

teoria cinetico-moleculară a gazului perfect în forma elaborată de R.Clausius, J.C.Maxwell și L.Boltzmann descriu cu precizie foarte bună comportamentul gazelor reale în anumite condiții fizice. Cu toate că distribuția lui Maxwell a vitezelor moleculelor unui gaz perfect concordă remarcabil cu constatările experimentale făcute pentru condiții fizice obișnuite, ea nu mai este valabilă la densități mari (ceea ce corespunde fie unor presiuni mari, fie unor temperaturi extrem de scăzute), când ipotezele teoriei cinetice clasice nu mai sunt valabile. Pentru aceste domenii, descrierea comportamentului gazului se poate face folosind distribuțiile de viteză bazate pe principiile mecanicii cuantice, adică distribuțiile Bose-Einstein și Fermi-Dirac.

1.4. Principiile termodinamicii

Descrierea termodinamică a proceselor se bazează pe două principii, care generalizează nemijlocit datele experimentale. Aceste principii permit să introducem două *funcții de stare* determinate univoc de parametrii sistemului: energia internă U și entropia S .

1.4.1. Principiul întâi al termodinamicii

O serie de experimente esențiale pentru fundamentarea teoretică a termodinamicii au fost efectuate asupra unor sisteme separate de lumea înconjurătoare printr-un *înveliș adiabatic*. Un asemenea înveliș are însușirea că, odată aplicat unui sistem aflat în echilibru termodinamic, starea acestui sistem poate fi schimbată numai prin efectuarea unui lucru mecanic de către forțe acționând din exterior asupra sistemului. O transformare a unui sistem închis în înveliș adiabatic se numește *transformare adiabatică*.

Sinteza rezultatelor experimentelor amintite constituie formularea clasică a **principiului întâi al termodinamicii: în orice transformare adiabatică a unui sistem, lucrul mecanic efectuat de forțele exterioare depinde numai de starea inițială și de starea finală a sistemului.**

Conform principiului întâi al termodinamicii, există o funcție univocă de stare U , numită *energie internă*, egală cu diferența dintre

energia totală a sistemului și energia cinetică de mișcare a sistemului ca un tot întreg și energia ei potențială în câmpul exterior. Astfel, **energia internă** a sistemului termodinamic reprezintă **energia cinetică a particulelor care formează sistemul plus energia potențială de interacțiune dintre ele**. Primul principiu al termodinamicii a fost o formă precursoră legii conservării energiei la procesele în care intervine mișcarea termică a materiei. Acest principiu a fost enunțat pentru prima dată de către R.J. Mayer în 1842. La baza enunțului său a stat observația experimentală că lucrul mecanic se poate transforma în căldură și invers. Transformarea directă a căldurii în lucru mecanic se realizează prin intermediul *mașinilor termice*. Dacă se consideră un sistem adiabatic, adică între sistem și mediul înconjurător să nu aibă loc schimb de căldură, atunci starea unui astfel de sistem se poate schimba prin efectuarea unui lucru mecanic asupra sa de către mediul înconjurător și invers.

Prima lege a termodinamicii se formulează în modul următor: **la trecerea sistemului din starea inițială în cea finală variația energiei interne dU este egală cu diferența dintre cantitatea de căldură dQ comunicată sistemului și lucrul dW efectuat de sistem:**

$$dQ = dU + dW, \quad (1.18)$$

unde notațiile dW și dQ pentru cantitățile elementare de lucru și căldură sunt folosite pentru a indica că ele nu sunt diferențiale totale (d este așa-zisa *diferențială neexactă*). dU , dimpotrivă, este o diferențială totală pentru care

$$\oint dU = 0.$$

Condițiile de existență a unei diferențiale totale arbitrare $dZ = Xdx + Ydy$ constau, după cum se știe, în egalitatea derivatelor mixte de ordinul doi:

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

Fie A este o *forță generalizată*, racordată parametrului extern a , care în cazul unui echilibru termodinamic este funcție de parametrul

externi și temperatură. La o schimbare infinit de mică a parametrului a , *lucrul elementar efectuat de sistem* este

$$dW = A \cdot da,$$

iar la variația a n parametri externi se obține:

$$dW = \sum_i A_i da_i .$$

În cazul particular *de dilatare cvasistatică* a sistemului împotriva forțelor de comprimare uniformă izotropă, *lucrul elementar* este

$$dW = P \cdot dV, \quad (1.19)$$

unde P este presiunea gazului sau a lichidului, iar dV este creșterea volumului sistemului respectiv.

