

III. TERMODINAMICA

1. Sisteme termodinamice

1.1. Stări și procese termodinamice. Principiul general

Termodinamica studiază procesele fizice care au loc în sisteme cu un număr foarte mare de particule, în care intervin și fenomene termice. Un sistem termodinamic este o porțiune oarecare din Univers care poate interacționa cu mediul înconjurător (exteriorul).

Un sistem este izolat dacă nu interacționează cu exteriorul. Un sistem închis schimbă numai energie cu exteriorul. Un sistem este deschis dacă schimbă substanță cu mediul înconjurător.

Starea unui sistem termodinamic la un moment dat este determinată de un număr finit de parametri numiți parametrii de stare. Presiunea și volumul sunt parametri mecanici, iar temperatura este un parametru specific termodinamicii.

Parametrii intensivi (presiunea, temperatura, concentrația, tensiunea electrică etc.) nu depind de numărul de particule din sistem, având aceeași valoare pentru toate elementele constituente ale sistemului. Parametrii extensivi (volumul, energia internă, entropia, sarcina electrică etc.) sunt proporționali cu numărul de particule din sistem, fiind mărimi aditive.

Pentru a exprima lucrul mecanic elementar, asociem fiecărui contact (mecanic, electric, magnetic, chimic etc.) dintre sistem și exterior o pereche de parametri – unii de forță A_i (exemplu: presiunea) și alții de poziție a_i (exemplu: volumul). Parametrii corespunzători contactului mecanic sînt presiunea și volumul.

Starea de echilibru termodinamic este o stare în care parametrii de stare sunt constanți în timp și nu există fluxuri în interiorul sistemului.

Principiul general al termodinamicii (primul postulat) arată că dacă un sistem termodinamic izolat este perturbat la un moment dat, atunci după încetarea perturbației sistemul evoluează spontan (de la sine) către o stare de echilibru termodinamic, pe care o atinge după un timp τ numit timp de relaxare. Sistemul nu poate ieși niciodată de la sine din starea de echilibru termodinamic.

Trecerea unui sistem dintr-o stare de echilibru termodinamic în altă stare de echilibru constituie un proces termodinamic.

Procesele termodinamice pot fi clasificate din mai multe puncte de vedere:

a) după legătura dintre starea finală și cea inițială, în:

- ciclice, când starea finală coincide cu starea inițială;
- neciclice, când starea finală este diferită de starea inițială.

b) după mărimea variației relative a parametrilor de stare, în:

- infinitesimale (variația relativă a parametrilor de stare este foarte mică);
- finite (cel puțin un parametru suferă o variație finită).

c) după viteza de desfășurare (natura stărilor intermediare), în:

- cvasistatice (stările intermediare sunt arbitrar de apropiate de stările de echilibru);
- nestatice (stările intermediare nu pot fi complet caracterizate din punct de vedere termodinamic, sistemul nefiind omogen). Numai pentru stările de echilibru termodinamic sunt definiți parametrii de stare.

Deosebirea dintre aceste două tipuri de procese este dată de timpul de relaxare τ . În procesele cvasistatice variația parametrilor este suficient de lentă, așa încît, prin procese de relaxare, sistemul se poate adapta în fiecare moment noilor condiții, astfel că stările intermediare prin care trece sistemul pot fi considerate stări de echilibru.

Procesele în care variația parametrilor este mare, astfel că stările intermediare nu sunt stări de echilibru, sunt procese nestatice (se reprezintă simbolic printr-o bandă hașurată).

Un proces este considerat cvasistatic dacă timpul caracteristic procesului este mai mare sau egal cu timpul de relaxare ($t \geq \tau$); dacă însă $t < \tau$ procesul este nestatic.

d) după modul în care sistemul poate reveni dintr-o stare finală în starea inițială, în:

- reversibile, dacă în final sistemul și mediul înconjurător revin la stările lor inițiale;
- ireversibile, în caz contrar.

Sensul unui proces poate fi inversat doar în absența efectelor disipative (frecare, vâscozitate, histerezis magnetic, rezistență electrică etc.). Un proces este reversibil dacă este efectuat cvasistatic (suită de stări de echilibru ce pot fi parcurse în ambele sensuri) și dacă lipsesc efectele disipative. Toate procesele reale sunt ireversibile. Totuși, procesele reversibile au o mare importanță teoretică, fiind cazuri limită la care tind transformările reale nedisipative, atunci când devin foarte lente.

1.2. Temperatura. Principiul zero al termodinamicii

Două sisteme puse în contact alcătuiesc un sistem global ce atinge cu timpul starea de echilibru termic. Echilibrul nu se strică dacă înlăturăm contactul dintre sisteme și după un timp îl reînnoim. Aceasta arată că dacă sistemul global este în echilibru, atunci și fiecare din sistemele componente va fi în echilibru termic. De aici decurge principiul zero al termodinamicii (legea tranzitivității echilibrului termic): două sisteme în echilibru termic cu al treilea sunt în echilibru între ele.

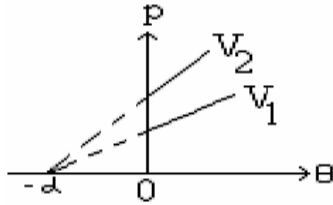
Această lege experimentală permite introducerea temperaturii ca parametru macroscopic, ca o proprietate comună a sistemelor aflate în echilibru termic. Principiul zero al termodinamicii poate fi formulat cu ajutorul noțiunii de temperatură: există o funcție de stare numită temperatură; egalitatea temperaturilor în toate punctele este condiția de echilibru termic pentru două sisteme sau două părți ale aceluiași sistem. Deoarece corpurile în echilibru termic au aceeași temperatură, este posibilă măsurarea temperaturii lor cu ajutorul unui corp numit termometru, care este în echilibru termic cu ele. Drept corp termometric poate servi orice corp care are o proprietate măsurabilă și care variază cu temperatura în mod reproductibil. Pentru aprecierea temperaturii se poate alege: variația volumului, variația presiunii, variația rezistenței electrice etc. Pentru etalonarea diferitelor termometre se utilizează de obicei termometrul cu gaz, care se bazează pe faptul că în cazul gazului ideal produsul dintre presiune și volum este funcție numai de temperatura gazului θ , adică:

$$P V = R (\theta + \alpha)$$

Constantele R și α se determină alegând anumite puncte standard cărora li se atribuie valori date ale temperaturii empirice θ . Dacă se alege $\theta = 0$ grade pentru punctul de topire al gheții și $\theta = 100$ grade pentru punctul de fierbere al apei pure, atunci se obține scara centezimală (Celsius) în care temperatura se notează cu t , iar constantele au următoarele valori: $R = 8,31$ J/mol·grad și $\alpha = 273,15$ grade. Dacă se menține volumul constant, atunci măsurarea temperaturii se reduce la măsurarea presiunii. În acest caz relația de mai sus poate fi scrisă sub forma uzuală:

$$\theta = a p + b \quad \text{unde} \quad a = V / R, \quad b = - \alpha$$

Se constată că pentru $p = 0$, $\theta = b = -\alpha$. La volum constant, presiunea variază liniar cu temperatura.



După 1954 s-a ales ca punct de referință punctul triplu al apei, în care coexistă în echilibru gheața, apa și vaporii de apă la presiunea de o atmosferă. Acesta are avantajul de a putea fi realizat cu mai mare precizie decât cele două puncte fixe din scara Celsius.

Temperatura punctului triplu al apei s-a ales egală cu 273,16 K, iar noua scară termodinamică a temperaturii se numește scara Kelvin, în care temperatura este dată de relația:

$$T = (\theta + 273,15) K$$

Pentru punctul triplu al apei $T = 273,16 K$, iar în scara Celsius $\theta = t = 273,16 - 273,15 = 0,01 ^\circ C$.

1.3. Ecuatii de stare

Starea unui sistem termodinamic este descrisă de parametrii de forță A_i , de parametrii de poziție a_i și de temperatură. Dacă notăm cu n numărul de contacte posibile dintre sistem și mediul înconjurător și ținem seama de faptul că temperatura este parametrul care descrie contactul termic, iar pentru fiecare din celelalte tipuri de contacte asociem sistemului o pereche de parametri $A_i, a_i, i = 1, 2, \dots, n-1$, rezultă în total $2(n-1) + 1 = 2n-1$ parametri, care însă nu sunt toți independenți. Numărul de parametri independenți este egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului și este egal cu numărul de contacte care există între sistemul în starea dată și exterior. Astfel starea sistemului este complet determinată prin cunoașterea unui parametru pentru fiecare grad de libertate.

Dacă starea sistemului este fixată de parametrii de forță A_1, A_2, \dots, A_{n-1} și de T , atunci ecuațiile care dau parametrii de poziție în funcție de temperatură și de parametrii de forță constituie ecuațiile termice de stare ale sistemului:

$$a_i = a_i(A_1, A_2, \dots, A_{n-1}; T) \equiv a_i(A, T), \quad i = 1, 2, \dots, n-1$$

deci $n-1$ ecuații de stare.

Starea sistemului poate fi fixată tot atât de bine dacă se dau parametrii de poziție a_i și temperatura T , astfel încât ecuațiile termice de stare vor fi:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_{n-1}; T) \equiv A_i(a, T)$$

Ecuațiile termice de stare se completează cu ecuația calorică de stare care leagă energia internă U a sistemului de parametrii de stare:

$$U = U(a, T) \quad \text{sau} \quad U = U(A, T)$$

Dacă sistemul este în contact mecanic și termic cu exteriorul, $n = 2$, starea lui va fi caracterizată de doi parametri independenți T și V , iar presiunea se determină în funcție de T , V și de masă (sau numărul de moli):

$$P = f(T, V, m) \quad \text{sau} \quad P = f(T, V, n)$$

Experiența arată că la presiuni foarte mici un gaz real se comportă ca un gaz perfect. Astfel pentru gazul real:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV}{T} = \text{const.}$$

independent de natura gazului. Pentru gazul ideal:

$$\frac{PV}{T} = \text{const.}$$

pentru orice valori ale lui P și T .

Ecuția termică de stare pentru n moli de gaz perfect este:

$$PV = nRT$$

În cazul gazelor reale, ecuația termică de stare este ecuația Van der Waals

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

în care corecția nb ține seama de volumul propriu al moleculelor, iar corecția $\frac{n^2 a}{V^2}$ ia în considerare interacțiunile dintre molecule.

1.4. Coeficienții termodinamici

În multe probleme practice, prezintă interes următorii coeficienți termodinamici:

a) Coeficientul de dilatare termică:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.1)$$

b) Coeficientul termic al presiunii:

$$\beta = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.2)$$

c) Coeficientul de comprimare izotermă:

$$k_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.3)$$

d) Coeficientul de comprimare adiabatică:

$$k_Q = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_Q \quad (1.4)$$

Considerăm ecuația termică de stare a unui sistem în contact mecanic și termic cu mediul înconjurător:

$$f(P, V, T) = 0$$

Dacă alegem ca variabile independente V și T , putem scrie variația presiunii:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT \Rightarrow dV = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} dP - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} dT$$

Dacă alegem ca variabile independente P și T, putem scrie variația volumului:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

Egalând coeficienții lui dP și dT din ultimele două relații, obținem:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 1; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \quad (1.5)$$

În prima relație se constată o simplificare formală a lui ∂V și a lui ∂P . În a doua relație semnul minus corespunde numărului impar de factori.

Din relațiile (1.1), (1.2), (1.3) și (1.5) rezultă:

$$\boxed{\alpha = \beta k_T P_0} \quad (1.6)$$

1.5. Diferențiala totală exactă

Se numește diferențială totală exactă a unei funcții $f(x, y)$ o sumă de forma:

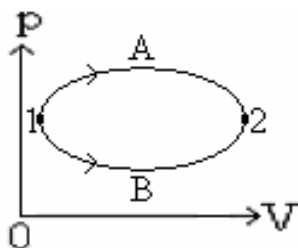
$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = X dx + Y dy$$

Derivatele parțiale sunt luate cu condiția ca mărimea de la indice să fie constantă. Folosind teorema inversării ordinei de derivare la calculul derivatelor parțiale (derivatele mixte nu depind de ordinea în care se face derivarea):

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

rezultă condiția necesară și suficientă ca df să fie o diferențială totală exactă:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$$



În acest caz pentru un ciclu arbitrar:

$$\oint df = 0$$

adică:

$$\int_{1(A)}^2 df = \int_{1(B)}^2 df \quad (\text{integrala nu depinde de drum})$$

1.6. Energia internă a unui sistem termodinamic

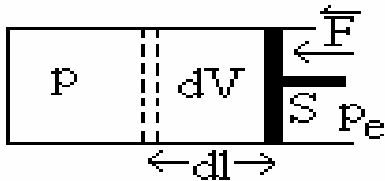
Energia internă a unui sistem este energia totală a sistemului măsurată într-un sistem de referință în care centrul lui de masă este în repaus.

Energia internă cuprinde energia tuturor formelor de mișcare și de interacțiune dintre particulele care constituie sistemul, adică: energia mișcărilor de translație și de rotație a moleculelor, energia de oscilație a atomilor în molecule, energia de interacție dintre

molecule, energia de mișcare a electronilor în atomi, energia internă a nucleelor etc. Energia internă a sistemului este o funcție de stare.

1.7. Lucrul mecanic

Considerăm un gaz aflat într-un cilindru cu un piston de arie S asupra căruia acționează o forță F ce produce o deplasare $d\ell$.



Lucrul mecanic efectuat de forța externă F într-o transformare reversibilă sau ireversibilă este:

$$dL = F d\ell = p_e S d\ell = p_e dV$$

unde p_e este presiunea exercitată din exterior asupra sistemului.

În cazul unei transformări reversibile (succesiune de stări de echilibru în absența efectelor disipative), lucrul mecanic elementar este:

$$dL = -P dV \quad (1.7)$$

unde $P = -p_e$ este presiunea exercitată de gaz asupra pistonului, orientată în sens contrar presiunii externe p_e . Semnul minus este în acord cu convenția potrivit căreia deplasarea elementului de suprafață este opusă sensului pozitiv al normalei la suprafață.

