cazul gazului ideal, izotermele  $pV = \text{const.}$  sunt hiperbole echilaterale cu atât mai depărtate de originea axelor de coordonate cu cât corespund unor temperaturi mai mari. Pentru gazul real (Van der Waals), presiunea variază cu volumul după legea

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (5.8)$$

graficul fiind de forma prezentată în fig.5.4 pentru  $T_1$ .

Dacă analizăm variația cu  $V$  a celor doi termeni din formula (5.6) constatăm că atunci când volumul  $V$  descrește de la valori mari, primul termen crește, în vreme ce al doilea scade, ceea ce produce scăderea presiunii. Deoarece termenul  $\frac{a}{V^2}$  descrește mai rapid, la temperatura  $T_1$  suficient de joasă, presiunea trece printr-un maxim (punctul  $A$ ). Dacă volumul  $V$  descrește mai departe, termenul în  $V$  devine predominant față de

cel în  $V^2$  astfel încât după ce presiunea trece printr-un minim (punctul B), va suferi o creștere rapidă.



**Fig.5.4** Dependența p-V în cazul gazului real.

Cu creșterea temperaturii, maximum și minimum curbilor (punctele A și B) sunt tot mai puțin accentuate și se apropie tot mai mult unul de celălalt. La o anumită temperatură  $T = T_{cr}$  (*temperatură critică*), ele coincid într-un punct de inflexiune, numit *punct critic*. Astfel, pentru  $T > T_{cr}$ , izotermele Van der Waals nu mai prezintă punctele de inflexiune devenind hiperbolele specifice gazului ideal.

Deseori, comportamentul unei substanțe este descris cu ajutorul anumitor parametri specifici, definiți prin derivarea unei cantități caracteristice unui alt parametru:

***Coefficientul de dilatare termică*** la presiune constantă este egal cu variația unității de volum în raport cu temperatura, la presiune constantă

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.9)$$

***Coefficientul termic al presiunii*** se definește ca variația unității de presiune în raport cu temperatura, la volum constant

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.10)$$

***Coefficientul de comprimare izotermă*** a unui gaz reprezintă variația unității de volum în raport cu presiunea la temperatură constantă



$$\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.11)$$

unde semnul minus indică faptul că la creșterea presiunii se va produce o micșorare a volumului gazului, datorită comprimării acestuia.

Ecuția care leagă toți acești coeficienți termici este

$$\frac{\alpha}{\beta\chi} = p \quad (5.12)$$

Coeficienții  $\alpha$ ,  $\beta$  și  $\chi$  nu sunt constante de material. Pentru același gaz, la presiuni și temperaturi diferite, acești coeficienți iau valori diferite.  $\Rightarrow$  Când este data valoarea unui asemenea coeficient termic trebuie precizate și valorile corespunzătoare ale presiunii și temperaturii.

#### 5.4 Energia internă a sistemelor termodinamice

**Energia internă** a sistemelor termodinamice este energia lor totală. Modelul cinetico-molecular al gazului presupune că toate moleculele sale sunt considerate în mișcare, respectiv în interacțiune, supunându-se legilor mecanicii. Într-un astfel de sistem termodinamic, energia totală este dată de suma energiilor cinetice și potențiale a moleculelor din care este format sistemul. Energia totală sau energia internă a sistemului este

$$U = \sum_{i=1}^n E_c^{(i)} + \sum_{i=1}^n E_p^{(i)} \quad (5.13)$$

Moleculele unui gaz ideal nu interacționează între ele, energia lor potențială fiind nulă. Așadar, energia internă a gazului ideal va fi

$$U = \sum_{i=1}^n E_c^{(i)} = n \overline{E_c} = n \frac{i}{2} kT \quad (5.14)$$

unde  $n$  = numărul de particule constitutive (atomi, molecule),  $\overline{E_c}$  = energia cinetică medie a unei particule,  $i$  = numărul gradelor de libertate ale particulelor sistemului,  $k$  = constanta lui Boltzmann ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ), iar  $T$  = temperatura absolută a sistemului termodinamic. Conform *principiului echipartiției energiei* a lui Boltzmann, fiecărui grad de libertate a unei particule a sistemului termodinamic îi corespunde o energie egală cu  $\frac{i}{2} kT$ , ceea ce conduce la  $\overline{E_c} = n \frac{i}{2} kT$ . Deoarece  $n = \nu N_A$ , unde  $\nu$  = numărul de moli și  $N_A$  = numărul lui Avogadro ( $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  molecule/mol), relația (5.14) devine

$$U(T) = \nu N_A \frac{i}{2} kT = \nu \frac{i}{2} RT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT \quad (5.15)$$

