

Cap.5. ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ

§5.1. Noțiuni fundamentale de termostatică. Primul postulat al Termodinamicii

O stare a unui sistem fizic (termodinamic) pentru care valorile parametrilor caracteristici rămân constante (în timp) este numită *stare de echilibru termodinamic*.

Un sistem termodinamic care nu schimbă nici substanță și nici energie cu mediul ambiant (înconjurător) este numit *sistem termodinamic izolat (închis)*.

Experiențele efectuate arată că – după o anumită durată finită (numită *timp de relaxare*, τ) – orice sistem termodinamic izolat ajunge într-o stare de echilibru termodinamic, în care rămâne (pentru totdeauna). Acest rezultat – care este valabil doar pentru sistemele termodinamice uzuale (macroscopice), dar nu este valabil pentru sistemele fizice microscopice și nici pentru sistemele cosmologice – se numește *primul postulat¹ al termodinamicii*.

Pentru a defini noțiunile de proces cuasistatic, respectiv de proces (transformare) nestatic(ă), vom considera (drept exemplu particular) transformările termodinamice ale unei anumite cantități de gaz, închisă într-un cilindru de către un piston mobil. Vom admite că – la momentul inițial – pistonul se găsește în poziția 1 (v.figura 5.1), gazul fiind într-o stare de echilibru termodinamic. Fie Δt_1 și τ_{12} durata mișcării pistonului din poziția inițială 1 până în poziția 2 și – respectiv – durata de relaxare necesară gazului pentru a atinge starea de echilibru termodinamic corespunzând poziției 2 a pistonului, pornind de la poziția inițială 1. Dacă $\Delta t_1 \geq \tau_{12}$, tranziția gazului de la starea de echilibru inițial la starea de echilibru final poate fi considerată drept o succesiune continuă de stări de echilibru (putând fi reprezentată printr-o curbă în diagrama parametrilor de stare), motiv pentru care această *transformare termodinamică* va fi numită *cuasistatică*.²

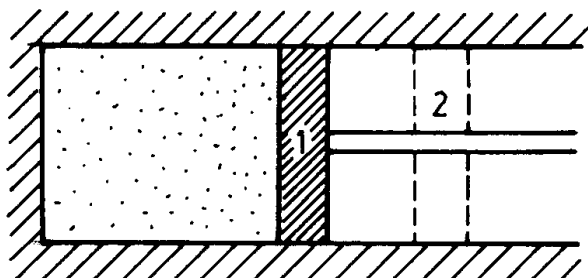


Fig. 5.1

Dimpotrivă, dacă $\Delta t_1 < \tau_{12}$, nu există timpul necesar atingerii stărilor de echilibru și *transformarea* $1 \rightarrow 2$ va fi numită *nestică*.

Parametrii caracteristici stărilor de echilibru sau transformărilor sistemelor termodinamice sunt numiți *parametri termodinamici*.

Există mai multe clasificări ale parametrilor termodinamici, cele mai importante fiind prezentate în continuare.

Astfel, parametrii termodinamici sunt clasificați în:

(i) *parametri externi* (simbol a_i), care depind în principal de corpurile care delimitează sistemul considerat (spre exemplu, de natura pereților unei cuve cu gaz) și doar într-o măsură neglijabilă de natura sistemului (sau de cantitatea de substanță a sistemului),

(ii) *parametri interni* (simbol A_j), dacă – dimpotrivă – respectivii parametri depind în principal de natura sistemului studiat sau de cantitatea de substanță a sistemului.

¹ Se numește *postulat termodinamic* o afirmație verificată de experiență pentru un domeniu limitat (aici, doar pentru sistemele fizice macroscopice), afirmație care este admisă fără vreo demonstrație teoretică în cadrul unui anumit formalism teoretic (aici, al Termodinamicii) al Fizicii.

² Toate transformările termodinamice studiate (uzual) în licee sunt – evident – cuasistatice.

Spre exemplu, volumul unui gaz, aria unei pelicule de lichid, intensitățile câmpului electric \vec{E} sau magnetic \vec{H} sunt parametri externi, deoarece ei depind în principal de pozițiile pereților, ale tijelor (v. figura 5.2), respectiv de valorile sarcinilor și curenților electrici exteriori (inclusiv de dimensiunile geometrice caracteristice), în timp ce densitatea unui solid (care depinde în principal de natura sa), presiunea unui gaz (determinată de numărul moleculelor de gaz din unitatea de volum, precum și de temperatură) sunt parametri interni.

O altă clasificare importantă a parametrilor termodinamici este cea care evidențiază:

(i) *parametrii de stare*, având valori specifice pentru fiecare stare de echilibru termodinamic, și:

(ii) *parametrii de transformare*, care nu depind numai de stările inițială și finală, ci de întreaga transformare termodinamică³.

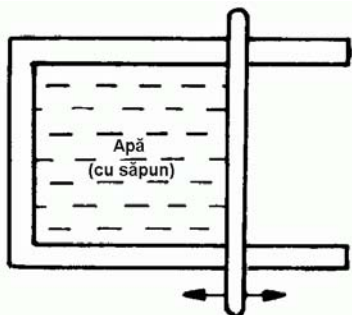


Fig. 5.2

Spre exemplu, *energia internă* – definită ca sumă a energiilor cinetice și potențiale ale tuturor particulelor⁴ (molecule, atomi, electroni, nuclee atomice ș.a.) care formează un sistem termodinamic - este un parametru (foarte important) de stare.

Dimpotrivă, lucrul mecanic și căldura sunt parametri de transformare (proces), deoarece depind de natura transformărilor dintre stările inițială și – respectiv – finală.

³ Din studiul efectuat în licee, se știe că – spre exemplu – valoarea lucrului mecanic efectuat de un gaz este numeric egală cu aria suprafeței cuprinse între reprezentarea grafică a transformării studiate în diagrama presiune-volum și axa volumelor (v.figura 5.3). Se constată ușor că – spre exemplu – lucrul mecanic efectuat în transformarea $i \rightarrow 2 \rightarrow f$ este mai mare decât cel efectuat în transformarea izotermă $i \rightarrow f$ (se presupune că $p_i V_i = p_f V_f$), care este mai mare decât cel efectuat în transformarea $i \rightarrow 1 \rightarrow f$, etc. În consecință, în timp ce diferențiala unui parametru de stare este total exactă (deci această diferențială admite o primitivă, care este un parametru de stare), *diferențialele parametrilor de transformare nu pot fi total-exacte*, deoarece ele nu pot admite primitive, valorile lor depinzând de însăși transformarea termodinamică.

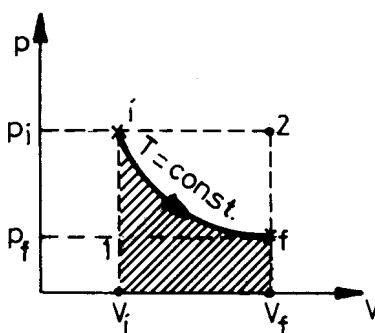


Fig. 5.3

⁴ În mod uzual, energia internă este formată de suma acelor energii cinetice și potențiale care își schimbă valorile în transformările studiate. Spre exemplu, la temperaturi uzuale, energia internă nu include energiile de oscilație ale atomilor în molecule (aceste oscilații sunt activate la temperaturi mai înalte) etc.

A 12-a parte din masa unui atom al izotopului 12 al carbonului este numită *unitate atomică de masă* (simbol u): $1 u = \frac{m(^{12}\text{C})}{12} \cong 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

Raportul masei unei molecule a unei anumite substanțe la unitatea atomică de masă este numită *masă moleculară* (simbol M) a respectivei substanțe: $M = \frac{m_{\text{molecula}}}{u}$.

Dacă masa unei anumite cantități de substanță exprimată în grame (sau în kilograme) este egală cu masa moleculară, această cantitate de substanță va fi numită *mol* (respectiv, *kilomol*).

Numărul moleculelor conținute de *1 gram* (respectiv de *1 kilogram*) de substanță este numit *numărul lui Avogadro*: $N_A = \frac{m_{\text{mol}}}{m_{\text{molecula}}} = \frac{M \text{ g}}{M u} \cong \frac{10^{-3} \text{ kg}}{1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}} \cong 6,026 \times 10^{23} \text{ molecule/mol}$.

Dacă valorile anumitor parametri termodinamici de stare sau de transformare (proces) permit calculul celorlalți parametri de stare, respectiv de transformare ai unui anumit sistem termodinamic, acești parametri sunt numiți *parametri de univocitate* ai stării de echilibru sau ai transformărilor termodinamice ale sistemului considerat⁵. Experiențele efectuate au arătat că principalele tipuri de parametri de univocitate ai stării de echilibru termodinamic ai unui anumit sistem macroscopic sunt:

- parametri externi a_i ,
- parametri de “compoziție”, adică numerele de moli (sau kilomoli) v_j ai diferitelor substanțe care formează sistemul considerat,
- parametri de “ordine” O_k , care indică dispunerea (aranjarea) moleculelor în interiorul sistemului termodinamic.

§5.2. Primul Principiu al Termodinamicii

Pornind de la definiția parametrilor de univocitate, rezultă că energia internă a unui sistem termodinamic poate fi exprimată (ca parametru de stare) în funcție de valorile parametrilor externi a_i , de numerele de compoziție v_j și de parametrii de ordine O_k : $U=U(a_i, v_j, O_k)$. Expresia diferențialei energiei libere va fi deci: $dU \equiv dU(a_i, v_j, O_k) = \sum_{i=1}^m \frac{\partial U}{\partial a_i} da_i + \sum_{j=1}^n \frac{\partial U}{\partial v_j} dv_j + \sum_{k=1}^p \frac{\partial U}{\partial O_k} dO_k$.

Derivata parțială a energiei interne în raport cu un parametru extern a_i , cu semn schimbat:

$$f_i = -\frac{\partial U}{\partial a_i} \equiv -\left(\frac{dU}{da_i}\right)_{v_j, O_k = \text{const.}}$$

este numită *parametru de forță* asociat parametrului extern a_i .

Creșterea energiei interne a unui sistem termodinamic datorită adăugării unei molecule (sau a unui mol, respectiv kilomol de substanță) suplimentară, pentru valori constante ale parametrilor externi și ale parametrilor de ordine:

$$\mu_j = \frac{\partial U}{\partial v_j} \equiv \left(\frac{dU}{dv_j}\right)_{a_i, O_k = \text{const.}}$$

este numită *potențial (electro)chimic* corespunzând unei molecule (unui mol, respectiv unui kilomol) a(l) substanței “j”.

⁵ Spre exemplu, în geometrie se pot alege drept parametri de univocitate pentru “descrierea” unui triunghi arbitrar: (i) lungimile celor 3 laturi ale triunghiului, (ii) lungimea unei laturi și valorile unghiurilor adiacente, sau alți 3 parametri independenți. În fizică, numărul parametrilor de univocitate depinde de precizia cerută pentru respectiva evaluare; spre exemplu, densitatea aerului poate fi calculată cu o precizie modestă pornind de la parametrii de univocitate “clasici”: presiunea și temperatura aerului, cu o precizie mai bună dacă se adaugă parametrilor de univocitate indicați – umiditatea aerului, etc.

În fine, dacă parametrul de ordine O_k coincide cu entropia statistică (definită în baza noțiunilor matematice privind probabilitățile)⁶, derivata parțială: $T_k = \frac{\partial U}{\partial O_k}$ va fi numită *temperatura statistică* asociată compartimentului izolat “k” (caracterizat de entropia statistică O_k).

Primul termen al expresiei diferențialei energiei interne:

$$dL_p = \sum_{i=1}^m \frac{\partial U}{\partial a_i} da_i = -\sum_{i=1}^m f_i da_i = (dU)_{v_j, O_k = const.}$$

este numit *lucru mecanic* (diferențial) primit⁷ de sistemul termodinamic considerat.

Ultimul termen al expresiei diferențiale a energiei interne:

$$dQ_p = \sum_{k=1}^p \frac{\partial U}{\partial O_k} dO_k = (dU)_{a_i, v_j = const.}$$

este numit *căldură primită* de sistemul termodinamic în cursul transformării diferențiale considerate.

Luând în considerație definițiile energiei interne și a căldurii schimbate⁸ de sistemul termodinamic cu mediul ambiant (exterior), se obține pentru diferențiala energiei interne expresia:

$$dU = dL_p + dQ_p + \sum_{j=1}^n \mu_j dv_j ,$$

care este numită (expresie a) *primul(ui) principiu al Termodinamicii*⁹.

Primul principiu al Termodinamicii exprimă condiția de conservare a energiei, întrucât – în conformitate cu acest principiu – variația de energie internă trebuie să fie egală cu suma energiilor

⁶ Pentru a clarifica problema parametrilor de ordine, considerăm un sistem având (doar) 4 particule (molecule) în 2 două compartimente care comunică între ele. Cele 4 particule pot fi dispuse în cele 2 compartimente în cele două compartimente în 2 modalități diferite de ordine totală (v.figura 5.4a), în 8 modalități diferite de ordine parțială (v.figura 5.4b) și în 6 modalități diferite de dezordine totală (v.figura 5.4c). Pornind de la probabilitățile corespunzând fiecărei stări de ordine (aici 1/8, 1/2 și – respectiv – 3/8) se poate asocia stărilor termodinamice un parametru cantitativ numit *grad de dezordine* (de nedeterminare) sau *entropie statistică*, care este parametrul tipic de ordine.

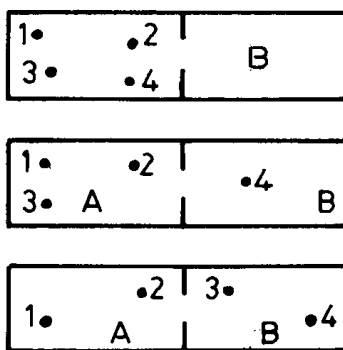


Fig. 5.4

⁷ Îndeosebi în licee se utilizează frecvent lucrul mecanic efectuat de sistem în afară (exterior):

$dL_{ef.} = \sum f_i da_i = -(dU)_{v_j, O_k = const.}$. Menționăm de asemenea că “d” este simbolul diferențialelor neexacte.

⁸ Prin convenție, în timp ce $dQ_p > 0$ și $dL_p > 0$ reprezintă energiile primite din exterior, $dQ_p < 0$ și $dL_p < 0$ reprezintă energiile cedate de sistemul termodinamic considerat în exterior, sub formă de căldură și – respectiv – de lucru mecanic.

⁹ Evident, faptul că primul principiu al Termodinamicii a fost obținut pornind de la alegerea noastră a parametrilor de univocitate nu arată că acest principiu ar putea fi demonstrat, ci indică numai că există o anumită echivalență a primului principiu al Termodinamicii cu afirmația că parametrii externi, numerele de compoziție și parametrii de univocitate ai unui sistem termodinamic, precum și cu definițiile date pentru lucrul mecanic și căldură.

schimbate de sistemul termodinamic cu exteriorul sub formă de lucru mecanic, căldură și – respectiv – concomitent cu schimbul de substanță.

Exerciții

1. Deduceți parametrii de forță asociați: a) volumului unui gaz aflat într-un recipient închis de un piston mobil, b) ariei unei pelicule de lichid, delimitată de un cadru fix și o tijă mobilă.

Rezolvare: a) Se știe că lucrul mecanic efectuat de un gaz într-o deplasare elementară (diferențială) cu dx a pistonului este: $dL_{ef.} = Fdx = pSdx = pdV$, unde p este presiunea gazului, S este aria secțiunii transversale a pistonului, iar $dV = S \cdot dx$ reprezintă variația volumului gazului. Se constată că expresia primului principiu al Termodinamicii devine:

$$dU = -pdV + dQ_p + \sum_{j=1}^n \mu_j dv_j \quad , \quad \text{de unde:}$$

$$f_V = -\frac{\partial U}{\partial V} \equiv -\left(\frac{dU}{dV}\right)_{v_j, O_k = const.} = p \quad .$$

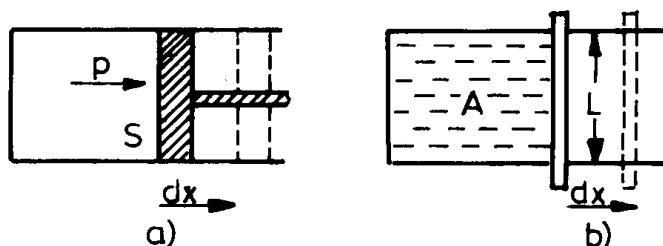


Fig. 5.5

b) Lucrul mecanic efectuat de lichid în timpul deplasării cu dx a tijei mobile este dat de expresia:

$$dL_{ef.} = Fdx = \sigma \cdot Ldx = \sigma \cdot dA \quad ,$$

unde σ este tensiunea superficială a lichidului, L este lungimea contactului dintre pelicula de lichid și tija mobilă, iar dA reprezintă variația ariei peliculei. Se obține:

$$dU = -\sigma \cdot dA + dQ_p + \sum \mu_j dv_j \quad ,$$

de unde:

$$f_A = -\frac{\partial U}{\partial A} \equiv -\left(\frac{dU}{dA}\right)_{v_j, O_k = const.} = \sigma \quad .$$

§5.3. Definiții ale temperaturilor empirice și ale temperaturii termodinamice

Un perete care nu permite nici schimb de energie și nici de substanță este numit *perete perfect izolant* (simbol \boxtimes). Dacă peretele permite doar schimb de energie sub formă de căldură, el este numit *perete diaterm* (simbol \boxdot).

