

CURS 4

TERMODINAMICA

4.1. Noțiuni fundamentale.

Corpurile macroscopice sunt formate din atomi și molecule care, datorită energiei lor termice, se afla într-o mișcare continuă numită *mișcare de agitație termică*. Starea atomilor și moleculelor constituente 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 sistemelor – se bazează pe metoda termodinamică.

2. Teoria cinetico-moleculară - studiază proprietățile termice ale sistemelor fizice pe baza structurii lor microscopice, privindu-le ca pe niște sisteme de atomi și molecule aflate într-o continuă mișcare dezordonată - 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. Deoarece 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).

Mărimi de stare (parametrii de stare) = mărimile fizice 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 stării unui sistem termodinamic (provocată de schimbul de energie între sistem și mediul exterior), acesta trecând printr-un șir de stări de echilibru.

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 pe același drum.

4.2. Principiul zero al termodinamicii. Temperatura.

Principiul general al termodinamicii - un sistem izolat se află în stare de echilibru termic pe care și-o menține atâta timp cât mărimile de stare externe rămân constante.

Principiul zero al termodinamicii - afirmă tranzitivitatea echilibrului termodinamic între două sisteme izolate unul față de celălalt, sisteme care, dacă sunt fiecare în echilibru termic cu un al treilea sistem, vor fi în echilibru termic și între ele. Astfel, fie un sistem termodinamic format din subsistemele A, B și C (fig.4.1). Peretele din jurul sistemului A+B+C și pereții dintre subsistemele A și B sunt adiabatici. Pereții dintre subsistemul C și A, respectiv C și B sunt pereți diatermici. Dacă A este în echilibru termic cu C și C este în echilibru termic cu B, atunci și A va fi în echilibru termic cu B, chiar dacă între ele nu există schimburi de căldură prin peretele adiabetic.

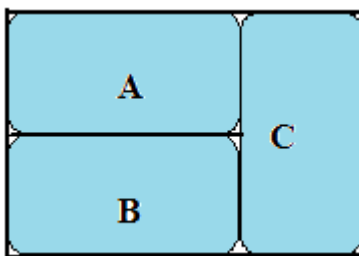


Fig.4.1 Sistem termodinamic format din subsistemele A, B, C.

Principiul zero permite introducerea noțiunii de **temperatură empirică** ca mărime de stare ce caracterizează starea de echilibru termic a unui sistem termodinamic. Astfel, 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 (aceasta permite trasarea ușoară a scării termometrului).
- proprietatea termometrică să sufere modificări suficient de mari la modificarea temperaturii (termometrul va avea 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 prezent sunt utilizate mai multe scări de temperatură.

- **scara Celsius** - 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, un asemenea interval reprezentând *gradul Celsius*.

- **scara Fahrenheit** - 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

$$t(^{\circ}F) = \frac{180}{100}t(^{\circ}C) + 32^{\circ} \quad (4.1)$$

- **scara Kelvin (scara temperaturilor absolute)** - de importanță deosebită în știință și tehnologie; se atribuie temperatura de 273,15⁰K punctului triplu al apei, respectiv temperatura de 0 K stării în care nu mai există agitația termică a moleculelor; temperatura de 0 K este cea mai mică temperatură ce poate fi înregistrată, temperatura la care materia "îngheață". O temperatură dată în scara Celsius se exprimă în scara Kelvin cu relația

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15 \quad (4.2)$$

În cazul scării Kelvin, temperatura de 273,16 K corespunde punctului triplu al apei (starea în care cele 3 stări de agregare ale apei - solidă, lichidă, gazoasă - sunt la echilibru).

Fig.4.2 prezentată cele trei scări de temperatură, Celsius, Fahrenheit și Kelvin, fiind pusă în evidență relația dintre ele.