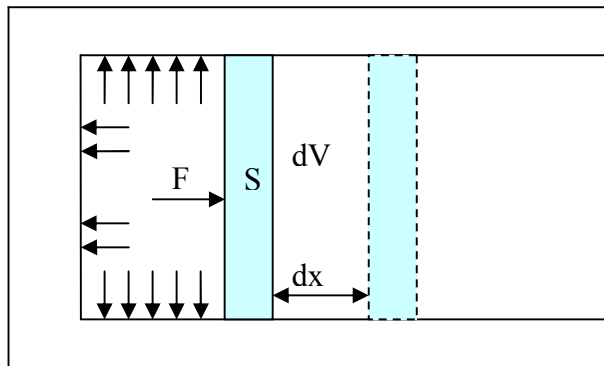
unde  $R = \text{constanta universală a gazelor}$  ( $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ),  $m = \text{masa gazului}$  și  $\mu = \text{masa molară a gazului}$ .

Relația (5.15) arată că energia internă a unui gaz ideal este o funcție de stare care depinde numai de temperatura gazului.

### 5.5 Lucrul mecanic în procesele termodinamice

Așa cum am văzut la capitolul de mecanică, lucrul mecanic este o mărime fizică ce caracterizează sistemul studiat din punct de vedere al schimbului energetic. El reprezintă energia schimbată între sistem și mediul exterior în cursul interacțiunii lor mecanice. Lucrul mecanic reprezintă efectul acțiunii unor forțe perpendiculare pe conturul sistemului închis, aflat în repaus, forțe care produc o modificare a stării sistemului ca urmare a deplasării suprafeței sale de delimitare față de mediu.

Fie un sistem închis format dintr-un gaz aflat într-un cilindru cu piston (fig.5.5).



**Fig.5.5** Lucrul mecanic efectuat de un gaz dintr-un corp de pompă.

Ciocnirile dintre moleculele gazului, respectiv dintre moleculele gazului și pereți, produc un schimb de impuls ce se materializează prin acțiunea unor forțe asupra pereților. Fie  $\vec{F}$  forța medie ce acționează asupra pereților cilindrului. Datorită acțiunii forței  $\vec{F}$  pistonul se deplasează pe o distanță infinitesimală  $dx$ , într-un interval de timp infinit mic  $dt$ . Corespunzător, volumul gazului va crește cu volumul infinit mic  $dV = Sdx$ . Aceasta înseamnă că lucru mecanic infinit mic,  $\delta L$ , efectuat de gaz asupra mediului este

$$\delta L = Fdx = pSdx = pdV \quad (5.16)$$

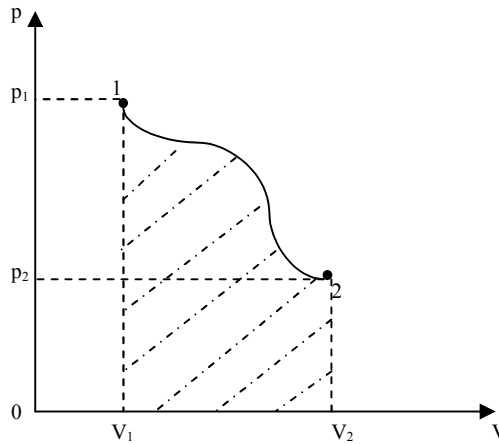
unde  $p = \frac{F}{S}$  este presiunea exercitată de gaz asupra pistonului. Observăm că variația de volum  $dV$  este negativă atunci când lucrul mecanic este efectuat de mediu asupra gazului și pozitivă atunci când este efectuat de

gaz asupra mediului.  $\Rightarrow$ . Semnul lucrului mecanic este dat de semnul variației de volum  $dV$  și anume, lucrul mecanic este negativ atunci când este efectuat de sistem asupra mediului înconjurător și pozitiv în caz contrar.