Să considerăm acum un perete perfect izolant, separat în 2 compartimente (A și B) de un perete, de asemenea perfect izolant I (v. figura 5.6). După o durată suficientă (mai mare decât duratele de relaxare care corespund celor 2 compartimente studiate), sistemele termodinamice aflate în cele două compartimente (A și B) ajung în stările lor de echilibru σ_A și σ_B . Să presupunem că peretele I este sudat cu un perete diaterm D și că – în continuare - peretele I este înlocuit prin peretele D . Rezultatul acestei înlocuiri constă în: a) o transformare termodinamică în cursul căreia stările compartimentelor A și B tind spre noi stări de echilibru $\sigma'_A (\neq \sigma_A)$ și $\sigma'_B (\neq \sigma_B)$, sau în: b) menținerea stărilor de echilibru inițiale (σ_A și σ_B). În cel de al doilea caz, se spune că *stările σ_A și σ_B sunt echivalente în raport cu tranzitivitatea echilibrului termodinamic:*

$$\sigma_A \equiv \sigma_B \quad (\text{tranz.ech.td.}).$$

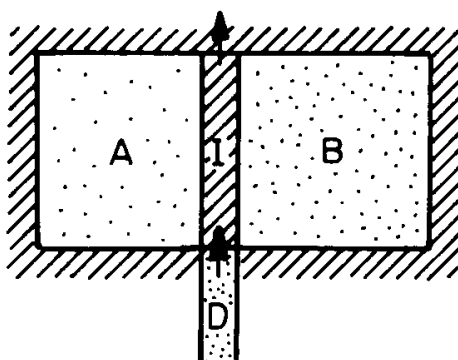


Fig. 5.6

Se poate constata ușor că un sistem termodinamic poate avea mai multe stări de echilibru termodinamic, diferite între ele, dar echivalente (în raport cu tranzitivitatea echilibrului termodinamic) cu o aceeași stare de echilibru a unui alt sistem termodinamic. Spre exemplu, se consideră stările de echilibru ale unei anumite cantități de gaz, aflată într-o cutie metalică subțire, închisă etanș de un piston mobil. Dacă se introduce această cutie în apa dintr-o cuvă (v.figura 5.7), stările de echilibru ale cantității considerate de gaz sunt în echilibru termodinamic (deci sunt echivalente în raport cu tranzitivitatea echilibrului termodinamic) față de starea apei (în particular, stările gazului care corespund unei aceeași temperaturi, egală cu aceea a apei din cuvă).

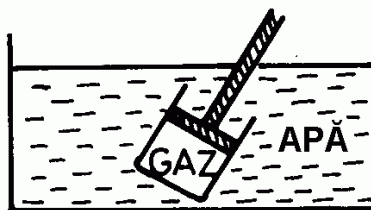


Fig. 5.7

Fie U_1, U_2, \dots, U_n - parametrii de univocitate ai stării de echilibru a unui anumit sistem termodinamic și $\sigma'_1, \sigma'_2, \dots, \sigma'_m$ - diferitele stări de echilibru termodinamic ale unui al doilea sistem. Punctele reprezentative pentru stările $\sigma_{11}, \sigma_{12}, \dots, \sigma_{1p}, \dots$ ale primului sistem care sunt echivalente (în raport cu tranzitivitatea echilibrului termodinamic) cu starea σ'_1 sunt situate pe suprafața Σ_1 - loc geometric al acestor puncte reprezentative în spațiul n-dimensional (imaginar) al parametrilor de univocitate. În mod asemănător, stările de echilibru termodinamic $\sigma_{21}, \sigma_{22}, \dots, \sigma_{2q}, \dots$ ale primului sistem, echivalente (în raport cu tranzitivitatea echilibrului termodinamic) cu starea de echilibru σ'_2 a celui de al doilea sistem, se găsesc pe suprafața Σ_2 - loc geometric al punctelor lor reprezentative (v.figura 5.8) ș.a.m.d.

Vom considera în continuare dreapta definită prin valorile fixate $U_{10}, U_{20}, \dots, U_{n-1,0}$ ale primilor $(n-1)$ parametri de univocitate: $U_1=U_{10}, U_2=U_{20}, \dots, U_{n-1,0}$.

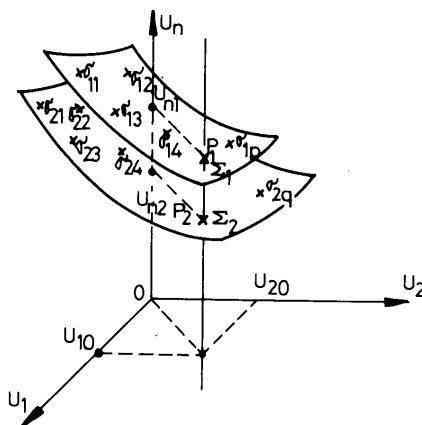


Fig. 5.8

Fie U_{n1}, U_{n2}, \dots – valorile parametrului U_n care corespund punctelor P_1, P_2, \dots în care dreapta definită mai sus “înțeapă” suprafețele – locuri geometrice ale punctelor reprezentative pentru stările de echilibru ale primului sistem termodinamic, echivalente (în raport cu tranzitivitatea echilibrului termodinamic) cu stările $\sigma'_1, \sigma'_2, \dots$ ale celui de al doilea sistem termodinamic considerat. Parametrul de univocitate U_n este numit *parametru termometric*, în timp ce valorile $U_{n1}, U_{n2}, \dots, U_{nm}, \dots$ sunt numite *temperaturi empirice* ale stărilor de echilibru termodinamic $\sigma_{11}, \sigma_{12}, \dots, \sigma_{1p}, \dots$ (și – desigur – a stării σ'_1), respectiv a stărilor de echilibru termodinamic $\sigma_{21}, \sigma_{22}, \dots, \sigma_{2p}, \dots$ (și – desigur – a stării σ'_2), ș.a.m.d.

Pentru a cunoaște principalele caracteristici ale celor mai importante termometre, vom indica în tabelul care urmează caracteristicile termometrelor utilizate frecvent în industrie, medicină și în știință (inclusiv în cazurile temperaturilor extreme).

Definiția actuală a temperaturii termodinamice a fost propusă de savantul american W.F.Giauque (premiul Nobel pentru Chimie în 1949), fiind adoptată la cea de a 13-a Conferință Generală pentru Măsură și Greutăți (Paris, 1967). Această definiție pornește de la noțiunea de punct triplu, determinările experimentale fiind efectuate cu ajutorul unor termometre cu gaz. Reamintim că *punctul triplu* este singura stare termodinamică a unei substanțe, în care coexistă toate fazele (solidă, lichidă și de vapori) ale acestei substanțe.

Tabelul 1

Parametrul termometric	Denumirea termometrului	Domeniul aproximativ de utilizare
Lungimea unei coloane de lichid	Termometrul uzual	-20...+600 °C (<i>term.cu mercur</i>) -40...+30 °C (<i>term.cu alcool</i>)
Diferența de potențial electric ¹⁰	Termocuplu (termoelement)	+200...1500 °C
Rezistența electrică	Termistor (cu semiconductori)	-100...+500 °C
	Bolometrul (cu metale)	-273 °C...-250 °C (0,1...20 K) (temperaturi foarte joase, domeniul supraconductibilității)
Strălucirea radiației termice	Pirometrul optic	>800 °C (temperaturile stelelor, temperaturile din epicentrul exploziilor nucleare)
Presiunea unui gaz	Termometrul cu gaz	-250...+1000 °C

În ce privește termometrele cu gaz, acestea sunt formate dintr-un recipient care conține gazul, un tub calibrat (marcat cu diviziuni) destinat controlului volumului gazului, un barometru (instrument pentru determinarea presiunii gazului) și – desigur – un racord la o pompă de vid (sau, eventual, la un rezervor de gaz). Pentru a defini temperatura termodinamică, trebuie măsurate presiunile p_3 și $p(T)$ ale gazului din termometru, ajuns în echilibru termodinamic cu starea triplă a

¹⁰ Utilizarea termocuplelor (termoelementelor) este bazată pe *efectul termoelectric (Seebeck)*, care constă în apariția unei diferențe de potențial (tensiune) electrică între sudurile unei lame bimetalice dacă una dintre suduri se găsește la o temperatură mai ridicată decât cealaltă (v. figura 5.9).

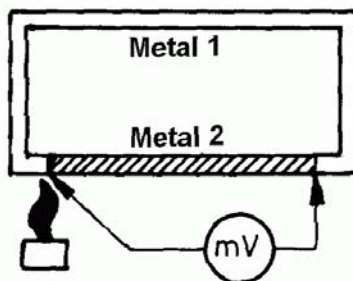


Fig. 5.9

apei, respectiv în echilibru (termodinamic) cu starea termodinamică studiată. În conformitate cu definiția actuală (Giuaque) a temperaturii termodinamice, valoarea în Kelvini (K)¹¹ a acestei temperaturi este:

$$\{T\}_K = 273,16 \cdot \lim_{p_3 \rightarrow 0 K} \left[\frac{p(T)}{p_3} \right]_{V = const.},$$

limita – pentru $p_3 \rightarrow 0 K$ - fiind necesară pentru a asigura că gazul termometric posedă proprietățile unui gaz perfect.¹²

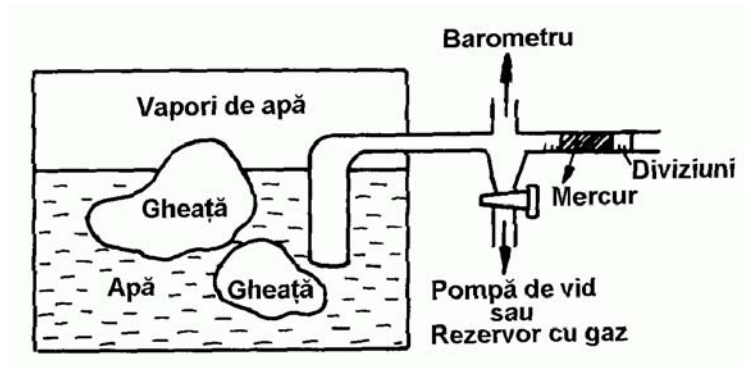


Fig. 5.10

§5.4. Al doilea postulat al Termodinamicii. Funcții de stare (ecuații caracteristice)

Experiențele efectuate asupra sistemelor termodinamice uzuale au arătat că “toți parametrii interni (A_i) ai unui sistem termodinamic pot fi calculați pornind de la valorile parametrilor externi (a_j), de la numerele de compoziție (v_k) și de la temperatura termodinamică T :

$$A_i = f(a_j, v_k, T) . “$$

Această constatare prezintă o importanță considerabilă pentru Termodinamică, fiind numită al doilea postulat al Termodinamicii. Dacă parametrul intern considerat de către cel de al doilea postulat al Termodinamicii coincide cu un parametru de “forță” f_i , ecuația $f_i = f(a_j, v_k, T)$ este numită ecuație termică de stare a sistemului termodinamic considerat.

a) Ecuațiile caracteristice ale unui gaz perfect

Se știe (din experiență) că ecuația Clapeyron permite să se exprime presiunea unui gaz perfect pornind de la volumul său, de la temperatura sa și – desigur – de la numărul molilor de gaz: $p = \nu RT / V$, unde $R (\approx 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ este *constantă gazelor perfecte*.

Deoarece presiunea coincide cu parametrul de forță asociat volumului gazului, ecuația

Clapeyron: $f_V \equiv p = \nu RT / V$ reprezintă *ecuația termică (de stare) a gazelor perfecte*.

Se știe de asemenea (din teoria moleculară) că energia medie de translație a unei molecule este dată de expresia: $\langle E_t \rangle = 3kT/2$, unde $k = R/N_A (\approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K})$ este *constantă lui Boltzmann*. Deoarece gazele perfecte sunt – de regulă – izotrope, avem:

¹¹ Pornind de la definiția temperaturii termodinamice, se constată că unitatea internațională (SI) a temperaturii termodinamice (Kelvin, care este egală cu gradul Celsius) este definită ca a 273,16-a parte a temperaturii termodinamice a punctului triplu al apei.

¹² În acest fel, definiția Giuaque a temperaturii termodinamice corespunde *legii transformării izocore* (care se desfășoară la volum constant) a unui gaz perfect: $p/T = \text{const.}$

$$\langle E_t \rangle = \langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \langle \frac{mv_x^2}{2} \rangle + \langle \frac{mv_y^2}{2} \rangle + \langle \frac{mv_z^2}{2} \rangle = \frac{3m}{2} \langle v_x^2 \rangle = \frac{3kT}{2}, \quad \text{deci:}$$

$$\langle \frac{mv_x^2}{2} \rangle = \langle \frac{mv_y^2}{2} \rangle = \langle \frac{mv_z^2}{2} \rangle = \frac{kT}{2}.$$

Se constată astfel că energia medie corespunzând fiecărui grad de libertate de translație este egală cu $kT/2$. Se poate presupune că acest rezultat este valabil nu numai pentru gradele de libertate de translație, dar și pentru gradele de libertate de rotație, respectiv de oscilație (*ipoteza lui Boltzmann a echipartiției energiei pe grade de libertate*). Admițând ipoteza echipartiției energiei (care este demonstrată de Fizica statistică clasică), se găsește că energia totală medie a unei molecule este: $\langle E_t \rangle = ikT/2$, unde i este numărul gradelor de libertate ale unei molecule.¹³

Se știe că una dintre ipotezele definiției ale gazului perfect afirmă că “nu există nici un fel de interacțiune la distanță între molecule (și nici între molecule și pereții incintei, singurele forțe existente fiind cele “de contact”, în momentul “ciocnirilor” moleculare). În absența energiei potențiale (de interacțiune), energia internă a unei cantități de gaz perfect este:

$$U = N \langle E_t \rangle = \nu \cdot N_A \cdot \frac{ikT}{2} = \frac{i}{2} \cdot \nu RT,$$

unde $N = \nu \cdot N_A$ este numărul moleculelor de gaz.

Expresia: $U = i \cdot \nu RT/2$ reprezintă *ecuația calorică de stare a unui gaz perfect*.

§5.5. Gaze reale

Se știe că pornind de la ecuația termică de stare a lui Clapeyron (a gazelor perfecte): $pV = \nu RT$, se obține că – dacă presiunea crește de 10^5 ori față de presiunea atmosferică (ceea ce corespunde “infiniului tehnologic actual” ∞_{tehn})¹⁴ – volumul va scade tot de 10^5 ori față de volumul “normal”: $\lim_{p \rightarrow \infty_{tehnic}} V = 10^{-5} V_{normal} \equiv 0_{tehnic}$.

În fapt, experiențele arată că această limită este diferită de “zero-ul tehnologic” ($10^{-5} V_{normal}$), fiind egală cu o anumită constantă b (numită *covolum*, specifică gazului real studiat), multiplicată prin numărul molilor de gaz: $\lim_{p \rightarrow \infty_{tehni}} V = \nu b \gg 0_{tehnic}$.

Acest rezultat empiric corespunde faptului că ipoteza moleculelor punctuale, admisă de modelul teoretic al gazului perfect, are un caracter simplificator. Pentru a ține seamă de volumul propriu finit al moleculelor, ecuația Clapeyron trebuie modificată în forma: $p(V - \nu b) = \nu RT$. După cum am constatat (v. nota de subsol), la presiuni uzuale (nu mai mari de cca. 10^5 atm) straturile electronice ale moleculelor nu sunt perturbate, deci concentrația maximă de molecule corespunde tangenței perechilor de molecule (v.fig.5.11). Fie r_m raza unei molecule (presupusă de formă sferică), iar $2r_m$ raza sferei tangente la cele 2 molecule considerate. Se constată că volumul

¹³ În absența oscilațiilor moleculare (care sunt active doar la temperaturi de ordinul miilor de grade Celsius), numărul gradelor de libertate este egal cu 3 pentru moleculele monoatomice (care posedă doar grade de libertate de translație), cu 5 pentru moleculele liniare (deoarece rotația în jurul axei unei asemenea molecule nu este semnificativă) și – respectiv – cu 6 pentru moleculele poliatomice neliniare.