Dacă sistemul (gazul) efectuează un lucru mecanic asupra exteriorului, atunci are loc o creștere a volumului gazului ($dV > 0$) și deci $dL < 0$. Dacă însă sistemul exterior efectuează un lucru mecanic asupra gazului, atunci $dL > 0$, deoarece $dV < 0$.

Deci lucrul mecanic primit de sistem este pozitiv, iar lucrul mecanic cedat de sistem este negativ. Din punct de vedere ingineresc, interesează lucrul mecanic dL^* efectuat de sistem asupra exteriorului și de aceea se consideră că în acest caz $dL^* > 0$. Deci $dL^* = -dL$.

În relația (1.7) volumul V este un parametru extern numit parametru de poziție sau coordonată generalizată, iar $-P$ este un parametru intern numit parametru de forță sau forță generalizată.

În general, pentru o transformare reversibilă, expresia lucrului mecanic elementar are forma:

$$dL = \sum_i A_i da_i \quad (1.8)$$

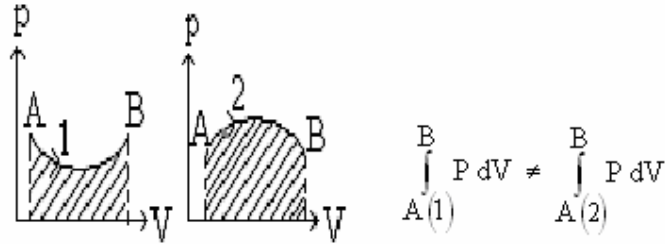
unde A_i este parametrul de forță, iar a_i este parametrul de poziție. Fiecărui parametru a_i îi corespunde un parametru conjugat A_i .

În cazul unei transformări finite reversibile, lucrul mecanic efectuat de sistem între două stări A și B este:

$$L = - \int_A^B P dV \quad (1.9)$$

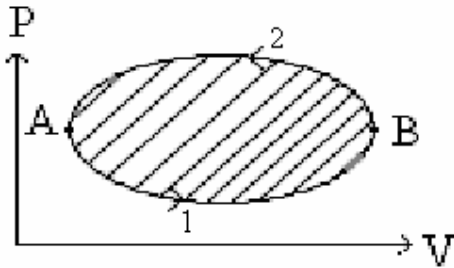
Integrala trebuie efectuată de-a lungul curbei care descrie procesul în diagrama (P, V) și reprezintă valoarea numerică a suprafeței delimitate de curbă, de axa volumului și de ordonatele stărilor inițială și finală.

Mărimea lucrului mecanic este numeric egală cu aria hașurată în figură. Din figură se observă că lucrul mecanic depinde de drumul considerat între stările A și B , adică



Astfel dL nu este o diferențială totală exactă, adică lucrul mecanic este o mărime de proces. Într-un proces finit lucrul mecanic nu se poate exprima ca diferența dintre valoarea corespunzătoare stării finale și aceea corespunzătoare stării inițiale. Se notează cu δL .

În cazul unui ciclu reprezentat într-o diagramă (P, V) lucrul mecanic este egal cu aria delimitată de ciclu.



Pe curba $A1B$ lucrul mecanic este negativ, iar pe curba $B2A$ lucrul mecanic este pozitiv, astfel că lucrul mecanic total efectuat în ciclul din figură este pozitiv (ciclul este parcurs în sens trigonometric). Dacă ciclul ar fi fost parcurs în sensul de mișcare a acelor de ceasornic, atunci lucrul mecanic total efectuat pe ciclu ar fi fost negativ.

1.8. Cantitatea de căldură

Cantitatea de căldură este o formă a schimbului de energie între un sistem și mediul înconjurător, fără variația parametrilor externi. Cantitatea de căldură schimbată de sistem cu exteriorul se transmite prin contact direct între corpuri (conducție, convecție), sau prin intermediul radiațiilor electromagnetice.

Astfel, deși atât lucrul mecanic, cât și cantitatea de căldură au dimensiunile unei energii, L și Q nu sunt forme de energie, ci două moduri diferite de transmitere a energiei între sistem și mediul înconjurător. Lucrul mecanic este o formă macrofizică (ordonată) de transmitere a energiei, iar cantitatea de căldură este o formă microfizică (dezordonată) de transmitere a energiei. Reprezentarea cinetică a cantității de căldură explică tendința energiei mecanice de a se converti în căldură, dată de relația ordine-dezordine.

Prin convenție, cantitatea de căldură primită de sistem este pozitivă, iar cantitatea de căldură cedată de sistem exteriorului este negativă.

Cantitatea de căldură este o mărime de proces. Se notează cu δQ .

2. Principiul întâi al termodinamicii

2.1. Formularea principiului

Principiul întâi al termodinamicii exprimă legea conservării energiei pentru procesele în care intervine și mișcarea termică. Acest principiu arată că pentru un sistem închis, variația energiei interne la trecerea de la o stare de echilibru la alta este egală cu suma dintre lucrul mecanic și cantitatea de căldură schimbate de sistem cu exteriorul.

Dacă sistemul suferă o transformare finită de la starea inițială 1 la starea finală 2, expresia matematică a primului principiu este:

$$U_2 - U_1 = L_{12} + Q_{12} \quad (2.1)$$

Diferența $U_2 - U_1$ este independentă de stările intermediare, deși L_{12} și Q_{12} din membrul drept al relației (2.1) sunt dependente de stările intermediare. Primul principiu afirmă deci că energia internă a unui sistem este o funcție de stare.

Pentru un proces elementar relația (2.1) devine:

$$dU = dL + dQ \quad (2.2)$$

dU este o diferențială totală exactă, deși dL și dQ luate separat nu sunt, în general, diferențiale totale exacte.

Lucrul mecanic și cantitatea de căldură sunt pozitive dacă sunt primite de sistem și negative când sunt cedate de sistem mediului înconjurător. Înlocuind dL din relația (1.7)

$$dL = -P dV \quad (2.3)$$

în formula (2.2) obținem:

$$dQ = dU - dL = dU + P dV \quad (2.4)$$

Ecuția generală a primului principiu al termodinamicii este:

$$dU = dQ + \sum_i A_i da_i \quad (2.5)$$

unde A_i sunt parametrii de forță, iar a_i sunt parametrii de poziție.

2.2. Formulări particulare ale primului principiu

1. Pentru un sistem izolat nu există nici un fel de schimb cu exteriorul ($L_{12} = 0$, $Q_{12} = 0$) astfel că energia internă a sistemului rămâne constantă.

2. Într-o transformare ciclică, $U_1 = U_2$ deoarece starea inițială coincide cu starea finală și deci:

$$(L + Q)_{\text{ciclu}} = 0 \quad (2.6)$$

Această relație exprimă „principiul de echivalență” dintre lucrul mecanic și căldură, întrucât $|L| = |Q|$. Dacă sistemul primește căldură ($Q > 0$) atunci pe parcursul unui ciclu această căldură se transformă în lucru mecanic cedat mediului înconjurător ($L < 0$). De asemenea, sistemul poate primi lucru mecanic ($L > 0$) și cedează cantitatea de căldură $Q = -L$.

3. Într-o transformare adiabatică, $Q_{12} = 0$, un sistem care furnizează lucrul mecanic

$$L_{12} = U_2 - U_1 < 0 \quad \Rightarrow \quad U_2 < U_1$$

își micșorează energia sa internă până la epuizare.

Astfel o consecință a primului principiu al termodinamicii este imposibilitatea realizării unui perpetuum mobile de speța I-a.

4. Într-un proces izocor, $L_{12} = 0$, iar

$$U_2 - U_1 = Q_{12}, \quad dQ_V = dU \quad (2.7)$$

Dacă sistemul primește o cantitate de căldură, atunci își va mări energia sa internă ($U_2 > U_1$), iar dacă sistemul cedează căldură atunci energia sa internă se micșorează ($U_2 < U_1$). În acest caz dQ_V este o diferențială totală exactă.

5. Într-o transformare izobară, din relația (2.4) obținem:

$$dQ = dU + P dV = dU + d(PV) - V dP = d(U + PV) - V dP \quad (2.8)$$

$$dQ_p = d(U + PV) = dH \quad (2.9)$$

unde

$$\boxed{H = U + PV} \quad (2.10)$$

este o funcție de stare numită entalpie. Creșterea entalpiei este egală cu cantitatea de căldură primită.

Entalpia este o energie care pentru procesele care au loc la presiune constantă joacă același rol ca și energia internă pentru procesele la volum constant.

2.3. Capacități calorice

Pentru procese reversibile, capacitatea calorică C reprezintă raportul dintre cantitatea de căldură elementară comunicată unui corp într-un proces oarecare și variația corespunzătoare a temperaturii corpului, adică:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (2.11)$$

Definiția nu este univocă, deoarece dQ nu este diferențială totală exactă, depinzând de caracterul procesului. Astfel C depinde de condițiile în care se determină raportul dQ / dT .

Căldura specifică c reprezintă capacitatea calorică a unității de masă:

$$c = \frac{C}{m} \quad (2.12)$$

Căldura molară \mathcal{C} este capacitatea calorică a unui mol de substanță

$$\mathcal{C} = M c = \frac{M}{m} C = \frac{C}{n} \quad (2.13)$$

unde M este masa molară a corpului, iar n este numărul de moli.

Există două cazuri mai importante pentru gaze:

a) Capacitatea calorică la volum constant

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.14)$$

unde am folosit relația (2.7). În general, C_v este funcție de V și T . Deoarece $dQ_v = dU = C_v dT$, pentru un proces finit

$$Q_{12} = U_2 - U_1 = \int_1^2 C_v dT \quad (2.15)$$

Dacă C_v nu depinde de temperatură, atunci

$$Q_{12} = C_v (T_2 - T_1) = m c_v (T_2 - T_1) = n \mathcal{C}_v (T_2 - T_1) \quad (2.16)$$

b) Capacitatea calorică la presiune constantă

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.17)$$

în care am folosit relația (2.9). În general C_p este funcție de P și T . Deoarece $dQ_p = dH = C_p dT$, pentru un proces finit $1 \rightarrow 2$ avem:

$$Q_{12} = H_2 - H_1 = \int_1^2 C_p dT \quad (2.18)$$

Dacă C_p nu depinde de temperatură, atunci:

$$Q_{12} = C_p (T_2 - T_1) = m c_p (T_2 - T_1) = n \mathcal{C}_p (T_2 - T_1) \quad (2.19)$$

În continuare stabilim o relație de legătură între C_p și C_v . Din relația (2.4) sau din relația (2.10) putem scrie:

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \\ &\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (2.20)$$

Scriem dU în variabilele V, T și în variabilele T, P :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.21)$$

La presiune constantă, $dP = 0$, relația (2.21) devine:

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] dT = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Folosind (2.20) rezultă:

$$C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Dar din (2.14) avem $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v$, astfel că:

$$\boxed{C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} \quad (2.22)$$

Această relație se generalizează ușor dacă se ține seama de corespondența $V \rightarrow a_i$,
 $-P \rightarrow A_i$:

$$C_{A_i} - C_{a_i} = \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_j, T} - A_i \right] \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{A_i} \quad (2.23)$$

unde:

$$C_{A_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{A_i}, \quad C_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \quad (2.24)$$

Energia internă a unui gaz ideal nu depinde de volum, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. Din ecuația termică de stare $P V = n R T$ rezultă:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{n R}{P}$$

În acest caz relația (2.22) devine:

$$C_p - C_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = P \cdot \frac{n R}{P} = n R \quad (2.25)$$

$$\boxed{C_p - C_v = n R}$$

adică relația lui Robert-Mayer.

Introducând indicele adiabatei

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (2.26)$$

relația (2.25) devine:

$$\gamma - 1 = \frac{n R}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{n R}{\gamma - 1}, \quad C_p = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \quad (2.27)$$

Dacă înlocuim în (2.25) $n = \frac{m}{M}$ obținem:

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \frac{m}{M} R \Rightarrow M C_p - M C_v = m R \Rightarrow M \frac{C_p}{m} - M \frac{C_v}{m} = R \\ \Rightarrow M c_p - M c_v &= R \Rightarrow \mathcal{C}_p - \mathcal{C}_v = R \end{aligned} \quad (2.28)$$

relație ce exprimă legătura dintre căldurile molare.

Relația (2.28) poate fi obținută direct prin împărțirea relației (2.25) la n și ținând cont de formula (2.13).

2.4. Călduri latente

Fie un sistem menținut la temperatură constantă, a cărui stare depinde de variabila x . Dacă dQ este cantitatea de căldură ce trebuie dată sistemului pentru a produce o variație dx a parametrului, câțul diferențial izoterm $\left(\frac{dQ}{dx}\right)_T$ se numește căldură latentă.

Înlocuind în relația (2.4)

$$dQ = dU + P dV \quad (2.29)$$

diferențiala dU în variabilele V și T obținem:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

sau:

$$dQ = C_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (2.30)$$

Paranteza pătrată poate fi înlocuită în funcție de $C_p - C_v$ folosind relația (2.22):

$$dQ = C_v dT + (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (2.31)$$

Pentru un proces izoterm $dT = 0$, deci:

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = \ell dV \quad (2.32)$$

unde

$$\ell = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \left(\frac{dQ}{dV} \right)_T \quad (2.33)$$

este căldura latentă corespunzătoare variației volumului.

Relația (2.30) sau relația (2.31) poate fi scrisă sub forma:

$$\boxed{dQ = C_v dT + \ell dV} \quad (2.34)$$

Relația (2.33) se generalizează ușor:

$$\ell_i = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i = \left(\frac{dQ}{da_i} \right)_T \quad (2.35)$$

Pentru un proces finit între stările 1 și 2 :

$$Q_{12} = \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV = \int_1^2 (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (2.36)$$

Pentru gazul ideal ($P V = n R T$), energia internă nu depinde de volum $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = 0$, deci

$$Q_{12} = \int_1^2 P dV = n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = -L_{12} \quad (2.37)$$

unde:

$$L_{12} = - \int_1^2 P dV = n R T \ln \frac{V_1}{V_2} = n R T \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.38)$$

Din relația (2.8) rezultă:

$$dQ = dH - V dP \quad (2.39)$$

Exprimând dH în variabilele P și T obținem:

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP - V dP = C_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP \quad (2.40)$$

sau

$$\boxed{dQ = C_p dT + h dP} \quad (2.41)$$

unde

$$h = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \quad (2.42)$$

este căldura latentă corespunzătoare variației presiunii.

