

# Probleme de fizică

Emil Petrescu Viorel Păun

October 6, 2004

# Cuprins

4 TERMODINAMICĂ

72

# Capitolul 4

## TERMODINAMICĂ

**PROBLEMA 4.1** a) Să se demonstreze că în cazul unui proces adiabatic aplicat unui gaz ideal este adevărată relația:

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (4.1)$$

b) Să se calculeze lucrul mecanic efectuat în cursul unui astfel de proces, când gazul trece din starea caracterizată prin parametri  $p_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$  în starea caracterizată prin parametri  $p_2$ ,  $V_2$ ,  $T_2$ .

### SOLUȚIE

a) Se utilizează principiul I al termodinamicii:

$$dU = \delta Q - pdV \quad (4.2)$$

în care  $dU = \nu C_V dT$  și  $\delta Q = 0$  deoarece procesul este adiabatic.

Atunci relația 4.2 devine:

$$\nu C_V dT = -pdV \quad (4.3)$$

Cum pentru gazul ideal ecuația termică de stare este  $pV = \nu RT$ , unde  $\nu$  este numărul de kmoli, relația 4.3 devine:

$$\nu C_V dT = -\nu RT \frac{dV}{V} \quad (4.4)$$

Prin integrarea acestei relații se obține:

$$\frac{C_V}{R} \ln T = -\ln V + a \quad (4.5)$$

unde  $a$  este o constantă. Cum relația Robert-Mayer pentru gazul ideal este  $C_p = C_V + R$  și  $\gamma = C_p/C_V$  rezultă:

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (4.6)$$

Astfel din relația 4.5 se obține:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (4.7)$$

Substituind  $p$  din ecuația termică de stare rezultă:

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (4.8)$$

b)

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (4.9)$$

unde  $p = \text{const}/V^\gamma$ . Atunci:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} \text{const} \frac{dV}{V^\gamma} = -\text{const} \frac{V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}}{\gamma - 1} \quad (4.10)$$

Deoarece  $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = \text{const}$ , se obține

$$L = -\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (4.11)$$

**PROBLEMA 4.2** Un gaz ideal trece din starea caracterizată de parametri  $p_1$ ,  $V_1$  în starea caracterizată de parametri  $p_2$ ,  $V_2$  printr-un proces descris de ecuația

$$p = a - bV \quad (4.12)$$

unde  $a$  și  $b$  sunt constante pozitive.

a) Să se calculeze lucrul mecanic efectuat de gaz în cursul acestui proces.

b) Să se stabilească dependența temperaturii de presiune.

**SOLUȚIE**

a) Avem

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} (a - bV) dV$$

$$L = a(V_2 - V_1) - b \frac{(V_2^2 - V_1^2)}{2} \quad (4.13)$$

b) Se elimină  $V$  din ecuația termică de stare ( $pV = \nu RT$ ) și ecuația procesului considerat ( $p = a - bV$ ). Rezultă:

$$T = \frac{(ap - p^2)}{\nu R p} = \frac{a - p}{\nu R} \quad (4.14)$$

**PROBLEMA 4.3** Să se determine o expresie pentru lucrul mecanic efectuat de mediul extern asupra unui corp solid atunci când presiunea crește de la valoarea  $p_1$  la valoarea  $p_2$ , iar temperatura rămâne constantă. Coeficientul de compresibilitate izoterm

$$K_T = - \left( \frac{1}{V} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4.15)$$

se consideră constant.

**SOLUȚIE**

$\delta L = -pdV$  deoarece lucrul mecanic este efectuat de mediul extern asupra sistemului. Deoarece  $V = V(p, T)$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.16)$$

Compresia fiind izotermă  $dT = 0$  și relația 4.16 devine:

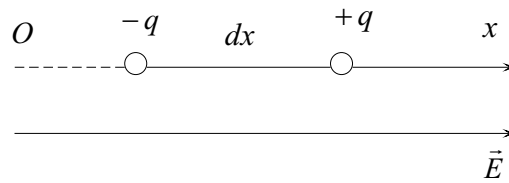


Figura 4.1: Dipol în câmp electric

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = -VK_T dp \quad (4.17)$$

Atunci:

$$\delta L = VK_T p dp \quad (4.18)$$

Dacă se neglijează variația volumului în cursul transformării:

$$L = VK_T \int_{p_1}^{p_2} p dp = K_T V \frac{p_2^2 - p_1^2}{2} \quad (4.19)$$

**PROBLEMA 4.4** Să se determine lucrul mecanic elementar de polarizare a unității de volum a unui dielectric dacă:

- Sistemul este adus de la infinit în câmpul generat de o sarcină fixă.
- Dacă se aplică o diferență de potențial pe plăcile unui condensator plan având ca dielectric substanța considerată.

*SOLUȚIE*

a) Dacă se notează cu  $n$  concentrația de dipoli cu momentul dipolar  $\vec{p}$ , densitatea de polarizare este  $\vec{P} = n\vec{p}$ . Considerând un dipol într-un câmp electric orientat ca în Fig. 4.1 forța ce acționează asupra acestuia pe direcția Ox este:

$$f_x = -qE_x(x) + qE_x(x + dx) \quad (4.20)$$

Dezvoltând în serie cel de-al doilea termen din 4.20 se obține:

$$f_x = -qE_x(x) + q \left[ E_x(x) + \frac{dE_x}{dx} dx \right] = q \frac{dE_x}{dx} dx$$

$$f_x = p_x \left( \frac{dE_x}{dx} \right) \quad (4.21)$$

deoarece câmpul electric este orientat de-a lungul axei Ox.

Se consideră dipolii orientați pe direcția axei Ox și câmpul orientat după aceeași direcție. Forța totală ce va acționa asupra dipolilor din unitatea de volum este:

$$F_x = np \left( \frac{dE}{dx} \right) = P \frac{dE}{dx} \quad (4.22)$$

Lucrul mecanic efectuat când sistemul de dipoli este deplasat cu  $dx$  în câmpul electric este:

$$\delta L = -F_x dx = -\vec{P} d\vec{E} \quad (4.23)$$

semnul minus intervenind deoarece mediul extern efectuează un lucru mecanic asupra sistemului.

b) În cazul considerat dielectricul este plasat între plăcile unui condensator plan cu aria armăturilor egală cu  $S$  și distanța dintre ele egală cu  $h$ . Se presupune că dielectricul umple complet spațiul dintre armături iar condensatorul este suficient de mare pentru a neglija efectele de margine. Când se aplică o diferență de potențial, la trecerea sarcinii  $dq$  de pe o armătură pe alta se efectuează un lucru mecanic din exterior  $\delta L = -Udq$  unde  $U = Eh$  iar  $dq = d\sigma S = SdD$  ( $E$  este intensitatea câmpului electric iar  $\sigma = D$ , unde  $D$  este inducția electrică). Atunci:

$$\delta L = -EhSdD = -VE dD \quad (4.24)$$

unde  $V = Sh$ . Generalizând putem scrie că:

$$\delta L = -V \vec{E} d\vec{D} \quad (4.25)$$

Cum  $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ , 4.25 devine:

$$\delta L = -V \vec{E}(\varepsilon_0 d\vec{E} + d\vec{P}) = -V d\left(\varepsilon_0 \frac{\vec{E}^2}{2}\right) - V \vec{E} d\vec{P} \quad (4.26)$$

Pe unitatea de volum:

$$\frac{\delta L}{V} = -d\left(\varepsilon_0 \frac{\vec{E}^2}{2}\right) - \vec{E} d\vec{P} \quad (4.27)$$

Primul termen reprezintă lucrul mecanic necesar pentru generarea câmpului electric care ar exista și în absența dielectricului iar cel de-al doilea termen reprezintă lucrul mecanic efectuat pentru polarizarea unității de volum al unui dielectric izotrop.

**PROBLEMA 4.5** Să se determine lucrul mecanic elementar efectuat de o sursă de tensiune electromotoare pentru a realiza magnetizarea unității de volum a unei substanțe din care este realizat miezul unei bobine. Se presupune că intensitatea câmpului magnetic  $H$  și densitatea de magnetizare  $M$  sunt uniforme, iar corpul nu se deformează în timpul magnetizării sale.

*SOLUȚIE*

Intensitatea câmpului magnetic creat în interiorul unei bobine cu aria secțiunii  $S$  și cu lungimea  $d$  suficient de mare este:

$$H = \frac{NI}{d} \quad (4.28)$$

unde  $N$  este numărul de spire iar  $I$  este intensitatea curentului electric ce trece prin bobină.

Fluxul inducției magnetice prin bobină este:

$$\Phi = NSB \quad (4.29)$$

Când  $I$  crește, cresc deasemenea  $H$  și  $M$  și deci și  $B$ . Aceasta duce la apariția unei tensiuni electromotoare autoinduse:

$$e = -\frac{d\Phi}{dt} = -SN \frac{dB}{dt} \quad (4.30)$$



Energia furnizată de sursă în circuit în acest caz este:

$$dW = Iedt = SNIdB \quad (4.31)$$

Atunci lucrul mecanic efectuat de sursă este:

$$\delta L = -SNIdB = -(Sd) \left( \frac{NI}{d} \right) dB = -VHdB \quad (4.32)$$

Semnul minus apare deoarece lucrul mecanic calculat este un lucru mecanic efectuat de mediul exterior asupra sistemului considerat.

Cum  $B = \mu_0(H + M)$  relația 4.32 devine

$$\delta L = -VH(\mu_0 dH + \mu_0 dM) = -Vd \left( \mu_0 \frac{H^2}{2} \right) - \mu_0 VHdM \quad (4.33)$$

și lucrul mecanic necesar magnetizării unității de volum este:

$$\frac{\delta L}{V} = -d \left( \mu_0 \frac{H^2}{2} \right) - \mu_0 HdM \quad (4.34)$$

Primul termen din relația 4.34 reprezintă lucrul mecanic necesar pentru a crea câmpul  $H$  independent de existența corpului magnetic. Al doilea termen este lucrul mecanic efectuat pentru a magnetiza unitatea de volum a substanței date.

**PROBLEMA 4.6** Pentru un gaz ideal să se determine:

a) Coeficientul de dilatare izobar

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

b) Coeficientul de variație a presiunii cu temperatura

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

c) Coeficientul de compresibilitate izotermă

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

## SOLUȚIE

Se utilizează ecuația termică de stare a gazului ideal  $pV = \nu RT$ . Din aceasta rezultă:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\nu R}{p} \quad (4.35)$$

Atunci:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\nu R}{pV} = \frac{1}{T} \quad (4.36)$$

Deoarece:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\nu \frac{RT}{p^2} \quad (4.37)$$

Atunci:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p} \quad (4.38)$$

Deoarece:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R}{V} \quad (4.39)$$

Atunci:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \quad (4.40)$$

**PROBLEMA 4.7** Să se demonstreze următoarea relație între coeficientul de compresibilitate adiabatică și coeficientul de compresibilitate izoterm:

$$K_S = -\left(\frac{C_V}{C_p}\right) K_T \quad (4.41)$$

(formula lui Reech)

Coeficienții de compresibilitate adiabatică  $K_S$ , respectiv izotermă  $K_T$  sunt dați de expresiile:

$$K_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (4.42)$$

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4.43)$$

*SOLUȚIE*

În cazul unui proces adiabatic  $\delta Q = 0$  și atunci:

$$dU + pdV = 0 \quad (4.44)$$

Se consideră  $U = U(p, V)$  și atunci:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV \quad (4.45)$$

Relația 4.44 devine:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV = 0 \quad (4.46)$$

și

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\frac{\left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p \right]}{\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V} \quad (4.47)$$

Se pun sub o altă formă expresiile care apar la numitor, respectiv la numărătorul relației 4.47:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = C_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \quad (4.48)$$

unde

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (4.49)$$

este capacitatea calorică a sistemului la volum constant.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (4.50)$$

Ținând cont de relația 4.50 numărătorul expresiei 4.47 se poate scrie:

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (4.51)$$

sau

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (4.52)$$

Din  $\delta Q = dU + pdV$  rezultă:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.53)$$

Atunci relația 4.52 devine:

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (4.54)$$

Se utilizează relațiile 4.48 și 4.54 și atunci relația 4.47 devine:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{C_p}{C_V} \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} = \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (4.55)$$

astfel că:

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{C_V}{C_p} \left[ -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right] \quad (4.56)$$

Introducând în 4.56 relațiile 4.42 și 4.43 se obține:

$$K_S = \frac{C_V}{C_p} K_T \quad (4.57)$$

**PROBLEMA 4.8** În cazul unei substanțe a cărei ecuație termică de stare este de forma  $p = p(V, T)$ , să se arate că

$$p\beta = \frac{\alpha}{K_T} \quad (4.58)$$

unde  $\beta$  este coeficientul de variație al presiunii cu temperatura,  $\alpha$  este coeficientul de dilatare liniar iar  $K_T$  este coeficientul de compresibilitate izoterm.