Un alt caz particular îl constituie *lucrul elementar efectuat la variația intensității câmpului electric* \vec{E} într-un mediu dielectric, ca rezultat al mișcării sarcinilor electrice care generează acest câmp:

$$dW = -\frac{1}{4\pi} (\vec{E}, d\vec{D}), \quad (1.20)$$

unde \vec{D} este vectorul inducției electrice.

În cadrul calculelor se face următoarea convenție: căldura dQ este pozitivă dacă este primită de sistem din exterior și negativă dacă este cedată de sistem exteriorului; lucrul mecanic dW este pozitiv, dacă este efectuat de sistem asupra exteriorului, și negativ, dacă este efectuat de exterior asupra sistemului. Această convenție este, ca orice convenție, arbitrară și în locul ei poate fi aleasă alta, însă forma descrisă permite ca la mașinile termice mărimile care definesc *randamentul termic* să aibă valori pozitive (vezi paragrafele 1.4.3 și 1.10).

O consecință a principiului întâi al termodinamicii este aceea că este imposibil să funcționeze un *perpetuum mobile de speța întâi*, prin perpetuum mobile de speța întâi înțelegându-se un sistem termodinamic capabil să furnizeze un lucru mecanic exteriorului, fără a primi o energie echivalentă sub formă de căldură din exterior. Să

considerăm în acest scop un sistem ce suferă o transformare ciclică, adică o transformare în care starea finală coincide cu starea inițială. Energia internă fiind o mărime de stare, variația ei într-o astfel de transformare este nulă, ceea ce conduce la $dQ = dW$, fapt care, în conformitate cu convenția stabilită, impune ca sistemul să primească căldura din exterior pentru a putea efectua lucrul mecanic asupra acestuia.

1.4.2. Aplicații ale principiului întâi al termodinamicii la gazele perfecte: capacități termice ale gazelor

Se numește *capacitate termică* c a unui sistem într-un anumit proces considerat și la o anumită temperatură căldura necesară pentru a ridica cu un grad temperatura sistemului, fără schimbarea stării de agregare:

$$c = \lim_{t \rightarrow t_0} \frac{\Delta Q}{t - t_0} = \frac{dQ}{dT}. \quad (1.21)$$

Unitatea de măsură a lui c în Sistemul Internațional de unități este J/K.

Capacitatea termică raportată la unitatea de masă dintr-o substanță omogenă se numește *capacitate termică masică*, iar cea raportată la unitatea de volum – *capacitate termică volumică*. Vechea denumire de *căldură specifică* este ambiguă și nu poate fi recomandată. Obținem:

$$C = \frac{c}{m} \quad [\text{J} / (\text{kg} \cdot \text{K})]$$

și, respectiv,

$$C = \frac{c}{V} \quad [\text{J} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})].$$

Capacitatea termică kilomolară, folosită mai ales la gaze, reprezintă capacitatea termică a unui kilomol de gaz și se măsoară în J/(kmol·K). Deoarece cantitatea de căldură nu este o funcție de stare,

valoarea capacității termice va depinde de felul transformărilor prin care trece sistemul.

În fizică cele mai folosite sunt *capacitățile termice molare* la volum constant (C_V) și la presiune constantă (C_P), care se definesc prin cantitatea de căldură necesară încălzirii cu un grad a unui mol de gaz când se menține constant volumul V și, respectiv, presiunea P .