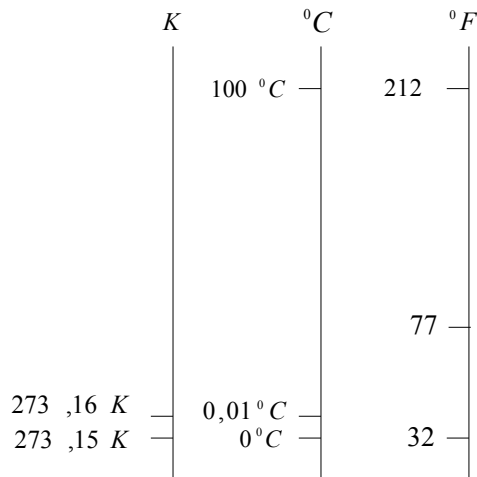


Fig.4.2 Scările de temperatură Kelvin, Celsius și Fahrenheit.

4.3. 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 (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;
- 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.

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

$$p = f(V, T) \quad (4.3)$$

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.

Ecuația de stare a gazului ideal este

$$pV = \nu RT \quad (4.4)$$

unde ν = numărul de moli (molecule gram) de gaz, iar $R = 8,31 \cdot 10^3$ J/kmol K este constanta gazelor ideale.

Molul de substanță – o cantitate de substanță egală cu masa moleculei acelei substanțe exprimată în grame se numește mol sau molecula-gram.

Volumul molar (volumul unui mol de de substanță) - în condițiile $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$, $T_0 = 273,15 \text{ K}$, numite *condiții normale*, un mol de gaz ocupa volumul $V_\mu = 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ numit *volum molar* al gazului.

Numărul lui Avogadro - se demonstrează că o moleculă gram din orice substanță 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 molară - masa unui mol de substanță se poate scrie $\mu = m_a N_A$ unde m_a = masa unui atom constituent (sau a unei molecule constituyente). Așadar, relația (4.4) poate fi scrisă

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \quad (4.5)$$

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

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

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

- 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 $\frac{p}{T} = \text{const.}$).

În fig.4.3 avem reprezentarea transformărilor simple ale gazului ideal în coordonate pV , pT și VT .

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

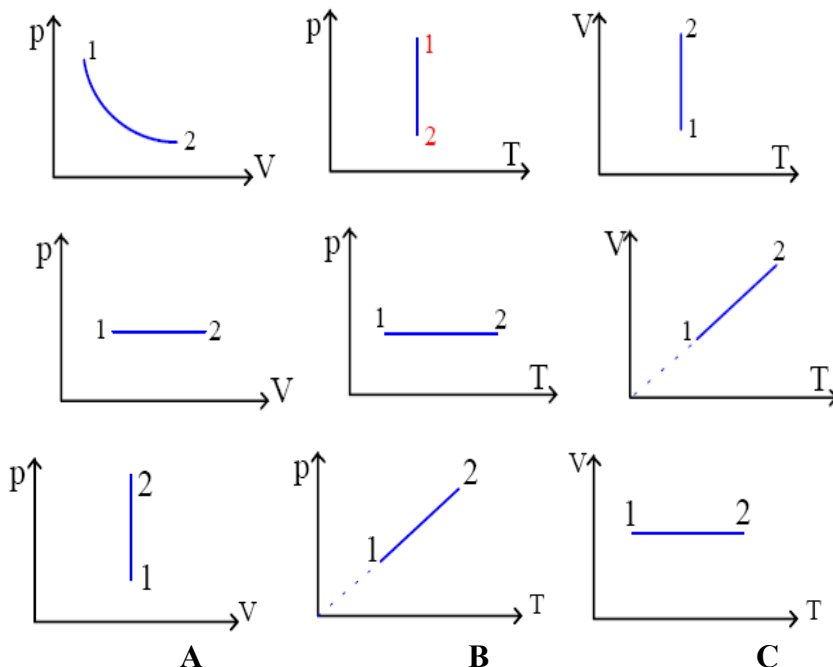


Fig.4.3 Reprezentarea transformărilor simple ale gazului ideal în coordonate pV (A), pT (B) și VT (C).

