

6. TERMODINAMICĂ

6.1. Notiuni fundamentale

Termodinamica studiază proprietățile fizice ale sistemelor macroscopice punând în evidență cu precizie legile ce guvernează procesele fizice.

Un sistem termodinamic este un sistem fizic macroscopic bine delimitat de un mediu exterior cu care poate interacționa.

Starea unui sistem termodinamic reprezintă ansamblul proprietăților sistemului termodinamic care îl descriu în mod unic pe acesta la un moment dat, prin intermediul unor parametri de stare.

Starea este stacionară dacă parametrii ce descriu proprietățile sistemului termodinamic nu variază în timp. O stare stacionară este stare de echilibru termodinamic dacă este descrisă în mod unic de parametri termodinamici (care nu variază în timp).

Un proces termodinamic este transformarea sau proces termodinamic modificarea parametrilor termodinamici (sau a o parte a acestora). Un proces termodinamic este de fapt o succesiune de stări termodinamice.

Dacă în timpul unui proces termodinamic sistemul trece doar prin stări de echilibru procesul (transformarea) se numește cratic.

Un astfel de proces este și irreversibil putând fi parcurs și în sens invers prin aceeași succesiune de stări (dar în ordine inversă). În caz contrar procesul se numește reversibil.

Parametrii de stare pot fi intensivi când nu depind de dimensiunile (sau cantitatea de substanță) sistemului termodinamic (Ex-emplu: presiunea, temperatura)

sau extensivi când depind de dimensiunea (sau
 calitatea de existență) a acestuia (Exemplu: volumul)
 Acestea parametru nu pot fi clasificați
 și astfel:

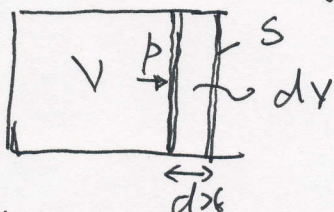
- parametru de forță care depind de forțele
 (interactiunile) externe ce acționează asupra siste-
 mului termodinamic (Ex: presiunea, intensitatea câmpului electric etc)

- parametru de poziție care descriu proprietăți
 de tip poziție, dimensiuni sau alte proprietăți care
 se pot schimba sub acțiunea (parametrilor) forțelor
 externe. Ex: volumul, polarizarea electrică etc)

Lucrul mecanic în termodinamică descrie
 interacțiunea cu mediul exterior a acestuia
 prin intermediul unor interacțiuni de tip
 forță externă. Fie P_i un parametru de
 forță. Acesta depinzând de un anumit tip
 de interacție (forță) externă conduce la
 modificarea unui anumit tip de parametru
 de poziție (conjugat cu P_i) notat X_i . Lucrul
 mecanic schimbat de procesul termodinamic
 cu exteriorul se poate scrie sub formă
 elementară astfel

$$dL = P_i dX_i \quad (1)$$

Exemplu: parametru de tip forță este
 presiunea p . Vom vedea că parametru de
 poziție conjugat este volumul.



Lucrul mecanic elementar
 efectuat este
 $dL = F \cdot dx = p \cdot S dx = p dV$

Introducerea următoare convenție

$dL > 0$ ($L > 0$) - dacă asupra sistemului
 se efectuează lucru mecanic (primar)

$dL < 0$ ($L < 0$) - dacă sistemul efectuează
 lucru mecanic asupra exteriorului (cedez)

Cu această convenție constatăm că în
cazul presiunii avem

$$dL = -p dV, \quad (2)$$

deci: dacă $dV > 0$ sistemul efectuează lucru
mecanic și deci $dL < 0$

Obs: Convenția poate fi aleasă și inversă
(în acest caz $dL = p dV$)

În acest caz $P_i \leftrightarrow -p$.

În general dacă sistemul termodinamic
este descris de n parametri de poziție X_i
lucrul mecanic elemental se scrie

$$dL = \sum_i^n P_i dX_i \quad (3)$$

Observație: ~~semnul~~ dL arată că $dL \neq dL$
(în general) adică nu este o diferențială
(totală exactă). Forma (3) reprezintă
o formă diferențială. Lucrul mecanic
depinde în general de proces.

6.1.2. Principiul general al termodinamicii

Formularea acestui principiu (precum și formularea
celorlalte principii ale termodinamicii) are la
bază observațiile experimentale.

Principiul general al termodinamicii: Un
sistem termodinamic izolat (care nu interac-
ționează sub nici o formă cu mediul exterior)
evoluează spre o stare de echilibru termo-
dinamic, pe care o păstrează atâta timp
cât parametrii externi sunt mențiți constant.