Relația (2.42) se generalizează ușor:

$$h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial A_i} \right)_T + a_i \quad (2.43)$$

Înlocuind în relația (2.31) dT în variabilele V și P , obținem:

$$dQ = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

sau

$$dQ = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = \lambda_P dP + \lambda_V dV \quad (2.44)$$

unde

$$\lambda_P = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V, \quad \lambda_V = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad (2.45)$$

Egalând expresiile (2.34) și (2.41), la volum constant, $dV = 0$, rezultă:

$$C_V dT + \ell dV = C_P dT + h dP \quad \Rightarrow \quad (C_P - C_V) dT = -h dP$$

$$h = - (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad (2.46)$$

În realitate egalitatea acestor cantități de căldură este aproximativă, corecția fiind de ordinul doi în raport cu dQ , deci neglijabilă.

Cei șase coeficienți $C_P, C_V, \ell, h, \lambda_P, \lambda_V$ sînt numiți coeficienți calorimetrici ai substanței considerate.

Din relația ciclică (1.5)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1$$

se poate exprima panta izotermei

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.47)$$

care pentru gazul ideal devine:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{P}{nR} \cdot \frac{nR}{V} = - \frac{P}{V} \quad (2.48)$$

Astfel în diagrama (P, V) panta izotermei este negativă.

2.5. Procese adiabatice

Într-un proces adiabetic sistemul nu schimbă căldură cu exteriorul, $dQ = 0$.

Din relația (2.44) rezultă:

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0 \quad (2.49)$$

sau

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0 \quad (2.50)$$

unde γ este coeficientul (indicele) adiabatic

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (2.51)$$

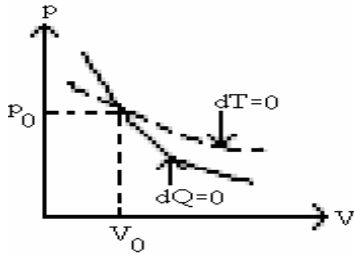
Relația (2.50) este ecuația generală a unui proces adiabatic, scrisă în variabilele P și V. Din această relație putem exprima panta adiabatei:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = -\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2.52)$$

Comparând (2.52) cu (2.47) rezultă:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.53)$$

adică panta adiabatei este mai mare decât panta izotermei, deoarece $\gamma > 1$.



Din relația (2.53) rezultă că γ poate fi determinat ca raportul dintre panta adiabatei și panta izotermei.

Pentru gazul ideal

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = -\gamma \frac{P}{V} \quad (2.54)$$

În acest caz particular ecuația (2.50) devine:

$$\frac{V}{nR} dP + \gamma \frac{P}{nR} dV = 0 \Rightarrow V dP + \gamma P dV = 0 \Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow$$

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{const.} \Rightarrow \ln P + \ln V^\gamma = \text{const.} \Rightarrow \ln (P V^\gamma) = \text{const.}$$

$$\Rightarrow \boxed{P V^\gamma = \text{ct.}} \quad (2.55)$$

care este ecuația adiabatei în variabilele P și V.

Din ecuația (2.30) se obține ecuația adiabatei în variabilele T și V. Pentru gazul ideal

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, astfel că relația (2.30) pentru un proces adiabatic devine:

$$C_v dT + P dV = 0 \quad (2.56)$$

sau

$$C_v dT + \frac{nR T}{V} dV = 0 \Rightarrow C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow$$

$$C_v \ln T + nR \ln V = \text{const.} \Rightarrow \ln T + \frac{nR}{C_v} \ln V = \text{const.} \Rightarrow$$

$$\ln \left(T \cdot V^{\frac{nR}{C_v}} \right) = \text{const.} \quad (2.57)$$

Din relația lui Robert-Mayer

$$C_p - C_v = n R \quad (2.58)$$

rezultă:

$$\gamma - 1 = \frac{n R}{C_v} \quad (2.59)$$

Înlocuind în (2.57) obținem:

$$\ln (T \cdot V^{\gamma-1}) = \text{const.}$$

sau

$$\boxed{T \cdot V^{\gamma-1} = \text{ct.}} \quad (2.60)$$

care este ecuația adiabatei în variabilele T și V. Din (2.55) și (2.60) rezultă ecuația adiabatei în variabilele T și P :

$$\boxed{T \cdot P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{ct.}} \quad (2.61)$$

Lucrul mecanic pe adiabată se obține astfel:

$$\begin{aligned} L &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} V^{-\gamma+1} \Big|_{V_1}^{V_2} = \\ &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] \end{aligned} \quad (2.62)$$

sau

$$\begin{aligned} L &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} V^{-\gamma+1} \Big|_1^2 = \frac{pV^\gamma V^{-\gamma+1}}{\gamma-1} \Big|_1^2 = \frac{pV}{\gamma-1} \Big|_1^2 \Rightarrow \\ &\Rightarrow L = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1} \end{aligned} \quad (2.63)$$

2.6. Procese politrope

Procesele politrope sunt transformări oarecare pentru care

$$đQ = C dT \quad (2.64)$$

unde C este o constantă ce depinde de transformarea considerată.

Din (2.31) și (2.64) rezultă:

$$C dT = C_v dT + (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (2.65)$$

sau

$$(C_v - C) dT + (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0 \quad (2.66)$$

Exprimând dT în variabilele P și V obținem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \frac{C_P - C_V}{C_V - C} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0 \quad (2.67)$$

Notăm:

$$\frac{C_P - C_V}{C_V - C} = K - 1 \quad (2.68)$$

Atunci (2.67) devine:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + (K-1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0$$

sau

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + K \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0} \quad (2.69)$$

Aceasta este ecuația diferențială generală pentru procesele politrope.

Deoarece ecuația (2.69) este de aceeași formă ca și ecuația adiabatei (2.50), deosebirea fiind că în loc de K în (2.50) apare γ , pentru procesele politrope rezultă ecuații de aceeași formă ca în cazul proceselor adiabatice (pentru gazul ideal):

$$P V^K = \text{const.}, \quad T V^{K-1} = \text{const.}, \quad T P^{\frac{1-K}{K}} = \text{const.} \quad (2.70)$$

Din (2.68) rezultă:

$$K = \frac{C_P - C_V}{C_V - C} + 1 = \frac{C_P - C_V + C_V - C}{C_V - C} \Rightarrow K = \frac{C_P - C}{C_V - C}$$

sau

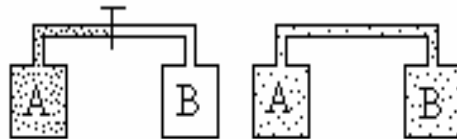
$$K = \frac{C - C_P}{C - C_V} \quad (2.71)$$

K este indicele politropic.

Pentru un proces adiabetic $C = 0$ sau $K = \gamma$, pentru un proces izoterm $C = \infty$ sau $K = 1$, iar pentru un proces izobar $C = C_P$ sau $K = 0$.

2.7. Experiența lui Joule asupra unui gaz perfect

În experiența lui Joule gazul studiat se află într-un recipient A care comunică cu un recipient vidat B prin intermediul unui robinet. Întregul sistem este izolat adiabetic ($\delta Q = 0$) și are pereți nedeformabili ($\delta L = 0$). Rezultă că s-a realizat un dispozitiv în care $dU = 0$. Temperatura poate fi măsurată cu o termorezistență aflată în recipientul A .



Deschizând robinetul, gazul se destinde și ocupă în final ambele recipiente. Experiența arată că la cele mai multe gaze reale are loc o răcire, dacă inițial gazul se află în recipientul A la presiunea și la temperatura camerei. La hidrogen are loc o încălzire. Efectul de modificare a temperaturii este foarte slab. La gazul ideal $dT = 0$.

Întrucât $\delta L = 0$, $\delta Q = 0$, din principiul întâi al termodinamicii rezultă $dU = 0$, sau

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.72)$$

adică energia internă a unui gaz ideal nu depinde decât de temperatură (prima lege a lui Joule).

În cazul unui gaz real, întrucât forțele intermoleculare sunt predominant atractive, în cazul destinderii are loc o îndepărtare a moleculelor, iar energia necesară este luată de la energia cinetică a moleculelor. În acest fel se explică din punct de vedere cinetic răcirea gazului. Hidrogenul face excepție deoarece interacțiunea dintre molecule este predominant repulsivă.

Integrând relația $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ pentru $C_v = \text{const.}$, rezultă:

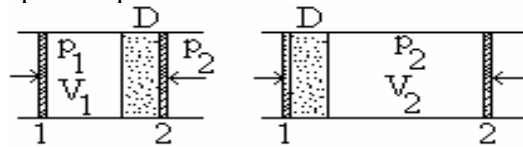
$$dU = C_v dT \quad \Rightarrow \quad U = U_0 + C_v (T - T_0)$$

adică energia internă a gazului ideal depinde liniar de temperatură.

2.8. Efectul Joule-Thomson

Într-un tub izolat adiabatic se află două pistoane și un dop poros (din bumbac) D care separă spațiul dintre cele două pistoane în două compartimente. La momentul inițial în partea stângă a dopului se află un gaz în stare de echilibru la presiunea P_1 , iar pistonul din partea dreaptă este lipit de dop.

Deplasând pistonul din stânga spre dreapta, cu o viteză foarte mică, gazul este forțat să treacă în partea dreaptă, împingând pistonul din dreapta. În starea finală gazul se află în întregime în partea dreaptă a dopului.



De obicei presiunea P_2 este egală cu presiunea atmosferică, astfel că $P_1 > P_2$, $V_1 < V_2$.

Efectul Joule-Thomson constă în modificarea temperaturii unui gaz real în cursul procesului de trecere lentă a gazului printr-un dop poros. Astfel la variația presiunii de la 4 atm. la 1 atm. aerul se răcește cu $0,5^\circ\text{C}$, CO_2 cu $2,3^\circ\text{C}$, în timp ce H_2 și He se încălzesc ușor.

Lucrul mecanic efectuat asupra gazului prin deplasarea pistoanelor este:

$$L_{12} = - \int_{V_1}^0 P_1 dV - \int_0^{V_2} P_2 dV = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

unde $P_1 V_1$ este lucrul mecanic primit de gaz din partea pistonului din stânga, iar $P_2 V_2$ este lucrul mecanic cedat de gaz mediului exterior prin intermediul pistonului din dreapta.

Sistemul fiind izolat adiabatic, din ecuația primului principiu al termodinamicii rezultă:

$$L_{12} + Q_{12} = U_2 - U_1 \quad \Rightarrow \quad U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

sau

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \quad \Rightarrow \quad H_1 = H_2 \quad (2.73)$$

Astfel în timpul detenei gazului prin dopul poros entalpia se conservă. Scriind dH în variabilele T și P rezultă:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0 \quad (2.74)$$

Pentru un dP dat, în cazul gazului ideal ($dT = 0$), relația (2.74) conduce la expresia:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (2.75)$$

adică

$$H = H(T) \quad (2.76)$$

Astfel entalpia unui gaz ideal depinde numai de temperatură (legea a doua a lui Joule). Dacă

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

este o constantă, atunci prin integrarea acestei relații rezultă:

$$dH = C_p dT \quad \Rightarrow \quad H = H_0 + C_p (T - T_0) \quad (2.77)$$

adică entalpia gazului ideal depinde liniar de temperatură.

2.9. Aplicațiile primului principiu al termodinamicii în termochimie

2.9.1. Calculul căldurii de reacție. Legea lui Hess

O reacție chimică este exotermă sau endotermă, după cum ea se produce cu degajare sau cu absorbție de căldură. Studiul condițiilor de echilibru chimic are o mare importanță practică. Astfel, dacă arderea carbonului în oxigenul din aer are loc la o temperatură mai mare de 800°C atunci arderea are loc practic complet, degajându-se o cantitate mai mare de CO_2 decât de CO , iar dacă arderea se face la o temperatură mai mică de 550°C atunci ea este incompletă, rezultând o cantitate mai mare de CO .

Dacă arderea are loc la volum constant (într-un recipient rigid numit bombă calorimetrică) și la temperatură constantă (bomba este introdusă într-un termostat la temperatura standard de 25°C), din ecuația primului principiu al termodinamicii

$$dQ = dU + P dV$$

rezultă:

$$dQ_V = dU$$

numită căldură de reacție la volum constant.

În practică cele mai multe reacții au loc la presiune constantă și la temperatură constantă într-un calorimetru obișnuit în care $P = 1 \text{ atm.}$ și $t = 25^\circ\text{C}$. În acest caz, din ecuația primului principiu al termodinamicii rezultă:

$$dQ_p = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH$$

numită căldură de reacție la presiune constantă sau entalpie de reacție.

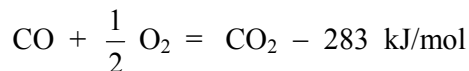
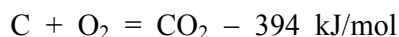
În cele două cazuri dQ este o diferențială totală exactă și deci nu depinde de drum.

Legea lui Hess: Căldura de reacție nu depinde de reacțiile intermediare, nici de ordinea în care se desfășoară ele, fiind determinată complet de stările inițială și finală.

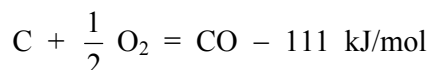
Legea lui Hess este o consecință a primului principiu al termodinamicii. (H. Hess a stabilit această lege în 1840, independent de legea conservării energiei). O definiție

particulară a legii lui Hess este următoarea: Entalpia unei reacții este egală cu diferența dintre entalpiile de formare a produșilor de reacție și entalpiile de formare a corpurilor care intră în reacție.

Legea lui Hess permite calculul unor entalpii care nu pot fi determinate din măsurători experimentale. Astfel, căldura degajată la arderea incompletă a carbonului și transformarea sa în monoxid de carbon nu poate fi măsurată direct, deoarece reacția $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ nu se produce niciodată singură: carbonul nu se transformă integral în CO, formându-se întotdeauna și o cantitate de CO₂. În schimb sunt posibile reacțiile de ardere:



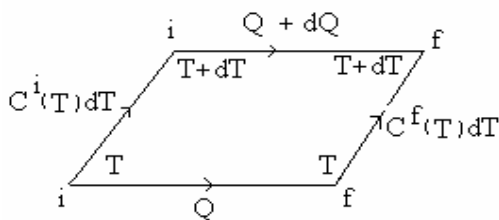
Scăzând cele două relații, obținem:



Semnul minus din dreapta arată că reacția este exotermă. Am păstrat convenția uzuală de semn din fizică, deși în termochimie căldura de reacție cedată de sistem se ia cu semnul plus.