*SOLUȚIE*

Din relația  $p = p(V, T)$  rezultă:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.59)$$

iar din 4.40

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p\beta \quad (4.60)$$

precum și

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{VK_T} \quad (4.61)$$

Substituind 4.60 și 4.61 în 4.59 rezultă:

$$dp = p\beta dT - \frac{1}{K_T} \frac{dV}{V} \quad (4.62)$$

Când  $p = \text{const}$ ,  $dp = 0$  și relația 4.62 devine:

$$p\beta dT - \frac{1}{K_T} \frac{dV}{V} = 0 \quad (4.63)$$

de unde:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = p\beta K_T \quad (4.64)$$

De aici rezultă imediat relația cerută:

$$p\beta = \frac{\alpha}{K_T} \quad (4.65)$$

**PROBLEMA 4.9** Să se demonstreze identitatea

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1 \quad (4.66)$$

folosind proprietățile jacobienilor.

*SOLUȚIE*

Derivatele parțiale se pot scrie

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{[p, T]}{[V, T]} \quad (4.67)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{[V, p]}{[T, p]} \quad (4.68)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{[T, V]}{[p, V]} \quad (4.69)$$

Atunci:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{[p, T]}{[V, T]} \frac{[V, p]}{[T, p]} \frac{[T, V]}{[p, V]} \quad (4.70)$$

și

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{[p, T]}{[V, T]} \frac{[p, V]}{[p, T]} \frac{[T, V]}{[p, V]} = -1 \quad (4.71)$$

**PROBLEMA 4.10** Dintr-un vas izolat termic se pompează aerul realizându-se un vid înaintat. Vasul este în contact termic cu atmosfera unde presiunea este  $p_0$  și temperatura  $T_0$ . La un moment dat robinetul de evacuare se deschide și are loc umplerea vasului cu aer. Ce temperatură va avea gazul din interiorul vasului după umplerea acestuia?

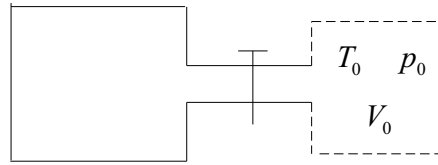


Figura 4.2: Recipient vidat în care pătrunde aer

*SOLUȚIE*

Prin deschiderea robinetului, un volum  $V_0$  de aer din atmosferă intră în recipient împins de restul atmosferei care efectuează un lucru mecanic  $L = p_0 V_0$  ( Fig. 4.2). În figură a fost delimitat formal volumul de aer  $V_0$  care va intra în vas prin deschiderea robinetului.

Procesul suferit de volumul  $V_0$  de aer este un proces adiabatic: schimbul de căldură nu are loc. Se aplică principiul I al termodinamicii. În acest proces  $\Delta U = Q - L$ . Cum  $Q = 0$  iar lucrul mecanic are expresia calculată mai sus se obține:

$$\Delta U = p_0 V_0 \quad (4.72)$$

Fie  $T$  temperatura aerului ce a intrat în recipient. Atunci:

$$\Delta U = \nu C_V T - \nu C_V T_0 \quad (4.73)$$

Din relațiile 4.72 și 4.73 se obține:

$$\nu C_V (T - T_0) = p_0 V_0 \quad (4.74)$$

care ținând cont de ecuația de stare a gazului ideal  $p_0 V_0 = \nu R T_0$  devine:

$$\nu C_V (T - T_0) = \nu R T_0 \quad (4.75)$$

De aici rezultă:

$$T = \frac{C_V + R}{C_V} T_0 = \frac{C_p}{C_V} T_0 = \gamma T_0 \quad (4.76)$$

**PROBLEMA 4.11** Să se determine ecuația termică de stare în cazul unei substanțe pentru care se cunosc coeficientul termic al presiunii

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = f(T) \quad (4.77)$$

și coeficientul de compresibilitate izoterm

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p} \quad (4.78)$$

*SOLUȚIE*

Se pornește de la relația stabilită în problema 3.8:

$$\alpha = p\beta K_T \quad (4.79)$$

Se exprimă  $\alpha$  - coeficientul de dilatare izobar sub forma:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln V \right)_p \quad (4.80)$$

și se ține cont că  $1/p = K_T$ . Relația 4.79 devine:

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \ln V \right)_p = \beta = f(T) \quad (4.81)$$

Pornind de la definiția coeficientului de compresibilitate izoterm:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\left( \frac{\partial}{\partial p} \ln V \right)_T \quad (4.82)$$

atunci:

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \ln V \right)_T = -\frac{1}{p} \quad (4.83)$$

Deoarece

$$d(\ln V) = \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln V \right)_p dT + \left( \frac{\partial}{\partial p} \ln V \right)_T dp \quad (4.84)$$

rezultă:



$$d(\ln V) = f(T) dT - \frac{1}{p} dp \quad (4.85)$$

iar prin integrare se obține:

$$\ln V = \int f(T) dT - \ln p + \text{const} \quad (4.86)$$

**PROBLEMA 4.12** Să se deducă ecuația termică de stare a unei substanțe pentru care coeficientul de dilatare volumică  $\alpha$  și coeficientul de compresibilitate izoterm  $K_T$  sunt dați de expresiile:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{(V-a)}{VT} \quad (4.87)$$

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{3(V-a)}{4pV} \quad (4.88)$$

unde  $a$  este un volum constant.

*SOLUȚIE*

Se consideră  $V = V(T, p)$  și prin diferențiere se obține:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.89)$$

Ținând cont de definițiile lui  $\alpha$  și  $K_T$  rezultă:

$$dV = \alpha V dT - K_T V dp \quad (4.90)$$

Introducând expresiile lui  $\alpha$  și  $K_T$  date în enunțul problemei relația 4.90 devine:

$$dV = (V-a) \frac{dT}{T} - 3(V-a) \frac{dp}{p} \quad (4.91)$$

sau:

$$\frac{dV}{V-a} = \frac{dT}{T} - 3 \frac{dp}{p} \quad (4.92)$$

Prin integrare se obține:

$$p^{3/4} \left( \frac{V - a}{T} \right) = \text{const} \quad (4.93)$$

**PROBLEMA 4.13** Să se găsească relația dintre  $C_p$  și  $C_V$  (relația Robert - Mayer) pentru un sistem termodinamic ce poate fi caracterizat de parametri  $p$ ,  $V$ ,  $T$  (dintre care doi sunt independenți) iar  $U = U(T, V)$

*SOLUȚIE*

Se utilizează primul principiu al termodinamicii sub formă diferențială:

$$dU = \delta Q - pdV \quad (4.94)$$

Cum

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (4.95)$$

Din relațiile 4.94 și 4.95 se obține:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (4.96)$$

Se consideră  $V = \text{const}$  ( $dV = 0$ ) și atunci relația 4.96 devine:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (4.97)$$

de unde rezultă:

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (4.98)$$

Cum  $V = V(p, T)$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (4.99)$$

Ținând cont de relațiile 4.98 și 4.99 relația 4.96 devine:

$$\delta Q = C_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right] \quad (4.100)$$

Se consideră  $p = \text{const.}$  Atunci  $dp = 0$  iar relația 4.100 devine:

$$\delta Q = C_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (4.101)$$

Din 4.101 se obține:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.102)$$

**PROBLEMA 4.14** Să se demonstreze identitatea

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (4.103)$$

*SOLUȚIE*

Se aplică primul principiu al termodinamicii  $dU = \delta Q - pdV$ ; rezultă:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p - p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.104)$$

Cum

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (4.105)$$

se obține:

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.106)$$

**PROBLEMA 4.15** Pentru un gaz să se demonstreze relația

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (4.107)$$

*SOLUȚIE*

Pentru un gaz

$$H = U + pV \quad (4.108)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (4.109)$$

de unde:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V \quad (4.110)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (4.111)$$

**PROBLEMA 4.16** Să se demonstreze relația

$$(C_p - C_V) \left(\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V}\right) + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = 1 \quad (4.112)$$

*SOLUȚIE*

Din relația Robert - Mayer ( problema 3.13) rezultă:

$$(C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \quad (4.113)$$

Se derivează această relație în raport cu  $p$  când  $V = \text{const}$  și se obține:

$$\begin{aligned}
(C_p - C_V) \left( \frac{\partial^2 T}{\partial V \partial p} \right) + \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - \left( \frac{\partial C_V}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p &= \\
&= \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V + 1 \quad (4.114)
\end{aligned}$$

dar:

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial p} \right)_V = \left( \frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \quad (4.115)$$

și:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \quad (4.116)$$

Ținând cont de relațiile 4.115 și 4.116, relația 4.114 devine:

$$\begin{aligned}
(C_p - C_V) \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - \\
- \left[ \left( \frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = 1
\end{aligned}$$

Se consideră  $C_V = C_V(T, V)$ . Atunci:

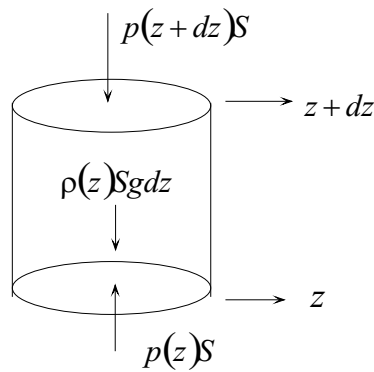
$$dC_V = \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V dT$$

Rezultă:

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_p = \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_p + \left( \frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \quad (4.117)$$

astfel că

$$(C_p - C_V) \left( \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} \right) + \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = 1 \quad (4.118)$$

Figura 4.3: Cilindru de aer la înălțimea  $z$ 

**PROBLEMA 4.17** Se presupune că atunci când aerul (considerat gaz ideal) se ridică suferă un proces de destindere adiabatică. Să se determine variația temperaturii cu creșterea altitudinii. Să se evalueze rata variației temperaturii cu altitudinea  $dT/dz$  considerând  $\gamma = 1,41$ ,  $\mu = 28,9$  g/mol și  $g = 9,8$  m/s<sup>2</sup>.

*SOLUȚIE*

Considerăm aerul dintr-un volum cilindric de înălțime  $dz$  și baza  $S$  (Fig.4.3).

Condiția de echilibru pentru această porțiune de gaz este:

$$p(z)S - p(z + dz)S - \rho(z)Sgdz = 0 \quad (4.119)$$

de unde rezultă:

$$-dp(z) = \rho(z)gdz \quad (4.120)$$

sau:

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\rho(z)g \quad (4.121)$$

Cum în cazul unui gaz ideal:

$$\rho = \frac{\mu p}{RT} \quad (4.122)$$

unde  $\mu$  este masa molară a gazului, relația 4.121 devine:

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\frac{p\mu g}{RT} \quad (4.123)$$

sau:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dz \quad (4.124)$$

Cum transformarea la care este supus gazul este adiabatică:

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const} \quad (4.125)$$

Prin diferențierea acestei relații se obține:

$$(1 - \gamma) p^{-\gamma} T^\gamma dp + \gamma p^{1-\gamma} T^{\gamma-1} dT = 0$$

$$(1 - \gamma) T dp + p dT = 0 \quad (4.126)$$

adică:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} \quad (4.127)$$

Din relațiile 4.124 și 4.127 rezultă:

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} dT = -\frac{\mu p}{R} dz \quad (4.128)$$

de unde:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\mu g}{R} \quad (4.129)$$

Aceasta înseamnă că odată cu creșterea altitudinii temperatura scade. Din relația de mai sus se obține pentru rata scăderii temperaturii cu altitudinea o valoare de aproximativ  $10^\circ\text{C}/\text{km}$ . Totuși scăderea reală este doar de  $6^\circ\text{C}/\text{km}$ , neconcordanța datorându-se altor fenomene.

**PROBLEMA 4.18** Propagarea sunetului în aer are loc adiabatic cu viteza

$$v_s = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} \quad (4.130)$$

(unde  $\rho$  este densitatea aerului)

a) Să se determine relația care există între exponentul adiabatic  $\gamma$  și viteza sunetului  $v_s$ .

b) Să se determine variația lui  $v_s$  în funcție de temperatură și să se evalueze viteza sunetului la 0 °C la presiunea de 1 atm.