J.D. Van der Waals a dedus o ecuație de stare pentru gazul real ținând cont de o serie de fenomene care se produc în cazul acestora. Astfel, Van der Waals consideră că pentru un gaz real molecula are o formă sferică și este rigidă. Dacă utilizăm ecuația (4.4) 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 (4.4) rămâne valabilă. Constanta b variază de la gaz la gaz fiind de ordinul $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$ ceea ce înseamnă $\sim 0,15\%$ 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 consta în creșterea numărului de ciocniri ale moleculelor

cu pereții și în faptul că va trebui să ținem cont de interacțiunile dintre ele (forțele Van de Waals). Aceasta conduce la mărirea presiunii exercitate de gaz prin generarea unei presiuni suplimentare ceea ce face necesară introducerea unui factor de corecție și asupra presiunii p din formula (4.4). 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

$$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = \nu RT \quad (4.6)$$

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

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (4.7)$$

graficul fiind de forma prezentată în fig.4.4 pentru T_1 .

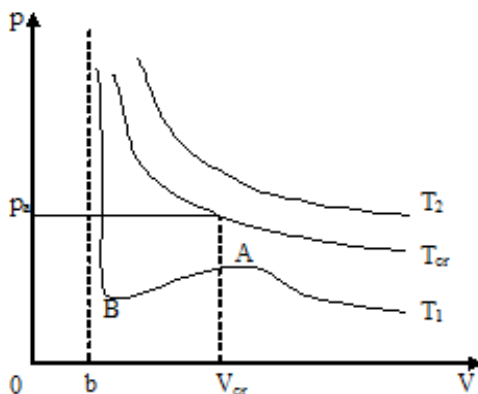


Fig.4.4 Dependența p-V în cazul gazului real.

Dacă analizăm variația cu V a celor doi termeni din formula (4.7) constatăm că atunci când volumul V scade, primul termen crește, al doilea scade, rezultând o scădere a presiunii. Deoarece termenul $\frac{a}{V^2}$ descrește

mai rapid decât crește termenul $\frac{RT}{V - b}$, la o temperatură T_1 suficient de joasă, presiunea trece printr-un maxim (punctul A). Dacă volumul V scade mai departe, termenul în V devine predominant față de cel în V^2 astfel încât

după ce presiunea trece printr-un minim (punctul B), ea va suferi o creștere rapidă.

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

4.4 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 (energia internă) a sistemului este

$$U = \sum_{i=1}^n E_c^{(i)} + \sum_{i=1}^n E_p^{(i)} \quad (4.8)$$

Deoarece moleculele unui gaz ideal nu interacționează între ele, energia lor potențială fiind nulă. Energia internă a gazului ideal va fi atunci

$$U = \sum_{i=1}^n E_c^{(i)} = n \overline{E_c} = n \frac{i}{2} kT \quad (4.9)$$

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 = *constantă 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 din sistemul 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 ν = numărul de moli și N_A = *numărul lui Avogadro* ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ molecule/mol), relația (4.9) devine

$$U(T) = \nu N_A \frac{i}{2} kT = \nu \frac{i}{2} RT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT \quad (4.10)$$

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

4.5 Lucrul mecanic în procesele termodinamice

Am văzut la capitolul de mecanică că lucrul mecanic este o mărime fizică ce reprezintă energia schimbată între sistem și mediul exterior în cursul interacțiunii lor mecanice.

Fie un sistem închis format dintr-un gaz aflat într-un cilindru cu piston (fig.4.5).

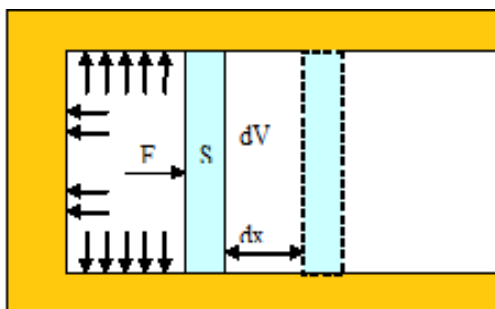


Fig.4.5 Lucrul mecanic efectuat de un gaz dintr-un corp de pompă.

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. Sub acțiunea forței \vec{F} pistonul se deplasează pe o distanță infinitesimală dx , într-un interval de timp infinit mic dt . Corespunzător, volumul gazului crește cu volumul infinit mic $dV = Sdx$. Lucrul mecanic infinit mic, δL , efectuat de gaz asupra mediului este

$$\delta L = Fdx = pSdx = pdV \quad (4.11)$$

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. Semnul lucrului mecanic este dat de semnul variației de volum dV .

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

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (4.12)$$

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.4.6).