2.9.2. Variația căldurii de reacție cu temperatura. Formulele lui Kirchhoff

Pentru gazele perfecte energia internă și entalpia depind de temperatură.



Presupunem că înainte de reacție sistemul se află în starea *i* la temperatura *T* și are capacitatea calorică $C^i(T)$, iar în starea finală *f* temperatura este $T + dT$ și capacitatea calorică este $C^f(T)$. Trecerea de la *i* la *f* se poate face în două moduri:

1. Sistemul se încălzește la $P = \text{const.}$ (sau $V = \text{const.}$) absorbind căldura $C^i(T)dT$ și absorbind apoi căldura de reacție $(Q + dQ)$ corespunzătoare temperaturii $T + dT$, astfel că bilanțul căldurii este:

$$C^i(T)dT + (Q + dQ)$$

2. Sistemul absoarbe întâi căldura de reacție Q corespunzătoare temperaturii T , după care se încălzește la $P = \text{const.}$ (sau $V = \text{const.}$) primind căldura $C^f(T)dT$, astfel că bilanțul căldurii este:

$$Q + C^f(T)dT$$

Conform legii lui Hess, variația căldurii de reacție pe un ciclu este nulă și deci:

$$C^i(T)dT + (Q + dQ) = Q + C^f(T)dT$$

de unde rezultă ecuația lui Kirchhoff:

$$\frac{dQ}{dT} = C^f(T) - C^i(T)$$

Dacă încălzirea sistemului se face la presiune constantă $dQ_p = dH$, $Q_p = \Delta H$, atunci

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} [C_p^f(T) - C_p^i(T)] dT$$

Dacă însă încălzirea sistemului se face la volum constant, $dQ_v = dU$, $Q_v = \Delta U$, atunci

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} [C_v^f(T) - C_v^i(T)] dT$$

Ultimele două relații se numesc formulele lui Kirchhoff. Pentru intervale de temperatură mici se poate considera că $C_p(T)$ și $C_v(T)$ sunt constante, iar formulele lui Kirchhoff devin:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (C_p^f - C_p^i)(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + (C_v^f - C_v^i)(T_2 - T_1)$$

Deoarece în tabele se dau de obicei entalpiile de reacție standard ($p = 1 \text{ atm.}$, $T = 298,15 \text{ K}$) în relațiile precedente se înlocuiește T_1 cu temperatura de referință (temperatura standard).

Observație. În cazul în care sistemul cedează căldurile de reacție $-Q$ la temperatura T și $-(Q + dQ)$ la temperatura $T + dT$, se obține relația:

$$C^i(T)dT - (Q + dQ) = -Q + C^f(T)dT$$

care conduce la ecuația lui Kirchhoff

$$\frac{dQ}{dT} = C^i(T) - C^f(T)$$

3. Principiul al doilea al termodinamicii

3.1. Formularea principiului

Principiul al doilea al termodinamicii arată sensul evoluției proceselor spontane. Acest principiu explică de ce transformările ireversibile se produc întotdeauna într-un sens bine determinat (un corp rece se încălzește întotdeauna în contact cu un corp cald și nu invers).

Există mai multe enunțuri echivalente ale principiului.

a) Căldura nu poate trece spontan de la un corp cu o temperatură dată la un altul cu o temperatură mai mare (Clausius).

b) Este imposibil de realizat o mașină termică ciclică monotermă, adică nu poate exista o transformare ciclică reversibilă în care întreaga cantitate de căldură primită de la o singură sursă cu temperatura uniformă să poată fi transformată în lucru mecanic (Kelvin). Această formulare exprimă imposibilitatea unui perpetuum mobile de speța a doua.

c) În vecinătatea oricărei stări termice de echilibru a unui sistem termodinamic omogen din punct de vedere termic există alte stări, care nu pot fi atinse plecând de la prima stare printr-un proces adiabatic reversibil (Caratheodory).

Deci este imposibilă construirea unei mașini capabile să transforme în lucru mecanic căldura obținută prin răcirea corpurilor înconjurătoare (prin extragerea căldurii din ocean sau din aer).

Conform primului principiu al termodinamicii, într-un proces ciclic

$$L + Q = 0 \quad (3.1)$$

Această ecuație este satisfăcută dacă:

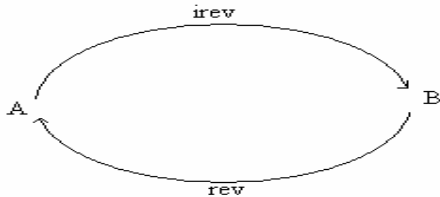
1. $L \geq 0$ și $Q \leq 0$ (lucru primit și căldură cedată).
2. $L < 0$ și $Q > 0$ (lucru cedat și căldură primită).

Principiul doi al termodinamicii elimină situația 2) deoarece este imposibil ca un sistem să efectueze un lucru mecanic asupra mediului exterior în cursul unui ciclu monotermeic (sistemul în contact cu o singură sursă).

Pentru un proces ciclic, monoterme, reversibil este posibilă numai situația:

$$L = 0, \quad Q = 0 \quad (3.2)$$

deoarece procesul direct $L > 0, Q < 0$ este permis de principiul doi al termodinamicii, iar procesul invers $L < 0, Q > 0$ este interzis de acest principiu.



Considerăm un proces ciclic monoterme ireversibil ($L > 0, Q < 0$) format dintr-o transformare ireversibilă care duce sistemul din starea A în starea B și o transformare reversibilă care duce sistemul înapoi în starea A.

În acest caz:

$$L_{AB}^{irev} + L_{BA}^{rev} > 0 \Rightarrow L_{AB}^{irev} - L_{AB}^{rev} > 0 \Rightarrow L_{AB}^{irev} > L_{AB}^{rev} \quad (3.3)$$

Astfel, într-o transformare între două stări în contact cu un singur termostat lucrul mecanic efectuat în cazul unui proces ireversibil este mai mare decât în cazul unui proces reversibil, indiferent de tipul de proces ce leagă cele două stări. Conform primului principiu al termodinamicii, variația energiei interne este aceeași în decursul celor două transformări:

$$L_{AB}^{irev} + Q_{AB}^{irev} = L_{AB}^{rev} + Q_{AB}^{rev} \quad (3.4)$$

Deoarece din relația (3.3) $L_{AB}^{irev} > L_{AB}^{rev}$ rezultă:

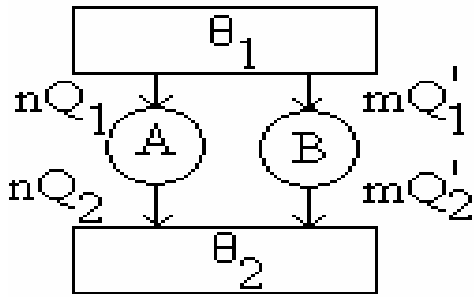
$$Q_{AB}^{irev} < Q_{AB}^{rev} \quad (3.5)$$

Deci pentru o transformare între stările A și B în contact cu o singură sursă cantitatea de căldură consumată într-un proces ireversibil este mai mică decât în cazul unui proces reversibil.

3.2. Temperatura termodinamică (absolută)

Fie un sistem A care suferă n transformări ciclice, reversibile, primind cantitatea de căldură nQ_1 de la sursa aflată la temperatura θ_1 și cedând cantitatea de căldură nQ_2 sursei aflate la temperatura θ_2 . Considerăm și un al doilea sistem B care suferă m transformări ciclice, reversibile, primind cantitatea de căldură mQ'_1 de la termostatul cu temperatura θ_1

și cedând cantitatea de căldură mQ'_2 termostatului cu temperatura θ_2 . Reunind cele două sisteme A și B într-un singur sistem A + B și alegând numerele n și m astfel ca



$$nQ_2 + mQ'_2 = 0 \Rightarrow \frac{n}{m} = -\frac{Q'_2}{Q_2} \quad (3.6)$$

atunci sistemul A + B suferă o transformare ciclică reversibilă monotermă (condiția (3.6) elimină schimbul de căldură cu sursa aflată la temperatura θ_2). Din principiul doi al termodinamicii rezultă necesitatea ca $Q = 0$ (transformarea fiind reversibilă), adică:

$$nQ_1 + mQ'_1 = 0 \Rightarrow \frac{n}{m} = -\frac{Q'_1}{Q_1} \quad (3.7)$$

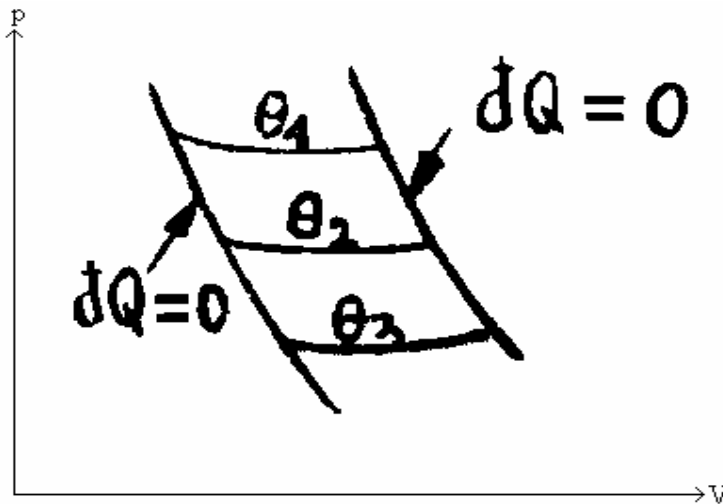
Din (3.6) și (3.7) rezultă:

$$\frac{Q'_2}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q_1} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q'_2}} \quad (3.8)$$

De aici rezultă concluzia că raportul cantităților de căldură schimbate de sistem cu exteriorul într-o transformare bitermă reversibilă nu depinde de natura sistemului, ci numai de temperaturile θ_1 și θ_2 ale celor două surse:

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = f(\theta_1, \theta_2) \quad (3.9)$$

S-a luat Q_2 în modul deoarece $Q_2 < 0$.



Pentru a găsi forma funcției f se introduce a treia sursă θ_3 ($\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$). Considerăm trei mașini termice care funcționează între aceleași adiabate, între temperaturile $\theta_1 - \theta_2$, $\theta_2 - \theta_3$ și $\theta_1 - \theta_3$.

Analog relației (3.9) putem scrie:

$$\frac{Q_2}{|Q_3|} = f(\theta_2, \theta_3), \quad (3.10)$$

$$\frac{Q_1}{|Q_3|} = f(\theta_1, \theta_3)$$

Deoarece:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1}{|Q_3|} \frac{|Q_3|}{Q_2} = \frac{Q_1 / |Q_3|}{Q_2 / |Q_3|} = \frac{f(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)}$$

rezultă:

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = -\frac{f(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)}$$

sau:

$$f(\theta_1, \theta_2) = -\frac{f(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)} \quad (3.11)$$

În ecuația (3.11) membrul stâng depinde numai de θ_1 și θ_2 . Pentru ca și membrul drept să nu depindă de temperatura θ_3 , care a fost aleasă arbitrar, trebuie ca:

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{g(\theta_1)}{g(\theta_2)} \quad (3.12)$$

(relația (3.11) fiind valabilă pentru orice θ_3 , este valabilă și pentru $\theta_3 = \text{const.}$).

Întrucât raportul $g(\theta_1)/g(\theta_2)$ este independent de proprietățile sistemului termodinamic, se poate defini temperatura termodinamică prin relația:

$$T = \alpha g(\theta) \quad (3.13)$$

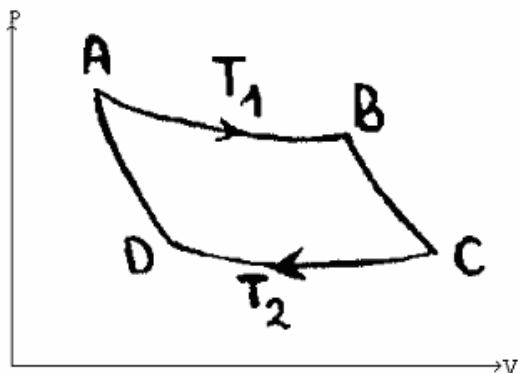
unde α este o constantă arbitrară, care se fixează prin convenția ca punctul triplu al apei să aibă temperatura absolută $T_0 = 273,16$ K. Ecuația (3.12) devine:

$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2} &\Rightarrow \frac{Q_1}{-Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \\ \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} &= 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Raportul $\frac{Q}{T}$ se numește căldură redusă. Astfel într-un proces ciclic biterm reversibil suma căldurilor reduse este zero.

3.3. Ciclul Carnot. Teorema lui Carnot

Ciclul Carnot al unui gaz ideal este format din două izoterme (AB și CD) și două adiabate (BC și DA). Toate transformările din acest ciclu se consideră reversibile.



Pe izoterma AB sistemul primește cantitatea de căldură

$$Q_1 = -L_1 = \int_A^B P dV = n R T_1 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0 \quad (3.15)$$

de la sursa caldă, iar pe izoterma CD sistemul cedează cantitatea de căldură

$$Q_2 = -L_2 = n R T_2 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0 \quad (3.16)$$

către sursa rece.

Ecuațiile adiabatelor BC și DA în variabilele T și V sunt:

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}, \quad T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \quad (3.17)$$

Din raportul acestor relații rezultă:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (3.18)$$

Înlocuind în Q_1 și făcând raportul Q_2 / Q_1 obținem:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_D}{V_C}}{\ln \frac{V_C}{V_D}} = -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \quad (3.19)$$

sau:

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0} \quad (3.20)$$

Astfel am regăsit formula (3.14) în cazul particular când un gaz ideal suferă un proces ciclic biterm reversibil.