6.1.3. Principiul zero al termodinamicii

Definiție inițial noțiunea de contact termic între două sisteme termodinamice.

Fie A și B două sisteme termodinamice aflate în stare de echilibru termodinamic și complet izolate de mediul exterior. Adică formăm cele două sisteme în contact, adică formăm un sistem termodinamic din reuniunea lui A și B ($A \cup B$). Ținem izolarea completă a lui $A \cup B$ față de mediul exterior dar permitem interacția dintre A și B . Ținem fixați parametrii de poziție pentru A și B ceea ce înseamnă că între acestea nu există schimb de lucru mecanic. Am realizat astfel un contact termic între A și B .

Dacă starea de echilibru termodinamic a lui A și B nu se modifică în urma contactului termic spunem că A și B se află în echilibru termic.

În caz contrar sistemele evoluează fiecare către o nouă stare de echilibru termodinamic care ulterior rămâne nemodificată și în consecință avem în final, și un echilibru termic?

Experiența arată următoarele:

- dacă A se află în echilibru termic cu B și B se află în echilibru termic cu C atunci și A se află în echilibru termic cu C . Această proprietate poartă numele de transitivitate echilibrului termic.

Această proprietate structurează mulțimea tuturor sistemelor termodinamice posibile pe clase de echivalență. O astfel de clasă de echivalență este formată din toate sistemele termodinamice aflate în echilibru termic

Pentru a face distincte între diferitele clase de echivalență de sisteme termodinamice trebuie introdus un parametru nou care pentru valori diferite să facă distincte între aceste clase. Acest parametru nou se numește temperatura (empirică)

Principiul zero: stările de echilibru termic au proprietatea de tranzitivitate și pentru descrierea stărilor de echilibru termic se introduce parametrul termodinamic numit temperatura.

6.2. Principiul întâi al termodinamicii

Un proces termodinamic este adiabatic dacă în timpul acestuia sistemul termodinamic ~~interacționează~~ cu exteriorul doar prin lucru mecanic.

Formularea primară a principiului întâi

Într-un proces adiabatic lucrul mecanic nu depinde de proces ci doar de starea inițială și starea finală a acestuia.

În consecință principiul I introduce o mărime de stare numită energie internă.

U. Cu ajutorul acestei principii I se poate scrie pentru procese elementare astfel

$$dL = dU \quad (4)$$

Pentru un proces finit avem

$$\int dL = \int dU$$

și obținem în formularea primară a principiului I pentru un proces finit

$$L = U_2 - U_1 \quad (5)$$

Se constată că energia internă este definită până la o constantă arbitrară U_0 .

Dacă sistemul nu este inclus într-un înveliș adiabatic, dar se păstrează parametrii de poziție fixați ($dL=0$) și poate interacționa prin contact termic cu mediul exterior și evoluează spre o nouă stare de echilibru termodinamic.

Modificându-se parametrii de stare ai sistemului înțelegem că se modifică energia internă care este o funcție de stare. Sistemul a schimbat energie cu exteriorul sub o altă formă decât lucrul mecanic. Acestei forme de schimb se numește schimb de căldură și se notează cu Q . Așadar pentru un proces elementar în care $dL=0$ $dU=dQ$.

Formula generală: a principiului I.

Pentru un proces termodinamic suma dintre lucrul mecanic și căldură este o funcție de stare numită energie internă.

Pentru un proces elementar principiul I se scrie

$$dU = dQ + dL \quad (6)$$

iar pentru un proces făcut

$$\int dU = \int dQ + \int dL$$

$$\Delta U = Q + L, \quad \Delta U = U_2 - U_1 \quad (7)$$

Cum U este o mărime de stare iar starea termodinamică este descrisă de parametrii (T, X_i) , $i = \overline{1, n}$, T poate fi temperatura empirică θ

$$U = U(T, X_1, \dots, X_n) \equiv U(T, X_i) \quad (8)$$

$$\text{iar } dL = \sum_{i=1}^n P_i dX_i \quad (9)$$

Obținem astfel scrierea completă a principiului I

$$dU = dQ + \sum_i P_i dx_i \quad (10)$$

Știm

$$\text{cum } dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i \quad (11)$$

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} - P_i \right) dx_i \quad (12)$$

6.3 Principiul doi al termodinamicii

6.3.1. Formularea primară

Să considerăm o transformare ciclică (adică un proces în care starea finală coincide cu starea inițială)

Alini principiul întâi al termodinamicii avem

$$dU = dQ + dL$$

$$\oint dU = \oint dQ + \oint dL$$

$$0 = Q + L$$

(13)

Avem trei cazuri posibile

1) $L = 0, Q = 0$

2) $L < 0, Q > 0$

3) $L > 0, Q < 0$

Analizând funcționarea mașinilor termice Sadi Carnot a ajuns la concluzia că acestea nu pot funcționa dacă schimba căldura cu un singur izvor de căldură la o temperatură constantă dată.