### SOLUȚIE

Din ecuația transformării adiabatică pentru gazul ideal  $pV^\gamma = \text{const}$  scrisă în variabilele  $p$ ,  $V$ , se obține prin diferențiere:

$$V^\gamma dp + \gamma V^{\gamma-1} dV = 0 \quad (4.131)$$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (4.132)$$

Cum  $\rho = m/V$  rezultă:

$$d\rho = -m \frac{dV}{V^2} = -\rho \frac{dV}{V} \quad (4.133)$$

sau

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dV}{V} \quad (4.134)$$

Din relațiile 4.132 și 4.134 rezultă:

$$\frac{dp}{p} - \gamma \frac{d\rho}{\rho} = 0 \quad (4.135)$$

de unde:

$$\frac{dp}{d\rho} = \gamma \frac{p}{\rho} \quad (4.136)$$

Atunci:

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} \quad (4.137)$$



Astfel prin măsurarea vitezei sunetului prin metode uzuale în condiții cunoscute se poate determina exponentul adiabatic.

b) Din ecuația termică de stare a gazului ideal

$$pV = \frac{mRT}{\mu} \quad (4.138)$$

se obține:

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{\mu} \quad (4.139)$$

și atunci utilizând relația 4.130 și 4.136 se obține:

$$v_s = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}} \quad (4.140)$$

În cazul aerului  $\gamma = 1,41$ ,  $T = 273 \text{ K}$ ,  $R = 8310 \text{ J/Kmol K}$ . Se obține:

$$v_s = 332 \text{ m/s}$$

**PROBLEMA 4.19** Admițând că proprietățile radiației termice sunt similare unui gaz să se determine ecuația transformării adiabatică știind că densitatea energiei interne este:

$$u = \sigma T^4 \quad (4.141)$$

iar presiunea

$$p = \frac{u}{3} \quad (4.142)$$

*SOLUȚIE*

Energia internă a radiației termice dintr-un volum  $V$  este:

$$U = uV = \sigma VT^4 \quad (4.143)$$

În plus:

$$p = \frac{u}{3} = \frac{\sigma T^4}{3} \quad (4.144)$$

Utilizând expresia primului principiu al termodinamicii sub formă diferențială  $\delta Q = dU + pdV$  precum și relațiile 4.143 și 4.144 se obține:

$$\delta Q = d(\sigma VT^4) + pdV \quad (4.145)$$

sau

$$\delta Q = \sigma T^4 dV + 4\sigma VT^3 dT + \frac{\sigma T^4}{3} dV \quad (4.146)$$

$$\delta Q = \frac{4\sigma T^4 dV}{3} + 4\sigma T^3 V dT \quad (4.147)$$

În cazul transformării adiabatice  $\delta Q = 0$  și considerând relația 4.147 se obține:

$$\frac{dV}{V} + 3\frac{dT}{T} = 0 \quad (4.148)$$

Prin integrare rezultă:

$$\ln V + 3 \ln T = \text{const} \quad (4.149)$$

Se obține astfel ecuația transformării adiabatice:

$$VT^3 = \text{const} \quad (4.150)$$

**PROBLEMA 4.20** Să se calculeze lucrul mecanic și căldura schimbate cu mediul extern de către radiația termică care se destinde izoterm volumul variind de la  $V_1$  la volumul  $V_2$

*SOLUȚIE*

Lucrul mecanic este:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\sigma T^4}{3} dV = \frac{\sigma T^4}{3} (V_2 - V_1) \quad (4.151)$$

(În calculul de mai sus am ținut cont de relația 4.142) Cum:

$$Q = \Delta U + L \quad (4.152)$$

rezultă că pentru determinarea lui  $Q$  este necesară cunoașterea lui  $\Delta U$ .  
Dar

$$\Delta U = \sigma T^4 (V_2 - V_1) \quad (4.153)$$

Ținând cont de relațiile 4.151 , 4.152 și 4.153 rezultă:

$$Q = \frac{4}{3} \sigma T^4 (V_2 - V_1) \quad (4.154)$$

**PROBLEMA 4.21** Care este temperatura finală a unui mol de gaz care se destinde adiabatic în vid de la volumul  $V_1$  la volumul  $V_2$  considerând că:

a) gazul este ideal iar expresia energiei interne este de forma

$$U = \frac{3RT}{2} \quad (4.155)$$

b) gazul este real iar expresia energiei interne este de forma

$$U = \frac{3RT}{2} - \frac{a}{V} \quad (4.156)$$

unde  $a$  este o constantă

*SOLUȚIE*

În cazul destinderii adiabatică în vid  $\delta Q = 0$  ,  $\delta L = 0$ , deoarece ocuparea de către gaz a noului volum se face datorită agitației termice.

Rezultă  $\Delta U = 0$  adică  $U = \text{const}$  și  $U_1 = U_2$ .

a) în cazul gazului ideal:

$$\frac{3RT_2}{2} = \frac{3RT_1}{2} \quad (4.157)$$

de unde:

$$T_1 = T_2$$

Pentru gazul real:

$$\frac{3RT_2}{2} - \frac{a}{V_2} = \frac{3RT_1}{2} - \frac{a}{V_1} \quad (4.158)$$

de unde

$$T_2 = T_1 + \frac{2a}{3R} \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (4.159)$$

Cum  $V_2 > V_1$  rezultă că  $T_2 < T_1$

Pentru gazul real destinderea are loc cu scăderea temperaturii sale.

**PROBLEMA 4.22** În cursul unui proces Joule - Thomson gazul aflat la presiunea  $p_1$  este lăsat să treacă printr-un dop poros într-un compartiment în care presiunea este  $p_2$ . Când gazul din volumul  $V_1$  se destinde în volumul  $V_2$  să se arate că în cursul acestui proces entalpia  $H = U + pV$  se conservă. Se presupune că pereții exteriori izolează adiabetic sistemul.

### SOLUȚIE

Procesul este ilustrat în Fig. 4.4. Peretele din stânga este împins ușor astfel încât volumul compartimentului din stânga să scadă de la valoarea  $V_1$  la valoarea 0 iar volumul compartimentului din dreapta să crească de la valoarea 0 la valoarea  $V_2$ .

Lucrul mecanic efectuat de sistem este:

$$L = \int_{V_1}^0 p_1 dV + \int_0^{V_2} p_2 dV = -p_1 V_1 + p_2 V_2 \quad (4.160)$$

Se aplică primul principiu al termodinamicii acestui proces și se obține:

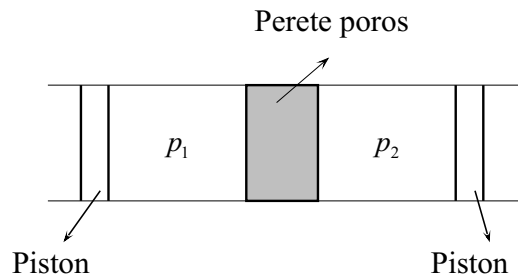


Figura 4.4: Procesul Joule - Thomson

$$U_2 - U_1 = -L = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (4.161)$$

de unde:

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \quad (4.162)$$

adică:

$$H_1 = H_2 \quad (4.163)$$

**PROBLEMA 4.23** Să se arate că variația de temperatură în cursul unui proces Joule-Thomson pentru un gaz oarecare se poate exprima astfel:

$$\Delta T = -\frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Delta p \quad (4.164)$$

*SOLUȚIE*

Într-un proces Joule-Thomson  $\Delta H = 0$ . Pentru un astfel de proces se consideră entalpia funcție de parametri  $p, T$  și atunci:

$$\Delta H = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \Delta p = 0 \quad (4.165)$$

de unde se obține:

$$\Delta T = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \Delta p \quad (4.166)$$

Deoarece:

$$H = U + pV \quad (4.167)$$

$$dH = \delta Q + V dp \quad (4.168)$$

Când  $p = \text{const}$  rezultă că  $dH = \delta Q$  și

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Atunci

$$\Delta T = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Delta p \quad (4.169)$$

Pentru  $H = H(p, V)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (4.170)$$

Dar cum  $p = p(V, T)$

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

Astfel relația 4.170 devine:

$$dH = \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.171)$$

Pentru  $H = H(V, T)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT \quad (4.172)$$

Comparând relațiile 4.171 cu 4.172 obținem:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

De aici rezultă:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (4.173)$$

Astfel relația 4.169 devine:

$$\Delta T = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Delta p \quad (4.174)$$

Deoarece creșterea presiunii conduce la micșorarea volumului

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$$

se pot trage următoarele concluzii:

Dacă

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T > 0$$

atunci  $\Delta T$  și  $\Delta p$  au același semn

Dacă

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T < 0$$

atunci  $\Delta T$  și  $\Delta p$  au semne contrare

Dacă

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$$

atunci  $\Delta T = 0$

**PROBLEMA 4.24** Asupra unei bare realizată dintr-un material elastic de lungime  $L_1$ , având secțiunea  $S_1$ , aflată la temperatura  $T_1$ , acționează o forță  $F_1$ . Dacă se cunoaște coeficientul de dilatare liniar

$$\lambda = \left(\frac{1}{L}\right) \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F \quad (4.175)$$

precum și modulul lui Young

$$E = \left(\frac{L}{S}\right) \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T \quad (4.176)$$

să se determine lungimea  $L_2$  când temperatura crește la valoarea  $T_2$ , iar forța devine egală cu  $F_2$ .

### SOLUȚIE

Considerând  $L = L(T, F)$  se obține:

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F dT + \left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T dF$$

și introducând 4.175 și 4.176:

$$dL = \lambda L dT + \frac{L}{ES} dF \quad (4.177)$$

de unde:

$$\int_{L_1}^{L_2} \frac{dL}{L} = \lambda \int_{T_1}^{T_2} dT + \frac{1}{SE} \int_{F_1}^{F_2} dF$$

Rezultă:

$$\ln \left(\frac{L_2}{L_1}\right) = \lambda (T_2 - T_1) + \frac{F_2 - F_1}{SE} \quad (4.178)$$

Observații:

a)  $F = \text{const}$

$$\ln \left(\frac{L_2}{L_1}\right) = \lambda (T_2 - T_1) \quad (4.179)$$

$$L_2 = L_1 \exp [\lambda (T_2 - T_1)]$$



Pentru variații mici de temperatură se poate dezvolta în serie exponențială reținând primii termeni și rezultă:

$$L_2 = L_1[1 + \lambda(T_2 - T_1)]$$

b)  $T = \text{const}$

$$\ln \frac{L_2}{L_1} = \frac{F_2 - F_1}{SE}$$

$$L_2 = L_1 \exp\left(\frac{F_2 - F_1}{SE}\right) \quad (4.180)$$

În cazul în care  $F_1 = 0$ , iar

$$\frac{F_2}{ES} \ll 1$$

relația 4.180 se poate scrie:

$$L_2 = L_1 \left(1 + \frac{F_2}{ES}\right)$$

și se obține:

$$\Delta L = L_2 - L_1 = L_1 \frac{F_2}{ES}$$

adică o expresie care constituie legea lui Hooke.

**PROBLEMA 4.25** Să se arate că pentru un metal elastic sub formă de sârmă cu lungimea  $L$  la temperatura  $T$  și asupra căruia acționează forța  $F$  este satisfăcută relația

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = -ES\lambda \quad (4.181)$$

unde  $E$  este modulul lui Young iar  $\lambda$  este coeficientul de dilatare liniar (semnificațiile mărimilor care apar în problemă au fost date în problema precedentă)

SOLUȚIE

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = -\frac{\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F}{\left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T} = \frac{-\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F S}{\frac{S}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T} = -ES\lambda$$

**PROBLEMA 4.26** Să se arate că pentru un gaz ideal este satisfăcută relația

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (4.182)$$

SOLUȚIE

Pentru  $U = U(T, V)$  se obține:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.183)$$

Pentru o transformare izotermă  $dT = 0$ , și:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.184)$$

Atunci

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (4.185)$$

Deoarece în cazul unui gaz ideal energia internă depinde doar de temperatură

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

iar din relația 4.185 rezultă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

**PROBLEMA 4.27** Să se arate că în cazul unui proces adiabatic într-un sistem a cărui energie internă depinde de  $T$  și  $p$  are loc relația:

$$C_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] \quad (4.186)$$

*SOLUȚIE*

Considerând  $U = U(p, T)$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.187)$$

Dar:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.188)$$

Atunci din primul principiu al termodinamicii

$$\delta Q = dU + \delta L = dU + pdV$$

și din relațiile 4.187 și 4.188 rezultă:

$$\delta Q = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp \quad (4.189)$$

Deoarece:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.190)$$

relația 4.189 devine pentru un proces adiabatic

$$C_p dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp = 0 \quad (4.191)$$

de unde:

$$C_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]$$

**PROBLEMA 4.28** Să se studieze forma izotermelor pentru un gaz real care satisface ecuația Van-der-Waals:

$$\left( p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT \quad (4.192)$$

unde  $\nu$  este numărul de kmoli iar  $a$  și  $b$  sunt constante pozitive. Să se determine presiunea critică  $p_c$ , volumul critic  $V_c$  precum și temperatura critică  $T_c$ .

*SOLUȚIE*

Dacă se notează cu  $v = V/\nu$  volumul molar ecuația de stare devine:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

sau:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (4.193)$$

de unde:

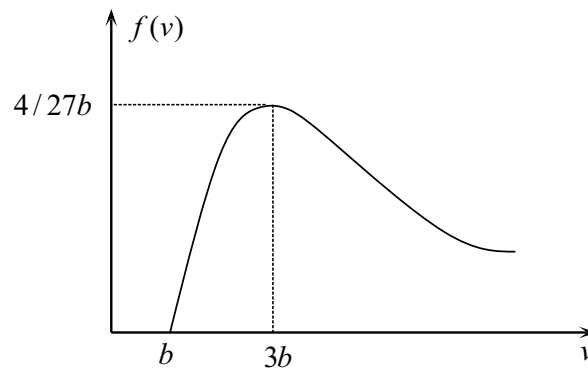
$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} \\ \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= \frac{2a}{(v - b)^2} \left[ \frac{(v - b)^2}{v^3} - \frac{RT}{2a} \right] \end{aligned} \quad (4.194)$$

Pentru a studia semnul acestei derivate se consideră funcția:

$$f(v) = \frac{(v - b)^2}{v^3} \quad (4.195)$$

definită pentru  $v > b$

Se studiază variația acestei funcții. Pentru aceasta se consideră derivata sa în funcție de  $v$  :

Figura 4.5: Funcția  $f(v)$ 

$$\frac{df}{dv} = \frac{v-b}{v^4} (3b-v) \quad (4.196)$$

Când  $v < 3b$  funcția este crescătoare deoarece prima ei derivată este pozitivă.