Pentru evaluarea integralei (4.12) trebuie să se cunoască dependența $p = p(V)$. Pentru gazul ideal această dependență este descrisă de ecuația de stare a gazului ideal (relația (4.4)).

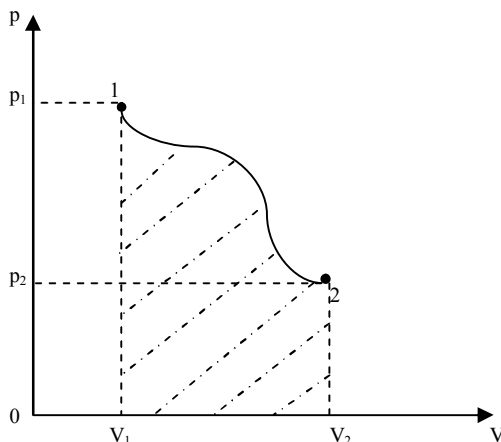


Fig.4.7 Semnificația geometrică a lucrului mecanic.

Pentru transformările simple ale gazului ideal lucrul mecanic se calculează astfel:

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

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = 0 \quad (4.13)$$

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

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = p \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) \quad (4.14)$$

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

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \nu RT \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.3 \cdot RT \lg \frac{V_2}{V_1} \quad (4.15)$$

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.4.7).

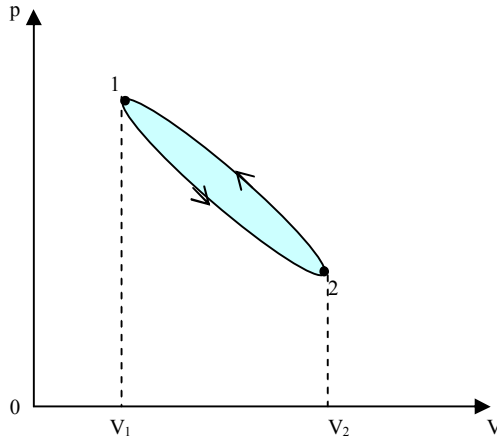


Fig.4.7 Lucrul mecanic într-o transformare ciclică.

4.6 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 de un sistem termodinamic și mediu într-un proces termodinamic elementar este dată de formula

$$\delta Q = mcdT \quad (4.16)$$

unde m = masa sistemului, c = căldura specifică a sistemului, iar dT = diferența de temperatură, iar semnul δ indică faptul că variația infinit mică a cantității de căldură nu este o diferențială totală. Pentru o variație finită a temperaturii relația (4.16) devine

$$Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} mcdT = mc(T_2 - T_1) \quad (4.17)$$

Relația (4.21) arată că semnul cantității de căldură este determinat de semnul variației de temperatură a sistemului (căldura primită de sistemul termodinamic este pozitivă, iar cea cedată este negativă).

Căldura, ca și lucrul mecanic, este o *mărimă 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**

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \quad (4.18)$$

- **căldura specifică la presiune constantă**

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (4.19)$$

4.7. 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, respectiv lucrul mecanic (L) și căldura (Q) schimbate de acestea și mediul înconjurător. **Principiului întâi al termodinamicii** afirmă că variația înfinitesimală a energiei interne a unui sistem termodinamic (dU) între două stări este egală cu suma variațiilor înfinit mici de căldură (δQ) și de lucru mecanic (dL) schimbate de sistem cu mediul înconjurător

$$dU = \delta Q + dL \quad (4.20)$$

Deoarece lucrul mecanic absorbit de sistem este negativ, relația (4.20) se scrie

$$dU = \delta Q - dL \quad (4.21)$$

Pentru o variație finită relația (4.25) devine

$$\Delta U = Q - L \quad (4.22)$$

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 speța I*).

Ținând seama de ecuația (4.22) se poate găsi dependența între mărimile calorice de stare, energie internă și temperatură (**ecuația calorică de stare**)

$$dU = mc_v dT \quad (4.23)$$

Prin integrarea relației (4.23) obținem:

$$U_2 - U_1 = mc_v (T_2 - T_1) \quad (4.24)$$

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

$$c_p - c_v = R \quad (4.25)$$

numită *formula Robert-Mayer*, care se obține derivând relația (4.23) în raport cu timpul și utilizând ecuația de stare a gazului perfect.