Formularea primară a principiului II

Într-o transformare ciclică monotermă un sistem termodinamic nu poate efectua lucru mecanic asupra exteriorului.

Acasta presupune că $Z \neq 0 \Rightarrow Z \geq 0 \Leftrightarrow Q \leq 0$ (14)

Dacă procesul ciclic este reversibil atunci el poate fi parcurs și în sens invers

scribând lucrul mecanic $Z' = -Z$ și căldura

$Q' = -Q$. Dar procesul este tot ciclic monoton deci

$$Z' \geq 0 \Leftrightarrow Q' \leq 0$$

$$-Z \geq 0 \Leftrightarrow -Q \leq 0$$

Deci $Z \leq 0 \Leftrightarrow Q \geq 0$ (15)

Din (14) și (15) obținem $Z = 0 \Leftrightarrow Q = 0$ (16)

Așadar: Pentru un proces ciclic monoton și reversibil sistemul nu schimbă căldură sau lucru mecanic cu exteriorul

Pentru un proces ciclic monoton ireversibil avem $Q < 0 \Leftrightarrow Z > 0$ (17)

6.3.2. Transformări ciclice biterme reversibile. Teorema lui Carnot

O transformare (proces) a unui sistem termodinamic se numește (reversibil) ciclic biterm dacă schimbă căldură cu două termostate (la temperaturile θ_1 și θ_2). Fie A sistemul termod.

Notăm cu Q_1 căldura primită de la termostatul de temperatură θ_1 și Q_2 căldura primită de la termostatul de temperatură θ_2 .

Repetând ciclul de n ori se schimbă căldurile nQ_1 și nQ_2 iar procesul rămâne tot ciclic reversibil. Ciclul fiind reversibil se poate parcurge și în sens invers schimbând căldurile $-Q_1$ și $-Q_2$. Repetând de n ori ciclul avem $-nQ_1$, $-nQ_2$.

Așadar putem spune în final că avem schimbabil de căldură

$$nQ_1, nQ_2 \quad n \in \mathbb{Z}, n \neq 0 \quad (18)$$

Considerăm un alt sistem B pentru care realizăm procese ciclice între aceleși ~~temperaturi~~ temperaturi

$$A \text{ și } B \text{ similar} \quad m Q_1', m Q_2' \quad (19)$$

Considerăm A+B și ciclurile rezultate. Căldurile schimbate vor fi

$$m Q_1 + m Q_1', m Q_2 + m Q_2' \quad (20)$$

Putem alege m și m' astfel încât

$$m Q_2 + m Q_2' = 0 \quad (21)$$

În acest caz sistemul nu mai schimbă căldură cu temperatura θ_2 . Ciclul devine monoterme reversibil și pe baza for-
mulărilor primare obținem că, și

$$m Q_1 + m' Q_1' = 0 \quad (22)$$

Din (21) și (22) obținem

$$\frac{m}{m'} = -\frac{Q_2'}{Q_2} = -\frac{Q_1'}{Q_1}$$

$$\text{și} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1'}{Q_2'} \quad (23)$$

Cum sistemele termodinamice au fost alese arbitrare putem spune că raportul Q_1/Q_2 este constant și nu depinde de diferențele termodinamice ci doar de temperaturile θ_1 și θ_2

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -f(\theta_1, \theta_2) \quad (24)$$

$f(\theta_1, \theta_2)$ este o funcție universală (ar trebui să fie aleasă prin convenție (se va vedea de ce)) - proprietățile lui $f(\theta_1, \theta_2)$

$$a) \quad \frac{Q_2}{Q_1} = -f(\theta_2, \theta_1) = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2}} = \frac{1}{-f(\theta_1, \theta_2)}$$

$$\Rightarrow f(\theta_2, \theta_1) = \frac{1}{f(\theta_1, \theta_2)}$$

$$b) \quad \gamma(\theta_1, \theta_2) \neq 0 \quad \forall \theta_1, \theta_2$$

$$\text{Dacă } \gamma(\theta_1, \theta_2) = 0 \Rightarrow Q_2 = -\gamma(\theta_1, \theta_2) Q_1$$

Dacă $Q_1 \neq 0 \Rightarrow Q_2 = 0$ proces monoton în sensul de formulare pînă la urmă.