¹⁴ Desigur, există în Univers (spre exemplu în “găurile negre”, sau în stelele “pitice” albe, presiuni considerabil mai mari decât 10^5 atm ($1 \text{ atm} \approx 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), care conduc la eliminarea straturilor electronice ale atomilor și la o condensare excepțională a substanței (nuclee atomice tangente între ele). Acestea sunt, evident, condiții mult diferite de cele terestre.

propriu al unei molecule este: $V_{pm} = \frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi}{3} (2r_m)^3 = \frac{16\pi}{3} r_m^3$, deci volumul propriu al moleculelor unui mol de gaz (covolumul) este:

$$b = N_A V_{pm} = \frac{16\pi}{3} N_A r_m^3.$$

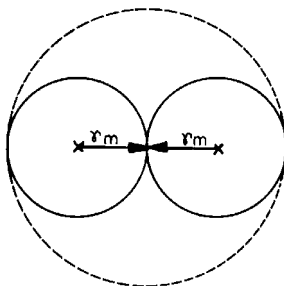


Fig. 5.11

Se știe de asemenea că moleculele uzuale, cum sunt cele de azot sau oxigen, sunt formate din câte 2 atomi, deci din câte 2 nuclee atomice în jurul cărora există straturile electronice (figura 5.12). Se constată că aceste molecule prezintă o predominanță a sarcinilor electrice pozitive în lungul axei nucleelor, în timp ce sarcinile negative predomină în direcțiile perpendiculare pe axa nucleelor. O asemenea distribuție de sarcini electrice este numită *cuadrupolară*.

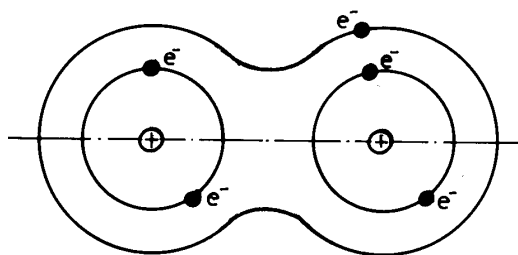


Fig. 5.12

Pentru a constata cum depinde forța de interacțiune dintre 2 cuadrupoli de distanța dintre ei, vom considera – pentru început - dependența similară a forței coulombiene dintre 2 sarcini electrice punctiforme (v. fig.5.13a): $F_{ss} = \frac{C}{r^2}$, unde C este o constantă care depinde de valorile sarcinilor care interacționează.

O pereche de sarcini electrice egale, de semne opuse (q și $-q$), situate la o distanță (cu aproximație) invariabilă, este numită *dipol electric* (elementar). Vom considera în continuare interacțiunea unei sarcini electrice punctiforme q' cu un dipol (fig. 5.13b). Dacă distanța medie r dintre sarcinile q și $-q$ este considerabil mai mare decât semidiferența Δr a acestor două distanțe:

$$r = \frac{r'q + r_{-q}.q'}{2} \gg \Delta r = \frac{r'q - r_{-q}.q'}{2},$$

forța de interacțiune sarcină - dipol este:

$$F_{sd} = \frac{C}{\left(r - \frac{\Delta r}{2}\right)^2} - \frac{C}{\left(r + \frac{\Delta r}{2}\right)^2} = \frac{2Cr\Delta r}{\left(r^2 - \frac{(\Delta r)^2}{4}\right)^2} \approx \frac{C'}{r^3}.$$

Într-un mod asemănător, forța de interacțiune dintre 2 dipoli (v.fig.5.13c) va fi dată (dacă $r \gg \Delta r$) de expresia:

$$F_{dd} = \frac{C''}{\left(r - \frac{\Delta r}{2}\right)^3} - \frac{C''}{\left(r + \frac{\Delta r}{2}\right)^3} \approx \frac{3C''\Delta r}{r^4} = \frac{C'''}{r^4}.$$

Pornind de la faptul că fiecare dipol este decompozabil în doi dipoli egali, dar având orientări (sensuri) opuse (v.fig.5.13d), se obține - pentru forța de interacțiune dintre un dipol și un cuadrupol – expresia:

$$F_{dc} = \frac{C''}{\left(r - \frac{\Delta r}{2}\right)^4} - \frac{C''}{\left(r + \frac{\Delta r}{2}\right)^4} \approx \frac{5A\Delta r}{r^6} = \frac{A}{r^5}.$$

Deoarece al doilea cuadrupol este format de asemenea din 2 dipoli egali, se deduce pentru forța de interacțiune dintre 2 cuadrupoli (dacă $r \gg \Delta r$) expresia:

$$F_{dd} = \frac{A}{\left(r - \frac{\Delta r}{2}\right)^5} - \frac{A}{\left(r + \frac{\Delta r}{2}\right)^5} \approx \frac{5A\Delta r}{r^6} = \frac{B}{r^6},$$

unde B este o constantă specifică gazului real studiat.

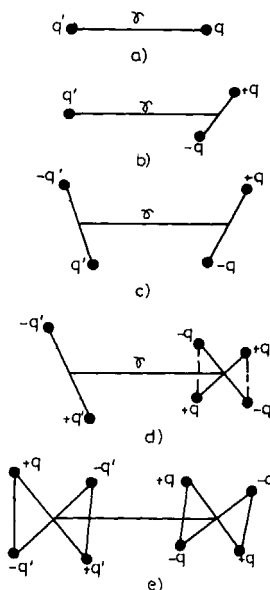


Fig. 5.13

Forțele de interacțiune sarcină electrică-dipol (v.figura 5.13b) și – în consecință – celelalte forțe de interacțiune *l.c...l.e* determină o rotație a dipolilor și cuadrupolilor, astfel încât forțele de atracție vor fi – în final – predominante. Efectul acestor forțe de atracție dintre molecule va consta într-o anumită creștere Δp a presiunii, față de valoarea p determinată doar de ciocnirile cu pereții vasului, proporțională cu valoarea medie¹⁵ a forțelor de interacțiune dintre cuadrupoli (ținând seamă

de faptul că distanțele dintre molecule sunt diferite): $\Delta p \cong C \cdot \frac{B}{\langle r^3 \rangle^2}$, unde $\langle r^3 \rangle$ reprezintă valoarea medie a cubului distanței dintre două molecule.

Pentru a obține o anumită estimare a valorii medii $\langle r^3 \rangle$, vom presupune că volumul V al vasului este împărțit într-un număr de cuburi (de latură a) egal cu numărul N al moleculelor gazului (v. figura 5.14). Se constată că volumul fiecărui cub: $a^3 = \frac{V}{N} = \frac{V}{vN_A}$ este aproximativ egal cu

¹⁵ Evident, expresiile $\langle \frac{1}{r^6} \rangle$, $\frac{1}{\langle r^3 \rangle^2}$ și $\frac{1}{a^6} = \frac{N_A^2 v^2}{V^2}$ au valori întrucâtva diferite, dar de același ordine de mărime, ceea ce permite să se obțină o anumită relație între valoarea medie a forței de interacțiune dintre moleculele cuadrupolare și parametrii (volum, număr de molecule) ai gazului real.

media $\langle r^3 \rangle$, deci: $\Delta p \cong C \cdot \frac{B}{\left(\frac{V}{vN_A}\right)^2} = \frac{C \cdot B \cdot N_A^2 \cdot v^2}{V^2} = \frac{av^2}{V^2}$, unde produsul: $C \cdot B \cdot N_A^2 = a$

este o constantă specifică fiecărui gaz real, numită “constantă de corecție a presiunii”.

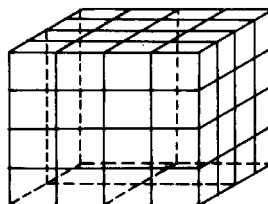


Fig. 5.14

În consecință, ecuația gazului real corespunzând acestui model teoretic va conține presiunea $p + \frac{av^2}{V^2}$ în prezența forțelor de atracție dintre molecule: $\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right) \cdot (V - vb) = vRT$.

Ecuția de mai sus reprezintă *ecuația termică de stare* a unui gaz real de tipul *Van der Waals*. Ecuția Van der Waals reprezintă o ecuație algebrică de gradul al 3-lea în raport cu volumul gazului: $(pV^2 + av^2) \cdot (V - vb) = pV^3 - vbpV^2 + av^2V - abv^3 = vRT \cdot V^2$.

Se știe că – în funcție de valorile temperaturii T și presiunii p_o – dreapta $p=p_o$ poate intersecta graficul $p=f(V, T)$ al unui polinom de gradul 3 față de volum (V) în 3 puncte diferite sau într-un singur punct (v. fig.5.15). Deoarece: $\lim_{V \rightarrow vb} p = \infty$, iar: $\lim_{V \rightarrow \infty} p = 0$, izotermele gazului Van

der Waals au forma indicată în figura 5.15; în cazul în care ecuația $V=f(T, p_o)$ prezintă 3 soluții reale, graficul $p=f(V)$ posedă două puncte de extremum. Pe măsură ce temperatura T crește, extremele se apropie unul de celălalt și – pentru o anumită temperatură – numită *temperatură critică* (T_c) - extremele vor coincide.

Izotermele Van der Waals au defectul că – pentru porțiunea cuprinsă între cele 2 extreme – avem: $\frac{dp}{dV} > 0$, adică o creștere ($dp > 0$) a presiunii va produce o creștere a volumului ($dV > 0$) substanței, fenomen care (evident) nu este posibil. În fapt, experiențele efectuate arată că (în regiunea punctelor de extrem ale izotermelor Van de Waals) *izoterma reală (Andrews) prezintă o porțiune caracterizată de o presiune constantă*.¹⁶ În acest caz, volumul V_1 va reprezenta volumul lichidului la temperatura T și presiunea p_o , volumul V_3 va reprezenta volumul vaporilor aceleiași substanțe în aceleași condiții, în timp ce valorile intermediare între V_1 și V_3 corespund diferitelor proporții ale amestecului lichid-vapori.

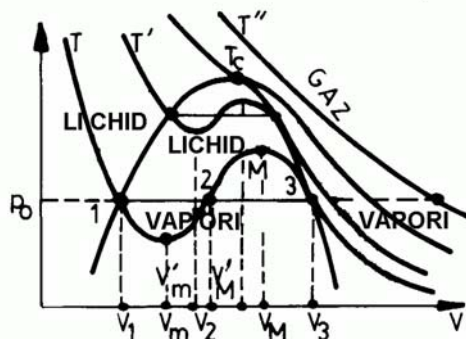


Fig. 5.15

¹⁶ Pornind de la al doilea principiu al Termodinamicii, se poate arăta că acest “palier” (porțiunea orizontală a izotermelor reale) Andrews taie izoterma Van der Waals în două părți de arii egale: $A_{1m2} = A_{2M3}$.

În continuare se constată că izoterma critică $T=T_c$ și arcele pseudoparabolice care leagă extremitățile palierele Andrews (porțiunile orizontale ale izotermelor reale) împart planul $p-V$ în 4 regiuni: a) *regiunea fazei lichide*, situată sub izoterma critică și la stânga pseudoparabolei, b) *regiunea amestecurilor lichid-vapori*, situată în interiorul pseudoparabolei determinate de extremitățile palierele Andrews, c) *regiunea stărilor de vapori*, ale căror puncte reprezentative se găsesc sub izoterma critică, însă în partea dreaptă a pseudoparabolei, d) *regiunea stărilor de gaz*, ale căror puncte reprezentative sunt situate deasupra izotermei critice $T=T_c$. Se constată că: (i) *temperatura critică* reprezintă cea mai înaltă temperatură a substanței în faza lichidă, (ii) *volumul critic* este cel mai mare volum al substanței în aceeași fază (lichidă).

Pornind de la expresia explicită a ecuației termice de stare a unui gaz Van der Waals:

$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{a\nu^2}{V^2}$, pot fi deduse *expresiile parametrilor stării critice*, unde cele două extreme ale graficului izotermei Van der Waals $p=f(V)$ coincid, ținând seamă că (în acest caz):

$$0 = \left(\frac{dp}{dV} \right)_c = -\frac{\nu RT_c}{(V_c - \nu b)^3} + \frac{2a\nu^2}{V_c^3},$$

respectiv (deoarece coincidența unui minim cu maximumul succesiv implică o curbă nulă, adică un punct de inflexiune):

$$0 = \left(\frac{d^2p}{dV^2} \right)_c = \frac{2\nu RT_c}{(V_c - \nu b)^3} - \frac{6a\nu^2}{V_c^4}.$$

Împărțind membru cu membru ultimele 2 egalități, se obține: $\frac{V_c - \nu b}{2} = \frac{V_c}{3}$, de unde: $V_c = 3\nu b$.

Înlocuind această expresie în egalitatea: $\frac{\nu RT_c}{(V_c - \nu b)^2} = \frac{2a\nu^2}{V_c^3}$, se obține:

$$T_c = \frac{2a\nu^2}{27\nu^3b^3} \cdot \frac{4\nu^2b^2}{\nu R} = \frac{8a}{27Rb}.$$

În fine, înlocuind aceste expresii în ecuația termică de stare a unui gaz Van der Waals, se găsește că:

$$p_c = \frac{\nu RT_c}{V_c - \nu b} - \frac{a\nu^2}{V_c^2} = \frac{\nu R}{2\nu b} \cdot \frac{8a}{27Rb} - \frac{a\nu^2}{9\nu^2b^2} = \frac{a}{27b^2}.$$

Un parametru specific gazelor reale, care indică “îndepărtarea” (în vecinătatea punctului critic) unui asemenea gaz față de gazele perfecte este *parametrul critic* (s), definit prin expresia:

$$s = \frac{\nu RT_c}{p_c V_c}.$$

Pentru gazele Van der Waals: $s_{VW} = \frac{\nu R}{\frac{a}{27b^2} \cdot 3\nu b} \cdot \frac{8a}{27Rb} = \frac{8}{3}$ (față de valoarea 1

corespunzând gazelor perfecte). Determinările experimentale arată că – pentru cele mai multe gaze reale – valorile parametrului critic sunt cuprinse între 2,5 și 4,5. Se constată astfel că, modelul teoretic al lui Van der Waals nu descrie foarte exact proprietățile gazelor reale în vecinătatea punctului critic. Pentru a descrie mai exact gazele reale în vecinătatea punctului critic, trebuie să se țină seamă că – în aceste condiții – gazul începe să se lichefieză, mai întâi prin formarea unor “fire” subțiri de lichid. Deoarece structura de sarcină electrică a acestor “fire” este dipolară, în acest caz forțele predominante sunt cele de interacțiune dipol-cuadrupol: $F_{dc} = \frac{A}{r^5}$. Reluând considerațiile

anterioare, se găsește că – în acest caz – presiunea suplimentară va fi: $\Delta p = \frac{a'v^{5/3}}{V^{5/3}}$, deci ecuația termică de stare a acestui gaz real (de tipul Diterici) va fi:

$$\left(p + \frac{a'v^{5/3}}{V^{5/3}} \right) (V - vb) = \nu RT .$$

Se poate constata că valoarea parametrului critic pentru un gaz real Diterici este egală cu $\frac{15}{4} = 3,75$, deci este situată în vecinătatea centrului intervalului valorilor experimentale (2,5...4,5); din acest motiv, ecuația termică de stare a lui Diterici este mai indicată pentru a descrie gazele reale în vecinătatea stării critice decât ecuația lui Van der Waals.

Desigur, există un număr considerabil de alte ecuații termice de stare ale gazelor reale, fiecare cu avantajele sale particulare, însă studiul acestor ecuații (speciale) prezintă interes îndeosebi pentru abordarea unor probleme speciale de Termotehnică și mai puțin pentru pregătirea de bază a inginerilor în profilul electric.

PROBLEME

1. Deduceți expresiile principalilor parametri critici ai unui gaz Diterici.

Rezolvare: Pornind de la expresia explicită a ecuației termice de stare a lui Diterici:

$$p = \frac{\nu RT}{V - vb} - \frac{av^{5/3}}{V^{5/3}} ,$$

se obține: $0 = \left(\frac{dp}{dV} \right)_c = -\frac{\nu RT_c}{(V_c - vb)^2} + \frac{5av^{5/3}}{3V_c^{8/3}}$, respectiv:

$$0 = \left(\frac{d^2p}{dV^2} \right)_c = \frac{2\nu RT_c}{(V_c - vb)^3} - \frac{40av^{5/3}}{9V_c^{11/3}} .$$

Împărțind membru cu membru ultimele două egalități, se găsește că:

$$\frac{V_c - vb}{2} = \frac{3V_c}{8} , \text{ de unde: } V_{cD} = 4vb .$$

Înlocuind această expresie în prima egalitate (dedusă pornind de la condiția: $0 = \left(\frac{dp}{dV} \right)_c$), se

găsește că: $T_{cD} = \frac{(V_{cD} - vb)^2}{\nu R} \cdot \frac{5av^{5/3}}{3V_{cD}^{8/3}} = \frac{9\nu^2 b^2}{\nu R} \cdot \frac{5av^{5/3}}{3(4vb)^{8/3}} = \frac{15}{4^{8/3} \cdot Rb^{2/3}}$.