Când  $v > 3b$  funcția este descrescătoare deoarece derivata ei este negativă. Când  $v = 3b$  se obține valoarea maximă a lui  $f(v)$  și anume:

$$f(3b) = \frac{4}{27b}$$

Menționăm că dacă:  $v \rightarrow b$   $f(v) \rightarrow 0$  iar dacă:  $v \rightarrow \infty$   $f(v) \rightarrow 0$

Graficul acestei funcții este reprezentat în Fig.4.5.

Dacă:

$$\frac{4}{27b} < \frac{RT}{2a} \quad (4.197)$$

atunci:

$$\frac{(v-b)^2}{v^3} - \frac{RT}{2a} < 0$$

Rezultă:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0$$

ceea ce înseamnă că presiunea scade monoton cu creșterea volumului.

Din relația 4.197 rezultă că:

$$T > \frac{8a}{27Rb}$$

Dacă:

$$\frac{4}{27b} > \frac{RT}{2a}$$

adică

$$T < \frac{8a}{27bR}$$

ecuația:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{2a}{(v-b)^2} \left[ \frac{(v-b)^2}{v^3} - \frac{RT}{2a} \right] = 0 \quad (4.198)$$

are două soluții  $v_1, v_2$ , ( $v_1 < v_2$ ), unde  $v_1 \in (b, 3b)$  și  $v_2 > 3b$

Când  $v \in (b, v_1)$ ,

$$\frac{(v-b)^2}{v^3} - \frac{RT}{2a} < 0$$

și:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$$

Când  $v \in (v_1, v_2)$

$$\frac{(v-b)^2}{v^3} - \frac{RT}{2a} > 0$$

și:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$$

Când  $v > v_2$

$$\frac{(v-b)^2}{v^3} - \frac{RT}{2a} < 0$$

și:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$$

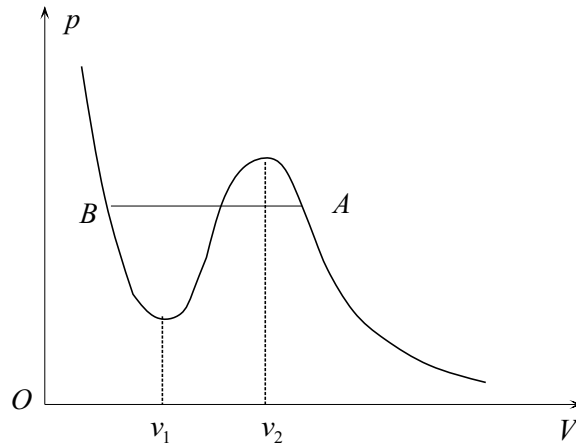


Figura 4.6: Izotermă Van-der-Waals

Când  $v_1 = v_2 = v$

$$v = \frac{8a}{27Rb}$$

Alura unei izoterme este cea prezentată în Fig.4.6.

Se observă că în punctul  $v_1$ , presiunea are un minim iar când volumul este egal cu  $v_2$ , presiunea are un maxim. Când temperatura crește  $v_1 \rightarrow 3b$ ,  $v_2 \rightarrow 3b$  adică punctele de extrem se apropie din ce în ce mai mult până ajung să coincidă. Acest lucru are loc la o temperatură critică  $T_c$ . Când  $T < T_c$  trebuie remarcat că experimental maximele și minimele de pe izoterme nu se observă. Sub temperatura critică într-un anumit punct, A gazul începe să se condenseze. Când volumul descrește, presiunea rămâne constantă (linia AB), până în punctul B când întreg gazul este transformat în lichid. Dincolo de punctul B când volumul descrește, este comprimat un lichid, astfel încât apare o creștere abruptă a presiunii chiar când există variații mici de volum. Punctul critic corespunde cazului când cele două extreme coincid ( $v_1 = v_2$ ). Volumul critic și temperatura critică sunt:

$$v_c = 3b \quad (4.199)$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (4.200)$$

Presiunea critică se obține din relația 4.193.

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

Rezultatul acesta se obține direct atunci când se pun condițiile:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

**PROBLEMA 4.29** Să se arate că dacă se neglijează variația volumului la magnetizarea unei substanțe magnetice omogene căldura specifică este dată de expresia

$$c_H = \left(\frac{\partial u}{\partial H}\right)_T - \mu_0 H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (4.201)$$

când intensitatea câmpului magnetic este constantă.  $M$  este densitatea de magnetizare,  $H$  este intensitatea câmpului magnetic,  $c_H$  este căldura specifică a unității de volum,  $u$  energia internă a unității de volum, iar  $\mu_0$  permitivitatea vidului.

#### SOLUȚIE

Pentru unitatea de volum variația energiei interne a unei substanțe magnetice este:

$$du = \delta Q + \mu_0 H dM$$

sau

$$\delta Q = du - \mu_0 H dM \quad (4.202)$$

Pentru  $u = u(T, H)$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial u}{\partial H}\right)_T dH \quad (4.203)$$



Pentru  $M = M(T, H)$

$$dM = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH \quad (4.204)$$

Ținând cont de relațiile 4.203 și 4.204 relația 4.202 devine:

$$\delta Q = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_H - \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial H} \right)_T - \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right] dH$$

și atunci:

$$c_H = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_H = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_H - \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

**PROBLEMA 4.30** Dacă se neglijează variația volumului când are loc magnetizarea să se demonstreze că pentru o substanță omogenă are loc relația:

$$\chi_S = \left( \frac{c_M}{c_H} \right) \chi_T \quad (4.205)$$

unde

$$\chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (4.206)$$

este susceptibilitatea magnetică izotermă iar

$$\chi_S = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_S \quad (4.207)$$

este susceptibilitatea magnetică adiabatică.

În 4.205  $c_M$  este căldura specifică a unității de volum la densitate de magnetizare constantă, iar  $c_H$  este căldura specifică a unității de volum la intensitate constantă a câmpului magnetic.

## SOLUȚIE

Starea sistemului este caracterizată de parametri  $T, H, M$  care sunt legați printr-o ecuație de stare. Atunci  $u = u(H, M)$  unde  $u$  este energia internă a unității de volum. Pentru unitatea de volum principiul I al termodinamicii se scrie:

$$\delta Q = du - \mu_0 H dM \quad (4.208)$$

Pentru o transformare adiabatică ( $\delta Q = 0$ ) se obține:

$$du = \mu_0 H dM$$

sau:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_H dM + \left( \frac{\partial u}{\partial H} \right)_M dH - \mu_0 H dM = 0$$

și regrupând termenii:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial H} \right)_M dH + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_H - \mu_0 H \right] dM = 0 \quad (4.209)$$

de unde:

$$\chi_S = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_S = - \frac{\left( \frac{\partial u}{\partial H} \right)_M}{\left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_H - \mu_0 H} \quad (4.210)$$

Dar:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial H} \right)_M = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_M \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_M = c_M \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_M \quad (4.211)$$

și:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_H - \mu_0 H = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_H - \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right] \left( \frac{\partial T}{\partial M} \right)_H \quad (4.212)$$

Cum în problema precedentă am demonstrat că:

$$c_H = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_H = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_H - \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right]$$

expresia 4.212 devine:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_H - \mu_0 H = c_H \left( \frac{\partial T}{\partial M} \right)_H \quad (4.213)$$

Ținând cont de relațiile 4.211 și 4.213, 4.210 devine:

$$\chi_S = - \frac{c_M \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_M}{c_H \left( \frac{\partial T}{\partial M} \right)_H} = \frac{c_M}{c_H} \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{c_M}{c_H} \chi_T$$

**PROBLEMA 4.31** Să se arate că într-un proces ciclic izoterm reversibil căldura schimbată cu mediul extern și lucrul mecanic sunt nule. Se va utiliza:

- egalitatea lui Clausius
- formularea Thomson a principiului al doilea.

*SOLUȚIE*

- În cazul unui proces ciclic izoterm reversibil:

$$\frac{1}{T} \oint \delta Q = 0$$

adică:

$$Q = \oint \delta Q = 0 \quad (4.214)$$

Cum:

$$\Delta U = Q - L \quad (4.215)$$

Deoarece procesul este ciclic  $\Delta U = 0$  și rezultă că și  $L = 0$ .

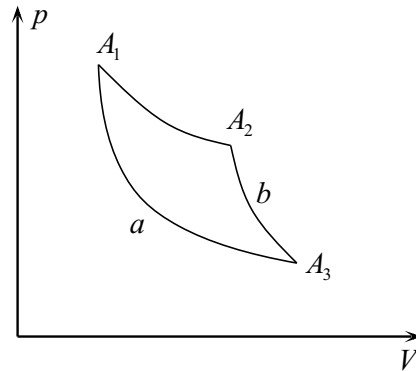


Figura 4.7: Ciclu format din două adiabate și o

b) Din formularea Thomson a principiului al II-lea rezultă că sistemul nu poate efectua lucru mecanic asupra mediului. Atunci:

$$L \leq 0 \quad (4.216)$$

Dacă  $L < 0$  înseamnă că mediul extern efectuează un lucru mecanic asupra sistemului.

Se consideră același proces ciclic izoterm parcurs în sens invers. În cursul acestui proces lucrul mecanic efectuat de mediu este  $-L$ . Atunci:

$$-L \leq 0 \quad (4.217)$$

Din relațiile 4.216 și 4.217 rezultă că  $L = 0$ .

**PROBLEMA 4.32** Să se arate că pentru aceeași cantitate de substanță două adiabate nu se pot intersecta.

*SOLUȚIE*

Fie două transformări adiabatice a și b precum și transformarea izotermă  $A_1A_2$  reprezentate în Fig.4.7.  $A_3$  este punctul de intersecție al celor două adiabate.

Se consideră ciclul  $A_1A_2A_3$  parcurs în sensul acelor de ceasornic. Sistemul preia căldură doar în cursul transformării  $A_1A_2$  și, în plus,  $L > 0$ .

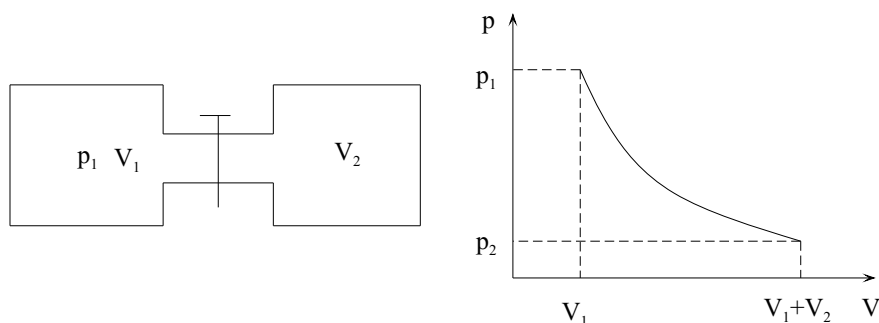


Figura 4.8: Destindere adiabetică în vid

Aceasta înseamnă că sistemul ia căldură de la o singură sursă și poate efectua lucru mecanic asupra mediului extern, însă acest lucru este interzis de principiul II al termodinamicii și ipoteza făcută nu este adevărată. (Se observă și faptul că dacă  $A_1A_2$  nu este izotermă, nu avem o singură sursă de căldură)

Rezultă că două adiabate ale aceleiași cantități de substanță nu se pot intersecta.

**PROBLEMA 4.33** Să se arate că procesul de destindere adiabetică a unui gaz ideal dintr-o incintă cu volumul  $V_1$  și temperatura  $T_1$ , într-o incintă vidată cu volumul  $V_2$  este ireversibil. Să se calculeze variația de entropie în cursul acestui proces.

### SOLUȚIE

Deoarece destinderea este adiabetică și s-a realizat în vid  $Q = 0$  și  $L = 0$ . Rezultă că  $\Delta U = 0$  și cum pentru un gaz ideal  $\Delta U = C_V \Delta T$  rezultă că  $\Delta T = 0$ , adică temperatura finală este egală cu cea inițială. Procesul este reprezentat în Fig.4.8.

Procesul ar fi reversibil dacă sistemul și mediul ar putea reveni la starea inițială prin aceleași stări intermediare, lucru care nu este posibil deoarece gazul ar trebui să treacă de la sine în incinta cu volum  $V_1$  în incinta cu volumul  $V_2$  rămânând vid. Procesul este ireversibil și este asociat cu creștere de entropie.

Calculul variației de entropie se realizează pornind de la faptul că aceasta este o funcție de stare și există posibilitatea evaluării ei în cursul unui proces reversibil între cele două stări. În această situație se consideră o transformare izotermă reversibilă între cele două stări.