Pentru o transformare a unui gaz derulată între stările 1 și 2, când volumul gazului se modifică de la  $V_1$  la  $V_2$ , atunci lucrul mecanic total schimbat de gaz și mediului va fi

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (5.17)$$

Într-o diagramă  $(p, V)$ , lucrul mecanic este reprezentat de suprafața geometrică de sub curba transformării suferite de gazul studiat între valorile inițială ( $V_1$ ) și finală ( $V_2$ ) ale volumului (fig.5.7).



**Fig.5.7** Semnificația geometrică a lucrului mecanic.

Pentru evaluarea integralei (5.17) trebuie să se cunoască dependența  $p = p(V)$ . Pentru gazul ideal această dependență este descrisă de ecuația de stare a gazului ideal (relația (5.5)). Pentru transformările simple ale gazului ideal lucrul mecanic se calculează astfel:

- **Transformarea izocoră**  $\rightarrow V = \text{const.} \rightarrow dV = 0$  deci

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = 0 \quad (5.18)$$

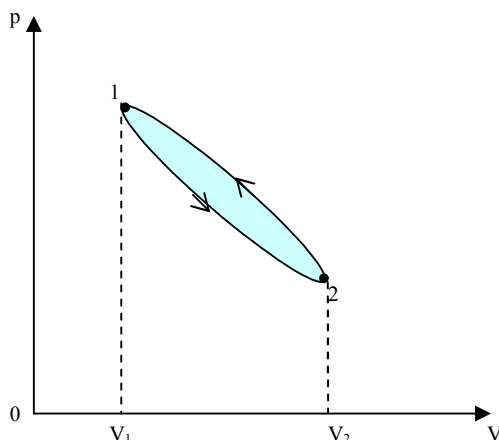
- **Transformarea izobară**  $\rightarrow p = \text{const}$  deci

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = p \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) \quad (5.19)$$

- **Transformarea izotermă**  $\rightarrow T = \text{const.} \rightarrow p = \nu RT/V$  deci

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \nu RT \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.3 \cdot RT \lg \frac{V_2}{V_1} \quad (5.20)$$

Când un sistem trece printr-o transformare ciclică (spre exemplu, sistemul trece din starea 1 în starea 2, revenind apoi la starea inițială pe o altă cale), lucrul mecanic efectuat va fi reprezentat de aria delimitată de curba reprezentativă a ciclului (fig.5.7).



**Fig.5.7** Lucrul mecanic într-o transformare ciclică.

## 5.6 Căldura

Căldura reprezintă o energie de natură termică ce poate fi schimbată de un sistem termodinamic și mediul înconjurător procesul fiind însoțit de modificarea temperaturii sistemului. Experimental s-a stabilit că energia schimbată pe această cale într-un proces termodinamic elementar este dată de formula

$$\delta Q = mcdT \quad (5.21)$$

unde  $m$  = masa sistemului,  $c$  = căldura specifică a sistemului, iar  $dT$  = diferența de temperatură, iar semnul  $\delta$  indică faptul că variația infinit mică a cantității de căldură nu este o diferențială totală. Pentru o variație finită a temperaturii

$$Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} mcdT = mc(T_2 - T_1) \quad (5.22)$$

Relația (5.22) arată că semnul cantității de căldură este determinat de semnul variației de temperatură a sistemului (căldura primită de sistem este pozitivă, căldura cedată de sistemul termodinamic mediului exterior este negativă).

Căldura, ca și lucrul mecanic, este o *mărime de proces*, adică valoarea sa depinde de condițiile în care se realizează schimbul de energie sistem-mediul. Din această cauză valoarea căldurii specifice a gazelor depinde de modul în care se desfășoară procesul de încălzire sau de răcire al acestora. Astfel, se definește

- **căldura specifică la volum constant**

$$c_v = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v \quad (5.23)$$

- **căldura specifică la presiune constantă**

$$c_p = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (5.24)$$

### 5.7. Principiul întâi al termodinamicii

Primul principiu al termodinamicii exprimă legea conservării energiei aplicată în cazul proceselor termodinamice. Ea exprimă legătura ce există între energia internă ( $U$ ) a sistemelor termodinamice, lucrul mecanic ( $L$ ), respectiv căldura ( $Q$ ), schimbate de acestea și mediul înconjurător. **Principiului întâi al termodinamicii** afirmă că variația infinitesimală a energiei interne a unui sistem termodinamic între două stări ( $dU$ ) este egală cu suma variațiilor infinit mici de căldură ( $\delta Q$ ) și de lucru mecanic ( $dL$ ) schimbate de sistem cu mediul înconjurător

$$dU = \delta Q + dL \quad (5.25)$$

Deoarece lucrul mecanic absorbit de sistem este negativ, relația (5.25) se scrie

$$dU = \delta Q - dL \quad (5.26)$$

Pentru o variație finită relația (5.26) devine

$$\Delta U = Q - L \quad (5.27)$$

Conform principiului întâi al termodinamicii variația energiei interne a unui sistem termodinamic se poate realiza prin variația cantității de căldură și/sau prin variația lucrului mecanic.