Din primul principiu al termodinamicii

$$U_{\text{ciclu}} = L + Q_1 + Q_2 = 0 \quad (3.21)$$

rezultă:

$$L = - (Q_1 + Q_2) \quad (3.22)$$

Dacă sistemul funcționează ca o mașină termică, el trebuie să cedeze lucru mecanic în exterior, deci:

$$L < 0 \quad Q_1 + Q_2 > 0 \quad (3.23)$$

Deoarece T_1 și T_2 sunt pozitive, $T_1 > T_2$, din relația (3.20) rezultă:

$$Q_1 > |Q_2|, \quad Q_1 > 0, \quad Q_2 < 0 \quad (3.24)$$

Astfel o parte din căldura primită de sistem este transformată în lucru mecanic, iar restul este cedat sursei reci.

Randamentul ciclului Carnot se definește ca raportul dintre lucrul mecanic efectuat și căldura primită:

$$\eta_c = \frac{|L|}{Q_1} = -\frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (3.25)$$

Înlocuind (3.19) în (3.25) rezultă:

$$\boxed{\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad (3.26)$$

De aici rezultă prima parte a teoremei lui Carnot: Randamentul ciclului Carnot depinde numai de temperaturile celor două izoterme și este independent de natura sistemului care efectuează ciclul.

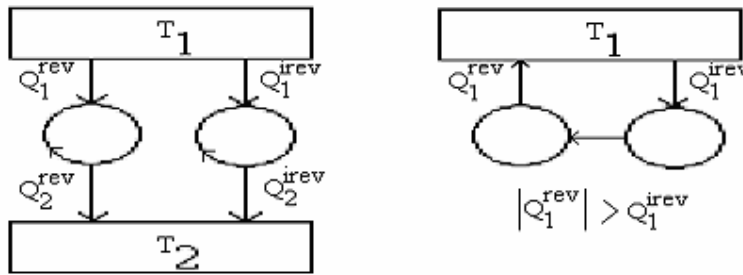
Dacă $T_1 = T_2$ rezultă $\eta_c = 0$, astfel că nu se poate obține lucru mecanic folosind o singură sursă (nu există perpetuum mobile de speța a II-a).

Randamentul este subunitar și este cu atât mai mare cu cât raportul T_2 / T_1 este mai mic.

Considerăm un ciclu reversibil C_{rev} și un ciclu ireversibil C_{irev} ce funcționează între aceleași surse T_1 și T_2 .

Cuplăm cele două cicluri și dimensionăm ciclul al doilea astfel ca

$$Q_2^{\text{irev}} + Q_2^{\text{rev}} = 0 \quad (3.27)$$



Sistemul compus va executa o transformare monotermă, ciclică, ireversibilă, pentru care $Q < 0$, adică:

$$Q_1^{\text{irev}} + Q_1^{\text{rev}} < 0 \quad (3.28)$$

Împărțim (3.27) la T_2 , iar (3.28) la T_1 și le adunăm:

$$\frac{Q_1^{\text{irev}}}{T_1} + \frac{Q_2^{\text{irev}}}{T_2} + \frac{Q_1^{\text{rev}}}{T_1} + \frac{Q_2^{\text{rev}}}{T_2} < 0 \quad \boxed{\frac{Q_1^{\text{irev}}}{T_1} + \frac{Q_2^{\text{irev}}}{T_2} < 0} \quad (3.29)$$

unde am folosit (3.20).

Deci într-un ciclu ireversibil suma căldurilor reduse este negativă.

Din (3.29) rezultă:

$$\frac{Q_2^{\text{irev}}}{Q_1^{\text{irev}}} < -\frac{T_2}{T_1}$$

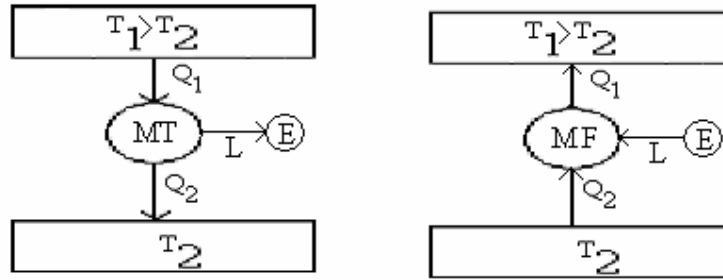
$$\eta = 1 + \frac{Q_2^{\text{irev}}}{Q_1^{\text{irev}}} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_c \quad (3.30)$$

$$\eta < \eta_c \quad (3.31)$$

Rezultatul exprimă a doua parte a teoremei lui Carnot: Randamentul unui motor real (ireversibil) este mai mic decât randamentul unui motor reversibil care funcționează între aceleași două surse.

3.4. Mașina frigorifică. Pompa termică

Mașinile frigorifice urmăresc atingerea unei temperaturi minime a corpului cu temperatura mai joasă, iar pompele termice au ca scop trecerea căldurii spre corpul de încălzit. Mașinile frigorifice și pompele termice funcționează după un ciclu invers mașinilor termice.



În figurile de mai sus am notat cu MT mașina termică, cu MF mașina frigorifică, iar cu E mediul exterior.

Atât mașina frigorifică, cât și pompa termică extrag căldura Q_2 de la sursa rece ($Q_2 > 0$) și primesc lucru mecanic din exterior ($L > 0$), cedând o cantitate de căldură $Q_1 < 0$ sursei calde. Eficacitatea unei mașini frigorifice este caracterizată prin coeficientul de efect frigorific definit prin raportul dintre cantitatea de căldură luată de la sursa rece și lucrul mecanic primit de sistem:

$$e = \frac{Q_2}{L} = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} = \frac{1}{\frac{|Q_1|}{Q_2} - 1} \quad (3.32)$$

Din (3.19) obținem:

$$\frac{Q_2}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}, \quad e = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}, \quad \boxed{e = \frac{T_2}{T_1 - T_2} > 1} \quad (3.33)$$

Eficacitatea unei pompe termice este exprimată prin coeficientul efectului caloric definit prin raportul dintre cantitatea de căldură $Q_1 < 0$ cedată sursei calde și lucrul mecanic $L > 0$ primit din exterior:

$$e' = -\frac{Q_1}{L} = \frac{|Q_1|}{L} = \frac{|Q_1|}{-(Q_1 + Q_2)} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - Q_2} = \frac{1}{1 - \frac{Q_2}{|Q_1|}}$$

Folosind relația (3.19) obținem:

$$\frac{Q_2}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}, \quad e' = \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}, \quad \boxed{e' = \frac{T_1}{T_1 - T_2} > 1} \quad (3.34)$$

Din (3.26) și (3.34) rezultă că:

$$e' = \frac{1}{\eta_c} \quad (3.35)$$

La mașinile frigorifice se folosește de obicei ca substanță de lucru freonul (CF_2Cl_2) care este un lichid foarte volatil. Freonul aflat inițial în stare gazoasă este comprimat, apoi este lichefiat într-o serpentină, unde are loc o degajare de căldură și în final este vaporizat într-un vaporizor, unde are loc o absorbție de căldură.

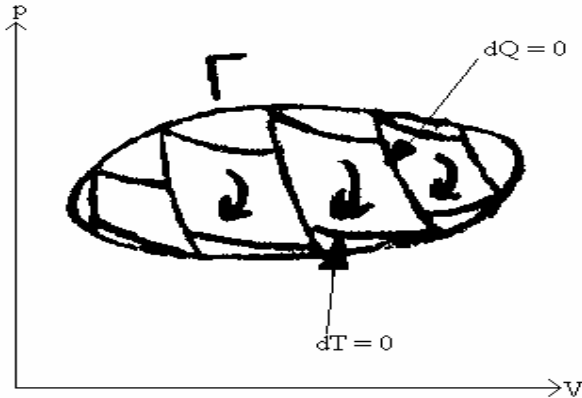
La un frigider, serpentina (sursa caldă) se află în spatele aparatului (în exterior), iar vaporizorul (sursa rece) se află în interior.

La o pompă termică serpentina se află în interiorul apartamentului ce urmează a fi încălzit, iar vaporizorul se află în exterior, în contact cu o sursă rece (un râu sau un lac).

Este mai avantajos să încălzim o cameră folosind o pompă termică în locul unui radiator electric.

2.5. Egalitatea lui Clausius. Entropia

Relația (3.14) poate fi generalizată pentru un ciclu reversibil cu un număr mare de surse:



$$\sum_i \frac{Q_i^{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (3.36)$$

sau, pentru un ciclu reversibil oarecare, reprezentat printr-o curbă Γ în planul (P, V) în care temperatura variază continuu:

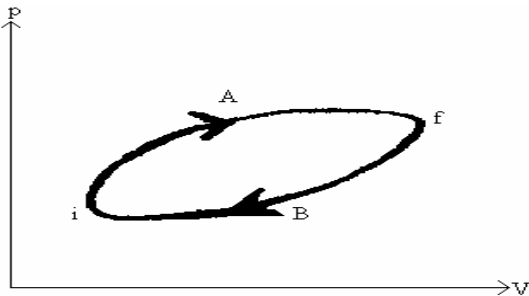
$$\oint_{\Gamma} \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (3.37)$$

Trecerea de la suma din (3.36) la integrala din (3.37) se justifică ușor considerând un ciclu Γ care este divizat într-un număr mare de cicluri Carnot reversibile elementare.

Adiabatele sunt parcurse aproape în întregime în ambele sensuri, încât contribuțiile lor la lucrul mecanic se anulează. Izotermele și porțiunile rămase din adiabate care sunt parcurse o singură dată formează o linie în zig-zag care, la limită, când numărul ciclurilor elementare tinde spre infinit, coincide cu conturul ciclului Γ . Relația (3.36) sau relația (3.37) constituie egalitatea lui Clausius.

În relația (3.37), dQ este cantitatea de căldură elementară schimbată de sistem cu sursa la temperatura T. Într-un proces reversibil stările intermediare sunt stări de echilibru astfel ca temperatura termostatului să fie cât mai apropiată de temperatura sistemului, iar la limită le presupunem egale. Deci, datorită reversibilității, temperatura sursei este aceeași cu temperatura sistemului.

Considerăm o transformare reversibilă deschisă oarecare, în care sistemul trece de la starea inițială i la starea finală f și o altă transformare reversibilă deschisă în care sistemul trece din starea finală f în starea inițială i. Reunind cele două transformări deschise, obținem o transformare ciclică pentru care putem aplica relația (3.37):



$$\int_{i(A)}^f \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} + \int_{f(B)}^i \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} = 0$$

sau ținând seama de reversibilitate:

$$\int_{i(A)}^f \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} = \int_{i(B)}^f \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} \quad (3.38)$$

Din relația (3.38) rezultă că integrala $\int_i^f \frac{dQ^{\text{rev}}}{T}$ este independentă de drumul de integrare. Această integrală depinde numai de starea inițială și de starea finală:

$$\int_i^f \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} = S_f - S_i \quad (3.39)$$

Mărima S se numește entropia sistemului și este determinată numai până la o constantă aditivă arbitrară.

Într-un proces reversibil infinitezimal

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.40)$$

Entropia fiind o funcție de stare, diferențiala dS este o diferențială totală exactă.

Relația (3.40) este forma matematică a principiului doi al termodinamicii.

Într-un proces adiabatic reversibil, $dQ = 0$,

$$dS = 0$$

3.6. Inegalitatea lui Clausius. Principiul creșterii entropiei într-un proces ireversibil

Relația (3.29) poate fi generalizată pentru un ciclu ireversibil care funcționează cu un număr mare de surse:

$$\sum_i \frac{Q_i^{\text{irev}}}{T_i} < 0 \quad (3.41)$$

sau pentru un ciclu ireversibil oarecare în care temperatura variază continuu:

$$\oint \frac{dQ^{\text{irev}}}{T} < 0 \quad (3.42)$$

Datorită ireversibilității, temperatura T a sursei nu este aceeași cu temperatura sistemului (pentru stările de neechilibru prin care trece sistemul în cursul procesului ireversibil nu putem defini temperatura). Relația (3.41) sau relația (3.42) reprezintă inegalitatea lui Clausius.

Considerăm o transformare ciclică ireversibilă formată dintr-o transformare ireversibilă în care sistemul trece de la starea inițială i la starea finală f și o transformare reversibilă care readuce sistemul din starea f în starea i :

$$\oint \frac{dQ^{\text{irev}}}{T} = \int_i^f \frac{dQ^{\text{irev}}}{T} + \int_f^i \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} < 0 \quad (3.43)$$

Folosind relația (3.39):

$$\int_f^i \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} = S_i - S_f \quad (3.44)$$

obținem:

$$\oint \frac{dQ^{\text{irev}}}{T} = \int_i^f \frac{dQ^{\text{irev}}}{T} + S_i - S_f < 0$$

sau:

$$\int_i^f \frac{dQ^{\text{irev}}}{T} < S_f - S_i \quad (3.45)$$

În cazul unui proces ireversibil infinitezimal:

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (3.46)$$

Dacă sistemul este izolat adiabetic, $dQ = 0$, rezultă:

$$\Delta S = S_f - S_i > 0 \quad \Rightarrow \quad S_f > S_i \quad (3.47)$$

Am obținut forma matematică a principiului creșterii entropiei: Într-un sistem izolat adiabetic entropia crește, tinzând către o valoare maximă pe care o atinge în starea de echilibru.

Valoarea maximă a entropiei corespunde maximului de probabilitate de realizare a stării de echilibru, pentru un sistem izolat.

În formularea lui Boltzmann a principiului doi al termodinamicii se arată că un sistem izolat evoluează de la stări mai puțin probabile spre stările cele mai probabile.

Entropia se poate considera și ca o măsură a dezordinii unui sistem. Dezordinea este totdeauna mai probabilă decât ordinea. Dezordonarea unui sistem este un proces ireversibil în care entropia crește.

Pentru un ciclu monoterm, temperatura sursei, T , fiind constantă (sistemul este în contact cu o singură sursă), din relația (3.42) rezultă:

$$\frac{1}{T} \oint dQ^{\text{irev}} < 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{Q^{\text{irev}}}{T} < 0 \quad \Rightarrow \quad Q^{\text{irev}} < 0$$

deoarece $T > 0$. Din primul principiu al termodinamicii:

$$(L + Q)_{\text{ciclu}} = 0 \quad \Rightarrow \quad L = -Q^{\text{irev}} > 0$$

rezultă că sistemul nu poate decât să primească lucru mecanic și deci este imposibil ca sistemul să efectueze lucru mecanic asupra exteriorului în timpul unui ciclu monoterm (formularea lui Kelvin a principiului doi).