Atunci:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (4.218)$$

Cum transformarea este izotermă iar pentru gazul ideal:

$$dU = \delta Q - \delta L = 0$$

se obține:

$$\delta Q = \delta L = pdV \quad (4.219)$$

Se utilizează ecuația termică de stare a gazului ideal

$$pV = \nu RT$$

și rezultă:

$$\frac{p}{T} = \frac{\nu R}{V} \quad (4.220)$$

Ținând cont de 4.219 și 4.220 relația 4.218 devine:

$$dS = \nu R \frac{dV}{V}$$

Integrând:

$$\Delta S = \nu R \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{(V_1 + V_2)}{V_1} > 0$$

**PROBLEMA 4.34** Două cantități de apă de masă  $M$  se găsesc la temperaturile  $T_1$  și  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ). Cele două cantități de apă se introduc într-un calorimetru care le conferă o izolare adiabatică. Să se calculeze variația de entropie în procesul de atingere a echilibrului termic.

## SOLUȚIE

Deoarece în cursul procesului de atingere a stării de echilibru, cantității de apă cu temperatura mai mică  $i$  se transmite o cantitate de căldură de la apa cu temperatură mai mare, pentru ca procesul să fie reversibil căldura cedată ar trebui să treacă înapoi de la sine. Din formularea lui Clausius a principiului II rezultă că acest lucru nu este posibil; în consecință procesul nu poate fi decât unul ireversibil. Ca și în problema precedentă, pentru calculul variației de entropie se consideră un proces reversibil între cele două stări.

Se utilizează ecuația calorimetrică:

$$Mc(T_e - T_2) = Mc(T_1 - T_e)$$

Pentru temperatura de echilibru rezultă:

$$T_e = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (4.221)$$

Se consideră că are loc un proces de răcire reversibil pentru cantitatea de apă de la temperatura  $T_1$  la temperatura  $T_e$  ( $T_1 > T_e$ ). Variația de entropie este:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_e} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_e} \frac{McdT}{T} = Mc \ln \frac{T_e}{T_1} \quad (4.222)$$

În mod analog pentru cantitatea de apă aflată la temperatura  $T_2$  se consideră un proces reversibil de încălzire la temperatura  $T_e$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_e} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^{T_e} \frac{McdT}{T} = Mc \ln \frac{T_e}{T_2} \quad (4.223)$$

Din 4.222 și 4.223 rezultă:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Mc \left( \ln \frac{T_e}{T_1} + \ln \frac{T_e}{T_2} \right)$$

și considerând 4.221 se obține:

$$\Delta S = Mc \ln \frac{T_e^2}{T_1 T_2} = Mc \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0 \quad (4.224)$$

**PROBLEMA 4.35** Să se arate că în cazul unei substanțe a cărei ecuație termică de stare are forma  $p = p(V, T)$ , este adevărată relația

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (4.225)$$

*SOLUȚIE*

În cazul unui proces reversibil:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (4.226)$$

Dacă  $U = U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (4.227)$$

relația 4.226 devine:

$$dS = \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}\right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (4.228)$$

Cum entropia poate fi considerată ca funcție de  $V$  și  $T$  și cum  $dS$  este o diferențială totală exactă

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$$

se obține:

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

de unde rezultă:



$$-\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \quad (4.229)$$

$U$  fiind și ea o diferențială totală exactă

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

și din 4.229 rezultă relația cerută:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

**PROBLEMA 4.36** Să se arate că energia internă a unei substanțe pentru care ecuația de stare are forma  $p = Tf(V)$  este independentă de volum.

*SOLUȚIE*

În problema precedentă s-a dedus că:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (4.230)$$

Cum:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = f(V) \quad (4.231)$$

atunci:

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

adică energia internă nu depinde de volum.

**PROBLEMA 4.37** Să se demonstreze pentru un fluid relația:

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = TV \frac{\alpha^2}{K_T} \quad (4.232)$$

unde  $\alpha$  este coeficientul de dilatare izobar iar  $K_T$  este coeficientul de compresibilitate izoterm.

*SOLUȚIE*

Se ține cont de relația lui Robert - Mayer

$$C_p - C_V = \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.233)$$

și de relația

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (4.234)$$

Se obține:

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.235)$$

dar:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \quad (4.236)$$

Atunci 4.235 devine:

$$C_p - C_V = -T \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \quad (4.237)$$

Cum:

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -K_T V$$

se obține:

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha^2}{K_T}$$

**PROBLEMA 4.38** Să se determine energia internă a unui gaz pentru care ecuația termică de stare este

$$p = \frac{u}{3} \quad (4.238)$$

unde  $u$  este energia unității de volum care depinde doar de temperatură.

*SOLUȚIE*

Pentru un gaz care ocupă volumul  $V$  la temperatura  $T$  energia internă este:

$$U = Vu(T) \quad (4.239)$$

Cum:

$$p = \frac{u(T)}{3} \quad (4.240)$$

folosind relația:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (4.241)$$

densitatea de energie internă devine:

$$u(T) = \frac{1}{3} T \frac{du(T)}{dT} - \frac{u(T)}{3} \quad (4.242)$$

De aici rezultă:

$$\frac{du(T)}{u(T)} = \frac{4dT}{T} \quad (4.243)$$

Integrând se obține:

$$\ln u(T) = 4 \ln T + \text{const}$$

$$u(T) = \text{const} T^4$$

**PROBLEMA 4.39** Utilizând relația lui Stefan-Boltzmann care pentru sistemul radiație termică leagă densitatea de energie de temperatură  $u = \sigma T^4$  ( $\sigma$  este o constantă) precum și relația ce leagă densitatea de energie de presiune  $p = u/3$ , să se determine entropia și ecuația transformării adiabatică pentru acest sistem.

*SOLUȚIE*

Energia internă a unui volum  $V$  ocupat de radiația termică este:

$$U = Vu$$

de unde:

$$dU = u dV + V du \quad (4.244)$$

Atunci diferențiala entropiei

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p dV}{T}$$

devine ținând cont de relația 4.244

$$dS = \frac{u dV + V du + p dV}{T} \quad (4.245)$$

Cum expresia densității de energie este:

$$u = \sigma T^4 \quad \text{iar presiunea este} \quad p = \frac{u}{4} = \frac{\sigma T^4}{4}$$

relația 4.245 devine:

$$dS = 4\sigma VT^2 dT + \frac{4}{3}\sigma T^3 dV \quad (4.246)$$

Prin integrare se obține:

$$S = \frac{4}{3}T^3V \quad (4.247)$$

Ecuția adiabatei se obține punând  $S = \text{const}$ .

$$T^3V = \text{const}$$

**PROBLEMA 4.40** Să se determine expresia entropiei unui gaz ideal alcătuit din  $\nu$  kmoli, cunoscându-se  $C_V$  – căldura molară la volum constant și  $C_p$  – căldura molară la presiune constantă.

*SOLUȚIE*

Utilizăm ecuația fundamentală pentru procese reversibile:

$$TdS = dU + pdV \quad (4.248)$$

în care

$$dU = \nu C_V dT$$

iar

$$p = \frac{\nu RT}{V}$$

Atunci:

$$dS = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (4.249)$$

Integrând rezultă:

$$S(T, V) = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + \text{const} \quad (4.250)$$

Pentru a obține expresia entropiei în funcție de parametri  $p$  și  $T$  se înlocuiește în relația 4.250 volumul obținut din ecuația termică de stare:

$$V = \frac{\nu RT}{p} \quad (4.251)$$

Rezultă:

$$S(T, p) = \nu C_V \ln T + \nu R \ln \left( \frac{\nu RT}{p} \right) + \text{const}$$

$$S(T, p) = \nu C_p \ln T - \nu R \ln p + \text{const} \quad (4.252)$$

Pentru a obține expresia entropiei în coordonate  $p$  și  $V$  se înlocuiește temperatura  $T$  din ecuația de stare:

$$T = \frac{pV}{\nu R}$$

în ecuația 4.250. Se obține:

$$S(p, V) = \nu C_V \ln \left( \frac{pV}{\nu R} \right) + \nu R \ln V + \text{const}$$

$$S(p, V) = \nu C_V \ln p + \nu C_p \ln V + \text{const}$$

**PROBLEMA 4.41** Fie un gaz real care satisface ecuația de stare Van-der -Waals:

$$\left( p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT \quad (4.253)$$

Considerând constantă căldura molară la volum constant  $C_V$  să se stabilească:

- a) expresia energiei interne
- b) expresia entropiei
- c) ecuația transformării adiabatice.

## SOLUȚIE

a) Se consideră energia funcție de volum și temperatură:

$$U = U(V, T)$$

Atunci:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (4.254)$$

În această relație:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \nu C_V \quad (4.255)$$

unde  $C_V$  este căldura molară la volum constant. În plus

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (4.256)$$

Din ecuația de stare a gazului real rezultă:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2} \quad (4.257)$$

Atunci:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\nu R}{V - \nu b} \quad (4.258)$$

Ținând cont de relațiile 4.257 și 4.258 relația 4.256 devine:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\nu^2 a}{V^2} \quad (4.259)$$

Considerând 4.255 și 4.259 relația 4.254 devine:

$$dU = \nu C_V dT + \nu^2 a \frac{dV}{V^2} \quad (4.260)$$

Prin integrare se obține:

$$U = \nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V} + \text{const} \quad (4.261)$$

Se observă că în cazul gazului real în afara termenului  $\nu C_V T$  în expresia energiei interne intră și termenul  $-\nu^2 a/V$  care exprimă contribuția energiilor potențiale de interacție dintre moleculele gazului.

b) Din relația fundamentală pentru procesele reversibile rezultă:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \quad (4.262)$$

Considerând relațiile 4.257 și 4.260, relația 4.262 devine:

$$dS = \frac{\nu C_V dT}{T} + \frac{\nu R dV}{V - \nu b} \quad (4.263)$$

Se integrează această relație și se obține:

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln (V - \nu b) + S_0 \quad (4.264)$$

c) În cazul unui proces adiabatic  $S = \text{const.}$  Din relația 4.264 se obține ecuația procesului adiabatic.

$$T^{\frac{C_V}{R}} (V - \nu b) = \text{const}$$

**PROBLEMA 4.42** Să se demonstreze relațiile lui Maxwell în cazul unor procese reversibile pentru un fluid oarecare caracterizat de parametri  $p, V, T$ .

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (4.265)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (4.266)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (4.267)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.268)$$



## SOLUȚIE

Demonstrațiile se fac pornind de la faptul că  $U$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $H$  sunt funcții de stare. Atunci  $dU$ ,  $dF$ ,  $dG$ ,  $dH$  sunt diferențiale totale exacte. Aceasta implică faptul că dacă forma diferențială

$$dF = Xdx + Ydy$$

este o diferențială exactă este valabilă relația:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$$

a)

$$dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (4.269)$$

b)

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + Vdp + pdV = TdS - pdV + Vdp + pdV = TdS + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (4.270)$$

c)

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - SdT - TdS = TdS - pdV - SdT - TdS = -pdV - SdT$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (4.271)$$

d)

$$G = U - TS - pV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.272)$$

**PROBLEMA 4.43** Să se determine variația mărimilor  $T$ ,  $V$ ,  $U$  și  $H$  în cazul unei comprimări adiabatică.

*SOLUȚIE*

Variabilele independente pe care le considerăm în acest caz sunt  $S$  și  $p$ . Acesta înseamnă că  $T = T(S, p)$  și atunci:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S dp$$

Dar cum  $dS = 0$  pentru o transformare adiabatică, pentru variația temperaturii se obține:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S dp$$

Conform relației 4.270:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

astfel că relația de mai sus devine:

$$dT = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p dp = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p dp \quad (4.273)$$

Ținând cont de expresia coeficientului de dilatare izobar:

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

rezultă:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V \quad (4.274)$$

Din:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} \quad (4.275)$$

Ținând cont de relațiile 4.274 și 4.275, relația 4.273 devine:

$$dT = \frac{V\alpha T}{C_p} dp \quad (4.276)$$

Din expresia coeficientului de compresie adiabatic:

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -K_S V$$

și variația volumului este:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S dp = -K_S V dp \quad (4.277)$$

Variația energiei interne se scrie:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_S dp = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S dp \quad (4.278)$$

Din relația:

$$dU = TdS - pdV$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

În plus:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -K_S V$$

Astfel relația 4.278 devine:

$$dU = pV K_S dp \quad (4.279)$$

Variația entalpiei este:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (4.280)$$

Cum:

$$dH = TdS + Vdp$$

atunci:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

Astfel relația 4.280 devine:

$$dH = Vdp$$

**PROBLEMA 4.44** Să se determine variația entropiei  $S$ , volumului  $V$ , energiei interne  $U$ , și a entalpiei  $H$  în cazul unei comprimări izoterme.

*SOLUȚIE*

Variabilele independente sunt  $T$  și  $p$ . În cazul unui proces izoterm variația entropiei este:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (4.281)$$

Dar conform relației 4.270:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha$$

Atunci relația 4.281 devine:

$$dS = -V\alpha dp \quad (4.282)$$

Variația volumului este:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = -VK_T dp \quad (4.283)$$

Pentru a exprima variația energiei interne se consideră  $S = S(T, p)$  și  $V = V(T, p)$ .