Există și alte formulări ale principiului întâi al termodinamicii: *Nu se poate realiza o mașină termică care să producă lucru mecanic fără a consuma o cantitate echivalentă de căldură* (o astfel de o mașină termică se numește *perpetuum mobile de speta I*).

Ținând seama de ecuația (5.27) se poate găsi dependența între mărimile calorice de stare, energie internă și temperatură (**ecuația calorică de stare**)

$$dU = mc_V dT \quad (5.28)$$

Prin integrarea relației (5.28) obținem:

$$U_2 - U_1 = mc_V (T_2 - T_1) \quad (5.29)$$

Legătura dintre căldura specifică la presiune și la volum constant este dată de relația

$$c_p - c_V = R \quad (5.30)$$

numită *formula Robert-Mayer*, care se obține derivând relația (5.28) în raport cu timpul și utilizând ecuația de stare a gazului perfect.

Se numește ***exponent adiabatic*** raportul

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} \quad (5.31)$$

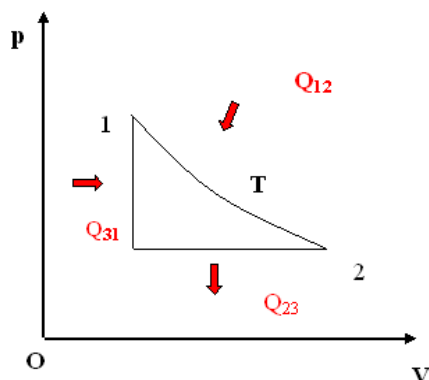
Din relațiile (5.30) și (5.31) rezultă că

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \\ c_V &= \frac{R}{\gamma - 1} \end{aligned} \quad (5.32)$$

Să ne reamintim că primul principiu al termodinamicii a arătat posibilitatea transformării lucrului mecanic,  $L$ , în căldură,  $Q$ , și invers, fără a specifica în ce condiții sunt posibile aceste transformări. El a arătat echivalența *cantitativă* dintre  $L$  și  $Q$  și a introdus mărimea fizică numită energie internă ( $U$ ), care nu variază în absența interacțiunilor cu mediul exterior pentru orice procese la care sunt supuse sistemele termodinamice studiate. Din definiția mărimilor  $L$  și  $Q$  s-a constatat că între acestea există o deosebire fundamentală: *dacă lucrul mecanic poate determina variația oricărei forme de energie, căldura poate determina numai variația energiei interne a sistemului.*

## 5.8 Cicluri termodinamice. Mașini termice

***Ciclu termodinamic*** = succesiune de transformări în urma cărora sistemul termodinamic revine la starea inițială fără a trece de mai multe ori prin aceleași stări intermediare. Într-o diagramă  $p$ - $V$  un ciclu termodinamic se reprezintă printr-o curbă închisă. În fig.5.8 este reprezentat un ciclu format din 3 transformări (1→2 izotermă, 2→3 izobară și 3→1 izocoră).



**Fig.5.8** Ciclu termodinamic reprezentat în diagrama  $p$ - $V$ .

În funcție de sensul de parcurgere al ciclului din fig.5.9, se deosebesc:

- ♦ *Cicluri directe sau motoare* în care sensul de parcurgere este cel al acelor de ceasornic ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ ). Aceste cicluri absorb căldură și produc lucru mecanic (cedează lucru mecanic spre exterior).
- ♦ *Cicluri inversate sau generatoare* în care sensul de parcurgere este cel trigonometric sau invers acelor de ceasornic ( $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ ). Aceste cicluri consumă lucru mecanic (absorb lucru mecanic din exterior) și produc (cedează) căldură.