Energia internă a unui gaz este, în general, o funcție atât de T , cât și de V , și prin urmare:

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (1.22)$$

Dacă se consideră o transformare la volum constant $dV=0$, din (1.19) rezultă $dW=P \cdot dV=0$, astfel înțat din (1.18) și (1.22) se obține:

$$(dQ)_V = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (1.23)$$

Conform definiției (1.21) și egalității (1.23), capacitatea termică la volum constant va fi

$$c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.24)$$

În mod analog, capacitatea termică molară la presiune constantă este dată de relația:

$$c_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.25)$$

Din relațiile (1.24) și (1.25) rezultă legătura generală dintre capacitățile termice la volum și presiune constantă:

$$c_P - c_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.26)$$

Pentru gazul ideal, conform *legii lui Joule*, energia internă depinde numai de temperatură $U = U(T)$. Aceasta se explică prin

aceea, că volumul ocupat de molecule și interacțiunile dintre ele pot fi neglijate. Cu alte cuvinte, energia gazului ideal, care se găsește la temperatură constantă, nu depinde de volumul pe care îl ocupă. Ca urmare, ținând cont și de ecuația de stare scrisă pentru un mol de gaz ideal $PV=RT$, se obține:

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R.$$

și astfel din (1.26) se demonstrează formula cunoscută sub denumirea de *relația lui Mayer* (1.4).

Dacă se ține cont de expresia generalizată a energiei interne pentru n moli de gaz perfect care derivă din (1.14), unde i este numărul gradelor de libertate, atunci:

$$c_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{i}{2} N k_B T \right) \right]_V = \frac{i}{2} N k_B = \frac{i}{2} nR \quad (1.27)$$

și, mai ținând cont de relația lui Mayer scrisă pentru întregul sistem, se obține:

$$c_P = c_V + nR = \frac{i+2}{2} nR. \quad (1.28)$$

Un rol important în descrierea comportării gazelor îl joacă raportul dintre c_P și c_V , definite de relațiile (1.27) și, respectiv, (1.28), care este denumit *indicele adiabatic*:

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (1.29)$$

Indicele adiabatic din (1.29) are următoarele valori pentru gazele perfecte:

- Gaze monoatomice: $\gamma=5/3=1.66$ (He, Ne, Ar, Kr, ...);
- Gaze biatomice: $\gamma=7/5=1.4$ (N_2 , O_2 , ...);
- Gaze tri- sau poliatomice: $\gamma=4/3=1.33$ (H_2O , NH_3 , CH_4 , ...).

Aceste valori nu sunt, în general, în concordanță cu măsurătorile efectuate asupra gazelor reale.

Din cele prezentate rezultă că c_P , c_V și γ nu depind de temperatură în cazul gazului perfect, care poate fi considerat un caz particular al gazului ideal, deoarece:

- Respectă ecuația de stare a gazului ideal (ecuația lui Clapeyron-Mendeleev);
- Respectă relația lui Mayer (ca și gazul ideal);
- Capacitățile termice și indicele adiabatic nu depind de temperatură sau presiune (spre deosebire de gazul ideal).

1.4.3. Principiul al doilea al termodinamicii

Principiul al doilea al termodinamicii precizează condițiile în care are loc transformarea energiei termice în energie mecanică. El are un caracter calitativ, arată sensul în care se produc spontan transformările, fără să se refere la cantitățile de energie schimbate. El este o particularizare a principiului general al schimburilor de energie, conform căruia transformările spontane de energie se realizează de la potențialul mai înalt spre potențialul mai scăzut. Cel de-al doilea principiu al termodinamicii reprezintă o generalizare a rezultatelor experimentale legate de funcționarea mașinilor termice, iar descoperirea sa a fost legată de îmbunătățirea mașinilor termice.

