

2. Probleme rezolvate

În continuare vom analiza problemele de bază propuse pentru rezolvare în timpul lecțiilor practice [3].

2.1. Principiile termodinamicii și ecuații de stare

Problema 1. Folosind prima lege a termodinamicii, să se determine legătura dintre capacitățile termice ale sistemului c_p și c_v .

Rezolvare: Fie că starea sistemului este dată în funcție de volumul V și temperatura T . Energia internă a sistemului în starea de echilibru $U = U(V, T)$. Atunci

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2.1)$$

Cantitatea de căldură obținută de sistem în procesul cvasistatic,

$$dQ = dU + P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV, \quad (2.2)$$

iar dacă procesul are loc la volum constant, atunci

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT, \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.3)$$

Capacitatea termică la presiune constantă c_p este

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (2.4)$$

astfel încât:

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.5)$$

Rezultatul obținut îl vom aplica pentru gazul ideal, descris în ecuația de stare (1.3). Conform legii lui Joule (pag.32), energia gazului ideal, care se găsește la temperatură constantă, nu depinde de volumul pe care îl ocupă. Astfel, pentru gazul ideal

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (2.6)$$

Din (1.3) rezultă

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{m R}{\mu P} = \frac{V}{T} \quad (2.7)$$

și, prin urmare, obținem formula (1.4) pentru m/μ moli de gaz:

$$c_P - c_V = \frac{m}{\mu} R. \quad (2.8)$$

Problema 2. Să se determine entropia a n moli de gaz ideal (perfect).

Rezolvare: Vom folosi expresia pentru diferențiala entropiei (1.30), unde substituim (vezi (2.2)) $dQ = c_V dT + P dV$. Astfel,

$$dS = \frac{dQ}{T} = c_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T}. \quad (2.9)$$

În funcție de parametrii T și V ($S = S(T, V)$), ținând cont de (1.3), reprezentăm $dS = n \left(C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right)$. Dacă C_V este considerată constantă, atunci

$$S = n(C_V \ln T + R \ln V) + S_0, \quad (2.10)$$

unde S_0 este o constantă de integrare.

Din (2.9) rezultă: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}$. (2.11)

Dacă examinăm entropia în funcție de parametrii T și P ($S = S(T, P)$), atunci, reprezentând ecuația de stare în forma $V = V(T, P)$, obținem:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = nR \left(\frac{dT}{P} - \frac{T}{P^2} dP\right),$$

iar din (2.9) rezultă:

$$dS = n \left[(C_V + R) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \right] \quad (2.12)$$

și
$$S = n(C_p \ln T - R \ln P) + S_0. \quad (2.13)$$

În mod analogic se determină funcția $S = S(P, V)$.

Problema 3. Să se afle entropia gazului van der Waals și să se determine ecuația adiabatei lui.

Rezolvare: Expresia (2.2) pentru dQ se va substitui în (1.30).

Se obține:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV. \quad (2.14)$$

Deoarece (2.14) este diferențiala totală, atunci are loc condiția de egalitate a derivatelor mixte de ordinul doi (vezi și p.1.8). Calculând derivatele

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

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

și egalând relațiile obținute, cu condiția că energia internă U este funcție de stare, se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (2.15)$$

ca rezultat al aplicării legii a doua a termodinamicii pentru sistemul cercetat.

Din (2.14) urmează:

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV. \quad (2.16)$$

Folosind ecuația van der Waals (vezi pag.11) pentru $n=1$, se obține:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

de unde
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad (2.17)$$

astfel încât
$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b}. \quad (2.18)$$

Capacitatea termică C_V , care se conține în (2.18), depinde doar de T . Într-adevăr, diferențiind (2.15) după T , se obține:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \text{ sau } \left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V. \quad (2.19)$$

Conform relației (2.17), pentru gazele reale partea dreaptă a formulei (2.19) este egală cu zero. Definitiv se obține:

$$S = n \left\{ \int C_V \frac{dT}{T} + R \ln(V-b) \right\} + S_0. \quad (2.20)$$

Într-un proces adiabetic $S = const$ și

$$\int C_V \frac{dT}{T} + R \ln(V-b) = const$$

sau
$$(V-b)^R \exp\left(\int C_V \frac{dT}{T} \right) = const. \quad (2.21)$$

Problema 4. Să se determine energia internă a gazului, care se descrie de ecuația van der Waals.