$$c) \quad \gamma(\theta_1, \theta_2) \rightarrow \infty$$

$$\text{Deci: } \frac{1}{\gamma(\theta_2, \theta_1)} = \gamma(\theta_1, \theta_2) \quad | \quad \gamma(\theta_2, \theta_1) \neq 0 \Rightarrow \gamma(\theta_1, \theta_2) \rightarrow \infty$$

$$d) \quad \text{dacă } \theta_1 = \theta_2 \quad Q_2 \neq Q_1 = 0 \text{ (transformarea este ciclică monotonă)}$$

$$= \frac{Q_1}{Q_2} = -1 \Rightarrow \gamma(\theta, \theta) = 1$$

Proprietățile b), c) și d) ne arată că

$$\gamma(\theta_1, \theta_2) > 0 \quad (25)$$

$$e) \quad \gamma(\theta_2, \theta_0) = \frac{\gamma(\theta_1, \theta_0)}{\gamma(\theta_2, \theta_0)} \quad (25')$$

Demonstratie:

Construim un nou sistem de referință θ_0 și realizăm procese ciclice în etape θ_1, θ_0 și θ_2, θ_0 cu schimbările de căldură Q_1, Q_0 respectiv Q_2, Q_0'

Pentru fiecare avem relații de tipul (24)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\gamma(\theta_1, \theta_2), \quad \frac{Q_1}{Q_0} = -\gamma(\theta_1, \theta_0), \quad \frac{Q_2}{Q_0'} = -\gamma(\theta_2, \theta_0) \quad (26)$$

Avem acum schimbările totale

$$Q_1 + Q_0 \quad \text{cu } \theta_1$$

$$Q_2 + Q_0' \quad \text{cu } \theta_2$$

$$Q_0 + Q_0' \quad \text{cu } \theta_0$$

Putem aranja astfel încât să avem

$$Q_1 + Q_0 = 0 \quad \text{și} \quad Q_2 + Q_0' = 0 \quad (27)$$

Procesul devine monoton (θ_0) și pe baza formulării pînă la urmă și

$$Q_0 + Q_0' = 0 \quad (28)$$

Din relațiile (26) (27) și (28) avem

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\gamma(\theta_1, \theta_2), \quad -\frac{Q_1}{Q_0} = -\gamma(\theta_1, \theta_0), \quad \frac{Q_2}{Q_0} = -\gamma(\theta_2, \theta_0) \quad (29)$$

Împărțim ultimele două ecuații (29) obținem

$$-\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\gamma(\theta_1, \theta_0)}{\gamma(\theta_2, \theta_0)}$$

și ținând cont de prima ecuație (29)

$$\gamma(\theta_1, \theta_2) = \frac{\gamma(\theta_1, \theta_0)}{\gamma(\theta_2, \theta_0)}$$

6.3.3. Temperatura termodinamică (absolută)

Considerăm funcția $\psi(\theta) = \gamma(\theta, \theta_0)$ (30)
cu θ_0 fixat.

Cum $\gamma(\theta_1, \theta_2) > 0 \quad \forall \theta_1, \theta_2 \Rightarrow$

$$\psi(\theta) > 0 \quad (31)$$

$$\Delta \ln (25^\circ) \Rightarrow \gamma(\theta_1, \theta_2) = \frac{\gamma(\theta_1, \theta_0)}{\gamma(\theta_2, \theta_0)} = \frac{\psi(\theta_1)}{\psi(\theta_2)} \quad (32)$$

Alegem alt θ_0 notat $\theta_0' \Rightarrow$

$$\psi'(\theta) = \psi(\theta, \theta_0') = \frac{\gamma(\theta, \theta_0)}{\gamma(\theta_0', \theta_0)} = \frac{\psi(\theta)}{\psi(\theta_0', \theta_0)}$$

$$\text{sau } \psi'(\theta) = K \psi(\theta), \quad K = \frac{1}{\psi(\theta_0', \theta_0)} = \text{constant} > 0 \quad (33)$$

Introducem temperatura absolută

$$T = \psi(\theta), \quad T \neq 0, \quad T \neq \infty, \quad T > 0 \quad (34)$$

Fixarea constantei K se face alegând pentru punctul triplu al apei valoarea $T_0 = 273,16 \text{ K}$.

Atunci avem

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\gamma(\theta_1, \theta_2) = -\frac{\gamma(\theta_1, \theta_0)}{\gamma(\theta_2, \theta_0)} = -\frac{\psi(\theta_1)}{\psi(\theta_2)} = -\frac{T_1}{T_2}$$

sau

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (35)$$

Ultima egalitate reprezintă egalitatea lui Clausius pentru transformările biterme reversibile.