În final, expresia explicită a ecuației termice de stare Diterici conduce la:

$$p_{cD} = \frac{\nu RT_{cD}}{V_{cD} - vb} - \frac{av^{5/3}}{(V_{cD})^{5/3}} = \frac{\nu R}{3vb} \cdot \frac{15a}{4^{8/3} Rb^{2/3}} - \frac{av^{5/3}}{(4vb)^{5/3}} = \frac{av^{5/3}}{4^{8/3} b^{5/3}} .$$

Se obține astfel - pentru parametrul critic al gazelor reale de tipul Diterici – valoarea:

$$s_D = \frac{\nu RT_{cD}}{p_{cD} V_{cD}} = \nu R \cdot \frac{15a}{4^{8/3} Rb^{2/3}} \cdot \frac{4^{8/3} b^{5/3}}{av^{5/3}} \cdot \frac{1}{4vb} = \frac{15}{4} .$$

2. Pornind de la ecuația algebrică: $pV^3 - v(RT + bp)V^2 + av^2V - abv^3 = 0$, echivalentă cu ecuația termică de stare a unui gaz Van der Waals, deduceți expresiile principalilor săi parametri critici, fără utilizarea elementelor de calcul diferențial.

Rezolvare: Cele 3 soluții reale ale ecuației termice de stare Van der Waals coincid pentru starea critică, deci – în conformitate cu relațiile lui Viète:

$$3V_c = \frac{v(RT_c + bp_c)}{p_c}, \quad 3V_c^2 = \frac{av^2}{p_c} \quad \text{și:} \quad V_c^3 = \frac{abv^3}{p_c}.$$

Deoarece: $(V_c^2)^3 = (V_c^3)^2$, se obține: $\left(\frac{av^2}{3p_c}\right)^3 = \left(\frac{abv^3}{p_c}\right)^2$, de unde: $p_c = \frac{a}{27b^2}$ și, în

continuare: $V_c = v\sqrt{\frac{a}{3p_c}} = 3vb$, respectiv: $T_c = \frac{3V_cp_c - vb p_c}{vR} = \frac{8a}{27Rb}$.

3. Evaluați raza moleculei de heliu, pornind de la temperatura sa critică $T_c=5,3\text{ K}$ și de la valoarea presiunii sale critice: $p_c=2,26\text{ atm}$. Se va presupune că – la temperaturi joase – heliul se comportă ca un gaz real de tipul Van der Waals. Se știe că: $1\text{ atm}\approx 1,013\cdot 10^5\text{ Pa}$, constanta gazelor perfecte $R \approx 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, iar numărul lui Avogadro are valoarea: $N_A\approx 6,026\cdot 10^{23}\text{ molecule/mol}$.

Rezolvare: Împărțind membru cu membru expresiile temperaturii critice: $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ și

temperaturii critice: $p_c = \frac{a}{27b^2}$ a unui gaz Van der Waals, se obține: $\frac{T_c}{p_c} = \frac{8b}{R}$, de unde:

$b = \frac{RT_c}{8p_c} \approx 2,405\cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mol}$. În final, pornind de la expresia Van der Waals a covolumului:

$b = \frac{16\pi}{3} N_A r_m^3$, se obține: $r_m = \sqrt[3]{\frac{3b}{16\pi N_A}} \approx 1,335\cdot 10^{-10}\text{ m}$ ($= 1,335\text{ \AA}$).

4. a) Deduceți expresia variației presiunii atmosferice cu altitudinea deasupra suprafeței Pământului; b) Presupunând că atmosfera terestră este izotermă ($T=300\text{ K}$), calculați altitudinea H la care presiunea atmosferică și densitatea aerului se reduc de $e\approx 2,718281\dots$ (numărul lui Euler) ori față de valorile lor la suprafața Pământului. Ce semnificație fizică suplimentară puteți atribui altitudinii H ? Se cunosc: $\mu_{aer} \approx 29\text{ kg/kmol}$, $R \approx 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ și accelerația gravitațională la suprafața Pământului: $g_o\approx 9,8\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

Rezolvare: a) Pornind de la ecuația termică de stare a gazelor perfecte: $pV = vRT = \frac{m}{\mu}RT$ și

presupunând că aerul este un gaz perfect, se obține expresia densității aerului: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{p\mu}{RT}$.

Diferențiala presiunii atmosferice (în raport cu altitudinea) este (v. și figura 5.16):

$$dp(z) = p(z + dz) - p(z) = -\rho g \cdot dz = -\frac{p\mu}{RT} \cdot g dz, \quad \text{unde:}$$

$g = g(z) = g_o \cdot \frac{R^2}{(R + z)^2}$, iar R ($\approx 6400\text{ km}$) este raza Pământului. Se obține:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu}{R} \cdot \frac{g(z)}{T(z)} dz, \text{ de unde: } \int_{p_o}^{p(h)} \frac{dp}{p} = -\frac{\mu}{R} \int_0^h \frac{g(z)}{T(z)} dz \text{ și: } p(h) = p_o \exp\left[-\frac{\mu}{R} \int_0^h \frac{g(z)}{T(z)} dz\right].$$

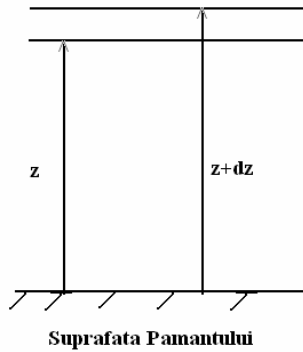


Fig. 5.16

b) Pentru $T(z)=constantă$ și: $z \ll R$ (deci: $g(z) \approx g_o$), se obține: $p(h) = p_o \exp\left(-\frac{\mu g_o h}{RT}\right)$ (expresia uzuală a “formulei barometrice”).

În final, se găsește: $\frac{p_o}{p(H)} = e = \exp\left(\frac{\mu g_o H}{RT}\right)$, deci: $H = \frac{RT}{\mu g_o} \approx \frac{8310 \cdot 300}{29 \cdot 9,8} \approx 8,5 \text{ km}$ (valoarea aproximativă a limitei superioare a “atmosferei dense” și a zborului avioanelor cu elice).

§5.6. Aplicații ale primului principiu al Termodinamicii

a) Expresiile căldurilor molare și căldurilor specifice ale gazelor perfecte

Căldura molară C_m și – respectiv – căldura specifică a unei substanțe oarecare sunt definite prin relațiile: $C_m = \frac{Q}{\nu \cdot \Delta t}$ și: $c = \frac{Q}{m \cdot \Delta t}$,

unde Q este căldura primită de o cantitate de ν (kilo)moli de substanță (având masa m) într-o transformare termodinamică în cursul căreia temperatura substanței crește cu Δt grade Celsius ($\Delta t(^{\circ}C) = \Delta T(K)$); evident, căldura molară poate fi exprimată în funcție de căldura specifică prin relația:

$$C = \frac{m}{\nu} \cdot \frac{Q}{m \cdot \Delta t} = \mu \cdot c.$$

Pentru o cantitate invariabilă ($\nu = constant$) de gaz, primul principiu al termodinamicii este exprimat prin relația: $dU = -p \cdot dV + \delta Q$.

Ținând seamă că ecuația calorică de stare a unui gaz perfect este: $U_{gp} = \nu \cdot \frac{iRT}{2}$, căldura molară și căldura specifică la volum constant ale unui gaz perfect vor fi date de expresiile:

$$C_{mV} = \frac{1}{\nu} \cdot \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V=const.} = \frac{1}{\nu} \cdot \left(\frac{dU}{dT}\right)_{V=const.} = \frac{iR}{2},$$

respectiv:
$$c_V = \frac{C_{mV}}{\mu} = \frac{iR}{2\mu}.$$

În mod asemănător, se obțin – pentru căldurile caracteristice gazelor perfecte la presiune constantă – următoarele expresii:

$$C_{mp} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{p=const.} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dU + pdV}{dT}\right)_{p=const.} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dU + pdV + Vdp}{dT}\right)_{p=const.} = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{d(U + pV)}{dT},$$

de unde: $C_{mp} = \frac{(i+2)R}{2}$ și: $c_p = \frac{C_{mp}}{\mu} = \frac{(i+2)R}{2\mu}$ (evident, pentru a obține expresiile căldurilor caracteristice la presiune constantă, a fost folosită de asemenea ecuația termică de stare a gazelor perfecte: $pV=vRT$).

Pornind de la expresiile căldurilor caracteristice, se pot deduce ușor *relațiile lui Robert Mayer*: $C_{mp} - C_{mV} = R$, respectiv: $c_p - c_V = \frac{R}{\mu}$,

precum și expresia indicelui transformării adiabatică pentru un gaz perfect: $\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{i+2}{i}$, unde i este *numărul gradelor de libertate ale moleculei gazului perfect* (se obține $\gamma = \frac{5}{3}$ pentru moleculele monoatomice, $\gamma = \frac{7}{5}$ pentru moleculele liniare și $\gamma = \frac{4}{3}$ pentru moleculele neliniare, în absența oscilațiilor atomilor acestor molecule).

b) Ecuații ale transformărilor politrope ale gazelor perfecte

O transformare termodinamică în cursul căreia căldura specifică: $c = \frac{dQ}{m \cdot dT}$ rămâne invariabilă este numită *transformare politropă*.

Pornind de la ecuația calorică de stare a gazelor perfecte: $U_{gp} = v \cdot \frac{iRT}{2}$, se găsește că:

$$dQ = d\left(v \cdot \frac{iRT}{2}\right) + pdV = \frac{i}{2} \cdot d(vRT) + pdV ;$$

ținând seamă – în continuare – de ecuația termică de stare a gazelor perfecte: $pV=vRT$, se obține:

$$dQ = \frac{i}{2} \cdot d(pV) + pdV = \frac{i+2}{2} pdV + \frac{i}{2} Vdp , \text{ respectiv:}$$

$$dQ = mcdT = \frac{mc}{vR} \cdot d(vRT) = \frac{\mu c}{R} (pdV + Vdp) .$$

Amplificând prin $\frac{R}{\mu}$ egalitatea: $\frac{\mu c}{R} (pdV + Vdp) = \frac{(i+2)R}{2\mu} pdV + \frac{iR}{2\mu} Vdp = c_p pdV + c_V Vdp$, se

obține: $c(pdV + Vdp) = \frac{(i+2)R}{2\mu} pdV + \frac{iR}{2\mu} Vdp = c_p \cdot pdV + c_V \cdot Vdp$, de unde:

$$(c_p - c)pdV + (c_V - c)Vdp = 0 .$$

În final, împărțind ultima relație prin produsul $(c_V - c)pV$, se găsește că:

$$\frac{dp}{p} + \frac{c_p - c}{c_V - c} \cdot \frac{dV}{V} = 0 .$$

De obicei, raportul $\frac{c_p - c}{c_V - c} = \kappa$ este numit *indicele transformării politrope*. Se constată că:

$\ln p + \kappa \cdot \ln V = \ln C$, deci: $pV^\kappa = C(const.)$.

Ținând seamă de ecuația termică de stare a gazelor perfecte: $p = \frac{vRT}{V}$, se obține:

$$T \cdot V^{\kappa-1} = \frac{C}{vR} = const.$$

În final, înlocuind $V = \frac{\nu RT}{p}$ în prima expresie: $pV^\kappa = C$ a ecuației transformării politrope, se obține o a treia expresie (echivalentă cu precedentele) a acestei ecuații:

$$p \left(\frac{\nu RT}{p} \right)^\kappa = const., \quad \text{de unde:} \quad T^\kappa \cdot p^{1-\kappa} = const. \quad \text{sau:} \quad p \cdot T^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = const.$$

Pentru a evidenția faptul că transformările termodinamice elementare (studiate în licee) sunt cazuri particulare (inclusiv ecuațiile lor specifice) ale transformării politrope (și ecuațiilor sale), vom sintetiza în tabelul 2 (care urmează) valorile căldurii specifice, ale indicelui transformării politrope, precum și ecuațiile specifice transformărilor termodinamice elementare, deduse pornind de la

ecuațiile generale: $pV^\kappa = const., \quad TV^{\kappa-1} = const. \quad \text{și:} \quad p \cdot T^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = const.$

Tabelul 2

Tipul transformării elementare	Căldura specifică, c	$\kappa = \frac{c_p - c}{c_V - c}$	Ecuații specifice
Izotermă (la temperatură constantă)	∞ ($dQ \neq 0, \quad dT = 0$)	1	$pV = const.$ (legea lui Boyle-Mariotte)
Izobară (la presiune constantă)	c_p	0	$\frac{V}{T} = const.$ (legea lui Gay-Lussac)
Izocoră (la volum constant)	c_V	∞	$\frac{p}{T} = const.$ (legea lui Charles)
Adiabatică ($dQ=0$)	0	$\gamma = \frac{c_p}{c_V}$	$pV^\gamma = const., \quad TV^{\gamma-1} = const.$ $pT^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = const.$ (ecuațiile Poisson)

c) Expresiile lucrului mecanic și căldurii corespunzând principalelor transformări termodinamice elementare¹⁷ ale gazelor perfecte

¹⁷ Sunt luate în considerație aici numai transformările cuasistatice reversibile. Fie iMf (fig.5.17) o transformare cuasistatică oarecare, din starea inițială i până în starea finală f . În cazul în care se poate găsi o transformare inversă fPi astfel încât căldura Q_{iMfPi} primită de sistemul termodinamic considerat din exterior satisface condiția:

$Q_{iMfPi} \ll |Q_{iMf}|$, se spune că transformarea iMf este (cuasi)reversibilă (o definiție echivalentă cu precedenta afirmă că – pentru transformările reversibile – se pot găsi transformări care readuc atât sistemul, cât și mediul exterior în stările lor inițiale).

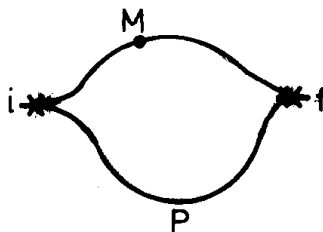


Fig. 5.17

Se poate constata (v. fasciculele următoare, privind procesele ireversibile) că transformările ireversibile sunt datorate: (i) transformărilor ordine → dezordine (fenomene de transport) și (sau): (ii) reacțiilor chimice, ambele genuri de fenomene prezentând un sens spontan unic.

(i) Transformarea izotermă

Fie i și f stările inițială, respectiv finală a gazului perfect studiat. În conformitate cu definițiile lucrului mecanic și – respectiv – căldurii primite de un sistem termodinamic, avem (pentru gazele perfecte):

$$(L_{primit})_{i \rightarrow f} = -\int_i^f p \cdot dV = -\int_i^f \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \cdot \ln \frac{V_i}{V_f},$$

respectiv, pornind de la primul principiu al Termodinamicii și de la ecuația calorică de stare a gazelor perfecte:

$$Q_{i \rightarrow f} = \Delta U - (L_{primit})_{i \rightarrow f} = \Delta \left(\nu \cdot \frac{iRT}{2} \right) - L_{if} = \frac{\nu iRT}{2} \Delta T - L_{if} = -L_{if} = \nu RT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

(ii) Transformarea izobară

Deoarece presiunea rămâne constantă, se obține:

$$(L_{primit})_{i \rightarrow f} = -\int_i^f p dV = p(V_i - V_f) = \nu R(T_i - T_f) = -\nu R \Delta T,$$

respectiv, pornind de la definiția și expresia căldurii specifice la presiune constantă a gazelor perfecte:

$$Q_{i \rightarrow f} = \nu C_p \Delta T = \nu \cdot \frac{(i+2)R}{2} (T_f - T_i),$$

unde T_f și T_i reprezintă temperatura finală și – respectiv – temperatura inițială a gazului perfect.

(iii) Transformarea izocoră

Deoarece condiția: $V=const.$ conduce la: $dV=0$, avem:

$$(L_{primit})_{i \rightarrow f} = -\int_i^f p dV = 0 \quad \left(= (L_{efectuat})_{i \rightarrow f} \right)$$

și – respectiv: $Q_{i \rightarrow f} = \Delta U - (L_{primit})_{i \rightarrow f} = \Delta \left(\nu \cdot \frac{iRT}{2} \right) = \frac{\nu iR}{2} \Delta T = \nu C_V (T_f - T_i).$

(iv) Transformarea adiabatică

Pornind de la faptul că transformarea adiabatică este definită prin condiția $\delta Q=0$, de unde:

$Q_{i \rightarrow f} = 0$, se obține: $(L_{primit})_{i \rightarrow f} = \Delta U - Q_{i \rightarrow f} = \Delta \left(\nu \cdot \frac{iRT}{2} \right) = \frac{\nu iR}{2} \Delta T = \nu C_V \Delta T.$

Toate rezultatele obținute mai sus sunt sintetizate în tabelul 3 care urmează.