Din relațiile (3.40) și (3.46) putem scrie:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (3.48)$$

unde semnul $=$ se referă la un proces reversibil, iar semnul $>$ la un proces natural (ireversibil).

Combinând ecuația (3.48) cu ecuația primului principiu al termodinamicii (2.4) rezultă:

$$dS \geq \frac{dU + P dV}{T} \quad (3.49)$$

În cazul proceselor reversibile se obține ecuația fundamentală a termodinamicii:

$$T dS = dU + P dV \quad (3.50)$$

În general, pentru procese reversibile:

$$dU = T dS + \sum A_i da_i \quad (3.51)$$

3.7. Entropia unui gaz ideal

Din relațiile (2.30) și (3.40) rezultă:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

Dar $P V = n R T$, $\frac{P}{T} = \frac{n R}{V}$

Deci:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} = n \mathcal{C}_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} \quad (3.52)$$

Din (2.40) și (3.40) avem:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP, \quad \frac{V}{T} = \frac{n R}{P}$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - n R \frac{dP}{P} = n \mathcal{C}_p \frac{dT}{T} - n R \frac{dP}{P} \quad (3.53)$$

Din (2.44) și (3.40) obținem:

$$dS = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{V}{n R}, \quad \frac{V}{n R T} = \frac{1}{P}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{P}{n R}, \quad \frac{P}{n R T} = \frac{1}{V}$$

$$dS = C_v \frac{dP}{P} + C_p \frac{dV}{V} = n \mathcal{C}_v \frac{dP}{P} + n \mathcal{C}_p \frac{dV}{V} \quad (3.54)$$

3.8. Legătura dintre ecuațiile termice și ecuația calorică (ecuațiile energiei)

Din ecuația fundamentală a termodinamicii (3.50) rezultă:

$$dS = \frac{dU + P dV}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \frac{P}{T} dV$$

sau

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

Deoarece dS este diferențială totală exactă, avem:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \right\}_V$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (3.55)$$

Mărimea $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ este o mărime intensivă.

Relația (3.55) se poate generaliza ușor:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_j, T} = -T \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_i} + A_i \quad (3.56)$$

Cunoscând ecuațiile termice de stare, se poate deduce ecuația calorică. Astfel, din ecuația termică a gazului ideal $P V = n R T$ rezultă:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{n R}{V} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \cdot \frac{n R}{V} - P = 0 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= 0 \end{aligned} \quad (3.57)$$

Astfel energia termică a gazului ideal nu depinde de volum, ci numai de temperatură:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT = n \mathcal{C}_V dT \quad (3.58)$$

Dacă C_V nu depinde de temperatură, atunci ecuația calorică a gazului ideal devine:

$$U = U_0 + C_V T \quad (3.59)$$

unde U_0 este constanta de integrare.

Pentru un proces la presiune constantă în loc de U se folosește entalpia H . Astfel:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + P dV}{T} = \frac{dU + d(P V) - V dP}{T} = \frac{dH - V dP}{T} = \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP - \frac{V}{T} dP \\ dS &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right] dP \end{aligned}$$

Din condiția ca dS să fie diferențială totală exactă obținem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \right]_T &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right] \right\}_P \\ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} \right) &= -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \end{aligned} \quad (3.60)$$

Mărimea $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ este o mărime extensivă.

$$\text{Pentru gazul ideal } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \cdot \frac{nR}{P} + V = 0$$

Astfel entalpia gazului ideal nu depinde de presiune, ci numai de temperatură:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_p dT = n C_p dT \quad (3.61)$$

Dacă C_p nu depinde de temperatură, atunci:

$$H = H_0 + C_p T \quad (3.62)$$

unde H_0 este constanta de integrare.

Relațiile (3.55) și (3.60) se numesc ecuațiile energiei.

4. Potențiale termodinamice

Pentru rezolvarea problemelor de termodinamică se folosesc două metode: metoda ciclurilor și metoda potențialelor termodinamice. În metoda ciclurilor problema principală este alegerea unui ciclu reversibil fictiv care să aproximeze cât mai bine procesul real. Metoda potențialelor termodinamice se bazează pe ecuația fundamentală a termodinamicii (3.50) care permite introducerea unor funcții de stare numite potențiale termodinamice sau funcții termodinamice caracteristice. Prin derivarea acestor potențiale în raport cu anumiți parametri se obțin alte mărimi termodinamice. Denumirea de potențial termodinamic este justificată de analogia cu energia potențială din mecanică, în care lucrul mecanic efectuat de forțe de tip conservativ

$$F = - \frac{\partial E_p}{\partial r}$$

este egal cu diferența dintre energia potențială a stării inițiale și energia potențială a stării finale:

$$L_{12} = E_p^1 - E_p^2$$

Metoda potențialelor termodinamice este mai avantajoasă decât metoda ciclurilor, datorită simplității și generalității, precum și a legăturii directe cu fizica statistică. Cunoașterea unui potențial termodinamic permite obținerea ecuațiilor termice de stare și a ecuației calorice.

4.1. Energia internă

Din relația fundamentală a termodinamicii (3.50) rezultă:

$$dU = T dS - P dV \quad (4.1)$$

De aici se obține ecuația calorică de stare:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad (4.2)$$

și ecuația termică de stare:

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (4.3)$$

Deoarece dU este o diferențială totală exactă (se exprimă numai în funcție de mărimi de stare) putem scrie:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (4.4)$$

care este prima relație a lui Maxwell.

Relațiile (4.2), (4.3) și (4.4) pot fi generalizate ușor:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{a_i}; \quad A_i = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_{j,s}}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial a_i}\right)_{a_{j,s}} = \left(\frac{\partial A_i}{\partial S}\right)_{a_i} \quad (4.5)$$

Din ecuațiile (2.4) și (3.40) putem scrie:

$$dU = dQ + dL = C_v dT + \ell dV - P dV$$

$$dU = C_v dT + (\ell - P)dV \quad (4.6)$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV \quad (4.7)$$

Din condiția ca dU și dS să fie diferențiale totale exacte, rezultă:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\ell}{T}\right)_V \Rightarrow \quad (4.9)$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V - \frac{\ell}{T^2} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V - \frac{\ell}{T} \quad (4.10)$$

Comparând relațiile (4.8) și (4.10) obținem relația lui Clapeyron pentru ℓ :

$$\frac{\ell}{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \boxed{\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad (4.11)$$

Coefficientul calorimetric ℓ poate fi determinat și din relația (4.7):

$$\frac{\ell}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Rightarrow \ell = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (4.12)$$

Din relațiile (4.9) și (4.11) rezultă:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \Rightarrow$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V} \quad (4.13)$$

Pentru a obține C_v putem folosi relațiile (4.7) și (4.2):

$$T dS = C_v dT + \ell dV = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_v dS + C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s dV + \ell dV$$

$$T dS = C_v \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_v dS + C_v \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} dV + \ell dV$$

Pentru un proces la volum constant rezultă:

$$\boxed{C_v = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_v}} \quad (4.14)$$

Din relația (3.49), $T dS \geq dU + P dV$, astfel că $dU \leq T dS - P dV$.

Pentru un proces izocor și izentropic, $dU \leq 0$, iar energia internă a sistemului scade atingând valoarea minimă la echilibru.

Ecuția energiei (3.55) se poate scrie sub forma:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \ell - P$$

Pentru un gaz perfect $\ell = P$, deoarece $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$. Același rezultat se obține din relația (4.11) și din ecuația de stare a gazului ideal.

4.2. Entalpia

Din ecuația fundamentală a termodinamicii (3.50) putem scrie:

$$T dS = dU + P dV = dU + d(P V) - V dP$$

$$T dS = dH - V dP \quad \Rightarrow$$

$$dH = T dS + V dP \quad (4.15)$$

Din relația (4.15) rezultă:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad (4.16)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad (4.17)$$

Deoarece dH este o diferențială totală exactă, putem scrie:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P} \quad (4.18)$$

care este a doua relație a lui Maxwell.

Relațiile (4.16), (4.17) și (4.18) pot fi generalizate ușor:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{A_i}, \quad a_i = - \left(\frac{\partial H}{\partial A_i} \right)_{A_j, S}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial A_i} \right)_{A_j, S} = - \left(\frac{\partial a_i}{\partial S} \right)_{A_i} \quad (4.19)$$

Din ecuațiile (2.39) și (2.41) putem scrie:

$$\delta Q = dH - V dP = C_p dT + h dP, \quad dH = C_p dT + (h + V) dP \quad (4.20)$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP \quad (4.21)$$

Din condiția ca dH și dS să fie diferențiale totale exacte, rezultă:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4.22)$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{h}{T}\right)_P \quad \Rightarrow \quad (4.23)$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P - \frac{h}{T^2} \quad \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P - \frac{h}{T} \quad (4.24)$$

Comparând relațiile (4.22) și (4.24) obținem a doua relație a lui Clapeyron:

$$-\frac{h}{T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \Rightarrow \quad \boxed{h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad (4.25)$$

Coefficientul calorimetric h poate fi determinat și din relația (4.21):

$$\frac{h}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \Rightarrow \quad h = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (4.26)$$

Din relațiile (4.23) și (4.25) rezultă:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P} \quad (4.27)$$

Pentru a obține C_p vom folosi relațiile (4.21) și (4.16):

$$T dS = C_p dT + h dP = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P dS + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP + h dP$$

$$T dS = C_p \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P dS + C_p \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} dP + h dP$$

În cazul unui proces izobar rezultă:

$$\boxed{C_p = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P}} \quad (4.28)$$

Deoarece:

$$dQ = C_v dT + \ell dV = C_p dT + h dP$$

pentru un proces izobar ($dP = 0$) avem:

$$(C_p - C_v)dT = \ell dV \quad \Rightarrow \quad C_p - C_v = \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.29)$$

Înlocuind ℓ din (4.11) obținem:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.30)$$

Relația (4.30) este numită formula lui Mayer generalizată.

Din formula entalpiei

$$H = U + P V \quad (4.31)$$

și din relația (4.17) obținem:

$$U = H - P V \quad U = H - P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_s \quad (4.32)$$

asemănătoare cu relațiile Gibbs și Helmholtz.

Se constată că în procese care au loc la presiune constantă entalpia H are același rol ca și energia internă pentru procesele izocore. Astfel relațiile din acest paragraf pot fi scrise direct, folosind relațiile din paragraful anterior. Din (3.49) rezultă:

$$T dS \geq dU + P dV = dH - V dP \quad \Rightarrow \quad dH \leq T dS + V dP$$

Pentru un proces izobar și izentropic, $dH \leq 0$, iar entalpia sistemului scade atingând valoarea minimă la echilibru.

Ecuția energiei (3.60) se poate scrie sub forma:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = h + V$$

Pentru un gaz perfect $h = -V$, deoarece $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$. Același rezultat se obține din relația (4.25) și din ecuația de stare a gazului ideal.

4.3. Energia liberă

Energia liberă este definită astfel:

$$F = U - T S \quad (4.33)$$

Diferențiala acestei funcții este:

$$dF = dU - T dS - S dT \quad (4.1) \quad - P dV - S dT \quad (4.34)$$

Putem scrie:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (4.35)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (4.36)$$

Condiția ca dF să fie o diferențială totală exactă este:

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} \quad (4.37)$$

care este a treia relație a lui Maxwell.

Din (4.33) și (4.36) obținem prima relație a lui Gibbs și Helmholtz:

$$U = F + T S \quad \Rightarrow \quad U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (4.38)$$

Se constată că energia internă se exprimă numai în funcție de energia liberă și de temperatură. Astfel relația (4.38) evidențiază deosebirea dintre U și F.

Relațiile de mai sus pot fi generalizate ușor:

$$A_i = \left(\frac{\partial F}{\partial a_i}\right)_{T, a_j}, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{a_j}, \quad \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_i} = -\left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{T, a_j} \quad (4.39)$$

Pentru un proces reversibil izoterm, relația (4.34) devine:

$$dF = -P dV = dL \quad (4.40)$$

Rezultă că variația energiei libere într-o transformare reversibilă izotermă este egală cu lucrul mecanic schimbat de sistem cu exteriorul.

Din inegalitatea (3.49) putem scrie:

$$T dS > dU + P dV \quad \Rightarrow \quad T dS > dU - dL \quad \Rightarrow \\ dL > dU - T dS$$

Pentru un proces izoterm ireversibil:

$$dL > dU - d(T S) = d(U - T S) = dF \\ dL > dF \quad (4.41)$$

Dacă sistemul nu schimbă lucru mecanic cu exteriorul, atunci:

$$dF < 0 \quad \Rightarrow \quad F_f - F_i < 0 \quad \Rightarrow \quad F_f < F_i \quad (4.42)$$

Rezultă că pentru un proces ireversibil în care sistemul aflat în contact cu un termostat nu schimbă lucru mecanic cu exteriorul, evoluția sistemului este în sensul scăderii energiei libere. Starea finală de echilibru este atinsă atunci când energia liberă ajunge la o valoare minimă.

Exprimînd dS în variabilele T și V în expresia:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV$$

obținem:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV$$

Pentru un proces izocor, dV = 0, rezultă:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \underline{\underline{(4.36)}} \quad - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (4.43)$$

În cazul general:

$$C_{a_i} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{a_i} \quad (4.44)$$

4.4. Entalpia liberă

Entalpia liberă G este definită prin relația:

$$G = U + P V - T S = H - T S \quad (4.45)$$

Diferențiala funcției G este:

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (4.15) \quad T dS + V dP - T dS - S dT = V dP - S dT \quad (4.46)$$

Din (4.46) rezultă:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (4.47)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (4.48)$$

Condiția ca dG să fie o diferențială totală exactă este:

$$\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T} \quad (4.49)$$

(4.49) este a patra relație a lui Maxwell.

Din (4.45) și (4.48) obținem a doua relație a lui Gibbs și Helmholtz:

$$H = G + T S \quad \Rightarrow \quad H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (4.50)$$

Se constată că entalpia se exprimă numai în funcție de entalpia liberă și de temperatură. Astfel relația (4.50) evidențiază deosebirea dintre H și G .