Atunci:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT \quad (4.284)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \quad (4.285)$$

Cum

$$dU = TdS - pdV \quad (4.286)$$

dacă se consideră relațiile 4.284 și 4.285 relația 4.286 devine:

$$\begin{aligned} dU &= T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT \right] - p \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \right] \\ dU &= \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right] dp + \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT \end{aligned} \quad (4.287)$$

Atunci:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (4.288)$$

Cum:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\alpha V \quad (4.289)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -VK_T \quad (4.290)$$

relația 4.288 devine:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -\alpha VT + pVK_T \quad (4.291)$$

Astfel într-un proces izoterm:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp = V(-\alpha T + pK_T) dp \quad (4.292)$$

Variația entalpiei este:

$$dH = TdS + Vdp$$

iar cu ajutorul relației 4.284 se obține:

$$dH = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT \right] + Vdp$$

$$dH = \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \right] dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

Deoarece  $H$  este o diferențială totală exactă, folosind relația 4.289 se obține:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -TV\alpha + V$$

Astfel într-un proces izoterm:

$$dH = V(1 - T\alpha) dp$$

**PROBLEMA 4.45** Să se determine variația energiei interne  $U$ , entropiei  $S$  și a temperaturii  $T$  în cazul dilatării izobare.

*SOLUȚIE*

În acest caz variabilele independente sunt presiunea și volumul. Cum  $S(p, V)$  se obține:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV \quad (4.293)$$

Deoarece

$$dU = TdS - pdV \quad (4.294)$$

considerând relația 4.293 se obține:

$$dU = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p - p \right] dV \quad (4.295)$$

Cum presiunea este constantă:

$$dU = \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p - p \right] dV \quad (4.296)$$

și

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{T} \frac{1}{\alpha V} \quad (4.297)$$

iar

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

Atunci relația 4.296 devine:

$$dU = \left( \frac{C_p}{TV\alpha} - p \right) dV \quad (4.298)$$

Variația entropiei

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV$$

se poate pune sub forma:

$$dS = \frac{C_p}{TV\alpha} dV$$

dacă se consideră relația 4.297.

Variația temperaturii se poate exprima în funcție de coeficientul de dilatare izobar:

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

**PROBLEMA 4.46** Să se determine  $\delta Q = TdS$  în funcție de variabilele  $(p, V)$ ,  $(p, T)$ ,  $(V, T)$  considerând cunoscuți coeficienții calorici și termici ai sistemului.

*SOLUȚIE*

a) În variabilele  $V$ ,  $T$  diferențiala entropiei este:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \quad (4.299)$$

Utilizăm relația 4.271:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{K_T} \quad (4.300)$$

unde s-a ținut cont de definițiile lui  $\alpha$  și  $K_T$ .

În plus:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (4.301)$$

Relația este justificată deoarece:

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$



Atunci 4.299 devine:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{K_T} dV \quad (4.302)$$

și

$$\delta Q = C_V dT + \frac{T\alpha}{K_T} dV$$

b) În coordonate  $p$  și  $T$  diferențiala entropiei este:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (4.303)$$

Se utilizează relația 4.272 și se obține:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\alpha V \quad (4.304)$$

precum și relația

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (4.305)$$

demonstrată în problema precedentă

Atunci 4.303 devine:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V T dp \quad (4.306)$$

și:

$$\delta Q = C_p dT - \alpha V dp \quad (4.307)$$

c) În coordonate  $V$ ,  $p$  diferențiala entropiei este:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV \quad (4.308)$$

Se utilizează relația 4.272 și se obține:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T} \quad (4.309)$$

unde:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (4.310)$$

iar:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{K_T} \quad (4.311)$$

În 4.311 s-a ținut cont de definițiile lui  $\alpha$  și  $K_T$  (date în problema 3.6).

Atunci 4.309 devine:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V K_T}{T \alpha} \quad (4.312)$$

Deoarece:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T} \quad (4.313)$$

și:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha \end{aligned} \quad (4.314)$$

atunci relația 4.313 devine:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{\alpha TV} \quad (4.315)$$

Considerând relațiile 4.312 și 4.313 expresia 4.308 devine:

$$dS = \frac{C_V K_T}{T\alpha} dp + \frac{C_p}{VT\alpha} dV \quad (4.316)$$

de unde rezultă:

$$\delta Q = T dS = \frac{C_V K_T}{\alpha} dp + \frac{C_p}{V\alpha} dV \quad (4.317)$$

**PROBLEMA 4.47** Să se arate că ciclul Carnot ireversibil are randamentul cel mai mare în comparație cu orice alt ciclu ce funcționează între două temperaturi extreme date.

*SOLUȚIE*

Din inegalitatea pentru procese ireversibile:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (4.318)$$

se obține pentru un ciclu:

$$\oint dS > \oint \frac{\delta Q}{T} \quad (4.319)$$

Cum entropia este o funcție de stare

$$\oint dS = 0 \quad (4.320)$$

atunci din 4.319 se obține:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (4.321)$$

Se notează cu:

$$Q_1 = \int_p \delta Q > 0 \quad (4.322)$$

căldura primită în cursul ciclului.

Se notează cu:

$$|Q_2| = - \int_C \delta Q > 0 \quad (4.323)$$

căldura cedată în cursul ciclului.

Atunci dacă se ține cont de relațiile 4.322 și 4.323, relația 4.321 se poate scrie:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_p \frac{\delta Q}{T} + \int_C \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (4.324)$$

sau:

$$\int_p \frac{\delta Q}{T} \leq - \int_C \frac{\delta Q}{T} \quad (4.325)$$

Se notează cu  $T_M$  temperatura maximă atinsă în cursul ciclului. Atunci

$$\int_p \frac{\delta Q}{T} \geq \frac{\int_p \delta Q}{T_M} = \frac{Q_1}{T_M} \quad (4.326)$$

sau:

$$\frac{Q_1}{T_M} \leq \int_p \frac{\delta Q}{T} \quad (4.327)$$

Se notează cu  $T_m$  temperatura minimă atinsă în cursul ciclului. Atunci:

$$- \int_C \frac{\delta Q}{T} \leq \frac{- \int_C \delta Q}{T_m} = \frac{|Q_2|}{T_m} \quad (4.328)$$

Din relațiile 4.325 , 4.327 , 4.328 obținem:

$$\frac{Q_1}{T_M} \leq \frac{|Q_2|}{T_m} \quad (4.329)$$

$$\frac{T_m}{T_M} \leq \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

$$1 - \frac{T_m}{T_M} \geq 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

adică randamentul ciclului Carnot este randamentul cel mai mare pentru ciclurile care se desfășoară între două temperaturi date.

**PROBLEMA 4.48** În cazul unei mașini termice ce lucrează după un ciclu Carnot există posibilitatea ca diferența  $T_1 - T_2$  dintre temperaturile sursei calde și reci să fie mărită cu  $\Delta T$  prin încălzirea sursei calde și prin răcirea sursei reci. Cum trebuie distribuită variația  $\Delta T$  pe cele două surse pentru ca randamentul să fie maxim?

*SOLUȚIE*

Se consideră:

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 \quad (4.330)$$

unde  $\Delta T_1$  reprezintă creșterea de temperatură a sursei calde iar  $\Delta T_2$  reprezintă scăderea în temperatură a sursei reci.

În aceste condiții randamentul devine:

$$\eta = 1 - \frac{T_2 - \Delta T_2}{T_1 + \Delta T_1} \quad (4.331)$$

Din relația 4.330 se obține:

$$\Delta T_2 = \Delta T - \Delta T_1$$

astfel că relația 4.331 devine:

$$\eta = 1 - \frac{T_2 - \Delta T + \Delta T_1}{T_1 + \Delta T_1} = \frac{T_1 + \Delta T - T_2}{T_1 + \Delta T_1} \quad (4.332)$$

Randamentul este maxim când numitorul este minim, adică  $\Delta T_1 = 0$ .

Aceasta înseamnă că este mai eficient să se scadă temperatura sursei reci pentru a mări randamentul mașinii termice.

**PROBLEMA 4.49** Să se determine randamentul ciclului Otto format din două adiabate și două izocore ( Fig. 4.9) având ca substanță de lucru un gaz ideal. Se cunosc  $V_1/V_2 = \varepsilon$  și  $\gamma = C_p/C_V$ .

*SOLUȚIE*

Căldurile schimbate de sistem pentru fiecare transformare în parte sunt:

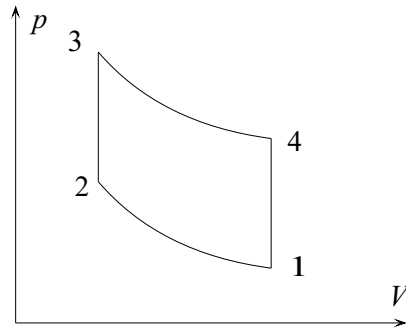


Figura 4.9: Ciclul Otto

$$\begin{aligned}
 Q_{12} &= 0 \\
 Q_{23} &= \nu C_p (T_3 - T_2) \\
 Q_{34} &= 0 \\
 Q_{41} &= \nu C_p (T_1 - T_4)
 \end{aligned}$$

Atunci:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{41}|}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left( \frac{T_3}{T_1} - 1 \right)} \quad (4.333)$$

Din transformarea 1-2 se obține:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} \quad (4.334)$$

Se scriu transformările 1-2 , 3-4 în coordonate  $p, T$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (4.335)$$

$$T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1} \quad (4.336)$$

Din aceste ultime două relații prin împărțire se obține:

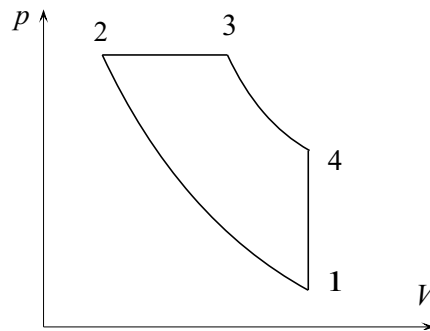


Figura 4.10: Ciclul Diesel

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \quad (4.337)$$

Ținând cont de relațiile 4.334 și 4.57 relația 4.333 devine:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^\gamma}$$

**PROBLEMA 4.50** Să se determine randamentul ciclului Diesel format din două adiabate, o izobară și o izocoră (Fig.4.10) având ca substanță de lucru un gaz ideal. Se cunosc  $\gamma = C_p/C_V$ ,  $V_1/V_2 = \varepsilon$  și  $V_3/V_2 = \rho$ .

*SOLUȚIE*

Se calculează căldurile schimbate de sistem pentru fiecare transformare în parte corespunzătoare ciclului reprezentat în Fig. 4.10.

Rezultă:

$$Q_{12} = 0$$

$$Q_{23} = \nu C_p (T_3 - T_2) > 0$$

$$Q_{34} = 0$$

$$Q_{41} = \nu C_V (T_1 - T_4) < 0$$

Randamentul este:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{41}|}{Q_{23}} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_1}{T_2} \left( \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1} \right) \quad (4.338)$$

Din transformarea 1-2 rezultă:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} \quad (4.339)$$

iar din transformarea 2 - 3:

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \rho \quad (4.340)$$

Pentru a calcula raportul  $T_4/T_1$  acesta va fi exprimat sub forma:

$$\frac{T_4}{T_1} = \left( \frac{T_4}{T_3} \right) \left( \frac{T_3}{T_2} \right) \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (4.341)$$

Din transformarea adiabatică 3 - 4 rezultă:

$$\frac{T_4}{T_3} = \left( \frac{V_3}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{V_3}{V_2} \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{\rho}{\varepsilon} \right)^{\gamma-1} \quad (4.342)$$

Ținând cont de relațiile 4.339 și 4.340 relația 4.341 devine:

$$\frac{T_4}{T_1} = \rho^\gamma \quad (4.343)$$

Atunci randamentul este:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(\rho^\gamma - 1)}{\varepsilon^{\gamma-1} (\rho - 1)}$$

**PROBLEMA 4.51** Să se calculeze randamentul unei mașini termice ce lucrează după un ciclul Joule care este compus din două adiabate și din două izobare  $(p_1, p_2)$ , substanța de lucru fiind un gaz ideal cu exponentul adiabatic  $\gamma$ . Se cunoaște raportul  $\varepsilon = p_2/p_1$ ,  $(p_2 > p_1)$ .