Rezolvare: Înlocuind în formula (2.15) expresia

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (2.22)$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}, \quad (2.23)$$

de unde rezultă:

$$U(V, T) = -\frac{a}{V} + f(T). \quad (2.24)$$

Diferențiind (2.24) după T , obținem:

$$\frac{df(T)}{dT} = C_V, \quad f(T) = \int C_V dT + const.$$

Astfel,

$$U(V, T) = \int C_V dT - \frac{a}{V} + const. \quad (2.25)$$

Problema 5. Să se determine $c_p - c_v$ în variabilele: a) V, T ;
b) P, T .

Rezolvare: a) Înlocuind relația (2.15) în formula generală (2.5), pentru $c_p - c_v$ se obține:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (2.26)$$

Din ecuația de stare în formă diferențială (1.2) rezultă egalitatea $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, astfel încât

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (2.27)$$

b) Din ecuația de stare (1.2) avem:

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

și

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (2.28)$$

Problema 6. Să se calculeze $C_p - C_v$ pentru gazul van der Waals.

Rezolvare: Folosind ecuația van der Waals (vezi pag.11) pentru $n=1$, se obține:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}. \quad (2.29)$$

Substituind aceste expresii în formula (2.27), se obține:

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTV^3}(V-b)^2}. \quad (2.30)$$

În cazul gazelor rarefiate, descompunând rezultatul obținut în serie după corecțiile lui van der Waals și limitându-ne la termenii mici de ordinul întâi, se poate scrie:

$$C_p - C_v \approx R \left(1 + \frac{2a}{RTV} \right) \quad (2.31)$$

sau

$$C_p - C_v \approx R \left(1 + \frac{2aP}{(RT)^2} \right). \quad (2.32)$$

Problema 7. Exprimați diferența capacităților termice $c_p - c_v$ prin coeficienții termici.

Rezolvare: Coeficienții termici se determină prin relațiile de la pag.10:

Coeficientul de compresibilitate izotermă: $\kappa_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$;

Coeficientul izobar de dilatare termică: $\alpha_p = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$;

Coeficientul izocor al presiunii:

$$\beta_V = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

unde V_0 și P_0 sunt, respectiv, volumul mediu și presiunea medie a sistemului. Din (2.28) se obține:

$$c_p - c_v = \frac{\alpha_p^2 V_0 T}{\kappa_T}. \quad (2.33)$$

Problema 8. Poate să se realizeze egalitatea $c_p = c_v$ pentru apă?

Rezolvare: Poate, deoarece pentru apă

$$0 < t < 4^0 C, \quad \alpha_p < 0;$$

$$t = 4^0 C, \quad \alpha_p = 0;$$

$$t > 4^0 C, \quad \alpha_p > 0.$$

Problema 9. Arătați că în intervalul de temperatură $0 < t < 4^0 C$ apa la comprimare adiabatică se răcește, dar nu se încălzește ca restul substanțelor lichide și gazoase.

Rezolvare: Folosim prima lege a termodinamicii (2.2), pe care o reprezentăm cu ajutorul formulei (2.15) și coeficienților termici de mai sus în felul următor:

$$dQ = c_v dT + T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} dV. \quad (2.34)$$

În cazul procesului adiabatic $dQ = 0$, astfel încât $dT = -\frac{T\alpha_p}{\kappa_T c_v} dV$.

La comprimare $dV < 0$ și, deoarece în intervalul $0 < t < 4^0 C$, $\alpha_p < 0$, rezultă că $dT < 0$.

Problema 10. În termodinamică, de rând cu modulul de elasticitate izotermic $\varepsilon_T = 1/\kappa_T = -V(\partial P/\partial V)_T$, se introduce prin analogie modulul de elasticitate adiabatic $\varepsilon_S = -V(\partial P/\partial V)_S$. Să se

determine raportul $\varepsilon_S/\varepsilon_T$ și să se calculeze viteza sunetului în gazul ideal.

Rezolvare: Introducând capacitățile termice în ecuația (vezi

$$(2.2)) \quad dQ = dU + P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV, \text{ pentru}$$

procesul adiabetic se obține relația:

$$dT + \frac{\gamma - 1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} dV = 0, \text{ unde } \gamma = \frac{c_P}{c_V}. \quad (2.35)$$

Pentru a scrie această ecuație în variabilele P și V , folosim ecuația de stare:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV. \quad (2.36)$$

Substituind relația (2.36) în (2.35), obținem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP = -\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (2.37)$$

$$\text{sau } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P / \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad (2.38)$$

unde a fost folosită ecuația de stare în formă diferențială (1.2).