Tabelul 3

Tipul transformării elementare	$(L_{primit})_{i \rightarrow f} = -(L_{efectuat})_{i \rightarrow f}$	$(Q_{primit})_{i \rightarrow f} \equiv Q_{if}$
Izotermă	$\nu RT \cdot \ln \frac{V_i}{V_f}$	$\nu RT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$
Izobară	$-p\Delta V = \nu R(T_i - T_f)$	$\nu C_p(T_f - T_i)$
Izocoră	0	$\nu C_V(T_f - T_i)$
Adiabatică	$\nu C_V(T_f - T_i)$	0

d) Expresia variației energiei interne a unui corp pur în cursul transformărilor de fază

Pornind de la definiția căldurii latente a transformării de fază: $\lambda = \frac{Q_{tr.faza}}{m}$, unde $Q_{tr.faza}$ reprezintă căldura necesară pentru obținerea transformării de stare fizică (tranziției de fază) a unei

cantități de substanță pură de masă m , precum și de faptul că – în cursul unei transformări de fază (modificare a stării fizice) – presiunea și temperatura rămân constante (*lege experimentală a transformărilor de stare*), se obține:

$$\Delta U = -\int_i^f p dV + Q_{tr.faza} = m\lambda + p(V_i - V_f), \text{ unde } V_i \text{ și } V_f$$

reprezintă volumul inițial și – respectiv – volumul final (după transformarea de fază) al cantității considerate de substanță pură.

e) Studiul ciclului Carnot

O transformare termodinamică ciclică, formată din două transformări izoterme reversibile la temperaturile T_1 (a sursei “calde”) și T_2 (a sursei “reci”) și din două transformări adiabatice (de asemenea reversibile) este numită *ciclu Carnot*. Fie 1,2,3 și 4 – stările de echilibru inițiale și – respectiv - finale ale celor 4 transformări termodinamice care compun ciclul Carnot considerat (v. fig.5.18). În conformitate cu ecuațiile transformărilor adiabatice, avem: $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$ și:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \text{ de unde – împărțind membru cu membru cele două ecuații de mai sus: } (V_1/V_2)^{\gamma-1} = (V_4/V_3)^{\gamma-1}, \text{ relație echivalentă } (\gamma \neq 1) \text{ cu egalitatea: } V_1/V_2 = V_4/V_3.$$

Pornind de la expresiile deduse pentru căldurile schimbate de un gaz perfect cu mediul exterior în cursul transformărilor izoterme, se obține: $Q_{12} = \nu RT_1 \ln(V_2/V_1) [> 0]$ și: $Q_{34} = \nu RT_2 \ln(V_4/V_3) = \nu RT_2 \ln(V_1/V_2) [< 0]$.

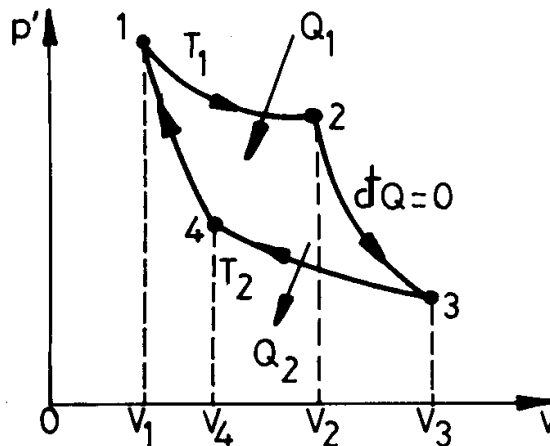


Fig. 5.18

Se constată că, pentru un ciclu Carnot (format din transformări reversibile) avem: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$, adică *suma căldurilor reduse* ($\frac{Q}{T}$) *schimbate de o anumită cantitate de gaz perfect în cursul unui ciclu Carnot este nulă*.

În general, *randamentul* (eficiența) *unui motor termic* este definit prin relația: $\eta = \frac{L_{efect.}}{Q_{primit}}$, unde $L_{efect.}$ este lucrul mecanic efectuat de sistemul termodinamic în cursul unui ciclu al motorului, iar Q_{primit} este căldura primită în cursul unui ciclu de către același sistem; în conformitate cu primul principiu al Termodinamicii: $\Delta U = -L_{efect.} + Q_{primit} + Q_{cedat}$, unde $Q_{cedat} (< 0)$ este căldura cedată în exterior de sistem, în cursul aceluiași ciclu termodinamic. Reiese că:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{cedat}|}{Q_{primit}}$$

Randamentul (eficiența) unui motor termic funcționând cu un gaz perfect după un ciclu Carnot (această eficiență este numită și *factorul lui Carnot*) va fi:

$$\eta_C = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} .$$

f) Teorema lui R.Clausius

Considerăm o transformare (termodinamică) ciclică, reversibilă și arbitrară R , în diagrama presiune – volum și o familie de transformări adiabatice apropiate una de cealăaltă (v. fig.5.19), așa încât reprezentările transformărilor adiabatice să taie reprezentarea transformării ciclice reversibile R . Pentru a simula transformarea ciclică R printr-o familie de cicluri Carnot, vom completa “spațiul” dintre două transformări adiabatice succesive prin două porțiuni de transformări izoterme (la temperaturile T_{1k} și T_{2k}) care aproximează cel mai bine posibil arcele care corespund ciclului reversibil R .

Fie Q_{1k} și Q_{2k} căldura primită, respectiv căldura cedată mediului exterior în cursul transformărilor izoterme “scurte” la temperaturile T_{1k} , respectiv T_{2k} ($k=1,2,\dots,N$, unde N este numărul ciclurilor Carnot care simulează (“acoperă”) transformarea ciclică reversibilă R).

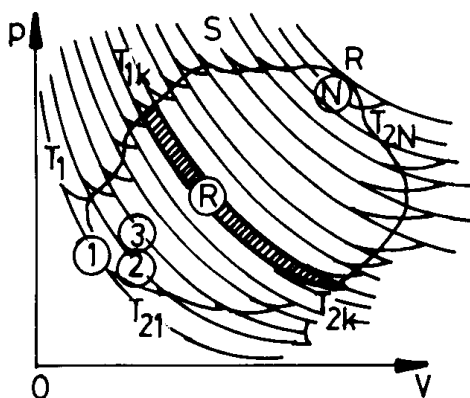


Fig. 5.19

În conformitate cu proprietatea “căldurilor reduse” ale unui ciclu Carnot, avem:

$$\frac{Q_{1k}}{T_{1k}} + \frac{Q_{2k}}{T_{2k}} = 0 ,$$

de unde:

$$\sum_{k=1}^N \left(\frac{Q_{1k}}{T_{1k}} + \frac{Q_{2k}}{T_{2k}} \right) = 0 .$$

Pentru $N \rightarrow \infty$, căldurile Q_{1k} și Q_{2k} devin căldurile dQ_1 și dQ_2 , primită în contact cu sursa “caldă”, respectiv cedată sursei “rece” în cursul transformărilor (izoterme) diferențiale, în timp ce fiecare sumă a relației precedente se transformă într-o integrală Riemann (aici, în integrale curbilinii):

$$\int_{1SN} \frac{dQ_1}{T_1} + \int_{N1} \frac{dQ_2}{T_2} = 0 .$$

Ansamblul acestor două integrale curbilinii formează integrala curbilinie închisă, în jurul reprezentării R a transformării ciclice reversibile considerate: $\oint_R \frac{dQ}{T} = 0 .$

Ultima relație (valabilă doar pentru transformări reversibile) este numită *egalitatea lui Clausius*. Această relație poate fi satisfăcută doar dacă diferențiala dQ/T este total exactă, adică dacă dQ/T admite o primitivă – mărime fizică de stare. Mărimea fizică de stare – primitivă a expresiei dQ/T este numită *entropie termodinamică*. Se constată astfel că – pentru gazele perfecte – se poate demonstra că dQ (căldura diferențială (elementară)) admite un factor integrant, care este

inversul temperaturii termodinamice, primitiva diferențialei total exacte dQ/T fiind mărimea fizică de stare – entropie termodinamică (simbol S): $dQ/T = dS$ (teorema lui Clausius).

Problemă

5. Deduceți expresia entropiei termodinamice a unui gaz perfect.

Soluție: Pornind de la teorema lui Clausius și primul principiu al Termodinamicii, se obține:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T} .$$

Ținând seamă de ecuația termică de stare: $\frac{p}{T} = \frac{\nu R}{V}$ și de ecuația calorică de stare a gazelor perfecte: $U = \nu \cdot \frac{iRT}{2} = \nu C_V T$, se obține: $dS_{\text{gaz perfect}} = \nu \left(C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right)$, de unde:

$$S_{\text{gaz perfect}} = \nu (C_V \ln T + R \ln V) + \text{const.}$$

Deoarece: $R = C_p - C_V$ (relația lui Robert Mayer), se găsește în continuare că:

$$S_{\text{gaz perfect}} = \nu [C_V (\ln T - \ln V) + C_p \ln V] + \text{const.} ,$$

de unde: $S_{\text{gaz perfect}} = \nu \left[C_V \ln \frac{p}{\nu R} + C_p \ln V \right] + \text{const.} = \nu (C_V \ln p + C_p \ln V) + \text{const.} ,$
 expresie echivalentă (evident) cu precedenta.

§5.7. Al doilea principiu al Termodinamicii

a) Principalele enunțuri (formulări) ale principiului II

Pornind de la teorema lui Clausius, care constată că – pentru gaze perfecte și transformări reversibile – avem:

$$\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = d_{\text{rev}}S ,$$

unde $d_{\text{rev}}S$ reprezintă diferențiala – pentru transformări reversibile – a entropiei, Rudolf Clausius (1822-1888) a presupus că “pentru indiferent ce sistem termodinamic (în faza de gaz, lichid, solid sau polifazic), căldura diferențială admite un factor integrant, egal cu inversul temperaturii termodinamice $\frac{1}{T}$ (al rezervorului care furnizează sau primește căldura), primitiva diferențialei

total-exacte $\frac{dQ}{T}$ fiind mărimea de stare – entropie termodinamică: $\frac{dQ}{T} = dS$ ” (formularea lui

Clausius a principiului II al termodinamicii). Deoarece: $dQ = dQ_{\text{rev}} + dQ_{\text{irev}}$, unde dQ_{irev} reprezintă variația de energie (de tipul unei călduri) a sistemului considerat, produsă prin transformări ireversibile, se obține că: $dS = d_{\text{rev}}S + d_{\text{irev}}S$, unde: $d_{\text{irev}}S = d\sigma$ este “termenul de sursă” (entropia generată prin transformări ireversibile: reacții chimice și fenomene de transport). Expresia $dS = d_{\text{rev}}S + d\sigma$ reprezintă astfel o altă formulare (a lui Clausius), echivalentă cu precedenta, a principiului II al termodinamicii.

Cel mai abstract enunț (posibil să fie prezentat aici) al principiului II al termodinamicii este cel al lui Carathéodory: “În orice vecinătate (indiferent cât de apropiată) a punctului reprezentativ al unei stări de echilibru termodinamic σ în spațiul parametrilor de univocitate (fig. 5.20) există și puncte reprezentative ale unor stări de echilibru la care **nu** se poate ajunge (pornind din σ) prin transformări adiabatice”. În afara enunțurilor abstracte (ale lui Carathéodory și – respectiv – Clausius) ale principiului II al termodinamicii, există de asemenea unele enunțuri cu caracter tehnic. Cele mai importante enunțuri de acest tip sunt cele ale lui Sadi Carnot și – respectiv – al lui William Thomson.

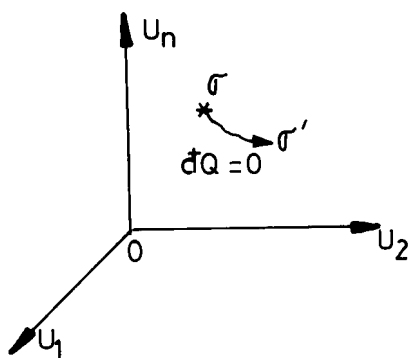


Fig. 5.20

Formularea lui Sadi Carnot a principiului al doilea al termodinamicii afirmă că “Randamentul maxim al motoarelor termice care funcționează între temperatura maximă T_1 (a sursei “calde”) și temperatura minimă T_2 (a sursei “reци”) corespunde motorului termic care funcționează după un ciclu Carnot, randamentul termic η_C al motorului termic al lui Carnot¹⁸ fiind

egal cu:

$$\eta_C(T_1, T_2) = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \geq \eta(T_1, T_2) \text{ .}$$

În fine, ultimul (indicat aici) enunț important al principiului II al termodinamicii a fost formulat de către William Thomson (1824-1907): “Într-o transformare ciclică, lucrul mecanic se poate transforma integral în căldură: $L \rightarrow Q$, în timp ce transformarea ciclică integrală a căldurii în lucru mecanic este imposibilă: $Q \rightarrow L$ ”, afirmație echivalentă cu negarea posibilității de existență a unui “perpetuum mobile de speța a doua” (un motor termic care produce un lucru mecanic egal cu căldura primită în timpul unei transformări ciclice).¹⁹

¹⁸ Formularea lui Sadi Carnot (1796-1832) a celui de al doilea principiu al Termodinamicii afirmă că valoarea maximă a randamentului corespunde unui ciclu Carnot, adică unui ciclu format de 2 transformări izoterme *reversibile* și de 2 transformări adiabactice *reversibile*, însă acest ciclu Carnot nu trebuie să fie efectuat neașteptat de un gaz perfect (ciclul Carnot poate fi efectuat de o substanță arbitrară: solid, lichid, gaz real, amestec de faze).

¹⁹ Neechivalența transformărilor ciclice $L \rightarrow Q$ și $Q \rightarrow L$ este datorată faptului că pentru transformarea $L \rightarrow Q$ sunt suficiente două corpuri (spre exemplu, cel care efectuează lucru mecanic și cel care provoacă (prin frecare) apariția încălzirii celor două corpuri, echivalentă cu o căldură primită; v.fig. 5.21a), în timp ce pentru transformarea $Q \rightarrow L$ sunt necesare trei corpuri, spre exemplu: 1) materialul combustibil (lemn, petrol, cărbune, etc), care dă o anumită cantitate de căldură Q_1 , 2) apei, care se vaporizează și, în final, vaporilor care efectuează lucrul mecanic, deplasând: 3) pistonul. Pentru a reveni în starea inițială, vaporii trebuie să se condenseze și – în consecință – al doilea corp cedează o anumită cantitate de căldură Q_2 sursei “reци”, ceea ce determină inegalitatea: $Q_1 \rightarrow L_{ciclu} = Q_1 - Q_2 < Q_1$.

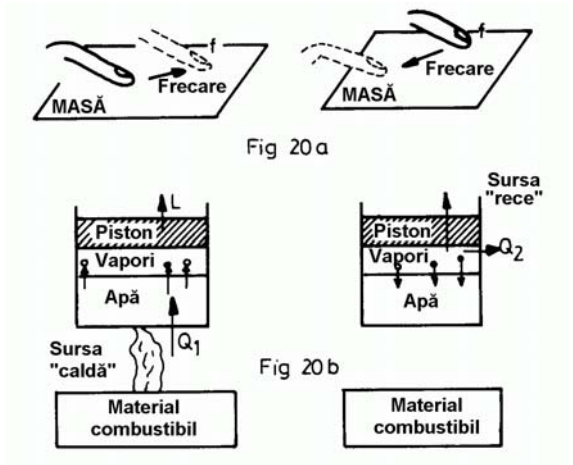


Fig. 5.21

b) Deducerea formulărilor concrete (tehnice) pornind de la formulările abstracte ale principiului II al Termodinamicii

(i) *Deducerea formulării lui Clausius*

În conformitate cu formularea lui Carathéodory: “în orice vecinătate (oricât de apropiată) a unei stări de echilibru termodinamic σ există atât puncte reprezentative ale unor stări de echilibru la care se poate ajunge (pornind de la σ) prin transformări adiabatice, cât și puncte reprezentative ale unor stări de echilibru la care nu se poate ajunge prin transformări adiabatice. Punctele reprezentative ale stărilor la care se poate ajunge (pornind de la starea de echilibru σ) prin transformări adiabatice formează o mulțime (spațiu) continuă, dar ordinul acestei mulțimi (spațiu) trebuie să fie mai mic²⁰ decât acela (n) al spațiului parametrilor de univocitate. Din această cauză, ecuația $dQ=0$ a transformărilor adiabatice corespunde ecuației: $f(U_1, U_2, \dots, U_n) = C(\text{constanta})$ a suprafeței “loc geometric” a punctelor reprezentative ale stărilor σ' la care se poate ajunge (pornind de la starea σ) prin transformări adiabatice, inclusiv formei diferențiale $df(U_1, U_2, \dots, U_n) = 0$ a acestei suprafețe – loc geometric (v. figura 5.22).