Relațiile de mai sus pot fi generalizate ușor:

$$a_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial A_i} \right)_{T, A_j}, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{A_i}, \quad \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{A_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial A_i} \right)_{T, A_j} \quad (4.51)$$

Din relațiile (3.49) și (4.45) rezultă:

$$T dS \geq dU + P dV, \quad dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT \quad \Rightarrow$$

$$T dS \geq dG - V dP + T dS + S dT \quad \Rightarrow \quad dG \leq V dP - S dT \quad (4.52)$$

Din relația (4.52) rezultă că pentru un proces reversibil izobar și izoterm entalpia liberă este constantă:

$$dG = 0 \quad \Rightarrow \quad G_i = G_f \quad (4.53)$$

iar pentru un proces ireversibil izobar și izoterm entalpia liberă a sistemului scade, atingând valoarea minimă la echilibru:

$$dG < 0 \quad \Rightarrow \quad G_f < G_i \quad (4.54)$$

Exprimînd dS în variabilele T și P în expresia:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

obținem:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

Pentru un proces izobar, $dP = 0$, rezultă:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (4.48) \quad - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$$

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad (4.55)$$

În cazul general:

$$C_{A_i} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{A_i} \quad (4.56)$$

Potențialele V , H , F și G scad, atingând la echilibru valori minime.

Cele patru relații ale lui Maxwell pot fi scrise și sub forma:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \quad (4.57)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Variațiile energiei interne, entalpiei, energiei libere și entalpiei libere depinzând numai de mărimi de stare (T , S , P , V), nu depind de drumul urmat, astfel că relațiile scrise pentru transformări elementare reversibile rămân valabile și pentru transformările ireversibile care au aceeași stare inițială și aceeași stare finală ca și transformarea reversibilă.

5. Aplicații ale entalpiei libere G în termochimie

5.1. Potențialul chimic

Pentru un sistem format din N constituenți se definește mărimea intensivă μ_i , numită potențial chimic corespunzător compusului i ce conține n_i moli, prin derivata unui potențial termodinamic în raport cu numărul de moli:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (5.1)$$

În acest caz diferențialele potențialelor termodinamice conțin termeni suplimentari:

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (5.2)$$

$$dH = T dS + V dP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (5.3)$$

$$dF = -S dT - P dV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (5.4)$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (5.5)$$

Din relația (5.2) obținem o altă expresie pentru potențialul chimic:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad \Rightarrow$$

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}} \quad (5.6)$$

Condiția ca dG din (5.5) să fie diferențială totală exactă la temperatură constantă este:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \text{volumul parțial molar} \quad (5.7)$$

Pentru un amestec de gaze perfecte:

$$P_i V = n_i R T \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial V}{\partial n_i} = \frac{R T}{P_i}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \frac{R T}{P_i} \quad \Rightarrow \quad d\mu_i = R T \frac{dP_i}{P_i} \quad \Rightarrow$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + R T \ln P_i \quad (5.8)$$

unde potențialul chimic de referință $\mu_i^0(T)$ (valoarea lui μ_i pentru $P_i = 1 \text{ atm.}$) nu depinde decât de temperatură.

În cazul particular al unui corp pur (alcătuit dintr-un singur constituenț) în relațiile anterioare dispare suma și indicele i .

5.2. Relația Gibbs-Duhem

Deoarece parametrii P și T sunt intensivi, iar n_i este un parametru extensiv putem scrie:

$$G(P, T, an_i) = a G(P, T, n_i) \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial G(P, T, an_i)}{\partial a} = G(P, T, n_i), \quad \left(\frac{\partial (an_i)}{\partial a} \right)_{n_i} = n_i$$

$$\frac{\partial G(P, T, an_i)}{\partial a} = \sum_i \left[\frac{\partial G(P, T, an_i)}{\partial an_i} \right]_{P, T, n_j} \cdot \left[\frac{\partial (an_i)}{\partial a} \right]_{n_i}$$

$$\frac{\partial G(P, T, an_i)}{\partial a} = \sum_i n_i \left[\frac{\partial G(P, T, an_i)}{\partial an_i} \right]_{P, T, n_j}$$

sau

$$G(P, T, n_i) = \sum_i n_i \left[\frac{\partial G(P, T, an_i)}{\partial an_i} \right]_{P, T, n_j}$$

Această relație este valabilă pentru orice a , deci și pentru $a = 1$:

$$G(P, T, n_i) = \sum_i n_i \left[\frac{\partial G(P, T, n_i)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad \underline{(5.1)} \quad \sum_i n_i \mu_i$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (5.10)$$

Acest rezultat se putea scrie direct pe baza teoremei lui Euler aplicate funcției G din (5.9), care este omogenă și de gradul întâi în raport cu n_i .

Diferențiind G din (5.10) obținem:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (5.11)$$

Din relațiile (5.5) și (5.11) rezultă:

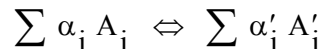
$$\begin{aligned} -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i &= \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \\ \sum_i \mu_i dn_i &= -S dT + V dP \end{aligned} \quad (5.12)$$

Aceasta este relația Gibbs-Duhem.

Ea exprimă faptul că suma variațiilor lui dG este independentă de drum (adăugând apă la alcool, sau alcool la apă, rezultatul este același!).

5.3. Legea acțiunii masei

Considerăm o reacție chimică reversibilă, care are loc la presiune constantă ($dP = 0$) și la temperatură constantă ($dT = 0$):



în care α_i și α'_i reprezintă coeficienții stoichiometrici. Reversibilitatea chimică a reacțiilor nu trebuie confundată cu reversibilitatea termodinamică, la care trebuie luate în considerare și efectele mecanice și termice.

În cazul considerat din relația Gibbs-Duhem (5.12) rezultă:

$$\sum n_i d\mu_i + \sum n'_i d\mu'_i = 0 \quad (5.13)$$

astfel că relația (5.11) devine:

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum \mu'_i dn'_i \quad (5.14)$$

La echilibru:

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum \mu'_i dn'_i = 0 \quad (5.15)$$

În reacția chimică, la un moment dat, există n_i moli de specia A_i și n'_i moli de specia A'_i . Variațiile numerelor de moli dn_i și dn'_i nu sunt independente, deoarece în timpul în care dispar α_i moli de specia A_i vor apărea α'_i moli de specia A'_i , astfel că:

$$-\frac{dn_i}{\alpha_i} = \frac{dn'_i}{\alpha'_i} = dn \quad (5.16)$$

Semnul minus corespunde scăderii numerelor de moli de specia A_i . Înlocuind dn_i și dn'_i din (5.16) în (5.15) obținem:

$$dG = \left(\sum \alpha'_i \mu'_i - \sum \alpha_i \mu_i \right) dn = 0 \quad (5.17)$$

sau:

$$\sum \alpha'_i \mu'_i = \sum \alpha_i \mu_i \quad (5.18)$$

Aceasta este forma generală a legii acțiunii masei, care exprimă condiția de echilibru. Potențialele chimice sunt de forma relației (5.8) :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + R T \ln P_i, \quad \mu'_i = \mu_i'^0(T) + R T \ln P'_i$$

Înlocuind aceste relații în (5.18) obținem:

$$\sum \alpha'_i \mu_i'^0(T) - \sum \alpha_i \mu_i^0(T) + R T \left(\sum \alpha'_i \ln P'_i - \sum \alpha_i \ln P_i \right) = 0 \quad (5.19)$$

Mărimea

$$\Delta G^0(T) = \sum \alpha'_i \mu_i'^0(T) - \sum \alpha_i \mu_i^0(T) \quad (5.20)$$

depinde numai de temperatură și are forma relației (5.17).

Cu notația din (5.20), relația (5.19) devine:

$$\Delta G^0(T) + R T \left(\sum \ln P_i'^{\alpha'_i} - \sum \ln P_i^{\alpha_i} \right) = 0$$

sau:

$$\Delta G^0(T) + R T \ln K_p(T) = 0 \quad (5.21)$$

unde:

$$K_p(T) = \frac{P_1'^{\alpha'_1} \cdot P_2'^{\alpha'_2} \dots}{P_1^{\alpha_1} \cdot P_2^{\alpha_2} \dots} = \frac{\prod P_i'^{\alpha'_i}}{\prod P_i^{\alpha_i}} \quad (5.22)$$

Constanta $K_p(T)$ din relația (5.22) se numește constantă de echilibru relativă la presiunile parțiale. Ea depinde numai de temperatură (vezi relația (5.21)).

În locul presiunilor parțiale P_i și P'_i putem face să intervină concentrațiile molare $[A_i]$ și $[A'_i]$, care verifică ecuațiile:

$$\begin{aligned} P_i &= [A_i] R T \\ P'_i &= [A'_i] R T \end{aligned} \quad (5.23)$$

care au aceeași formă ca și ecuația termică de stare a gazelor perfecte $P = \frac{n}{V} R T$.

Înlocuind (5.23) în (5.22) obținem:

$$\begin{aligned} K_p(T) &= \frac{[A'_1]^{\alpha'_1} [A'_2]^{\alpha'_2} \dots (R T)^{\alpha'_1} (R T)^{\alpha'_2} \dots}{[A_1]^{\alpha_1} [A_2]^{\alpha_2} \dots (R T)^{\alpha_1} (R T)^{\alpha_2} \dots} \\ K_p(T) &= K_c(T) (R T)^{(\sum \alpha'_i - \sum \alpha_i)} \end{aligned}$$

sau:

$$K_p(T) = K_c(T) (R T)^{\Delta \alpha} \quad (5.24)$$

unde:

$$K_c(T) = \frac{[A'_1]^{\alpha'_1} \cdot [A'_2]^{\alpha'_2} \dots}{[A_1]^{\alpha_1} \cdot [A_2]^{\alpha_2} \dots} = \frac{\prod [A'_i]^{\alpha'_i}}{\prod [A_i]^{\alpha_i}} \quad (5.25)$$

$$\Delta \alpha = \sum \alpha'_i - \sum \alpha_i \quad (5.26)$$

Constanta $K_c(T)$ din relația (5.25) se numește constantă de echilibru relativă la concentrațiile molare și depinde numai de temperatură.

Expresia (5.25) permite să se dea o altă definiție a legii acțiunii masei, în care intervin mărimi măsurabile experimental: În reacții de echilibru, reversibile, raportul produselor concentrațiilor în moli ale elementelor rezultate din reacție și produsul concentrațiilor în moli ale reactanților este o constantă $K_c(T)$, care este funcție numai de temperatură.

5.4. Legea lui Van't Hoff

A doua relație a lui Gibbs și Helmholtz (4.50) este:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad (5.27)$$

Dacă procesul este izoterm, variațiile entalpiei și ale entalpiei libere verifică relația:

$$\Delta H = \Delta G^0 - T \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad (5.28)$$

în care ΔG^0 este dat de formula (5.21).

$$\Delta H = -R T \ln K_p - T \left[-R \ln K_p - R T \frac{d}{dT} (\ln K_p) \right]$$

$$\Delta H = -R T \ln K_p + R T \ln K_p + R T^2 \frac{d}{dT} (\ln K_p)$$

Rezultă legea lui Van't Hoff pentru procese izobare:

$$\boxed{\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2}} \quad (5.29)$$

Se poate arăta că există o relație similară pentru procese izocore:

$$\boxed{\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta U}{R T^2}} \quad (5.30)$$

Dacă în relația (5.29) se cunoaște dependența de temperatură a lui ΔH , atunci prin integrare se obține K_p . Dacă ΔH nu depinde de temperatură, atunci din (5.29) rezultă:

$$d(\ln K_p) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \ln K_p(T_2) = \ln K_p(T_1) + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

sau

$$\boxed{K_p(T_2) = K_p(T_1) e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}} \quad (5.31)$$

Dacă se cunosc valorile lui K_p la temperaturile T_1 și T_2 , atunci relația (5.31) permite calculul entalpiei ΔH în domeniul de temperatură $[T_1, T_2]$. Cunoașterea entalpiei de reacție este importantă când se analizează consumurile de energie în industria chimică.

6. Principiul al treilea al termodinamicii

6.1. Formularea principiului

Entropia unui sistem, introdusă de principiul doi al termodinamicii, este determinată numai până la o constantă aditivă arbitrară. Cunoașterea acestei constante este importantă la determinarea unor mărimi (energia liberă, entalpia liberă) ce conțin produse de forma $T S$. Pentru determinarea ei s-a ales temperatura de referință de 0 K.

Din diferențiala entropiei:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV, \quad dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP \quad (6.1)$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (6.2)$$

Deoarece T , C_V și C_P sînt mărimi pozitive, rezultă că:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V > 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P > 0$$

adică entropia și temperatura variază în același sens. Astfel, dacă temperatura scade, atunci și entropia trebuie să scadă.

Pentru un proces izoterm, putem scrie relațiile lui Gibbs și Helmholtz (4.38) și (4.50) sub forma:

$$\Delta U = \Delta F - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V, \quad \Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (6.3)$$

W. Nernst a analizat un număr mare de experiențe la temperaturi joase și a ajuns la concluzia că $T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$ și $T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$ tind mai repede la zero decât T , adică:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (6.4)$$

Pe baza relațiilor (4.36) și (4.48) :

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (6.5)$$

rezultă:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (6.6)$$

adică la zero absolut entropia este o constantă.

Principiul al treilea al termodinamicii are următoarele formulări:

a) La temperatura de 0 K entropia unui corp chimic pur are o valoare constantă (formularea lui Nernst).

sau

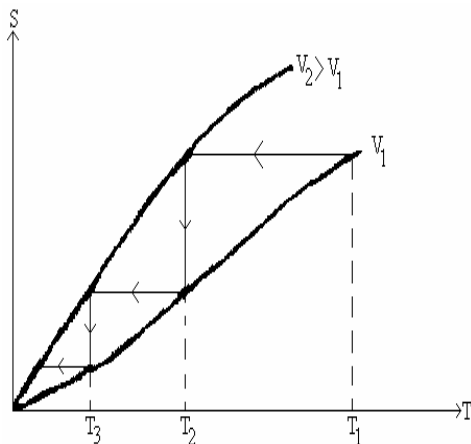
În vecinătatea lui zero absolut procesele termodinamice suferite de corpurile solide ori lichide, aflate în echilibru, se produc fără variația entropiei.

b) Entropia unei substanțe pure condensate se anulează la zero absolut (formularea lui Planck).

c) Temperatura de 0 K nu poate fi atinsă printr-un număr oricât de mare, dar finit, de procese (inaccesibilitatea experimentală a temperaturii de 0 K).