Astfel,

$$\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \gamma. \quad (2.39)$$

Într-un mediu elastic viteza de propagare a undelor longitudinale $u = \sqrt{\varepsilon/\rho}$, unde ε este modulul de elasticitate, iar ρ este densitatea mediului. Răspândirea sunetului în lichid sau gaz constituie un proces adiabetic, deoarece viteza de comprimare și rarefiere a mediului elastic la răspândirea sunetului este atât de mare, încât în timpul perioadei de oscilații nu are loc schimbul de căldură. Astfel,

$$u = \sqrt{\frac{\varepsilon_S}{\rho}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_T \gamma}{\rho}} = \sqrt{-V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \frac{\gamma}{\rho}}. \quad (2.40)$$

Introducând volumul molar $V = \mu/\rho$, unde μ este masa molară, se obține:

$$u = V \sqrt{-\frac{\gamma}{\mu} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \quad (2.41)$$

În caz particular, pentru un mol de gaz ideal descris de ecuația (1.3), putem scrie:

$$u_{id} = \sqrt{\frac{\gamma R}{\mu}} \cdot T. \quad (2.42)$$

Formula (2.42) stă la baza uneia dintre cele mai exacte metode de determinare a raportului c_p/c_v .

Problema 11. Să se determine viteza unei sonore, care se propagă în gazul real descris de ecuația van der Waals.

Rezolvare: Folosind a doua relație din formulele (2.29), din (2.41) rezultă:

$$u = V \sqrt{-\frac{\gamma}{\mu} \cdot \left[-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \right]} \cong u_{id} \left(1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{RTV} \right). \quad (2.43)$$

Problema 12. Să se arate creșterea entropiei la transmiterea căldurii de la un corp mai cald la altul mai rece. Să se considere că temperaturile corpurilor vor deveni egale, iar capacitățile termice nu depind de temperatură (gaz perfect).

Rezolvare: Notăm masa, capacitatea termică specifică și temperatura corpurilor respectiv prin m_1, c_1, T_1 și m_2, c_2, T_2 . Fie $T_2 \geq T_1$. Din ecuația bilanțului termic pentru cazul când capacitatea termică nu depinde de temperatură, aflăm temperatura finală

$$T = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}. \quad (2.44)$$

Variația entropiei la transmiterea de căldură este

$$\Delta S = \int_{T_1}^T \frac{dQ_1}{T} + \int_{T_2}^T \frac{dQ_2}{T} = m_1 c_1 \ln \frac{T}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T}{T_2}. \quad (2.45)$$

Introducând parametrul $x \equiv \frac{T_2}{T_1} \geq 1$ și notând $m_1 c_1 = C_1$ și

$m_2 c_2 = C_2$, obținem reprezentarea

$$\Delta S = f(x) = C_1 \ln \frac{C_1 + C_2 x}{C_1 + C_2} + C_2 \ln \frac{C_1/x + C_2}{C_1 + C_2}. \quad (2.46)$$

Când $T_2 = T_1$, $x=1$ și $\Delta S = f(1) = 0$.

Când $T_2 > T_1$, $x > 1$ și $f'(x) = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2 x} \left(1 - \frac{1}{x}\right) > 0$, iar, prin urmare, $f(x) > f(1) = 0$ și $\Delta S > 0$.

Problema 13. Două gaze identice perfecte, care constau din același număr de moli n , dar care au temperaturi diferite T_1 și T_2 , se află în două vase cu volumele V_1 și V_2 . Presiunea $P=P_1=P_2$. Vasele sunt apoi reunite. Să se găsească variația entropiei, considerând capacitatea termică constantă.

Rezolvare: Până la unirea vaselor, entropia ambelor gaze (egală cu suma entropiilor lor), conform ecuației (2.13) obținute în problema 2, este

$$S_0 = n(C_p \ln T_1 T_2 - 2R \ln P). \quad (2.47)$$

Termenul constant îl omitem. După unirea vaselor, temperatura gazelor se egalează. Alcătuiind ecuația bilanțului termic, aflăm în cazul capacității termice constante temperatura comună a gazelor:

$$T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2). \quad (2.48)$$

Astfel, gazul constă din $2 \cdot n$ moli și ocupă volumul $V_1 + V_2 = \frac{nR}{P}(T_1 + T_2)$, iar presiunea sa rămâne aceeași:

$$P' = 2n \cdot \frac{RT}{V_1 + V_2} = P. \quad (2.49)$$

Entropia gazului, atunci când vasele sunt reunite, este

$$S = 2n \left(C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2} - R \ln P \right). \quad (2.50)$$

Astfel, variația entropiei

$$\Delta S = S - S_0 = n C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0. \quad (2.51)$$

Problema 14. Două gaze ideale identice, care au aceeași temperatură T și același număr de moli, dar sunt la presiuni diferite P_1 și P_2 , se află în două vase. Vasele apoi se reunesc. Să se determine variația entropiei.