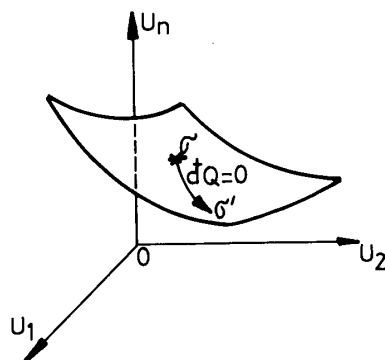


Fig. 5.22

Pornind de la teoria lui Pfaff a formelor diferențiale, se poate demonstra (v. spre exemplu [1]) că dubla corespondență: $dQ = 0 \leftrightarrow df(U_1, U_2, \dots, U_n) = 0$ implică existența unei relații de forma: $dQ = df(U_1, U_2, \dots, U_n) \cdot \tau(U_1, U_2, \dots, U_n)$, asemănătoare formulării lui Clausius: $dQ/T = dS$ a principiului al doilea al Termodinamicii. În conformitate cu principiul de corespondență: $\tau(U_1, U_2, \dots, U_n)$ este un parametru de stare care trebuie să coincidă – până la o constantă multiplicativă – cu temperatura termodinamică: $\tau(U_1, U_2, \dots, U_n) = C \cdot T$. În final, se obține: $\frac{dQ}{T} = d[C \cdot f(U_1, U_2, \dots, U_n)]$, mărimea de stare $C \cdot f(U_1, U_2, \dots, U_n)$ fiind entropia termodinamică. Am obținut astfel formularea lui Clausius a principiului II al termodinamicii, pornind de la formularea lui Carathéodory.

(ii) *Deducerea formulării lui Carnot*

Considerăm o transformare ciclică reversibilă arbitrară R (v. figura 5.23). Fie T_1 și T_2 - temperatura maximă și – respectiv – temperatura minimă corespunzând acestui ciclu, iar S_1, S_2 - valorile extreme ale entropiei corespunzând acestui ciclu. În conformitate cu formularea lui Clausius a principiului II al termodinamicii, aria cuprinsă între partea superioară a ciclului R și axa entropiei (OS) reprezintă căldura Q_1 primită de sistemul termodinamic în (timpul) contact(ului) cu sursa “caldă”: $Q_1 = \int_{ABC} T \cdot dS (> 0)$, aria cuprinsă între partea inferioară a ciclului R și axa

²⁰ Pentru a evita “izolarea” punctului reprezentativ al stării σ de punctele reprezentative la care nu se poate ajunge prin transformări adiabatice (există un număr infinit de transformări termodinamice posibile, diferite de transformarea adiabatică).

OS reprezintă căldura cedată mediului exterior în timpul contactului cu sursa “rece”:
 $Q_2 = \int_{CDA} T \cdot dS (< 0)$, în timp ce aria interioară ciclului R reprezintă lucrul mecanic L efectuat de sistemul termodinamic considerat în timpul ciclului R .

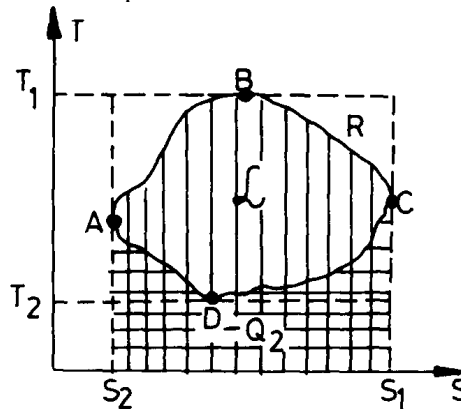


Fig. 5.23

Dintre ciclurile interioare dreptunghiului $A'B'C'D'$ (pentru care temperaturile nu depășesc intervalul $[T_2, T_1]$), ciclul reversibil $ABCC'DD'A'$ corespunde aceleiași călduri primite Q_1 , însă – deoarece lucrul mecanic efectuat în ciclul $ABCC'DD'A'$ este mai mare (decât aria interioară ciclului R) - randamentul energetic al acestui ciclu va fi mai mare decât cel corespunzând ciclului R . În fine, pentru ciclul reversibil $A'B'C'D'$ valorile căldurii primite Q_1 și lucrului mecanic efectuat vor fi mai mari (decât cele corespunzând ciclului $ABCC'DD'A'$) cu aceeași cantitate – aria cuprinsă între partea superioară (ABC) a ciclului R și partea superioară ($AA'BB'C$) a dreptunghiului $A'B'C'D'$. Deoarece creșterea cu o aceeași cantitate pozitivă a părților pozitive (L și Q_1) ale unei fracții subunitare determină creșterea valorii acestei fracții, obținem:

$$\eta_{A'B'C'D'A'} > \eta_{ABCC'DD'A'} > \eta_R ,$$

deci *randamentul maxim al motorului termic care funcționează între temperaturile extreme T_1 și T_2 corespunde ciclului reversibil format din 2 transformări izoterme (la temperaturile T_1 și – respectiv - T_2) și de două transformări izentropice (pentru valorile constante: $S = S_1$, respectiv $S = S_2$ ale entropiei). Pornind de la faptul că transformările izentropice reversibile sunt transformări adiabatice: $dQ=T.dS=0$, se constată că randamentul maxim corespunde motoarelor termice care funcționează după un ciclu Carnot.*

Ținând seamă de echivalențele geometrice ale căldurii primite Q_1 și lucrului mecanic efectuat L , se constată că – pentru un ciclu Carnot efectuat de o substanță oarecare – randamentul energetic este:

$$\eta_C = \frac{A_{A'B'C'D'A'}}{A_{A'B'S_1S_2A'}} = \frac{(T_1 - T_2)(S_1 - S_2)}{T_1(S_1 - S_2)} = 1 - \frac{T_2}{T_1} .$$

Am obținut astfel formularea lui Carnot a principiului II al termodinamicii.

(iii) *Deducerea formulării lui William Thomson*

În conformitate cu al treilea principiu (Nernst) al Termodinamicii, temperatura termodinamică $T=0 K$ nu poate fi atinsă.²¹ Pornind de la acest rezultat (verificat de asemenea de

²¹ Această afirmație este în concordanță cu Fizica statistică. Spre exemplu, densitatea de probabilitate care corespunde – pentru distribuția (repartiția) canonică – (micro)stărilor de energie W : $p(W) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$ (dă (Z este o anumită constantă) o probabilitate nulă pentru (micro)stările de energie $W \neq 0$ la temperatura $T = 0$.

experiențele efectuate) și de la formularea lui Carnot a principiului al doilea al termodinamicii, se obține:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 \quad (\text{deoarece } T_2 > 0),$$

de unde: $L < Q_1$, în acord cu formularea lui William Thomson a principiului II al termodinamicii.

c) Deducerea inegalității lui Clausius

Să considerăm acum că ciclurile din figura 5.19 sunt formate din transformări ireversibile. Din cauza căldurii suplimentare necesare pentru a efectua transformările ireversibile (reacții chimice și/sau fenomene de transport) **ciclurile**, randamentul fiecărui ciclu ireversibil (îngust) trebuie să fie mai mic decât cel al ciclului Carnot (reversibil) corespunzător:

$$\eta_k = 1 + \frac{Q'_{2k}}{Q'_{1k}} < \eta_{Ck} = 1 - \frac{T_{2k}}{T_{1k}}, \quad \text{de unde (deoarece } Q'_{1k} \text{ și } T_{1k} \text{ sunt cantități pozitive) se obține:}$$

$$\frac{Q'_{1k}}{T_{1k}} + \frac{Q'_{2k}}{T_{2k}} < 0 .$$

Urmând raționamentele efectuate în cadrul secțiunii 5.6.f, obținem pentru un ciclu ireversibil I (simulat de către ciclurile ireversibile înguste considerate):

$$\oint_I \frac{dQ}{T} < 0 \quad (\text{inegalitatea lui Clausius}) .$$

În general, pentru un ciclu C arbitrar, avem: $\oint_I \frac{dQ}{T} \leq 0$, unde semnul “=” corespunde exclusiv ciclurilor reversibile.

d) Expresia generală a principiilor I și II ale Termodinamicii

Pornind de la expresia cantitativă obținută pentru primul principiu al Termodinamicii:

$$dU = -\sum_{i=1}^m f_i da_i + dQ_{rev} + \sum_{k=1}^n \mu_k dv_k ,$$

respectiv pentru cel de al doilea principiu al Termodinamicii: $dQ_{rev} = T \cdot dS$ (formularea lui Clausius), aceste două principii pot fi sintetizate prin expresia:

$$dU = -\sum_{i=1}^m f_i da_i + T \cdot dS + \sum_{k=1}^n \mu_k dv_k .$$

§5.8. Principalele metode ale Termodinamicii

a) Metoda ciclurilor termodinamice

Această metodă folosește relațiile dintre parametrii anumitor cicluri termodinamice foarte înguste. Deducerea teoremei lui Clausius (pentru gazele perfecte) prezentată în Secțiunea 5.6.f reprezintă un exemplu tipic privind utilizarea metodei ciclurilor termodinamice. Din cauza calculelor exagerat de minuțioase, această metodă este – în prezent – rar utilizată.

b) Metoda funcțiilor caracteristice (potențialelor termodinamice)

După cum este cunoscut, parametrii de univocitate care conduc la cea mai semnificativă expresie (echivalentă cu principiul I al termodinamicii) a diferențialei energiei interne sunt: parametrii externi a_i , entropia termodinamică și numerele de compoziție v_k . Deoarece se pot asocia acestor parametri – prin relațiile: $f_i = -\frac{\partial U}{\partial a_i}$, $T = \frac{\partial U}{\partial S}$, $\mu_k = \frac{\partial U}{\partial v_k}$ - o serie de parametri duali (de univocitate), există mai multe combinații posibile de parametri de univocitate. Utilizarea

unei anumite combinații de parametri de univocitate sau a altei combinații poate prezenta avantaje specifice diferitelor tipuri de fenomene termodinamice. Pentru o anumită combinație de parametri de univocitate, vom numi *funcție caracteristică* – parametrul de stare (cu dimensiunea fizică a unei energii) care are o diferențială (în raport cu parametrii de univocitate aleși) cu coeficienți simpli (având o semnificație fizică directă) ai diferențialelor parametrilor de univocitate. Spre exemplu, funcția caracteristică asociată parametrilor de univocitate a_i , S și v_k este energia internă U , deoarece coeficienții diferențialelor da_i , dS și dv_k din expresia generală a primelor două principii

ale termodinamicii: $dU = -\sum_{i=1}^m f_i da_i + T \cdot dS + \sum_{k=1}^n \mu_k dv_k$ au semnificații fizice directe.

Tabelul următor sintetizează funcțiile caracteristice care corespund diferitelor combinații de parametri de univocitate clasice: a_i sau f_i , S sau T și v_k sau μ_k .

Tabelul 4

Parametrul de ordine	Parametrii de univocitate			
	v_k		μ_k	
	a_i	f_i	a_i	f_i
S	U	H	Ω_U	Ω_H
T	F	G	Ω_F	Ω_G

În fiecare casetă (căsuță) a tabelului 4 este scris simbolul funcției caracteristice corespunzătoare. Spre exemplu, pornind de la ecuația: $dU = -\sum_{i=1}^m f_i da_i + T \cdot dS + \sum_{k=1}^n \mu_k dv_k$, se poate găsi diferențiala funcției caracteristice corespunzând parametrilor de univocitate f_i , S și v_k :

$$d\left(U + \sum_{i=1}^m f_i a_i\right) = \sum_{i=1}^m a_i df_i + T \cdot dS + \sum_{k=1}^n \mu_k dv_k ;$$

vom numi această funcție caracteristică: $H = U + \sum_{i=1}^m f_i a_i$ - *entalpie termodinamică*. În mod asemănător, diferențiala funcției caracteristice corespunzând parametrilor de univocitate a_i , T și v_k este:

$$d(U - T \cdot S) = -\sum_{i=1}^m f_i da_i - S \cdot dT + \sum_{k=1}^n \mu_k dv_k .$$

De regulă, numele parametrului de stare obținut prin scăderea produsului $T \cdot S$ (temperatura termodinamică înmulțită cu entropia) este obținut adăugând adjectivul “liberă” la denumirea precedentei mărimi fizice; spre exemplu, numele funcției caracteristice: $F = U - T \cdot S$ va fi *energie (internă) liberă* (a lui Helmholtz). Diferențiala funcției caracteristice corespunzând parametrilor de univocitate f_i , T și v_k este:

$$d\left(U + \sum_{i=1}^m f_i a_i - T \cdot S\right) = d(H - T \cdot S) = \sum_{i=1}^m a_i df_i - S \cdot dT + \sum_{k=1}^n \mu_k dv_k ,$$

numele respectivei funcții caracteristice: $G = H - T \cdot S$ fiind *entalpie liberă* (sau *funcția lui Gibbs*).

În fine, numele funcției caracteristice obținute prin scăderea sumei $\sum_{k=1}^n \mu_k dv_k$ este găsit adăugând adjectivul “generalizată” la numele precedentei funcții caracteristice Φ (simbol Ω_Φ). Spre exemplu, diferențiala funcției caracteristice corespunzând parametrilor de univocitate a_i , S și

μ_k este: $d\left(U - \sum_{k=1}^n \mu_k v_k\right) = -\sum_{i=1}^m f_i da_i + T \cdot dS - \sum_{k=1}^n v_k d\mu_k$; funcția caracteristică corespunzătoare:

$\Omega_U = U - \sum_{k=1}^n \mu_k v_k$ este numită *energie (internă) generalizată*.

Deoarece dependența unei funcții caracteristice oarecari Φ de variabilele sale independente – parametri de univocitate U_i, U_j este continuă, avem: $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial U_i \partial U_j} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial U_j \partial U_i}$.

În conformitate cu definiția funcțiilor caracteristice, derivatele parțiale $\frac{\partial \Phi}{\partial U_i}$ și $\frac{\partial \Phi}{\partial U_j}$ sunt parametri termodinamici cu semnificații fizice directe; din acest motiv, relația precedentă:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial U_i \partial U_j} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial U_j \partial U_i}$$

reprezintă o sursă extrem de importantă de relații între parametrii termodinamici, egalitățile astfel obținute fiind numite *relațiile lui Maxwell*. În particular, pornind de la expresiile diferențialelor energiei interne U , entalpiei H , energiei libere F și entalpiei libere G , pentru sisteme termodinamice închise ($v_k = \text{constant}$) se obțin următoarele relații ale lui Maxwell:

$$dU = -\sum_{i=1}^m f_i da_i + T \cdot dS, \quad \text{de unde:} \quad -\frac{\partial f_i}{\partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right) = \frac{\partial}{\partial a_i} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial T}{\partial a_i},$$

$$dH = \sum_{i=1}^m a_i df_i + T \cdot dS, \quad \text{de unde:} \quad -\frac{\partial f_i}{\partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right) = \frac{\partial}{\partial a_i} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial T}{\partial a_i},$$

$$dF = -\sum_{i=1}^m f_i da_i - S \cdot dT, \quad \text{de unde:} \quad -\frac{\partial f_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} \right) = \frac{\partial}{\partial a_i} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = -\frac{\partial S}{\partial a_i},$$

$$\text{și – respectiv:} \quad dG = \sum_{i=1}^m a_i df_i - S \cdot dT, \quad \text{de unde:} \quad \frac{\partial a_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial f_i} \right) = \frac{\partial}{\partial f_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -\frac{\partial S}{\partial f_i}.$$

Rezultatele care corespund gazelor ($a_i = V$ și: $f_i = p$):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p=\text{const.}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S=\text{const.}}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V=\text{const.}} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T=\text{const.}},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V=\text{const.}} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S=\text{const.}} \quad \text{și:} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=\text{const.}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T=\text{const.}},$$

pot fi ușor memorizate cu ajutorul regulii “dreptunghiului lui Tisza” (v. figura 5.24), care dă de asemenea și semnificațiile fizice ale derivatelor parțiale ale celor mai importante funcții caracteristice²²:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S=\text{const.}} = V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p=\text{const.}} = T; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V=\text{const.}} = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T=\text{const.}} = -p;$$

²² Expresiile care urmează arată că – dacă se cunoaște una dintre funcțiile caracteristice U, H, F, G, Ω_F etc. – se pot găsi toate celelalte mărimi importante. Din acest motiv, parametrii termodinamici U, H, F, G, Ω_F etc. pot fi numiți de asemenea (prin analogie cu energia potențială mecanică) – *potențiale termodinamice*.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S=const.} = -p; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V=const.} = T; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T=const.} = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p=const.} = -S.$$

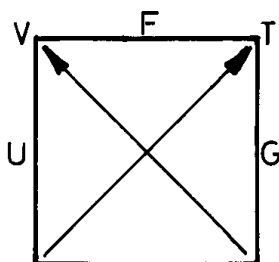


Fig. 5.24

Probleme

6. Pornind de la cel de al doilea principiu al termodinamicii, deduceți expresiile: a) energiei interne, b) entropiei, c) ecuației transformării adiabaticice (reversibile), toate pentru un gaz real de tipul Van der Waals.