6.3.4. Rândamentul ciclului Carnot

Transformarea ciclică isotermă reversibilă se mai numește și ciclul Carnot.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} < 0$$

$$\text{Dacă } T_1 > T_2 \Rightarrow \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \left| -\frac{T_1}{T_2} \right| = \frac{T_1}{T_2} > 1$$

$$\Rightarrow |Q_1| > |Q_2|, \text{ și } Q_1 \text{ și } Q_2 \text{ de semn opus. (36)}$$

Dar principiul I pentru acest proces este

$$0 = \Delta U = L + Q_1 + Q_2 \quad (36^*)$$

Doar ca sistemul să efectueze lucru mecanic (măsură termică, motor termic)

$$\Rightarrow L < 0$$

$$\text{și } Q_1 + Q_2 = -L > 0 \quad (37)$$

Din (36) și (37) obținem

$$Q_1 > 0 \text{ și } Q_2 < 0$$

De fiind randamentul $\eta = \frac{|L|}{Q_1}$. Cum $L < 0$

$$|L| = -L \stackrel{(36^*)}{=} Q_1 + Q_2. \text{ Deci}$$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \stackrel{(35)}{=} 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

6.3.4. Transformări ciclice politermice reversibile

Considerăm sistemul A care suferă transformare ciclică reversibilă cu n termostate la temperaturile T_i ($i=1,2$) cu care schimbă căldurile Q_i .

Introducem sistemul termodinamic B care suferă n procese ciclice între un rezervor la temperatura T_0 și cele n termostate T_i , schimbând Q_0 și Q_i cu T_0 și Q_i cu T_i

histonul AUB realizată schimbările

$$Q_i + Q_i, i = \overline{1, n} \text{ cu } T_i \quad (38)$$

$$\sum_{i=1}^n Q_{i0} \text{ cu } T_0 \quad (39)$$

Putem aranja ca

$$Q_i + Q_i = 0 \quad (40)$$

În acest caz transformarea devine monoteră

ciclică reversibilă, și din formularea primară

$$\text{avem } \sum_{i=1}^n Q_{i0} = 0 \quad (41)$$

Dacă putem face o transformare ciclică histon

reversibilă avem

$$\frac{Q_i}{Q_{i0}} = \frac{T_i}{T_0}, i = \overline{1, n} \Rightarrow Q_{i0} = T_0 \frac{Q_i}{T_i} \quad (42)$$

Introducem (42) în (41) și avem

$$\sum_{i=1}^n T_0 \frac{Q_i}{T_i} = 0 \Leftrightarrow T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0, \text{ și}$$

obținem egalitatea lui Clausius pentru
procese politermice reversibile

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (43)$$

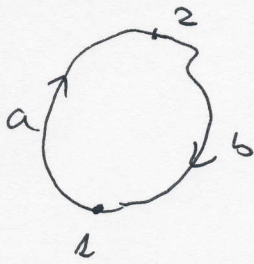
6.3.5 Entropia - Formularea generală a principiului

Considerăm acum ca temperatura poate varia
continuă. Atunci la temperatura T se va
schimba cantitatea de căldură elementară dQ .

Suma din egalitatea lui Clausius (43) trece
în integrală pe o curbă închisă (procesul fiind
ciclic). Obținem egalitatea lui Clausius
sub formă integrală

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (44)$$

Să considerăm procesul ciclic reversibil separat de două puncte arbitrare 1 și 2



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{1(a)}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2(b)}^1 \frac{dQ}{T} = \int_{1(a)}^2 \frac{dQ}{T} - \int_{1(b)}^2 \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_{1(a)}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{1(b)}^2 \frac{dQ}{T}$$

Așadar integrala după mărimea $\frac{dQ}{T}$ nu depinde de proces, deci este o funcție de stare. Acestei funcții de stare se numește entropie și se notează S .

$$\text{Așadar } dS = \frac{dQ}{T}$$

Putem formula principiul II al termodinamicii pentru procese reversibile astfel.

Există o funcție de stare numită entropie (S) astfel încât

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad (45)$$

Formulara pentru procese finite de ordine prin integrarea lui (45)

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (46)$$

Cazul proceselor ireversibile

Revenim la studiul proceselor politermice. Păstrăm aceleași raționamente și vă propunem că ciclul politermic al lui A nu mai este reversibil. Ciclurile biaterme efectuate de sistemul auxiliar B rămân reversibile.