Rezolvare: Deoarece capacitatea termică a gazului ideal nu poate fi considerată constantă, atunci din formula (2.13) pentru entropie avem

$$S = n(\varphi(T) - R \ln P). \quad (2.52)$$

Termenul constant îl omitem, dat fiind faptul că în problemă se va calcula diferența entropiilor ΔS . Până la unirea vaselor, entropia inițială a ambelor gaze este egală cu suma entropiilor lor (vezi proprietatea de aditivitate, pag.41) și se determină din relația

$$S_0 = n(2\varphi(T) - R \ln P_1 P_2). \quad (2.53)$$

După unirea vaselor, temperatura gazelor rămâne aceeași, deoarece se păstrează energia ambelor gaze, însă presiunea se determină din relația:

$$P(V_1 + V_2) = 2nRT, \quad (2.54)$$

de unde rezultă:

$$P = \frac{2P_1 P_2}{P_1 + P_2}, \quad (2.55)$$

iar entropia devine egală cu

$$S = 2n \left[\varphi(T) - R \ln \frac{2P_1 P_2}{P_1 + P_2} \right] \quad (2.56)$$

și, în final, variația de entropie, ca diferență între (2.56) și (2.53), este

$$\Delta S = nR \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1 P_2} > 0. \quad (2.57)$$

Problema 15. Presupunând că între entropia S și numărul de microstări ale sistemului Ω (sau, echivalent, probabilitatea de stare W) există careva dependență funcțională (*principiul lui Boltzmann*) și aplicând proprietățile generale ale entropiei și ale probabilității, să se determine relația lui Boltzmann $S_B = k_B \ln \Omega$ (vezi formula (1.31)).

Rezolvare: Conform principiului lui Boltzmann scris pentru probabilitatea de stare W ,

$$S_B = f(W). \quad (2.58)$$

Dacă însă sistemul constă din două subsisteme, atunci $S_B^{(1)} = f(W_1)$, $S_B^{(2)} = f(W_2)$ și, în virtutea aditivității entropiei, se obține:

$$S = S_B^{(1)} + S_B^{(2)} = f(W_1) + f(W_2) = f(W). \quad (2.59)$$

Probabilitățile subsistemelor independente $W_1 W_2 = W$, de aceea la determinarea funcției $f(W)$ din (2.59) se obține:

$$f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 W_2). \quad (2.60)$$

Diferențiind ecuația (2.60) în raport cu W_1 și W_2 , putem scrie:

$$f'(W_1) = f'(W_1 W_2) W_2 \text{ și } f'(W_2) = f'(W_1 W_2) W_1, \quad (2.61)$$

de unde, înmulțind (2.61) cu probabilitățile W_1 și W_2 , respectiv, obținem egalitatea părților stângi ale expresiilor date:

$$f'(W_1) W_1 = f'(W_2) W_2 = \text{const} \quad (2.62)$$

și, în final, integrând formula (2.62), pentru fiecare probabilitate separat se obține:

$$f(W) = \text{const} \cdot \ln W. \quad (2.63)$$

Revenind la (2.58) și la numărul de microstări ale sistemului Ω , precum și determinând constanta din (2.63) aplicând această ecuație pentru un gaz particular, de exemplu, pentru gazul ideal, se obține relația lui Boltzmann $S_B = k_B \ln \Omega$.

2.2. Metoda funcțiilor caracteristice

Problema 16. Să se demonstreze că

$$c_P - c_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Rezolvare: Din (1.37):

$$\begin{aligned} dQ = TdS &= dH(T, P) - VdP \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Din (2.64) rezultă:

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (2.65)$$

$$c_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (2.66)$$

Prin urmare, luând diferența dintre (2.65) și (2.66), se obține:

$$c_P - c_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (2.67)$$

Problema 17. Să se exprime derivatele entropiei $(\partial S / \partial V)_T$ și $(\partial S / \partial P)_T$ prin coeficienții termodinamici (vezi pag.10 și problema 7).