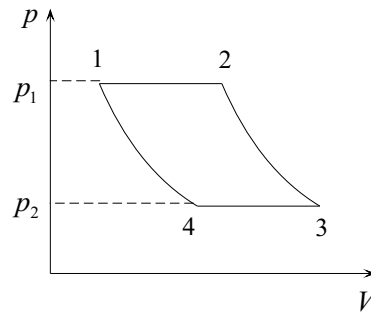


Figura 4.11: Ciclul Joule

*SOLUȚIE*

Reprezentarea ciclului în coordonate  $(p, V)$  este dată în Fig. 4.11  
Căldurile schimbate de sistem cu mediul extern sunt:

$$Q_{12} = \nu C_p (T_2 - T_1) > 0$$

$$Q_{23} = 0$$

$$Q_{34} = \nu C_V (T_4 - T_3) < 0$$

$$Q_{41} = 0$$

Atunci randamentul este:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{34}|}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_3 - T_4}{T_2 - T_1} = 1 - \frac{T_3}{T_2} \frac{\left(1 - \frac{T_4}{T_3}\right)}{\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)} \quad (4.344)$$

Din transformările 1 - 4 , 2 -3 se obține:

$$T_2 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_3 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (4.345)$$

$$T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_4 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (4.346)$$

de unde prin împărțire rezultă:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} \quad (4.347)$$

Ținând cont de relațiile 4.345, 4.346 și 4.347, relația 4.341 devine:

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 1 - \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

**PROBLEMA 4.52** Să se demonstreze relația:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (4.348)$$

*SOLUȚIE*

Se pornește de la expresia entalpiei:

$$H = U + pV \quad (4.349)$$

Prin diferențiere obținem:

$$dH = TdS + Vdp \quad (4.350)$$

$$dS = \frac{dH - Vdp}{T} \quad (4.351)$$

dar:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (4.352)$$

astfel încât:

$$dS = \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - \frac{V}{T}\right] dp + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \quad (4.353)$$

Cum  $dS$  este o diferențială totală exactă:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - \frac{V}{T} \right]_p = \frac{\partial}{\partial p} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right]_T \quad (4.354)$$

de unde rezultă:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} - \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T + \frac{V}{T^2} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T}$$

Atunci:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

**PROBLEMA 4.53** Să se găsească expresia diferențială pentru entropia unui gaz pentru care:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \text{const} \quad (4.355)$$

$$C_p = \text{const} \quad (4.356)$$

*SOLUȚIE*

Cum:

$$H = U + pV \quad (4.357)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (4.358)$$

Atunci:

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp \quad (4.359)$$

Considerând  $H = H(T, p)$ :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.360)$$

Așa cum s-a demonstrat în problema 3.52:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (4.361)$$

Atunci relația 4.360 devine:

$$dH = C_p dT + \left[ -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \right] dp \quad (4.362)$$

Ținând cont de 4.362, 4.359 devine:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (4.363)$$

Utilizând expresia coeficientului de dilatare izoterm

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.364)$$

relația 4.363 devine:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V \alpha dp \quad (4.365)$$

**PROBLEMA 4.54** Să se demonstreze că

$$\alpha_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \quad (4.366)$$

coeficientul de dilatare adiabatic poate fi exprimat și sub forma:

$$\alpha_S = -\frac{C_V}{VT} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \quad (4.367)$$

**SOLUȚIE**

Se consideră  $S = S(T, V)$ :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.368)$$

Rezultă:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} \quad (4.369)$$

Dar:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (4.370)$$

și cum:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4.371)$$

relația 4.368 devine:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \quad (4.372)$$

Atunci:

$$\alpha_S = -\frac{C_V}{VT} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

**PROBLEMA 4.55** Să se demonstreze relațiile:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (4.373)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (4.374)$$

*SOLUȚIE*

Cum:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (4.375)$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right]_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right]_V \quad (4.376)$$

Cum:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4.377)$$

din relația 4.376 se obține:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (4.378)$$

Deoarece:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (4.379)$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \right]_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right]_p \quad (4.380)$$

Cum:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.381)$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

**PROBLEMA 4.56** La o substanță paramagnetică susceptibilitatea variază cu temperatura după o lege de forma  $\chi = C/T$  unde  $C$  este o constantă pozitivă. Să se determine căldura schimbată de unitatea de

volum a substanței cu mediul extern când temperatura este menținută la valoarea  $T_1$  iar intensitatea câmpului magnetic crește de la 0 la  $H_1$ . Variația volumului se va considera neglijabilă.

*SOLUȚIE*

Se utilizează forma primului principiu al termodinamicii pentru substanțe magnetice (mărimile se consideră raportate la unitatea de volum)

$$du = \delta q - pdv + \mu_0 HdM \quad (4.382)$$

Lucrul mecanic la magnetizare a fost calculat în problema 3.4 .

Cum  $T = \text{const}$ ,  $v = \text{const}$  rezultă  $du = 0$  astfel că din relația 4.382 rezultă:

$$\delta q = -\mu_0 HdM \quad (4.383)$$

Dar:

$$M = \chi H = \frac{CH}{T} \quad (4.384)$$

Atunci:

$$dM = \frac{CdH}{T} \quad (4.385)$$

Cum  $T = T_1$  din relațiile 4.383 și 4.385 rezultă:

$$\delta q = -\mu_0 \frac{CH}{T_1} dH \quad (4.386)$$

Se integrează și se obține:

$$q = - \int_0^{H_1} \mu_0 \frac{CH}{T_1} dH = -\frac{\mu_0 C}{2T_1} H_1^2$$

**PROBLEMA 4.57** Pentru o substanță s-a găsit că densitatea de magnetizare este funcție de raportul  $H/T$ . Să se arate că energia internă a unității de volum este independentă de  $M$  și să se determine expresia entropiei (se va neglija variația volumului).

## SOLUȚIE

Aplicând primul principiu al termodinamicii pentru substanțe magnetice:

$$du = Tds - \mu_0 H dM$$

rezultă:

$$ds = \frac{du + \mu_0 H dM}{T} \quad (4.387)$$

unde  $s$ ,  $u$  se referă la entropia și energia unității de volum.

Se consideră  $u = u(T, M)$  și se arată că

$$\left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T = 0$$

Într-adevăr:

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_M dT + \left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T dM \quad (4.388)$$

și relația 4.387 devine:

$$ds = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_M dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T - \mu_0 H \right] dM \quad (4.389)$$

Deoarece  $ds$  este o diferențială totală exactă, din relația 4.390 rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial M} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_M \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T - \mu_0 H \right] \right\}_M$$

sau:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial M \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial M} - \mu_0 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H}{T} \right)_M$$

de unde:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T = -\mu_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H}{T} \right)_M \quad (4.390)$$

Cum  $M = f(H/T)$  și  $M = \text{const}$  rezultă că  $H/T = \text{const}$  și:



$$\left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T = 0 \quad (4.391)$$

Aceasta relație arată că energia internă a unității de volum este independentă de magnetizare.

Deoarece:

$$dM = f' \left(\frac{H}{T}\right) d\left(\frac{H}{T}\right) \quad (4.392)$$

relația 4.387 devine:

$$ds = \frac{du(T)}{T} - \mu_0 \frac{H}{T} f' \left(\frac{H}{T}\right) d\left(\frac{H}{T}\right) \quad (4.393)$$

Pentru  $x = H/T$  se obține:

$$s = \int \frac{du(T)}{T} - \mu_0 \int_0^{H/T} x f'(x) dx$$

Integrând prin părți cel de-al doilea termen obținem:

$$s = \int \frac{du(T)}{T} - \mu_0 \frac{H}{T} f \left(\frac{H}{T}\right) + \mu_0 \int_0^{H/T} f(x) dx$$

**PROBLEMA 4.58** În cazul unei substanțe paramagnetice ideale densitatea de magnetizare variază cu temperatură după legea Curie:

$$M = \frac{CH}{T} \quad (4.394)$$

unde  $C$  este o constantă.

Să se arate că în condițiile în care câmpul magnetic variază iar sistemul este izolat adiabetic:

$$dT = \mu_0 \left(\frac{CH}{c_H T}\right) dH \quad (4.395)$$

unde  $c_H$  este capacitatea calorică a unității de volum.

## SOLUȚIE

Se consideră  $u$ ,  $s$  energia internă și entropia unității de volum dependente doar de  $T$  și  $H$  (deoarece variația de volum poate fi considerată neglijabilă)

$$\delta q = Tds = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_H dT + T \left( \frac{\partial s}{\partial H} \right)_T dH \quad (4.396)$$

rezultă:

$$c_H = \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_H = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_H \quad (4.397)$$

Se exprimă diferențiala entropiei:

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial s}{\partial H} \right)_T dH \quad (4.398)$$

Se ține cont de relația 4.397 și se obține:

$$ds = \frac{c_H}{T} dT + \left( \frac{\partial s}{\partial H} \right)_T dH \quad (4.399)$$

Cum într-o transformare adiabatică  $ds = 0$  din relația 4.399 rezultă:

$$dT = -\frac{T}{c_H} \left( \frac{\partial s}{\partial H} \right)_T dH \quad (4.400)$$

Pentru a exprima ultima derivată parțială se consideră diferențiala densității de magnetizare.

$$dM = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH \quad (4.401)$$

Ținând cont de relațiile 4.398 și 4.401, diferențiala energiei interne

$$du = Tds + \mu_0 H dM \quad (4.402)$$

se poate exprima astfel:

$$\begin{aligned}
 du &= \left[ T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_H + \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right] dT + \\
 &+ \left[ T \left( \frac{\partial s}{\partial H} \right)_T + \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \right] dH
 \end{aligned} \tag{4.403}$$

Cum  $du$  este o diferențială totală exactă rezultă că:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial H} \left[ T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_H + \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right]_T &= \\
 \frac{\partial}{\partial T} \left[ T \left( \frac{\partial s}{\partial H} \right)_T + \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \right]_H &
 \end{aligned} \tag{4.404}$$

Se obține:

$$\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left( \frac{\partial s}{\partial H} \right)_T \tag{4.405}$$

Atunci relația 4.400 devine:

$$dT = -\frac{\mu_0 T}{c_H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \tag{4.406}$$

Deoarece  $M = CH/T$

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = -\frac{CH}{T^2} \tag{4.407}$$

astfel 4.406 devine:

$$dT = \mu_0 \frac{CH}{c_H T} dH \tag{4.408}$$

**PROBLEMA 4.59** Să se demonstreze relația

$$\left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} = -\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,H} \tag{4.409}$$

unde

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} \quad (4.410)$$

se numește coeficient de magnetizare iar

$$\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H} \quad (4.411)$$

se numește coeficient paramagnetic ( $M$  este magnetizarea totală).

### SOLUȚIE

Forma diferențială a primului principiu al termodinamicii în acest caz este:

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 H dM \quad (4.412)$$

La temperatură constantă:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p dH \quad (4.413)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_H dp + \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p dH \quad (4.414)$$

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_H dp + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_p dH \quad (4.415)$$

Atunci relația 4.412 devine:

$$dU = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p dH \right] - p \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_H dp + \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p dH \right] + \mu_0 H \left[ \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_H dp + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_p dH \right]$$

sau

$$dU = \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_H + \mu_0 H \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_H \right] dp$$

$$\left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_p - p \left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_p + \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_p \right] dH$$

Cum  $dU$  este o diferențială totală exactă:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial H} \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_H - p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_H + \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_H \right] = \\ \frac{\partial}{\partial p} \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_p - p \left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_p + \mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_p \right] \end{aligned}$$

Rezultă:

$$\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,H} = - \left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p}$$

**PROBLEMA 4.60** Să se arate că atunci când câmpul magnetic este variat izoterm de la valoarea 0 la  $H$ , variația volumului ( $\Delta V \ll V_0$ ) este dată de relația:

$$\Delta V = \mu_0 V_0 \left( \frac{H^2}{2} \right) \left\{ \beta \chi - \left( \frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T \right\} \quad (4.416)$$

unde

$$\beta = - \left( \frac{1}{V} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{H,T} \quad (4.417)$$

și

$$\chi = \frac{M}{VH} \quad (4.418)$$

Se va presupune că în interiorul probei câmpul este uniform iar  $\beta$  și  $\chi$  nu depind de intensitatea câmpului magnetic ( $M$  - este magnetizarea totală,  $\chi$  - susceptibilitatea,  $\beta$ - coeficientul de compresibilitate).

**SOLUȚIE**

Deoarece:

$$M = \chi V H \quad (4.419)$$

ținând cont de rezultatul obținut la problema precedentă:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} = -\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H} = -\mu_0 H \left[ \chi \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,H} + V \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_{T,H} \right]$$

sau

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} = -\mu_0 H \left[ -\chi V \beta + V \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T \right] = \mu_0 V H \left[ \chi \beta - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T \right] \quad (4.420)$$

Se notează pentru simplificare:

$$k = \chi \beta - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T$$

și 4.420 devine:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} = k \mu_0 H V \quad (4.421)$$

sau:

$$\frac{dV}{V} = k \mu_0 H dH \quad (4.422)$$

Prin integrare se obține:

$$\int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = k \mu_0 \int_0^H H dH$$

Rezultă:

$$\ln \frac{V}{V_0} = \mu_0 k \frac{H^2}{2} \quad (4.423)$$

Cum  $V = V_0 + \Delta V$  și  $\Delta V \ll V_0$

$$\ln \frac{V}{V_0} = \ln \frac{(V_0 + \Delta V)}{V_0} = \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right) \cong \frac{\Delta V}{V_0} \quad (4.424)$$

Deci:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \mu_0 \frac{H^2}{2} k = \mu_0 \frac{H^2}{2} \left[ \chi \beta - \left( \frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T \right]$$

**PROBLEMA 4.61** Să se arate că energia internă și entropia pe unitatea de volum a unei substanțe feromagnetice, a cărei susceptibilitate în faza paramagnetică satisface legea Curie – Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_0} \quad (4.425)$$

unde  $C$  și  $T_0$  sunt constante, pot fi scrise astfel:

$$u = \int_0^T c_M dT - \frac{\mu_0 T_0 M^2}{2C} + \text{const} \quad (4.426)$$

$$s = \int_0^T c_M \frac{dT}{T} - \frac{\mu_0 M^2}{2} + \text{const} \quad (4.427)$$

unde  $c_M$  este căldura specifică a unității de volum la densitate de magnetizare constantă.