Conform principiului întâi al termodinamicii, pentru un sistem care suferă o transformare ciclică,  $\Delta U = 0$  și  $Q = L$ . Distingem următoarele situații:

- a)  $L = 0$  ;  $Q = 0$
- b)  $L > 0$  ;  $Q > 0$  (sistemul funcționează ca o mașină termică, primește căldură și efectuează lucru mecanic);
- c)  $L < 0$  ;  $Q < 0$  (sistemul funcționează ca o mașină frigorifică, absoarbe lucru mecanic și cedează căldură).

Dacă într-o transformare ciclică se notează cu  $Q_{abs}$  căldura absorbită de-a lungul ciclului și cu  $Q_{ced}$  căldura cedată, atunci variația de căldură pe acest ciclu este

$$Q = Q_{abs} - |Q_{ced}| \quad (5.33)$$

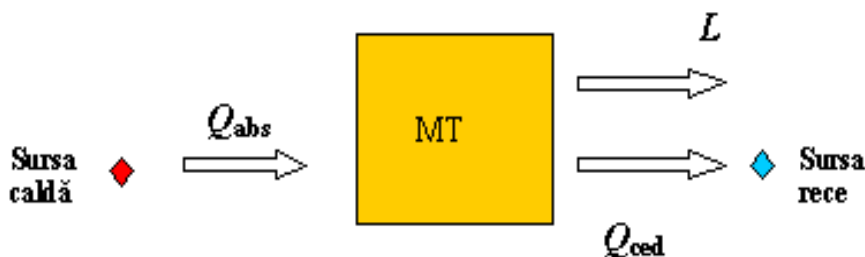
**Randament termic al ciclului ( $\eta$ )** = raportul dintre energia utilă produsă pe ciclu (lucrul mecanic produs) și energia consumată (căldura consumată), adică

$$\eta = \frac{L}{Q_{abs}} = \frac{Q_{abs} - |Q_{ced}|}{Q_{abs}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{abs}} \quad (5.34)$$

unde s-a ținut cont că

$$Q_{abs}=L+Q_{ced} \quad (5.35)$$

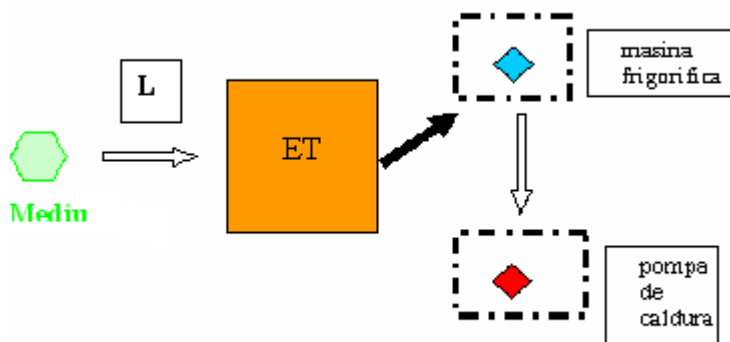
**Mașină termică (motor termic)**= un dispozitiv sau un echipament termodinamic care funcționează pe baza unui ciclu direct și care produce lucru mecanic pe baza căldurii absorbite. Principiul de funcționare al mașinii termice este prezentat în fig.5.9. Mașina termică absoarbe o cantitate de căldură  $Q_{abs}$  de la o sursă caldă și transformă o parte din ea în lucrul mecanic  $L$  procesul fiind însoțit de pierderea cantității de căldură  $Q_{ced}$ , care este cedată sursei reci.



**Fig.5.9** Principiul de funcționare al mașinii termice (MT).

Pentru aprecierea calității unei mașini termice se calculează randamentul acesteia cu formula (5.34).

În cazul parcurgerii ciclului în sens opus, adică în cazul unui ciclu inversat sau generator, se produce o absorbție de lucru mecanic pe baza căruia se deplasează o cantitate de căldură de la sursa rece la sursa caldă (fig.5.10).



**Fig.5.10** Echipamente termice (ET) ce funcționează după cicluri termodinamice inversate (incinta utilă ♦ - mașina frigorifică, ♦ - pompa de căldură).