Se numește **exponent adiabatic** raportul

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (4.26)$$

Din relațiile (4.25) și (4.30) rezultă că

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \\ c_v &= \frac{R}{\gamma - 1} \end{aligned} \quad (4.27)$$

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 sistemului termodinamic cu mediul exterior. Din definiția mărimilor L și Q s-a constatat că între acestea există o deosebire fundamentală: *lucrul mecanic poate determina variația oricărei forme de energie în timp ce căldura poate determina numai variația energiei interne a sistemului.*

4.8 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.4.8 este reprezentat un ciclu format din 3 transformări ($1 \rightarrow 2$ izotermă, $2 \rightarrow 3$ izobară și $3 \rightarrow 1$ izocoră).

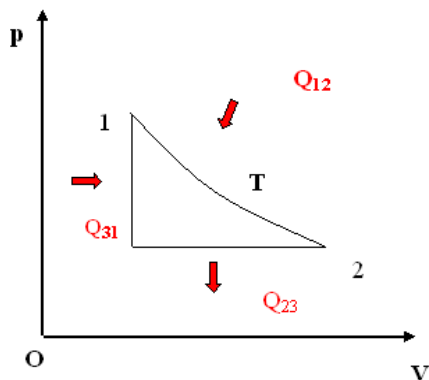


Fig.4.8 Ciclu termodinamic reprezentat în diagrama p - V .

În funcție de sensul de parcurgere al ciclului din fig.4.9, se deosebesc:

- ♦ Cicluri termodinamice directe (asociate *motoarelor termice*, la care sensul de parcurgere este cel al acelor de ceasornic (1→2→3→1). În asemenea cicluri se absoarbe căldură și se produce lucru mecanic.
- ♦ Cicluri termodinamice inversate (asociate *generatoarelor termice*, la care sensul de parcurgere este cel trigonometric (invers acelor de ceasornic, 1→3→2→1). Aceste cicluri consumă lucru mecanic și produc 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

$$Q = Q_{abs} - |Q_{ced}| \quad (4.28)$$

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

$$\eta = \frac{L}{Q_{abs}} = \frac{Q_{abs} - |Q_{ced}|}{Q_{abs}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{abs}} \quad (4.29)$$

unde s-a ținut cont că

$$Q_{abs} = L + Q_{ced} \quad (4.30)$$

Mașină termică (motor termic) = un dispozitiv/ 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.4.9. 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.

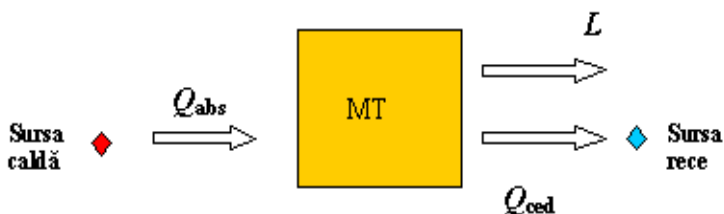


Fig.4.9 Principiul de funcționare al mașinii termice (MT).

Calitatea unei mașini termice se apreciază pe baza randamentului acesteia exprimat cu ajutorul formulei (4.30).

În cazul unui ciclu termodinamic invers se produce o absorbție de lucru mecanic pe baza căreia se deplasează o cantitate de căldură de la sursa rece la sursa caldă (fig.4.10).

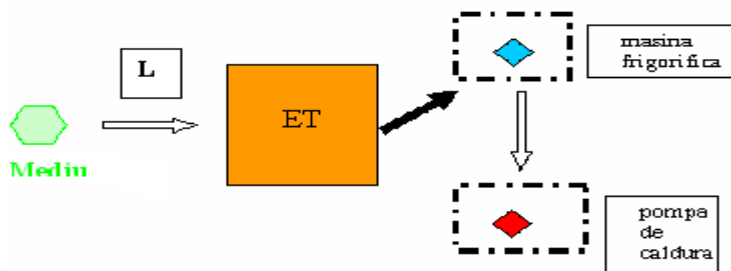


Fig.4.10 Echipamente termice (ET) ce funcționează după cicluri termodinamice inversate (incinta utilă ◆ mașina frigorifică, ◆ - pompa de căldură).