Dacă principiul întâi al termodinamicii a fost un precursor al legii conservării energiei în domeniu proceselor termice, cel de al doilea principiu al termodinamicii a fost formulat ca o lege specifică proceselor termice. Astfel, principiul întâi al termodinamicii pune în evidență echivalența cantitativă dintre căldură și lucrul mecanic, însă el nu face nicio referire la direcția de desfășurare a proceselor termodinamice. Se spune că un *proces* de trecere dintr-o stare inițială 1 într-o stare finală 2 este *reversibil*, dacă este posibilă revenirea în starea inițială 1 , astfel încât la această stare a sistemului considerat și starea sistemelor înconjurătoare să fie identică cu starea lor inițială. Dacă la revenirea sistemului considerat în starea inițială 1 , starea sistemelor înconjurătoare diferă de starea lor inițială, atunci *procesul* este *irreversibil*.

Există câteva formulări ale principiului al doilea al termodinamicii.

În formularea inițială a lui Sadi Carnot (1824), se cunosc două teoreme bazate pe studiul randamentului mașinilor termice care funcționează după un ciclu format din două izoterme și două adiabate:

Teorema I. Randamentul unei mașini termice reversibile depinde numai de temperatura sursei calde și a sursei reci și nu depinde de natura substanței de lucru.

Teorema II. Randamentul unei mașini termice ireversibile este întotdeauna mai mic decât randamentul unei mașini termice care funcționează reversibil între aceleași limite de temperatură.

Dacă ambele mașini, atât cea reversibilă, cât și cea ireversibilă, primesc de la sursa caldă aceeași cantitate de caldura Q și cedează sursei reci cantitatea de căldură Q_0 , respectiv Q'_0 , rezultă că randamentul mașinii reversibile va fi

$$\eta = \frac{Q - |Q_0|}{Q} = \frac{T - T_0}{T} = 1 - \frac{T_0}{T},$$

iar al mașinii ireversibile este

$$\eta' = \frac{Q - |Q'_0|}{Q} < \frac{Q - |Q_0|}{Q}.$$

Cele două teoreme ale lui Carnot pot fi scrise sub forma

$$\frac{Q - |Q'_0|}{Q} \leq \frac{T - T_0}{T}.$$

Semnul egal se referă la ciclul reversibil, iar semnul “<” – la cel ireversibil.

În formularea lui William Thomson (lord Kelvin, 1851), este imposibilă construirea unui *perpetuum mobile de speța a doua* (adică a unei mașini termice care ar transforma periodic, fără compensație, căldura unui corp oarecare în lucru mecanic). Cu alte cuvinte, este imposibil ca o mașină termică să funcționeze numai cu o singură sursă termică. Din principiul al doilea al termodinamicii rezultă că, dacă lucrul mecanic se poate transforma integral în căldură, inversul nu este posibil. Din această cauză fenomenele naturale sunt ireversibile și

decurg într-un singur sens. De această formulare este legat cunoscutul *paradox al demonului lui Maxwell*, așa cum este reprezentat schematic în Fig.2. Cu alte cuvinte, fizicianul James Clerk Maxwell a propus un

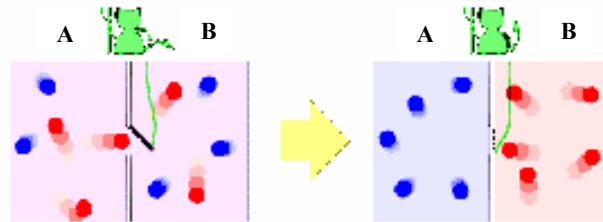


Fig.2. Reprezentarea schematică a paradoxului demonului lui Maxwell.

container imaginar divizat în două părți, **A** și **B**. Ambele părți sunt umplute cu același gaz la temperaturi egale. Un demon imaginar deschide orificiul dintre **A** și **B** doar pentru a redirecționa moleculele cu viteze mai mari decât viteza medie pe ansamblu în volumul **B**, iar pe cele cu viteze mai mici decât media – în **A**. Ca rezultat, viteza medie a moleculelor în **B** va crește, iar în **A** – va scăde. Dat fiind faptul că viteza moleculară medie corespunde temperaturii (vezi ecuația (1.14)), atunci temperatura crește spontan în **B** și scade în **A**, contrar principiului al doilea al termodinamicii.