Există 2 feluri de echipamente termice care funcționează după cicluri termodinamice inversate:

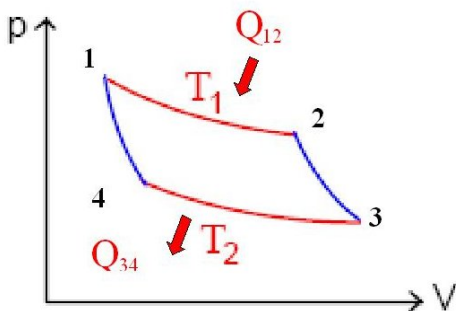
- *mașina frigorifică* - efectuează un lucru mecanic (consumă lucru mecanic obținut pe bază de energie electrică) pentru a transfera o cantitate de căldură de la o sursă rece (ex. incinta unui frigider - incintă utilă, a cărei temperatură este astfel scăzută până la o valoare convenabilă), spre o sursă caldă (mediul exterior);
- *pompa de căldură* - efectuează un lucru mecanic (consumă lucru mecanic obținut pe bază de energie electrică) pentru a transfera o cantitate de căldură de la o sursă rece (mediul exterior) spre o sursă caldă (o încăpere - incinta utilă, a cărei temperatură este astfel crescută până la o valoare convenabilă).

Aspectul economic al funcționării unui asemenea echipament se exprimă prin **eficiența termică**,  $\varepsilon$ , care se definește prin raportul dintre căldura extrasă  $Q$  deplasată de la sursa rece la sursa caldă și lucrul mecanic consumat

$$\varepsilon = \frac{Q}{L} \quad (5.36)$$

### 5.9 Ciclul Carnot

Valoarea randamentului termic depinde de transformările din care se compune ciclul termodinamic. Ciclul cu randament maxim a fost imaginat de către Sadi Carnot. El este reprezentat în figura 5.11 și este compus din două izoterme ( $1 \rightarrow 2$ ,  $3 \rightarrow 4$ ) și două adiabate ( $2 \rightarrow 3$ ,  $4 \rightarrow 1$ ). Agentul de lucru primește căldura  $Q_{12}$  în timpul destinderii izoterme 1-2 și cedează căldura  $Q_{34}$  în timpul comprimării izoterme 3-4.



**Fig.5.11** Ciclul Carnot.

Astfel se pot scrie relațiile:

$$Q_{abs} = Q_{12} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.37)$$

$$Q_{ced} = Q_{34} = \nu RT_0 \ln \frac{V_4}{V_3} = -\nu RT_0 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (5.8)$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{abs}} = 1 - \frac{\nu RT_0 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_0 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (5.9)$$

Ținând cont că punctele 1 și 4, respectiv 2 și 3 se găsesc pe transformări adiabate, se pot scrie relațiile:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (5.40)$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} = \text{const.}$$

sau

$$\frac{V_4}{V_1} = \left( \frac{T_1}{T_4} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (5.41)$$

$$\frac{V_3}{V_2} = \left( \frac{T_2}{T_3} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

de unde rezultă

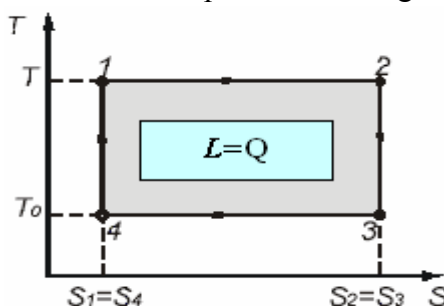
$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \quad \text{sau} \quad \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad (5.42)$$

Expresia randamentului termic pentru ciclul Carnot va fi

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (5.43)$$

Ciclul Carnot este un ciclu ideal, teoretic, deoarece nu există o mașină termică a cărei funcționare să se deruleze după acest ciclu termodinamic.

Fig.5.12 prezintă ciclul Carnot reprezentat în diagrama  $T$ - $S$ .



**Fig.5.12** Reprezentarea ciclului Carnot în diagrama  $T$ - $S$ .

Ciclul Carnot reprezentat în diagrama  $T$ - $S$  constă dintr-un dreptunghi, unde transformările  $1 \rightarrow 2$  și  $3 \rightarrow 4$  sunt izoterme, iar transformările  $2 \rightarrow 3$  și  $4 \rightarrow 1$  sunt adiabate. Randamentul termic al ciclului va fi dat de relația

$$\eta = \frac{L}{Q} = \frac{Q - |Q_0|}{Q} = \frac{T(S_2 - S_1) - T_0(S_2 - S_1)}{T(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (5.44)$$