Rezolvare: a) Pornind de la expresia generală a primelor două principii ale Termodinamicii pentru o cantitate fixă (ν moli) de gaz: $dU = -p \cdot dV + T \cdot dS$, se obține:

$$\frac{dU}{dV} = -p + T \cdot \frac{dS}{dV}, \quad \text{de unde:} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T=const.} = -p + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T=const.}.$$

În conformitate cu relația lui Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T=const.} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V=const.}$, se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T=const.} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V=const.} - p. \quad \text{Pentru un gaz real de tipul Van der Waals: } p = \frac{\nu R}{V - \nu b} - \frac{a\nu^2}{V^2}$$

se găsește: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V=const.} = \frac{\nu R}{V - \nu b}$ și - în final: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T=const.} = \frac{a\nu^2}{V^2}.$

Pentru a completa expresia diferențială a energiei interne, obținem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V=const.} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_{V=const.} = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V=const.} = \nu C_V.$$

Deoarece variația energiei interne a unui gaz real de tipul Van der Waals, la volum constant, este produsă doar de variația energiei cinetice medii ($\bar{E}_c = \frac{i}{2}kT$) a moleculelor sale, căldura molară C_V a gazului Van der Waals nu depinde de temperatură. În final, se obține:

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V=const.} \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T=const.} \cdot dV = \nu C_V dT + \frac{a\nu^2}{V^2} dV,$$

de unde - prin integrare - se găsește că: $U_{VW} = \nu C_V T - \frac{a\nu^2}{V}$; se constată că termenul $\frac{a\nu^2}{V}$ reprezintă lucrul mecanic efectuat contra forțelor de atracție dintre molecule:

$$L_{efect.} = \int_V^\infty \Delta p \cdot dV = \int_V^\infty \frac{a\nu^2}{V^2} dV = \frac{a\nu^2}{V}.$$

$$b) \quad S_{VW} = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dU_{VW} + p \cdot dV}{T} = \int \frac{vC_V dT}{T} + \int \frac{vR}{V-vb} dV = S_o + vC_V \ln T + vR \ln(V - vb),$$

unde S_o este o constantă arbitrară.

c) Deoarece – în durata unei transformări adiabatică și reversibile – entropia S rămâne constantă, avem: $0 = dS_{VW} = vC_V \cdot \frac{dT}{T} + vR \cdot \frac{dV}{V - vb}$, de unde: $vC_V \ln T + vR \ln(V - vb) = const.$

și – în final: $\ln T + \frac{R}{C_V} \ln(V - vb) = const.$, deci: $T(V - vb)^{R/C_V} = const.$

§5.9. Aplicații ale metodei funcțiilor caracteristice (potențialelor termodinamice)

a) *Formula lui Clapeyron-Clausius a tranzițiilor de fază*

Să considerăm tranziția unei substanțe între fazele 1 și 2 (spre exemplu, de la starea solidă la starea lichidă, de la starea solidă cu rețea cristalină cubică la starea solidă cu rețea cristalină hexagonală, etc). În conformitate cu legea empirică (experimentală) a tranzițiilor de fază, în cursul unei asemenea tranziții, presiunea și temperatura rămân constante.

În plus, pornind de la expresia diferențialei entalpiei libere G :

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \sum_{k=1}^n \mu_k dv_k,$$

se obține: $\frac{\partial \mu_k}{\partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial v_k} = \frac{\partial^2 G}{\partial v_k \partial T} = -\frac{\partial S}{\partial v_k} = -s_k$, $\frac{\partial \mu_k}{\partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial v_k} = \frac{\partial^2 G}{\partial v_k \partial p} = \frac{\partial V}{\partial v_k} = v_k$, unde

s_k și v_k sunt respectiv entropia molară și volumul molar al fazei k (a unei anumite substanțe). În condițiile unei transformări de stare (în general, a unei tranziții de fază), valorile potențialelor (electro) chimice corespunzând celor două faze în echilibru sunt egale (v. de asemenea figura 5.25): $\mu_1 = \mu_2$.

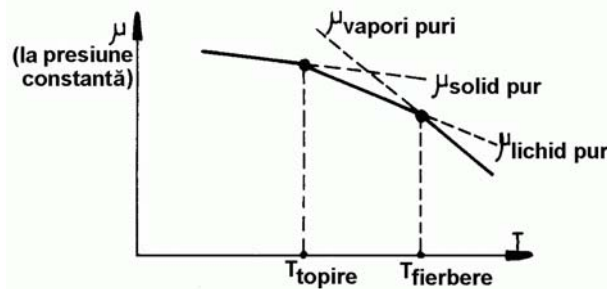


Fig. 5. 25

Se constată de asemenea că, în condițiile unei tranziții de fază:

$$\sum_{k=1}^2 \mu_k dv_k = \mu(dv_1 + dv_2) = \mu \cdot d(v_1 + v_2) = 0, \quad \text{deoarece suma } v_1 + v_2$$

rămâne constantă în cursul tranziției între fazele 1 și 2. În final se constată că entalpia liberă (funcția lui Gibbs) rămâne constantă în cursul tranziției de fază:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \mu(dv_1 + dv_2) = 0.$$

Fie T - temperatura la care se produce tranziția dintre fazele 1 și 2 la presiunea p , iar $T+dT$ – temperatura tranziției de fază la presiunea $p+dp$. Pornind de la egalitățile:

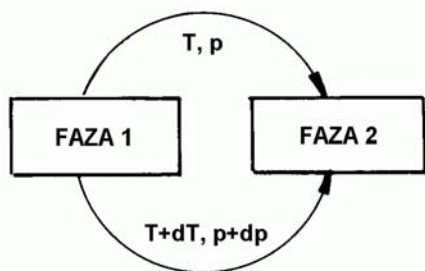


Fig. 5. 26

$$G_1(T, p) = G_2(T, p), \quad G_1(T, p) + dG_1 = G_1(T + dT, p + dp) = G_2(T + dT, p + dp) = G_2(T, p) + dG_2,$$

Fig.

se obține: $V_1 dp - S_1 dT = dG_1 = dG_2 = V_2 dp - S_2 dT$, de unde²³: $\frac{dT}{dp} = \frac{V_2 - V_1}{S_2 - S_1}$.

Ținând seamă că tranzițiile de fază sunt transformări reversibile, avem:

$$m\lambda = dQ_{transf. faza} = T(S_2 - S_1),$$

unde λ este căldura latentă corespunzând tranziției de fază considerate.

În final, se obține *formula lui Clapeyron-Clausius*: $\left(\frac{dT}{dp}\right)_{fierbere} \cong \frac{T(V_2 - V_1)}{m\lambda}$.

În particular, după fierberea unei anumite cantități de lichid, volumul vaporilor este considerabil mai mare decât cel (inițial) al lichidului: $V_{vapori} \gg V_{lichid}$, deci formula lui

Clapeyron-Clausius devine (pentru fierbere): $\left(\frac{dT}{dp}\right)_{fierbere} \cong \frac{T \cdot V_{vapori}}{m\lambda_{fierbere}}$.

Se constată că, întotdeauna: $\left(\frac{dT}{dp}\right)_{fierbere} > 0$, deci temperatura de fierbere crește

(respectiv scade) concomitent cu presiunea la care se produce acest fenomen. În practică, temperatura de fierbere a apei ajunge la 300...360 grade Celsius pentru presiuni de ordinul 100...1000 atm (10...100 MPa), temperatura și presiunea de fierbere apropiindu-se astfel de valorile parametrilor critici corespunzând apei: $T_c \approx 374 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_c \approx 217 \text{ atm}$; această consecință este aplicată pentru a obține sterilizarea alimentelor, a anumitor obiecte de îmbrăcăminte (militare sau de altă natură) etc. Aceeași relație indică și scăderea temperaturii de fierbere la presiuni joase (spre exemplu, a temperaturii de fierbere a apei în munți).

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{fierbere} = \frac{T}{\lambda_{fierbere}} \left(\frac{V_{lichid}}{m} - \frac{V_{solid}}{m}\right) = \frac{T}{\lambda_{fierbere}} \left(\frac{1}{\rho_{lichid}} - \frac{1}{\rho_{solid}}\right)$$

Pentru topirea unei substanțe, formula lui Clapeyron-Clausius poate fi scrisă în forma:

²³ O deducere diferită a aceleiași relații poate fi obținută pornind de la egalitatea:

$$\frac{\mu_1(T + dT, p + dp) - \mu_1(T, p)}{dT} = \frac{\mu_2(T + dT, p + dp) - \mu_2(T, p)}{dT}$$

Deoarece presiunea depinde de temperatură, se obține:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dT}, \quad \text{si cum: } \frac{\partial \mu}{\partial T} = -s, \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = v, \quad \text{se gaseste ca:}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v_2 - v_1}{s_2 - s_1} = \frac{V_2 - V_1}{S_2 - S_1}$$

Deoarece, pentru anumite substanțe, densitatea lichidului poate fi mai mare decât cea a solidului (spre exemplu pentru apă: $\rho_{\text{apa (lichid)}} \cong 10^3 \text{ kg/m}^3 > \rho_{\text{gheata}} \cong 800 \text{ kg/m}^3$, pentru aceste substanțe derivata $\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\text{topire}}$ va fi negativă, aceeași derivată fiind pozitivă pentru

substanțele având: $\rho_{\text{lichid}} < \rho_{\text{solid}}$. Scăderea temperaturii de topire a unei substanțe pentru presiuni aplicate mai mari a fost observată pentru gheață (efectul Tyndall), dar cauzele reale ale acestui fenomen sunt încă în discuție (presiunile înalte pot produce efecte mecanice, în particular distrugerii parțiale ale rețelei cristaline, fenomen care poate substitui astfel efectele pur termodinamice studiate mai sus).

b) Studiul efectului (procesului) lui Joule și Thomson

Să considerăm o anumită cantitate de substanță (gaz sau lichid), închisă într-un cilindru de două pistoane etanșe (fig. 5.27), cilindrul și pistoanele fiind termoizolante ($\delta Q=0$).

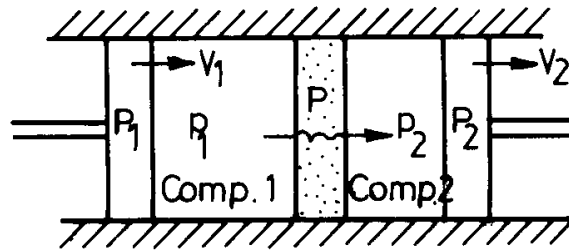


Fig. 5.27

Între pistoane se află un perete poros; deoarece orificiile peretelui (dopului) poros sunt suficient de înguste, scurgerea substanței prin acest dop poros este lentă, ceea ce face ca presiunile p_1 și p_2 din cele 2 compartimente 1 și 2 să fie diferite. Se presupune că la momentul inițial pistonul din dreapta este lângă dopul poros P; deplasările celor două pistoane sunt lente și reglate astfel încât presiunile substanței din cele două compartimente considerate să rămână constante în timp:

$$p_1 = \text{constantă} > p_2 = \text{constantă (timp)}.$$

Considerăm o cantitate de substanță care are volumul V_1 în primul compartiment, respectiv volumul V_2 în cel de al doilea compartiment. Deoarece lucrul mecanic efectuat (la presiunea constantă p_1) de către pistonul 1 asupra substanței pentru a evacua (din primul compartiment) cantitatea considerată de substanță este egal cu, $p_1 V_1$, în timp ce lucrul mecanic efectuat (la presiunea constantă p_2) de aceeași substanță asupra celui de al doilea piston, pentru a “elibera” volumul V_2 din cel de al doilea compartiment pentru cantitatea considerată de substanță, este egal cu $p_2 V_2$, variația de energie internă a acestei cantități de substanță (după trecerea sa prin dopul poros P) este: $H_1 = U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 = H_2$, deci procesul lui Joule-Thomson se produce la entalpie constantă. Deoarece $p_2 < p_1$, se poate spune că procesul Joule-Thomson constă într-o “depresurizare”²⁴ izentalpică.

Ținând seamă că o creștere a temperaturii substanței produsă prin scăderea presiunii ($\Delta p < 0$) prezintă un interes tehnic redus, se dorește obținerea - la sfârșitul acestui proces - a unei scăderi maxime posibile ($\Delta T < 0$) a temperaturii. Din acest motiv, se definește *eficiența unui proces Joule-Thomson diferențial* ($|\Delta p|$ suficient de mic) prin derivata:

$$\eta_{\text{Joule-Thomson}} = \left(\frac{dT}{dp}\right)_{H=\text{const.}}$$

Ținând seamă că parametrii caracteristici (de interes) ai procesului Joule-Thomson sunt temperatura T și presiunea p , pentru $H = \text{constantă}$ se obține:

²⁴ După cum este cunoscut, în limba engleză cuvântul “pressure” înseamnă “presiune”.

$$0 = dH(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \cdot dp, \text{ de unde: } \eta_{\text{Joule-Thomson}} = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p^{-1}.$$

Pe de altă parte, pentru o cantitate fixă ($v = \text{const.}$) de substanță, avem: $dH = V \cdot dp + dQ$, de unde:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \equiv \left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = mc_p, \text{ iar: } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \equiv \left(\frac{dH}{dp}\right)_T = V + T \left(\frac{dS}{dp}\right)_T \equiv V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

În conformitate cu relația lui Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \text{ se obține: } \eta_{\text{Joule-Thomson}} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{m \cdot c_p}.$$

Pornind de la expresia diferențială a ecuației termice de stare ($p = p(T, V)$):

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot dV$$

se obține (pentru $p = \text{constantă}$):

$$0 = dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot dV, \text{ deci: } \left(\frac{dV}{dT}\right)_{p=\text{const.}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1}$$

Se constată că expresia finală (în funcție de ecuația termică de stare: $p = p(T, V)$), valabilă pentru o substanță oarecare, a eficienței unui proces Joule-Thomson este:

$$\eta_{\text{Joule-Thomson}} = -\frac{V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1}}{m \cdot c_p}.$$

Pentru anumite substanțe, se constată că: $\eta_{\text{Joule-Thomson}} = C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i}\right)$, unde C și T_i sunt constante fizice, specifice substanței utilizate.

Se constată că, pentru: $T < T_i$, avem: $\eta_{\text{Joule-Thomson}} > 0$, deci *efectul Joule-Thomson permite obținerea* – în condițiile specificate – *unor temperaturi mai joase decât cele inițiale*, în timp

ce pentru: $T > T_i$ se găsește că: $\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\text{Joule-Thomson}} < 0$, deci - în acest caz - acest proces este

neinteresant din punct de vedere tehnic. Deoarece T_i reprezintă temperatura la care se schimbă

semnul eficienței procesului Joule-Thomson: $\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\text{Joule-Thomson}}$, această temperatură este

numită *temperatura de inversie a procesului Joule-Thomson*.

Pentru gazele reale de tipul Van der Waals, avem (v. exercițiul 6): $T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_c$.

Cele mai mici temperaturi critice fiind: $(T_c)_{He} \approx 5,3 \text{ K}$, $(T_c)_{H_2} \approx 33,1 \text{ K}$ și: $(T_c)_{N_2} \approx 126,1 \text{ K}$, valorile aproximative corespunzând temperaturilor de inversie – obținute pornind de la ecuația termică de stare Van der Waals – sunt: $(T_i)_{He} \approx 35,8 \text{ K}$, $(T_i)_{H_2} \approx 223,4 \text{ K}$ și $(T_i)_{N_2} \approx 851,2 \text{ K}$ (!), ultima temperatură fiind considerabil mai mare decât temperatura camerei. Se constată astfel că obținerea unui proces Joule-Thomson de interes tehnic nu este prea dificilă, acest

efect constituind realmente una dintre cele mai importante metode utilizate pentru obținerea temperaturilor cuprinse între -100°C și -270°C .

Probleme

7. Să se deducă expresia eficienței procesului Joule-Thomson pentru un gaz real de tipul Van der Waals.

Soluție: Pornind de la ecuația termică de stare a lui Van der Waals: $p = \frac{vRT}{V - vb} - \frac{av^2}{V^2}$, se

obține: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{vR}{V - vb}$, respectiv: $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{vRT}{(V - vb)^2} + \frac{2av^2}{V^3}$.