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

-mașina frigorifică - consumă lucru mecanic (obținut pe bază de energie electrică, spre exemplu) pentru a transfera o cantitate de căldură de la o sursa 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 - consumă lucru mecanic pentru a transfera o cantitate de căldură de la o sursa 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**, ε , care se definește prin raportul dintre

căldura extrasă Q deplasată de la sursa rece la sursa caldă și lucrul mecanic consumat

$$\varepsilon = \frac{Q}{L} \quad (4.31)$$

4.9 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 4.11 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 $3-4$.

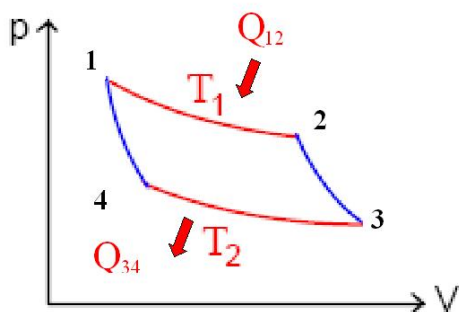


Fig.4.11 Ciclul Carnot.

Randamentului termic pentru ciclul Carnot este

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (4.32)$$

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

Fig.4.12 prezintă ciclul Carnot reprezentat în diagrama $T-S$. În acest caz diagrama ciclului Carnot 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 se calculează conform relației

$$\eta = \frac{L}{Q} = \frac{Q - |Q_0|}{Q} = \frac{T(S_2 - S_1) - T_0(S_2 - S_1)}{T(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (4.33)$$

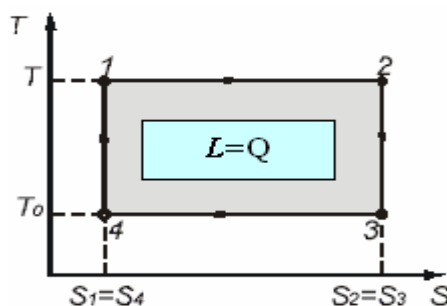


Fig.4.12 Reprezentarea ciclului Carnot în diagrama T - S .

4.10 Principiul II al termodinamicii

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 dintre L și Q și a introdus mărimea fizică numită energie internă (U) care nu variază în absența interacțiunilor cu mediul exterior.

Există însă fenomene care nu pot fi explicate cu ajutorul principiului I al termodinamicii. Astfel, principiul I nu oferă o explicație pentru sensul de derulare a proceselor termodinamice din natură, spre exemplu, pentru faptul că deplasarea căldurii se produce întotdeauna de la un obiect mai cald spre unul mai rece sau că într-un gaz se produce un flux de molecule întotdeauna orientat dinspre zona cu concentrație mai mare de molecule spre aceea cu o concentrație mai mică de molecule. Explicația acestor fenomene este furnizată de principiul II al termodinamicii care indică sensul în care se desfășoară procesele termodinamice din natură. Pentru a enunța principiul II al termodinamicii, Clausius a introdus noțiunea de **entropie**, S , definită cu ajutorul relației

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \left[\frac{J}{K} \right] \quad (4.34)$$

unde notația δQ ne atenționează că variația cantității de căldură nu este o diferențială totală.

Principiului al doilea al termodinamicii afirmă că procesele termodinamice se desfășoară în mod natural (fără intervenție exterioară) astfel ca

$$dS \geq 0 \quad (4.35)$$

adică evoluția naturală a unui sistem termodinamic spre starea sa de echilibru este însoțită de o creștere de entropie. În relația (4.35) semnul egal se referă la procese reversibile, iar semnul inegalității la procese ireversibile.

Deoarece entropia este o mărime de stare, variația sa nu depinde de drumul parcurs, ci numai de starea inițială și starea finală a sistemului astfel că din (4.35) rezultă

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad (4.36)$$

Principiului II al termodinamicii se regăsește și sub alte formulări:

➤ Formularea dată de S. Carnot

O mașină termică nu poate produce în mod continuu lucru mecanic, decât dacă agentul termic schimbă căldură cu două surse de căldură, cu temperaturi diferite.