În condițiile $Q_i + Q_i = 0$ $i=1, n$ procesul ciclic pentru A+B este monoterm ireversibil

În acest caz după cum am văzut din formularea primară a principiului II.

$$\sum_{i=1}^n q_{i0} < 0 \quad (42)$$

Ecuația (42) se poate scrie, $q_{i0} = T_0 \frac{Q_i}{T_i}$, care introdusă în (42) conduce la

$$T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0, \quad T_0 > 0, \text{ adică}$$

obținem inegalitatea lui Clausius

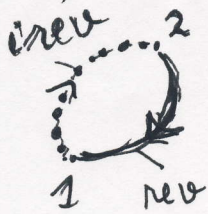
$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0, \quad (43)$$

pentru procese politroame irreversibile.

Alegând ca și în cazul proceselor reversibile ca temperatură termostatelor să varieze continuu obținem pentru inegalitatea Clausius pentru procese irreversibile

$$\oint \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} < 0 \quad (44)$$

Alegem un proces făcut de la starea 1 reversibil. Închidem acest proces printr-un proces reversibil de la 2 la 1 astfel încât obținem un proces ciclic irreversibil



$$\oint \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} + \int_2^1 \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} - \int_1^2 \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} < \int_1^2 \frac{dQ}{T} \text{ și obținem formularea}$$

principiului II

pentru procese irreversibile

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} \quad (50)$$

Să considerăm un sistem termodinamic izolat ($dQ=0$, $dL=0$)

Atunci (50) obținem

$$\Delta S > 0 \quad S_2 > S_1 \quad (52)$$

Adică în procesele ireversibile entropia crește chiar dacă sistemul este izolat.

Un proces ireversibil este și procesul în care un sistem termodinamic trece la starea de echilibru termodinamic. Așadar entropia crește în cursul acestui proces.

Când sistemul atinge starea de echilibru procesul ireversibil încetează.

Putem spune că stările de echilibru termodinamic sunt stări cu entropie maximă. La echilibru putem scrie $dS=0$.

6.4. Ecuația fundamentală a termodinamicii

Am văzut că principiul I poate fi scris în forma sa generală prin

$$dU = dQ + \sum_{i=1}^n P_i dx_i, \quad (52)$$

iar principiul II pentru procese reversibile

$$dS = dQ/T \quad (53)$$

Combinând cele două ecuații obținem ecuația fundamentală a termodinamicii în reprezentarea energetică

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^n P_i dx_i \quad (54)$$

Observăm că $U = U(S, x_i)$ (55)

Determinarea lui $U = U(S, x_i)$ înseamnă să scriem ecuația fundamentală energetică formite cu noaptea întregii termodinamicii a unui sistem

$$dW = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i \quad (56)$$

Comparând (54) cu (56) putem determina toate ecuațiile de stare ale unui sistem termodinamic

$$T(S, x_i) = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad P_i(S, x_i) = \frac{\partial U}{\partial x_i}, \quad i = \overline{1, n} \quad (57)$$

O altă reprezentare este reprezentarea entropică în care ecuațiile fundamentale se obțin din (54) respectiv (55)

$$dS = \frac{1}{T} dW - \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{T} dx_i \quad (58)$$

$$\text{și } S = S(U, x_i) \quad (59)$$

$$\text{cu } dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \sum_{i=1}^n \frac{\partial S}{\partial x_i} dx_i \quad (60)$$

Din comparația lui (58) cu (60) obținem ecuațiile de stare în reprezentarea entropică

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}, \quad -\frac{P_i}{T} = \frac{\partial S}{\partial x_i} \quad (61)$$

6.5. Sisteme deschise

În cazul sistemelor termodinamice deschise, trebuie introdus ca parametru extern (de pozitie) un nou parametru ce caracterizează cantitatea de substanță. Acesta poate fi masa totală a sistemului M (sau echivalent numărul total de particule N , sau numărul de moli)

Interacția cu mediul exterior trebuie scrisă sub forma lucrului mecanic, care trebuie să conțină ca parametru de pozitie masa M . Parametru de forță (de tip P_i) conjugat în acest caz se notează cu μ și este numit potențial chimic.

Așadar avem pentru lucrul mecanic elementar $dL_\mu = \mu dM$.

Vom scrie ecuația fundamentală în acest caz, considerând sistemul termodinamic deschis un fluid (untru).

În acest caz avem următoarele para-
metrii de stare: V și M .

$$U = U(S, V, M) \quad (62)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dM \quad (63)$$

$$\text{și } S = S(U, V, M) \quad (64)$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dM. \quad (65)$$

6.6. Potențiale termodinamice

De multe ori este de dorit ca parame-
trii stării termodinamice să se facă
și prin anumite parametri extensivi.
(acesta putând fi menținți constanți în anumite
procese experimentale).