Ultima formulare este considerată de unii autori ca o consecință a principiului trei.

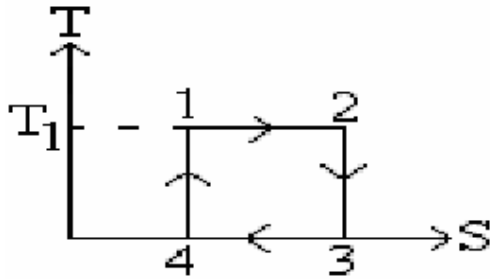
Deoarece gazele se lichidificază în apropiere de 0 K, nu sunt luate în considerare în enunțul principiului. Numai substanțele solide sau lichide pure se pot găsi în stări de echilibru, astfel că toate corpurile amorfe (sticla, glicerina) pot avea o entropie diferită de zero în vecinătatea lui 0 K.



Considerăm cazul răcirii unui gaz ideal prin procese reversibile succesive de comprimare izotermă și destindere adiabatică. În diagrama T-S, izocorele trebuie să treacă prin origine, conform principiului trei $S(0) = 0$. Deși destinderea adiabatică are loc între aceleași volume V_1 și V_2 , variația temperaturii este din ce în ce mai mică, tinzând să se anuleze când ne apropiem de 0 K. Astfel am justificat inaccesibilitatea temperaturii de 0 K printr-un număr de procese oricât de mare, dar finit.

6.2. Consecințe ale principiului trei al termodinamicii

6.2.1. Imposibilitatea realizării unui ciclu Carnot în care temperatura sursei reci este 0 K



Ne imaginăm un ciclu Carnot în care sursa rece are temperatura $T_2 = 0$ K. Randamentul unei mașini termice care funcționează după un asemenea ciclu este egal cu unitatea:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1$$

Conform principiului doi al termodinamicii:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0$$

Deoarece procesele $2 \rightarrow 3$ și $4 \rightarrow 1$ sunt izentropice (adiabatice) :

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$$

Din principiul al treilea al termodinamicii rezultă că:

$$\Delta S_{34} = 0$$

Se obține rezultatul absurd:

$$\Delta S = \Delta S_{12} = \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

deși $Q_1 \neq 0$, $T_1 \neq 0$.

Deci este imposibil de realizat un ciclu Carnot în care temperatura sursei reci este 0 K .

6.2.2. Capacitățile calorice C_P și C_V se anulează la 0 K

Pentru un proces izocor:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT$$

iar pentru un proces izobar:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT$$

Integrând aceste relații obținem:

$$S(V, T) - S(V, 0) = \int_0^T C_V \frac{dT}{T}$$

$$S(P, T) - S(P, 0) = \int_0^T C_P \frac{dT}{T}$$

Deoarece $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$, pentru ca integralele să nu fie divergente logaritmice la limita inferioară este necesar ca:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 , \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0$$

6.2.3. Coefficienții termodinamici α și β se anulează la 0 K

Coefficientul de dilatare termică

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \underline{\underline{(4.49)}} \quad - \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

și coeficientul termic al presiunii

$$\beta = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \underline{\underline{(4.37)}} \quad \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

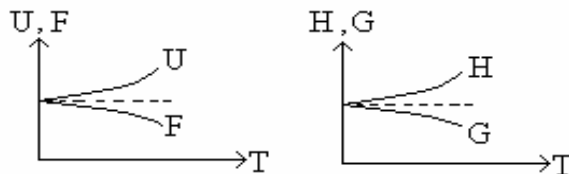
tind spre zero pentru $T \rightarrow 0$, deoarece în acest caz entropia nu variază (conform principiului trei al termodinamicii).

6.2.4. Potențialele termodinamice U, H, F și G reprezentate grafic în funcție de temperatură au pentru T = 0 K tangență orizontală

Din relațiile:

$$F = U - T S, \quad G = H - T S$$

rezultă că pentru $T = 0 \text{ K}$, $F = U$, $G = H$.



Din formulele (6.3) și (6.4) rezultă că la 0 K :

$$\Delta U = \Delta F, \quad \Delta H = \Delta G$$

și deci variațiile acestor potențiale termodinamice au o reprezentare grafică asemănătoare.

6.2.5. Interpretarea statistică a principiului al treilea al termodinamicii

Din formula lui Boltzmann

$$S = k \ln W$$

rezultă că entropia este nulă dacă probabilitatea termodinamică $W = 1$, adică unei stări macroscopice îi corespunde o singură stare microscopică. Entropia este minimă pentru cristale ideale, la care ordinea este totală. Rezultă că numai pentru corpurile perfect pure entropia se anulează la 0 K .

7. Tranziții de fază

7.1. Condițiile de echilibru între două faze

Prin fază se înțelege partea omogenă a unui sistem aflat în echilibru termodinamic. Porțiunea omogenă a sistemului, care definește faza, este delimitată de restul sistemului prin suprafețe de separare, pe care diverse mărimi de material (densitatea etc.) suferă discontinuități. Prin componentă se înțelege fiecare compus chimic ce intră în alcătuirea sistemului. Două faze de contact sunt în echilibru dacă au aceeași temperatură $T_1 = T_2$ (echilibru termic), au aceeași presiune $P_1 = P_2$ (echilibru mecanic) și același potențial chimic $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$. Ultima relație rezultă din condiția de maxim al entropiei la echilibru. Pentru un sistem închis, schimbul de substanță nu poate avea loc decât între fazele 1 și 2, astfel că numărul total de moli este constant:

$$n_1 + n_2 = \text{const.} \Rightarrow dn_1 = -dn_2$$

Entropia fiind o mărime aditivă, $S = S_1 + S_2$, condiția de maxim este:

$$\frac{\partial S}{\partial n_1} = \frac{\partial S_1}{\partial n_1} + \frac{\partial S_2}{\partial n_1} = \frac{\partial S_1}{\partial n_1} + \frac{\partial S_2}{\partial n_2} \frac{\partial n_2}{\partial n_1} = \frac{\partial S_1}{\partial n_1} - \frac{\partial S_2}{\partial n_2} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial n_1} = \frac{\partial S_2}{\partial n_2}$$

Din diferențiala energiei interne:

$$dU = T dS - P dV + \mu dn$$

se obține diferențiala entropiei:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{1}{T} \mu dn$$

Din această relație rezultă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

Deoarece echilibrul dintre faze este caracterizat de aceeași temperatură, condiția de maxim al entropiei devine:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (7.1)$$

În cazul unui sistem cu f faze și c componente, ultima condiție se scrie sub forma:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^f \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^f \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_c^1 &= \mu_c^2 = \dots = \mu_c^f \end{aligned} \quad (7.2)$$

Fiecare linie are $f - 1$ relații de egalitate, deci în total sînt $c (f - 1)$ ecuații.

7.2. Regula fazelor

Regula fazelor determină varianța, adică numărul de parametri independenți ai unui sistem cu f faze și c componente. Deci varianța este numărul de variabile necesare și suficiente pentru a determina echilibrul sistemului, fără a schimba natura (specia) corpului. Frația molară a componentei i este:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad \sum X_i = 1 \quad (7.3)$$

Temperatura, presiunea, împreună cu $c f$ variabile care corespund fracțiilor molare ale celor c constituenți în fiecare din cele f faze, dau în total $2 + c f$ parametri. Nu toți acești parametri sunt independenți, deoarece există $c (f - 1)$ relații care exprimă egalitatea potențialelor chimice ale fazelor. În plus, în fiecare fază suma fracțiilor molare este $100\% = 1$ și deci există f astfel de relații. Numărul parametrilor independenți, sau varianța, va fi deci:

$$v = 2 + c f - c(f - 1) - f = 2 + c - f \quad (7.4)$$

Dacă între componente au loc r reacții chimice, numărul componentelor independente devine $c - r$, astfel că în acest caz în expresia varianței înlocuim c cu $c - r$:

$$v = 2 + c - r - f \quad (7.5)$$

7.3. Ecuatia lui Clausius-Clapeyron

În cazul unui sistem bifazic ($f = 2$) cu o singură componentă ($c = 1$), varianța $v = 2 + c - f = 1$. Pentru o anumită temperatură a celor două faze, rezultă o anumită presiune și invers.

În acest caz relația lui Gibbs-Duhem (5.12) devine:

$$n d\mu = -S dT + V dP \quad (7.6)$$

sau:

$$d\mu = -\frac{S}{n} dT + \frac{V}{n} dP \quad (7.7)$$

Introducând entropia molară și volumul molar:

$$s = \frac{S}{n}, \quad v = \frac{V}{n} \quad (7.8)$$

obținem:

$$d\mu = -s dT + v dP \quad (7.9)$$

Din această relație rezultă:

$$s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T \quad (7.10)$$

Derivăm în raport cu temperatura ambii membri ai relației care exprimă condiția de echilibru:

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad (7.11)$$

Vom ține seama de faptul că presiunea nu este o variabilă independentă, ci depinde de temperatură, conform relației (7.9). Astfel:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}$$

Folosind relațiile (7.10) obținem:

$$-s_1 + v_1 \frac{dP}{dT} = -s_2 + v_2 \frac{dP}{dT}$$

$$(v_1 - v_2) \frac{dP}{dT} = s_1 - s_2$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (7.12)$$

Discontinuitatea entropiei în tranzițiile de fază de speța I-a (procese reversibile care au loc între două faze ale unei componente și sunt caracterizate prin discontinuitatea volumului masic și a entropiei masice) implică o cantitate de căldură caracteristică tranziției:

$$Q_L = T(S_2 - S_1)$$

numită căldură latentă a tranziției.

Căldura latentă molară va fi:

$$q_L = \frac{Q_L}{n} = T(s_2 - s_1) \Rightarrow$$

$$s_2 - s_1 = \frac{q_L}{T} \quad (7.13)$$

Înlocuind $s_2 - s_1$ în relația (7.12) rezultă ecuația lui Clausius-Clapeyron:

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{q_L}{T(v_2 - v_1)}} \quad (7.14)$$

Ecuația Clausius-Clapeyron exprimă variația presiunii cu temperatura de-a lungul curbei de echilibru al fazelor în planul (P, T). Forma reciprocă a acestei ecuații:

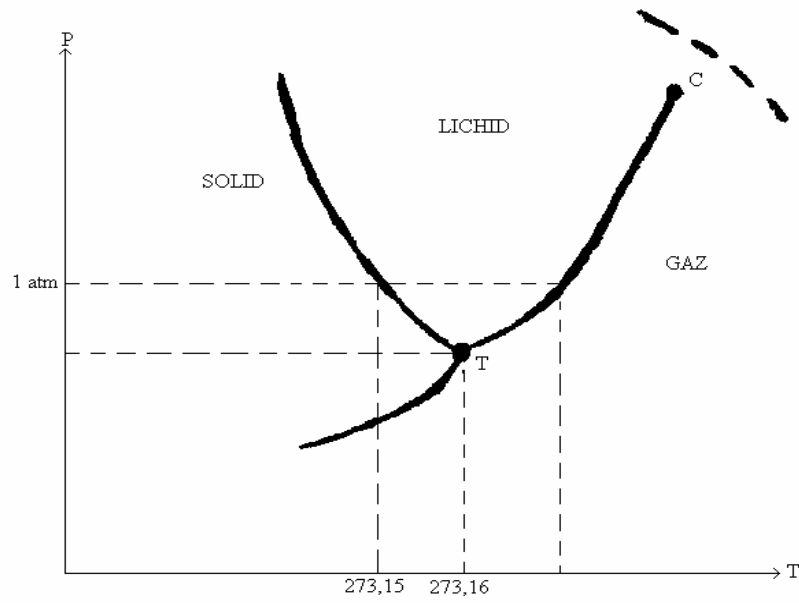
$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q_L} \quad (7.15)$$

determină variația temperaturii de tranziție de la o fază la alta.

Ca aplicație, vom analiza apa, considerând faza 2 ca fiind faza gazoasă, iar faza 1 faza lichidă. Deoarece volumul molar al gazului v_2 este întotdeauna mai mare decât al lichidului v_1 , iar la transformarea lichidului în vapori sistemul absoarbe căldură, deci $q_L > 0$, temperatura de fierbere crește la creșterea presiunii ($dT/dP > 0$). Deci presiunea și temperatura variază în același sens. Astfel, la presiune mai mică decât o atmosferă apa fierbe la o temperatură mai joasă decât 100°C . Dacă presiunea crește, atunci temperatura de fierbere trebuie să crească, astfel că o anumită cantitate de vapori trece în lichid, ceea ce duce la micșorarea presiunii, adică sistemul se opune scoaterii sale din starea de echilibru (principiul lui Le Chatelier). Dacă faza 2 este faza lichidă și faza 1 este faza solidă, atunci la topirea gheții $q_L > 0$ dar $v_2 < v_1$, deoarece volumul gheții este mai mare decât cel al apei lichide și deci $dT/dP < 0$, adică temperatura și presiunea variază în sens opus. Astfel, aplicând gheții o presiune mai mare decât o atmosferă. Ea se topește la o temperatură mai joasă decât 0°C .

Varianța unui sistem cu 3 faze ($f = 3$) și o singură componentă ($c = 1$) este $v = 2 + c - f = 0$, adică nu există decât o singură stare (punctul triplu) în care cele trei faze (solidă, lichidă și gazoasă) pot coexista în echilibru. Diagrama de fază are forma din figură.

Punctul triplu al apei are temperatura de $273,16\text{ K}$ și presiunea de $4,58\text{ mm Hg (torr)}$. În tot timpul topirii, temperatura sistemului gheață – apă rămâne constantă (temperatura normală de topire este $273,15\text{ K}$). Și în timpul procesului de evaporare temperatura sistemului apă – vapori de apă rămâne constantă (temperatura normală de fierbere este $373,15\text{ K}$).



Pentru $T > 647,3 \text{ K}$ și $p > 218,3 \text{ atm}$. nu se poate face distincție între starea lichidă și starea gazoasă, astfel că trecerea din vapori de apă în lichid se face în mod continuu (curba punctată). Când faza gazoasă are o presiune egală cu cea de echilibru, se spune că faza este saturată.