Această formulare afirmă imposibilitatea transformării integrale a căldurii în lucru mecanic. Într-adevăr, cunoaștem faptul că într-o mașină termică, căldura nu se poate transforma integral în lucru mecanic, iar aprecierea, din acest punct de vedere, se face cu ajutorul randamentului termic.

➤ Formularea dată de R. Clausius

Căldura nu poate trece de la sine (în mod natural) de la un corp cu temperatură scăzută la un corp cu temperatură mai ridicată.

Acest enunț nu exclude posibilitatea trecerii căldurii de la un corp rece la un corp cald, dar atunci procesul se produce în urma unei intervenții exterioare (un consum de lucru mecanic din exterior, așa cum se întâmplă în cazul cazului pompelor de căldură și al instalațiilor frigorifice).

➤ Formularea dată de W. Thomson (lord Kelvin)

Un perpetuum mobile de speța a-II-a este imposibil.

4.11 Transformări politrope

Transformarea politropă este transformarea în care căldura specifică a sistemul termodinamic rămâne constantă. O asemenea transformare este descrisă de formula

$$pV^\chi = \text{const.} \quad (4.37)$$

unde χ = **exponent politropic** care se definește

$$\chi = \frac{C - C_p}{C - C_v} \quad (4.38)$$

unde C = căldura molară, C_v = căldura molară la volum constant, iar C_p = căldura molară la presiune constantă. Relația (4.37) se numește **formula lui Poisson**.

Transformările simple ale gazului ideal sunt cazuri particulare ale transformării politrope. Aceasta se observă dând anumite valori particulare constantei χ :

- $\chi=0$ – **transformare izobară** ($p = \text{const.}$);
- $\chi \rightarrow \pm\infty$ – **transformare izocoră** ($V=\text{const.}$);
- $\chi=1$ – **transformare izotermă** ($T = \text{const.}$);
- $\chi=\gamma$ – **transformare adiabată** ($dQ = 0$).

4.12 Principiul III al termodinamicii

Principiul al III-lea al termodinamicii, formulat de către Nernst, se referă la comportarea sistemelor termodinamice în vecinătatea temperaturii de zero absolut, făcând unele predicții asupra valorilor pe care entropia le poate avea în acest domeniu.

Principiul III al termodinamicii - Când temperatura $T \rightarrow 0K$, entropia tinde către o valoare finită, constantă, independentă de parametri de poziție, starea de agregare sau alte caracteristici ale sistemului. Constatările experimentale au arătat că pentru sistemele omogene, pure, aflate în stare de echilibru termodinamic, avem

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (4.39)$$

Pe baza unor considerente de mecanică statistică Planck a demonstrat că la temperatura de zero absolut entropia sistemelor omogene are valoarea zero, ceea ce a dus la afirmația: “*entropia unei substanțe se anulează la zero absolut*”.

Principiul al treilea al termodinamicii poate fi legată de următorul principiu fenomenologic considerat echivalent cu principiul III: “*nici un sistem nu poate fi răcit până la temperatura de zero absolut*”. Afirmația poate fi demonstrată prin reducere la absurd. Astfel, presupunem că un sistem poate fi răcit la temperatura de zero absolut. Fie ciclul Carnot din fig.4.12 în care considerăm $T_0 = 0K$. Scriem formula principiului II al termodinamicii (4.35) pentru o transformare reversibilă

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0 \quad (4.40)$$

Pentru transformările adiabatice ale ciclului avem

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0 \quad (4.41)$$

Astfel relația (4.40) devine

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{34} = 0 \quad (4.42)$$

Observăm însă că relația obținută este falsă deoarece cantitatea ΔS_{12} este una finită în timp ce ΔS_{34} este una infinită (din cauza că $T_0 \rightarrow 0 K$), astfel

încât fiind adunate nu se vor putea anula. Aceasta înseamnă că presupunerea inițială pe baza căreia am realizat demonstrația (aceea că temperatura $T = 0\text{ K}$ poate fi atinsă) este una falsă, adică tocmai ceea ce era de demonstrat. Aceasta observație referitoare la imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut prin vreun mijloc oarecare constituie o consecință extrem de importantă a principiului al III-lea al termodinamicii.