Pentru aceasta trebuie făcute alte
funcții de stare care să descrie complet
termodinamica unui sistem.

Când aceste funcții sunt construite
din energia internă (în reprezentarea)
energetică ele se numesc potențiale termo-
dinamice.

1- Energia liberă F - Schimbă pe S cu T

$$F = U - TS = U - TS \quad (66)$$

Dacă avem U de forma (62)

$$dF = dU - TdS - SdT \stackrel{(63)}{=} -SdT - pdV + \mu dM \quad (67)$$

$$\text{se constată } F = F(T, V, M) \quad (68)$$

2. Entalpia - H . Schimbă V cu P

$$H = U(P, V) = U + pV \quad (69)$$

$$dH = dU + p dV + V dp \stackrel{(68)}{=} T dS + V dP + \mu dM \quad (70)$$

$$H = H(S, P, M) \quad (71)$$

3. Potentialul Gibbs Schimbă S cu T și V cu P

$$G = U(T, P) = U - TS + pV \quad (72)$$

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \stackrel{(63)}{=} \\ = -S dT + V dP + \mu dM \quad (23)$$

Uneori se pot alege și variabile reduse

$$G = G(T, P, M) \quad (74)$$

Sa analizăm introducerea variabilelor reduse în cazul potențialului Gibbs. Definem

$$s = \frac{S}{M} \quad ; \quad v = \frac{V}{M} \quad ; \quad g = \frac{G}{M} \quad (75)$$

Din (73) obținem împărțind cu M

$$d\left(\frac{G}{M}\right) = -\frac{S}{M} dT + \frac{V}{M} dP + \mu d\frac{M}{M} \quad (76)$$

$$\text{sau } dg = -s dT + v dP \quad (77)$$

Considerăm ecuația fundamentală energetică

$$U = U(S, X_i)$$

Deoarece toate mărimile ce apar sunt extensive putem scrie

$$U(\lambda S, \lambda X_i) = \lambda U(S, X_i) \quad (78)$$

și derivăm în raport cu λ (arbitrar)

$$\frac{\partial U}{\partial \lambda S} \frac{d\lambda S}{d\lambda} + \sum_i \frac{\partial U}{\partial \lambda X_i} \frac{d\lambda X_i}{d\lambda} = U(S, X_i).$$

Având $\lambda = 1$ și obținem

$$U(S, X_i) = \frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{i=1} \frac{\partial U}{\partial X_i} X_i \quad (79)$$

Tinând cont de ecuațiile de stare (57),
avem

$$U(S, x_i) = T(S, x_i) S + \sum_{i=1}^n P_i(S, x_i) X_i \quad (80)$$

Yucatzul concret de mai sus

$$U(S, V, M) = TS + VP + \mu M \quad (81)$$

Introducem (81) în definiția potențialului
Gibbs (72) și obținem

$$G = TS - VP + \mu M - TS + pV = \mu M \quad (82)$$

$$\text{de aici avem } \frac{G}{M} = \mu \Rightarrow g = \mu \quad (83)$$

și, tinând cont de (77)

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (84)$$

6.7. Condiții de echilibru și trădarea spre echilibru

Am văzut că ~~entropia~~ este maximă la
echilibru termodinamic.

Să analizăm comportarea energiei libere F

Știm că (principiul II)

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ_{\text{irru}}}{T} \quad (85)$$

Considerăm $T = \text{constant}$

$T = T_1 = T_2$ și $dL = 0$
adică $dx_i = 0 \Rightarrow x_i \text{ const.}$

Din (85) avem

$$S_2 - S_1 = \Delta S \geq \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{\text{irru}} = \frac{1}{T} \int_1^2 dU = \frac{1}{T} (U_2 - U_1) \quad (86)$$

Din (86) obținem

$$U_1 - T_1 S_1 > U_2 - T_2 S_2 \Leftrightarrow F_1 > F_2 \quad (87)$$

deci ~~energia~~ energia liberă scade spre echilibru

Să analizăm și comportarea potențialului

Gibbs fixăm T, P și M ($dM = 0$)

$$dL = -p dV + \mu dM = -p dV$$

$$\Delta S > \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{in} = \frac{1}{T} \int_1^2 (dU + p dV)$$

$$\Rightarrow T \Delta S > \int_1^2 dU + p \int_1^2 dV = \Delta U + p \Delta V$$

$$T(S_2 - S_1) > U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

$$U_1 - TS_1 + pV_1 > U_2 - TS_2 + pV_2$$

$$G_1 > G_2$$

(88)

Adică G scade spre echilibru.