**SOLUȚIE**

Conform relației 4.390:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T = -\mu_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H}{T} \right)_M \quad (4.428)$$

Cum:

$$M = \chi H \quad \text{și} \quad \chi = \frac{C}{T - T_0}$$

rezultă:

$$H = \frac{M(T - T_0)}{C} \quad (4.429)$$

Atunci:

$$\frac{H}{T} = \frac{M}{C} \frac{(T - T_0)}{T} \quad (4.430)$$

Se derivează relația 4.430 și se obține:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H}{T} \right) = \frac{M}{C} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{T - T_0}{T} \right) = \frac{M}{C} \frac{T_0}{T^2}$$

Atunci relația 4.428 devine:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T = -\mu_0 \frac{MT_0}{C} \quad (4.431)$$

Considerând  $s = s ( T , M )$

$$du = Tds + \mu_0 HdM = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_M dT + \left[ T \left( \frac{\partial s}{\partial M} \right)_T + \mu_0 H \right] dM \quad (4.432)$$

Cum  $du$  este o diferențială totală exactă:

$$\frac{\partial}{\partial M} \left[ T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_M \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[ T \left( \frac{\partial s}{\partial M} \right)_T + \mu_0 H \right]_M$$

sau

$$T \frac{\partial^2 s}{\partial M \partial T} = \left( \frac{\partial s}{\partial M} \right)_T + T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial M} + \mu_0 \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M$$

rezultă:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial M} \right)_T = -\mu_0 \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \quad (4.433)$$

Cum:

$$c_M = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_M$$

atunci:

$$\left( \frac{\partial c_M}{\partial M} \right)_T = T \frac{\partial}{\partial M} \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_M = T \frac{\partial^2 s}{\partial M \partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial s}{\partial M} \right)_T$$



sau ținând cont de 4.433:

$$\left(\frac{\partial c_M}{\partial M}\right)_T = -T\mu_0 \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$$

Ținând cont de relația 4.429 rezultă:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = 0$$

și

$$\left(\frac{\partial c_M}{\partial M}\right)_T = 0$$

adică  $c_M$  este independent de  $M$ . Atunci:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T dM = c_M dT - \mu_0 \frac{T_0 M}{C} dM$$

și:

$$u = \int_0^T c_M dT - \mu_0 \frac{T_0}{C} \int_0^M M dM + \text{const}$$

$$u = \int_0^T c_M dT - \mu_0 \frac{T_0}{C} \frac{M^2}{2} + \text{const} \quad (4.434)$$

Pentru calculul entropiei se pornește de la diferențiala acesteia:

$$ds = \frac{du - \mu_0 H dM}{T} = c_M \frac{dT}{T} - \mu_0 \frac{M dM}{C} \quad (4.435)$$

Prin integrare se obține:

$$s = \int c_M \frac{dT}{T} - \frac{\mu_0 M^2}{2C} + \text{const}$$

**PROBLEMA 4.62** Să se stabilească formula:

$$\frac{\Delta V}{V} = - \left(\frac{E^2}{2}\right) \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_\varphi \quad (4.436)$$

care dă variația relativă a volumului unui corp dielectric supus acțiunii unui câmp electric ( $\varphi$  - este diferența de potențial).

## SOLUȚIE

Electrostricțiunea reprezintă fenomenul de deformare a unui dielectric sub acțiunea câmpului electric. Considerând un dielectric ce umple un condensator cu aria armăturilor  $S$  și distanța dintre armături  $d$ , lucrul mecanic furnizat sistemului pentru a varia volumul cu  $dV$  și a modifica sarcina cu  $dq$  este:

$$\delta L = -pdV + \varphi dq$$

unde  $\varphi$  este diferența de potențial dintre armăturile condensatorului.

Atunci:

$$dU = TdS + \delta L = TdS - pdV + \varphi dq \quad (4.437)$$

Se introduce funcția caracteristică numită entalpie liberă:

$$G = U - TS + pV - \varphi q \quad (4.438)$$

Se diferențiază relația 4.438 și ținând cont de relația 4.437 se obține:

$$dG = SdT + Vdp - qd\varphi \quad (4.439)$$

Considerând un proces izoterm  $dT = 0$ , deoarece  $dG$  este o diferențială totală exactă:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_p = -\left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_\varphi \quad (4.440)$$

Menționăm că:

$$q = C\varphi = \varepsilon \frac{S}{d}\varphi = \varepsilon SE \quad (4.441)$$

unde  $C$  este capacitatea iar  $E$  intensitatea câmpului electric. Cum  $\varphi = Ed$ ,  $\varphi$  și  $d$  fiind constante rezultă că și  $E$  este constant. Atunci ținând cont de relația 4.441 rezultă:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_\varphi = ES \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_\varphi \quad (4.442)$$

Se utilizează relația 4.442 și relația 4.440 devine:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_p = -ES \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_\varphi = -E \frac{V}{d} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_\varphi$$

Menționăm că  $V = Sd$ . Rezultă

$$dV = -\frac{EV}{d} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_\varphi d\varphi \quad (4.443)$$

Cum  $\varphi = Ed$ ,  $d\varphi = d(dE)$ , relația 4.443 se poate scrie:

$$\frac{dV}{V} = -\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_\varphi EdE \quad (4.444)$$

Se integrează această relație și se ține cont că

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_\varphi$$

este un coeficient care nu depinde de intensitatea câmpului electric. Se obține:

$$\ln \frac{V}{V_0} = -\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_\varphi \frac{E^2}{2} \quad (4.445)$$

Se notează  $V = V_0 + \Delta V$  și ținând cont că  $\Delta V \ll V_0$  (variațiile de volum sunt mici în cazul acestui fenomen) se obține:

$$\ln \left(\frac{V}{V_0}\right) = \ln \left(\frac{V_0 + \Delta V}{V_0}\right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0}\right) \cong \frac{\Delta V}{V_0} \quad (4.446)$$

Din 4.445 și 4.446 rezultă:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_\varphi \frac{E^2}{2}$$

**PROBLEMA 4.63** Să se calculeze efectul termic care apare datorită polarizării unității de volum a unui dielectric. Se va neglija variația volumului la temperatură constantă. Se consideră că densitatea de polarizare

este dată de relația  $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$  unde  $\chi = \varepsilon_r(T) - 1$ . Se va particulariza rezultatul pentru cazul în care

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{\text{const}}{T} \quad (4.447)$$

### SOLUȚIE

Se notează cu  $u$  energia unității de volum, iar cu  $s$  entropia unității de volum. Utilizând expresia lucrului mecanic de polarizare, evaluat în problema (3.4), variația energiei interne este:

$$du = T ds + E dP \quad (4.448)$$

Se consideră un proces izoterm care are loc ca urmare a aplicării unui câmp electric ce variază de la valoarea 0 la valoarea  $E$ . Atunci:

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial E} \right)_T dE$$

astfel încât:

$$\delta q = T \left( \frac{\partial s}{\partial E} \right)_T dE \quad (4.449)$$

Pentru a exprima derivata

$$\left( \frac{\partial s}{\partial E} \right)_T$$

se introduce entalpia liberă a unității de volum:

$$g = u - Ts - EP \quad (4.450)$$

Prin diferențierea lui  $g$ , ținând cont de relația 4.448 se obține:

$$dg = -s dT - P dE \quad (4.451)$$

Cum  $dg$  este o diferențială totală exactă:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial E} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = \left[ \frac{\partial (\varepsilon_0 \chi E)}{\partial T} \right]_E = \varepsilon_0 E \left( \frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_E = \varepsilon_0 E \left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \right)_E \quad (4.452)$$

Atunci:

$$\delta q = T ds = \varepsilon_0 T \left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \right)_E E dE \quad (4.453)$$

Prin integrarea acestei relații rezultă:

$$\Delta Q = \int_0^E T \varepsilon_0 \left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \right)_E E dE = \frac{1}{2} T \varepsilon_0 \frac{d\varepsilon_r}{dT} E^2 \quad (4.454)$$

Admițând cazul particular:

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{\text{const}}{T}$$

și evaluând derivata:

$$\frac{d\varepsilon_r}{dT} = -\frac{\text{const}}{T^2} \quad (4.455)$$

relația 4.454 devine:

$$\Delta Q = -\frac{1}{2} E^2 \varepsilon_0 \frac{\text{const}}{T} < 0$$

De aici rezultă că dielectricul cedează căldură în cursul polarizării sale.

**PROBLEMA 4.64** Să se demonstreze că în procesele reversibile în care  $T$  și  $V$  sunt constante variația energiei libere  $F = U - TS$ , cu semn schimbat, este egală cu lucrul mecanic efectuat de forțele generalizate altele decât presiunea.

*SOLUȚIE*

Cum:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (4.456)$$

iar conform principiului I al termodinamicii

$$dU = TdS - \delta L \quad (4.457)$$

Vom exprima lucrul mecanic sub forma:

$$\delta L = pdV + \delta\tilde{L} \quad (4.458)$$

unde  $\delta\tilde{L}$  reprezintă lucrul mecanic al forțelor generalizate altele decât presiunea. Atunci relația 4.456 devine:

$$dF = -SdT - pdV - \delta\tilde{L} \quad (4.459)$$

Pentru  $T = \text{const}$  și  $V = \text{const}$  rezultă  $dF = -\delta\tilde{L}$

**PROBLEMA 4.65** Să se demonstreze că în procesele reversibile în care  $S$  și  $p$  sunt constante, variația cu semn schimbat a entalpiei  $H = U + pV$  este egală cu lucrul mecanic al forțelor generalizate altele decât presiunea.

*SOLUȚIE*

Deoarece:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (4.460)$$

și

$$dU = TdS - \delta L \quad (4.461)$$

unde

$$\delta L = pdV + \delta\tilde{L} \quad (4.462)$$

$\delta\tilde{L}$  este lucrul mecanic al forțelor generalizate altele decât presiunea. Se obține:

$$dH = TdS + Vdp - \delta\tilde{L} \quad (4.463)$$

Când  $p = \text{const}$  și  $T = \text{const}$  rezultă:

$$dH = -\delta\tilde{L}$$

**PROBLEMA 4.66** Să se arate că în procesele reversibile variația cu semn schimbat a entalpiei libere  $G = U - TS + pV$  când  $p$  și  $T$  sunt constante este egală cu lucrul mecanic al forțelor generalizate altele decât presiunea.

*SOLUȚIE*

Pornind de la expresia entalpiei libere:

$$G = U - TS + pV \quad (4.464)$$

se obține:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (4.465)$$

Cum:

$$dU = TdS - pdV - \delta\tilde{L} \quad (4.466)$$

unde  $\delta\tilde{L}$  este lucrul mecanic al forțelor generalizate altele decât presiunea se obține:

$$dG = Vdp - SdT - \delta\tilde{L} \quad (4.467)$$

Când  $p = \text{const}$  și  $T = \text{const}$

$$dG = -\delta\tilde{L}$$

**PROBLEMA 4.67** Să se demonstreze că într-un proces ireversibil realizat de un sistem în contact cu un termostat aflat la temperatura  $T$ , variația energiei libere reprezintă lucrul maxim ce poate fi efectuat de sistem.

*SOLUȚIE*

În cazul proceselor ireversibile:

$$\frac{\delta Q_{irev}}{T} < dS \quad (4.468)$$

și:

$$\int_i^f \frac{\delta Q_{irev}}{T} < S_f - S_i \quad (4.469)$$

unde indicii  $i$  și  $f$  se referă la starea inițială, respectiv starea finală.

În relația de mai sus  $T$  reprezintă temperatura termostatului cu care sistemul este în contact.  $T$  nu este temperatura sistemului deoarece pentru eventualele stări de neechilibru prin care trece sistemul aceasta nici nu poate fi definită. Rezultă:

$$\frac{1}{T} \int_i^f \delta Q_{irev} < S_f - S_i \quad (4.470)$$

adică:

$$Q_{irev} < TS_f - TS_i \quad (4.471)$$

Cum:

$$Q_{irev} = \Delta U + L_{irev} = U_f - U_i + L_{irev} \quad (4.472)$$

atunci:

$$\begin{aligned} U_f - U_i + L_{irev} &< TS_f - TS_i \\ +L_{irev} &< (U_i - TS_i) - (U_f - TS_f) \\ +L_{irev} &< F_i - F_f = -(F_f - F_i) \end{aligned}$$

Rezultatul arată că sistemul nu poate efectua asupra mediului un lucru mecanic care să depășească o valoare maximă. Din acest motiv  $F$  a primit denumirea de energie liberă deoarece variația ei (și nu a energiei interne) determină valoarea maximă a lucrului mecanic pe care sistemul îl poate furniza în exterior.

**PROBLEMA 4.68** Să se arate că pentru un sistem care nu efectuează lucru mecanic și care este în contact cu un termostat, energia sa liberă nu poate crește.

*SOLUȚIE*

Se ține cont de rezultatul obținut în problema precedentă:

$$L_{irev} < F_i - F_f \quad (4.473)$$



cum  $L_{irev} = 0$  rezultă că:

$$F_f < F_i \quad (4.474)$$

sau:

$$\Delta F < 0 \quad (4.475)$$

Într-o astfel de situație starea de echilibru se atinge când energia liberă este minimă.