Ținând seamă că parametrii a și b ai lui Van der Waals sunt (doar) corecții, putem neglija puterile de ordinul 2 și cele mai înalte ale acestor parametri (deoarece: $\frac{av^2}{V^2} \ll p$, iar:

$b \ll V_m = \frac{V}{v}$). Procedând astfel, se găsește că: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{vR}{V(1 - vb/V)} \approx \frac{vR}{V} \left(1 + \frac{vb}{V}\right)$ și:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{2av^2}{V^3} - \frac{vRT}{V^2(1 - vb/V)^2} \cong \frac{2av^2}{V^3} - \frac{vRT}{V^2} \left(1 + \frac{2vb}{V}\right) = -\frac{vRT}{V^2} + \frac{2v^2}{V^3}(a - bRT),$$

de unde:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{vRT}{V^2} \left[1 + \frac{2v}{V} \left(b - \frac{a}{RT}\right)\right].$$

În continuare, se obține:

$$\eta_{J.Th.} = -\frac{1}{mc_p} \left[V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1} \right] \approx -\frac{V - V \left(1 + \frac{vb}{V}\right) \left[1 - \frac{2v}{V} \left(b - \frac{a}{RT}\right)\right]}{mc_p}, \text{ deci:}$$

$$\eta_{J.Th.} \approx \frac{vb - 2vb + \frac{2av}{RT}}{mc_p} = \frac{2av}{mc_p R} \left(\frac{1}{T} - \frac{Rb}{2a}\right).$$

În final se constată că: $(\eta_{J.Th.})_{VdW} = C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i}\right)$, unde: $C = \frac{2a}{\mu c_p R}$, iar: $T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_c$.

8. Evaluați temperatura de fierbere a apei la altitudinea $h=2000\text{ m}$, în condițiile unei atmosfere izoterme ($T_a = 300\text{ K}$), presiunea la suprafața mării fiind: $p_o = 1,013 \times 10^5\text{ Pa}$. Masele molare ale aerului și – respectiv – apei sunt: $\mu_{aer} = 28,8\text{ kg/mol}$ și: $\mu = 18\text{ kg/kmol}$, căldura latentă corespunzând fierberii apei este: $\lambda = 2253\text{ kJ/kg}$, iar temperatura de fierbere a apei la nivelul mării este $t_o = 100^{\circ}\text{C}$, accelerația gravitațională corespunzătoare fiind: $g_o \cong 9,81\text{ m/s}^2$. Se presupune că ecuația termică de stare a gazelor perfecte este satisfăcută de vaporii de apă.

Soluție: Pornind de la formula lui Clapeyron-Clausius corespunzând fierberii unei substanțe: $\frac{dT}{dp} \approx \frac{T \cdot V_{vapori}}{m \cdot \lambda}$ și de la ecuația termică de stare a gazelor perfecte: $V = \frac{vRT}{p}$, se

obține: $\frac{dT}{dp} \approx \frac{vRT^2}{m \cdot \lambda \cdot p}$, de unde: $\frac{dp}{p} = \frac{\mu \lambda}{RT^2} \cdot dT$.

Pentru o atmosferă izotermă, avem de asemenea (v. exercițiul 4 al fasciculei 53 a acestei serii): $\frac{dp}{p} = -\frac{\mu_{aer}g_o}{RT_a} dz$. În continuare, se găsește că: $\frac{\mu \cdot \lambda}{RT^2} dT = -\frac{\mu_{aer}g_o}{RT_a}$, de unde:

$$\mu \cdot \lambda \int_{T_o}^{T(h)} \frac{dT}{T^2} = -\frac{\mu_{aer}g_o}{T_a} \int_0^h dz.$$

În final, se obține: $\frac{1}{T(h)} = \frac{1}{T_o} + \frac{\mu_{aer}g_o h}{\mu \cdot \lambda T_a}$, deci – efectuând calculele numerice – se găsește:
 $\frac{1}{T_{fierbere}(h)} = \frac{1}{100 + 273,15} + \frac{28,8 \cdot 9,81 \cdot 2000}{18 \cdot 2253 \cdot 300}$, deci: $T_{fierbere} \approx 366,79 K$ ($t_{fierbere} \approx 93,65^{\circ}C$).

9. Admițând că diferențiala entalpiei corespunzând diferitelor faze ale unei substanțe este bine aproximată de expresia: $dH = \nu C_p dT$, unde C_p este căldura molară la presiune constantă (C_p este presupusă constantă) corespunzând fazei considerate, deduceți expresia “vitezei” $\frac{d\lambda}{dT}$ a variației căldurii latente λ a tranziției de fază (în raport) cu temperatura.

Soluție: Ținând seamă de definiția: $m \cdot \lambda = Q_{transf. faza}$ a căldurii latente, precum și de implicația formulării lui Clausius a principiului al doilea al termodinamicii privind căldura schimbată în cursul tranziției de fază: $Q_{transf. faza} = T\Delta S = T(S_2 - S_1)$, se obține:

$$m \frac{d\lambda}{dT} = \Delta S + T \cdot \Delta \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{dp}{dT} \right].$$

Folosind primele două principii ale termodinamicii, se găsește că:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dH - Vdp}{T} = \frac{\nu C_p}{T} dT - \frac{V}{T} dp, \text{ de unde: } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\nu C_p}{T} \text{ și: } \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\frac{V}{T}.$$

Având în vedere faptul că formula lui Clapeyron-Clausius poate fi scrisă în forma:

$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ = constantă (pentru o anumită tranziție de fază, la temperatură dată), iar temperatura celor două faze în echilibru este aceeași: $T_2 = T_1 = T$, se obține expresia care urmează:
 $m \frac{d\lambda}{dT} = \Delta S + \nu \Delta C_p - \Delta V \cdot \frac{\Delta S}{\Delta V} = \nu \Delta C_p$ și în final: $\frac{d\lambda}{dT} = \frac{1}{\mu} \Delta C_p$, unde: $\Delta C_p = C_{p2} - C_{p1}$ este diferența căldurilor molare la presiune constantă corespunzând celor două faze.

10. Pornind de la rezultatul problemei precedente, găsiți dependența de temperatură a presiunii de fierbere.

Rezolvare: Ținând seamă de expresia specifică a formulei lui Clausius-Clapeyron corespunzând fierberii (v. problema 8): $\frac{dp}{p} = \frac{\mu \cdot \lambda}{RT^2} dT$, precum și de rezultatul problemei precedente:

$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{1}{\mu} \Delta C_p$, de unde: $\lambda(T) = \lambda_o + \frac{1}{\mu} \Delta C_p T$ (deoarece ΔC_p este constantă), se obține:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mu \cdot \lambda_o}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} + \frac{\Delta C_p}{R} \cdot \frac{dT}{T}.$$

În continuare, se găsește că: $\ln p = -\frac{\mu \cdot \lambda_o}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + \ln A$, și – în final:

$$p(T) = A \cdot T^{\Delta C_p / R} \cdot \exp\left(-\frac{\mu \cdot \lambda_o}{RT}\right) = A \cdot T^{\Delta C_p / R} \cdot \exp\left(-\frac{L_o}{kT}\right),$$

unde: $L_o = \frac{\mu \cdot \lambda_o}{N_A}$ reprezintă energia (de extracție) necesară unei molecule (de lichid) pentru a putea părăsi lichidul, la temperaturi foarte joase: $T \rightarrow 0 \text{ K}$ (N_A este numărul lui Avogadro).

11. Admițând că emisia termoelectronică a suprafețelor încălzite poate fi descrisă drept o tranziție de fază a electronilor (între faza “condensată” în solid și faza de “vapori” în vid), deduceți dependențele densităților curenților de emisie termoelectronică de temperatura suprafeței emițătoare, în cazul fizicii: a) clasice, b) cuantice. Se menționează că fizica cuantică arată că – pentru solide – contribuția electronilor la energia internă (și, implicit, la căldura specifică) este neglijabilă.

Soluție: Se știe că densitatea curentului electric este definită prin expresia:

$$\vec{j} = \frac{\Delta I}{\Delta A_n} \cdot \vec{l}_{tr.q} = \frac{\Delta^2 Q}{\Delta A_n \cdot \Delta t} \vec{l}_{tr.q},$$

unde $\Delta^2 Q$ este sarcina electrică care traversează - în durata Δt - un element de suprafață de arie ΔA_n situat în planul perpendicular pe direcția de transport (mișcare) a sarcinilor electrice ($\vec{l}_{tr.q}$ este vectorul unitar al acestei direcții; v. fig. 5.28).

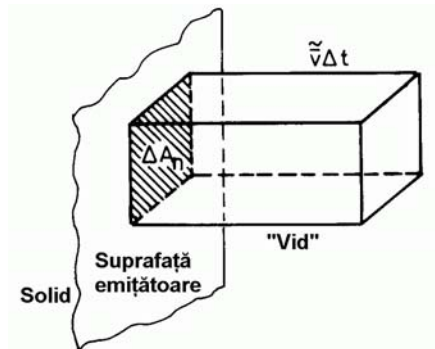


Fig. 5.28

Fie n numărul electronilor din unitatea de volum în afara solidului, iar \vec{v} viteza medie a acestor electroni (în “vid”). Deoarece electronii care traversează elementul de suprafață de arie ΔA_n în durata Δt se găsesc într-un cilindru cu generatoarea egală cu $\vec{v} \cdot \Delta t$, sarcina $\Delta^2 Q$ este dată de expresia: $\Delta^2 Q = (-)n \cdot \vec{v} \cdot \Delta t \cdot \Delta A_n$, unde $-e$ (e fiind sarcina electrică elementară) este sarcina unui electron. Se constată că densitatea curentului electric este:

$$\vec{j} = -\frac{e \cdot n \cdot \vec{v} \cdot \Delta t \cdot \Delta A_n}{\Delta t \cdot \Delta A_n} = -n \cdot e \cdot \vec{v}.$$

Ansamblul format de electronii ieșiți din solid se comportă (aproximativ) ca un gaz perfect. Ținând seamă că: $n = \frac{p}{kT}$, precum și de faptul că viteza medie este proporțională cu $T^{1/2}$

(deoarece – pentru gazele perfecte – avem: $\vec{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \propto \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$), obținem:

$$j = \frac{p}{kT} \cdot e \cdot CT^{1/2} = \frac{A \cdot e \cdot C}{k} \cdot T^{\frac{\Delta C_p}{R} - \frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{L_o}{RT}\right),$$

unde $\frac{A \cdot e \cdot C}{k} = B$ este o constantă fizică (specifică suprafeței emițătoare). Evident, relația obținută exprimă valoarea de *saturație* (j_s) a densității curentului electric, corespunzând cazului în care toți electronii ieșiți din solid ajung la cel de al doilea electrod (la anod).

a) Datorită faptului că volumul unui solid este practic constant, valoarea căldurii molare la presiune constantă corespunzând electronilor din solid este egală cu C_V . Deoarece – în fizica clasică – ansamblul electronilor liberi dintr-un solid este considerat de asemenea drept un gaz perfect, avem: $\Delta C_p = (C_p)_{vid} - (C_p)_{electroni \in solid} = C_p - C_V = R$.

Se constată că, în acest caz: $j_s(T) = B \cdot T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{L_o}{kT}\right)$ (legea lui Richardson),

unde L_o reprezintă energia de extracție a unui electron din solid, la limita $T \rightarrow 0$ K.

Legea lui Richardson este verificată experimental pentru curenții de emisie termoelectronică emiși de suprafețele semiconductorilor.

b) Deoarece contribuția electronilor liberi la căldura specifică a unui solid este – în conformitate cu fizica cuantică – neglijabilă, obținem: $(\Delta C_p)_{fizica\ cuantica} = (C_p)_{gaz} - 0 = \frac{5R}{2}$, de

unde: $j_s(T) = B \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{L_o}{kT}\right)$ (legea lui Richardson și Dushman).

Legea Richardson-Dushman este valabilă pentru metale.

12. Generalizați “regula pătratului” a lui Tisza, pentru a obține (și memora) ușor relațiile lui Maxwell corespunzând sistemelor termodinamice uzuale cu 2 componente, având numere de moli (ν_1, ν_2) variabile.

Soluție: Mai întâi, vom considera un pătrat având în vârfurile sale (v. figura 5.29) parametri uzuali de univocitate (V, S, ν_1, ν_2).

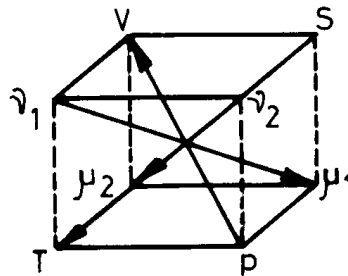


Fig. 5.29

În continuare, pornind de la acest pătrat, considerat drept o față a unui cub (într-un spațiu fictiv), putem completa vârfurile opuse ale cubului prin parametrii duali: $V \rightarrow p = -\frac{\partial U}{\partial V}$, $S \rightarrow T$, $\nu_1, \nu_2 \rightarrow \mu_1 = \frac{\partial U}{\partial \nu_1}$, μ_2 . În final, diagonalele principale ale cubului vor avea în general sensul de la parametrii de univocitate uzuali spre parametrii duali, respectiv sensul invers dacă definiția parametrului dual prezintă un semn “-“ (spre exemplu, $p = -\frac{\partial U}{\partial V}$).

Pornind de la această regulă, se obțin imediat relațiile lui Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = -\frac{\partial S}{\partial v_1}, \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial V}{\partial v_1}, \quad \text{etc.}$$

Referințe

1. E. Fermi "Thermodynamics", Dover Publ., New York, 1941 (tradusă în limba română la Editura Științifică, București, 1969).
2. R.L.Sweigert, M.J.Goglia "Thermodynamics", Ronald Press Comp., 1955.
3. W.Macke "Thermodynamik und Statistik", Geest & Portig, Leipzig, 1963.
4. R. P. Feynman "Fizica modernă", 3 vol., Editura Tehnică, București, 1970.
5. G. Moisil "Fizica pentru ingineri", vol.1, Editura Tehnică, București, 1973.
6. I. Pop "Fizica moleculară și termodinamică", Editura Didactică și Pedagogică, București, 1975.
7. C. Chahine, P. Devaux "Thermodynamique statistique (résumés de cours et problèmes résolus)", Dunod Univ., Bordas, Paris, 1976.
8. D. I. Saharov "Culegere de probleme de fizică", Editura Didactică și Pedagogică, București, 1976.
9. H. Demange, G. Germain, M. Notin "Comprendre et Appliquer la Thermodynamique", Masson, Paris-New York-Barcelone-Milan, 1978.
10. O. Gherman, Z. Gabos "Termodinamica și Fizica statistică", Editura didactică și pedagogică, București, 1978.
11. A. Kikoine, I. Kikoine "Physique Moléculaire", Editura Mir, Moscova, 1979.
12. *** "La Physique", Encycl.Sci.de l'Univers, Gauthier-Villars, Bordas, Paris, 1981.
13. C. Plăvițu, I. Petrea, A. Hristev, L. Georgescu, D. Borșan, V. Dima, R. Moldovan "Fizică moleculară – probleme", Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981.
14. P.Morlaës, J.Cl.Morlaës "Thermodynamique chimique", Vuipert, Paris, 1982.
15. Ș.Țițeica "Termodinamica", Editura Academiei Române, București, 1982.
16. I. M. Popescu "Fizica", vol.1, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1982.
17. I. M. Popescu, D. Iordache, St. Tudorache, M. Stan, V. Fara "Probleme rezolvate de fizică", vol.1, Editura Tehnică, București, 1984.
18. P. Sterian, M. Stan "Fizica", Editura Didactică și Pedagogică, București, 1985.
19. G. Moisil "Termodinamica", Editura Academiei Române, București, 1988.
20. A. Hristev "Probleme de termodinamică, fizică moleculară și căldură", Editura Tehnică, București, 1988.
21. D. Sivoukhine "Cours de Physique Générale – Thermodynamique et Physique moléculaire", Editura Mir, Moscova, 1989.
22. W. Gorzkowski "International Physics Olympiads", World Scientific, Singapore, 1990.
23. M. Sprackling "Thermal Physics", Macmillan Physical Science, 1991.
24. D. Iordache "Thermodynamique et Physique Statistique", Editura Universității "Politehnica", București, 1993.
25. P. Sterian, cap.4 "Elemente de Termodinamica proceselor reversibile și ireversibile", pag. 193-332, în "Fizica", vol.1, Editura didactică și pedagogică, București, 1996.
26. R. Pop, D. Iordache "Culegere de probleme de Fizică, vol.1: Termodinamica și Fizica statistică", Editura Radical, Craiova, 1997.