În final potențialele termodinamice au valoare minimă la echilibru termodinamic (de fapt datorită că și energia internă este minimă)

Să considerăm un sistem termodinamic complet izolat format din două subsisteme 1 și 2 care pot interacționa și termic și mecanic și pot avea și schimb de particule (substancă). Sistemele deci pot face schimb de energie internă, volum și masă între ele și cu exteriorul

$$U = U_1 + U_2 = \text{constant}$$

$$V = V_1 + V_2 = \text{constant}$$

$$M = M_1 + M_2 = \text{constant}$$

De unde $dU = dU_1 + dU_2 = 0$

$$dV = dV_1 + dV_2 = 0$$

$$dM = dM_1 + dM_2 = 0$$

și obținem $dM_2 = -dM_1, dV_2 = -dV_1, dU_2 = -dU_1$ (89)

Sistemul compus din 1 și 2 fiind izolat

$$S = S_1 + S_2$$

Am văzut că sistemul evoluează spre echilibru prin creșterea entropiei. La echilibru această este maximă $dS = 0$

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0$$

(90)

Dar folosind (65) pentru dS_1 și dS_2 avem

$$\frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dM_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dM_2 = 0$$

Folosind (89) avem

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1 + \left(\frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1}\right) dM_1 = 0$$

care conduc la egalitățile

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0, \\ \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0, \\ \frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} = 0 \end{array} \right.$$

Se vede că aceste egalități conduc la

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_2 = \mu_1 \quad (91)$$

Ultimile relații reprezintă condițiile de echilibru.

6.8. Echilibrul fazelor. Ecuația Clausius-Clapeyron

Vom analiza echilibrul fazelor pentru o substanță (lichidă, solidă, gazoasă)

Considerăm căte două astfel de faze în echilibru. Pe baza analizei de mai sus la echilibrul a două faze avem condițiile de echilibru (91). Notăm cu T și p temperatura și presiunea la care s-a atins echilibrul. (Prin cele două condiții (91) fiind astfel îndeplinite). Analizăm ultima condiție

$$\mu_1 = \mu_2$$

Am văzut că $\mu = g = \mu(T, p)$, adică la echilibru avem

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

$$\text{sau } d\mu_1(T, p) = d\mu_2(T, p) \quad (92)$$

Am văzut că $d\mu = dg = -s dT + v dp$ și
obținem din (92)

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

sau
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (93)$$

La trecerea din fața 1 în fața 2:

$$\int dS = \int \frac{dQ}{T} \Leftrightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} Q$$

$$s_2 - s_1 = \frac{\lambda_{12}}{T} \quad , \lambda_{12} \text{ căldură latentă de trecere din fața 1 în fața 2}$$

$$\frac{S_2}{M} - \frac{S_1}{M} = \frac{\lambda_{12}}{T}$$

De unde obținem $s_2 - s_1 = \frac{\lambda_{12}}{T} \quad (94)$

Introducând (94) în (93) obținem

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{12}}{T(v_2 - v_1)} \quad (95)$$

Ultima relație reprezintă ecuația Clausius-Clapeyron.

La echilibrul gaz-lichid se poate fi utilizată. v_2 - gaz v_1 - lichid
 $v_2 \gg v_1 \quad v_2 \approx v$

Din ecuația de stare $pV = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow$

$$p v = \frac{RT}{\mu} \Rightarrow v_2 \approx v = \frac{RT}{\mu} \quad (96)$$

Introducem (96) în (95) în care neglijăm v_1

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\mu \lambda_{12}}{T^2 R} p \Leftrightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\lambda_{12} \mu}{R} \frac{1}{T^2} \quad (97)$$

Integrată ultima ecuație conduce

$$\ln p = - \frac{\lambda_{12} \mu}{R} \frac{1}{T} + C \quad (98)$$

luând $p = p_0$ la $T = T_0$ (vom vedea că este acest punct)

$$\Rightarrow \ln p - \ln p_0 = \frac{\lambda_{12} \mu}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (99)$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma_{12} \mu}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\text{și în final } p(T) = p_0 e^{\frac{\gamma_{12} \mu}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (100)$$

În plus avem alte două condiții de echilibru de
faze $\mu_2(p, T) = \mu_3(p, T)$ și $\mu_2(p, T) = \mu_3(p, T)$ (101)

Fiecare din acestea conduce la câte o curbă în planul P-T, care reprezintă curba de echilibru a câte două faze. Toate cele trei curbe se intersectează într-un **punct unic** numit **punct triplu** (p_0, T_0) în care toate cele trei faze se află în echilibru.