În *formularea lui Rudolf Clausius* (1854), într-un proces arbitrar, căldura trece de la sine doar de la corpurile cu temperatură mai mare la corpurile cu temperatură mai mică. Cu alte cuvinte, fără cheltuială de lucru mecanic este imposibil să se treacă căldură de la un corp mai rece la un corp mai cald.

În *formularea lui Constantin Caratheodory* (1909), în orice vecinătate a unei stări arbitrare a unui sistem termodinamic în stare de echilibru există stări care nu pot fi atinse prin procese adiabatice. Formularea lui Caratheodory sugerează existența unei funcții de stare a cărei valoare este constantă pentru transformările adiabatice reversibile. Această funcție de stare se numește *entropie empirică* sau *termodinamică*, fiind legată de considerații geometrice în formularea matematicianului Caratheodory, și este notată cu S . Entropia

termodinamică se modifică în toate procesele care au loc cu schimb de căldură.

Legea a doua a termodinamicii stabilește existența încă a unei funcții univoce de stare – entropia S . Variația entropiei dS la trecerea reversibilă a sistemului dintr-o stare în alta este egală cu raportul cantității de căldură δQ , transmisă sistemului, la temperatura T :

$$dS = \delta Q / T . \quad (1.30)$$

În ecuația (1.30) mărimea $1/T$ este, astfel, factorul integral al expresiei diferențiale pentru δQ . Dacă un sistem închis descrie un proces reversibil, entropia sa nu variază. La descrierea unui proces ireversibil entropia sistemului închis crește. Creșterea entropiei reflectă o tendință bine determinată în natură: căldura se transmite întotdeauna de la un corp mai cald la un corp mai rece, energia mecanică se transformă în căldură etc. Mai detaliat entropia se va studia în paragraful 1.5.

1.4.4. Principiul al treilea al termodinamicii. Teorema Nernst

Al treilea principiu al termodinamicii a fost formulat mai întâi de către Walther Nernst în 1906 și a fost denumit *teorema Nernst*, iar apoi a fost reformulat de către Max Planck. Principiul al treilea nu conține funcții de stare, dar el face ca funcțiile de stare să poată fi determinate numeric și, deci, să poată fi utilizate în practică. **Principiul al treilea al termodinamicii** se referă la modul cum se comportă entropia unui sistem în vecinătatea temperaturii de zero absolut: **când temperatura absolută a unui sistem tinde către zero, entropia sa tinde către o constantă universală, finită, care, pentru sistemele pure condensate, poate fi egală cu zero.** Matematic teorema Nernst se exprimă ca $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$.

Astfel, pentru $T \rightarrow 0$, la V sau P constant, se obține din (1.21) și (1.30) pentru capacitatea termică c :

$$c = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} T \frac{dS}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dS}{d \ln T} \rightarrow 0,$$

deoarece $\lim_{T \rightarrow 0} (\ln T) \rightarrow -\infty$. La fel se poate demonstra că și

$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_P - c_V}{c_P} \rightarrow 0$, care tinde către zero mai lent decât diferența de la

numărător $c_P - c_V$.

1.5. Entropia

Există trei formulări ale entropiei (din limba greacă $\epsilon\nu\tau\rho\pi\acute{\alpha}$): *termodinamică*, *statistică* și *informațională*.

1.5.1. Entropie termodinamică

În termodinamică, entropia este o măsură a cât de aproape de echilibrul termodinamic este un sistem termodinamic. Noțiunea a fost introdusă de Rudolf Clausius în 1865. Este o funcție macroscopică de stare caracterizată prin relația:

$$S_A = \int_{A_0}^A \frac{dQ_{rev}}{T},$$

unde dQ_{rev} este cantitatea de căldură schimbată cu exteriorul într-o transformare reversibilă, între starea A la care se referă entropia S_A și starea de referință A_0 , iar T este temperatura absolută la care are loc transformarea.

Diferența de entropie între două stări A și F este

$$S_F - S_A = \int_A^F \frac{dQ_{rev}}{T}.$$

Entropia masică este raportul dintre entropia unui corp omogen și masa acestuia.