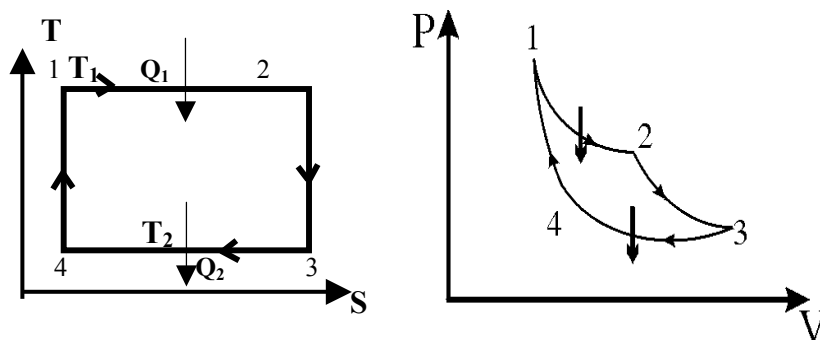


5. APLICATII ALE PRINCIPIILOR TERMODINAMICII

5.1. Randamentul motoarelor termice

După cum am văzut, al doilea principiu al termodinamicii a fost stabilit din analiza funcționării mașinilor termice. Ținând seama că schimbul de căldură dintre corpul de lucru și termostate este reversibil numai dacă are loc în mod izoterm, și că ciclul Carnot este o transformare reprezentată prin două izoterme și două adiabate, așa cum am conșiderat anterior, putem reprezenta ciclul astfel:



Subliniem faptul că dacă un sistem efectuează o transformare ciclică, schimbând căldură cu două termostate de temperaturi date, atunci unicul ciclu reversibil este ciclul Carnot. Mașina bitermă al cărui corp de lucru efectuează un ciclu reversibil se numește mașină Carnot, iar toate celelalte sunt mașini biterme ireversibile.

Presupunem că $T_1 > T_2$, adică $R(T_1)$ - sursa caldă (încălzitor) și $R(T_2)$ - sursa rece (răcitor); $|Q_1| > |Q_2|$. Q_1 este primită de la $R(T_1)$ și Q_2 este cedată sursei rece, lucrul mecanic efectuat pe fiecare ciclu fiind: $L = Q_1 - |Q_2|$

Pentru a caracteriza eficiența funcționării unei astfel de mașini se introduce noțiunea de randament termic, care se definește ca:

$$\eta = \frac{\text{lucrul mecanic pe ciclu}}{\text{căldura primită pe ciclu}} = \frac{L}{Q_1}$$

Conform principiului al doilea $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ adică $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$

Integralele 2-3 și 4-1 sunt zero pentru că transformările sunt adiabatice și rezultă:

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

Ca urmare,
$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad 5.1$$

- Din expresia randamentului se observă că *acesta nu depinde de substanța de lucru ci este determinat numai de temperaturile rezervoarelor termice (prima teoremă Carnot).*
- Randamentul ciclului Carnot *mai mic decât 1* arată că în natură nu se poate realiza decât *converșia parțială* a căldurii în lucru mecanic și că acest proces implică în mod

obligatoriu cedarea unei părți Q_2 din căldura primită de substanța de lucru, la o temperatură $T_2 < T_1$.

Converșia parțială a căldurii în lucru mecanic arată la rândul său că acțiunea termică este mult deosebită de alte tipuri de acțiuni care se manifestă în natură. În urma proceselor ciclice, orice tip de acțiune se poate transforma integral în acțiune termică, dar acțiunea termică se transformă doar parțial în alte tipuri de acțiuni, conform principiului al II-lea. De aici, afirmația că principiul al doilea arată *neechivalența calitativă dintre căldură și lucru mecanic*.

- Dacă mașina bitermă funcționează după un ciclu oarecare ireversibil, atunci, ținând seama de inegalitatea lui Clausius relația $1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$ conduce la :

$$\eta_i < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad 5.2$$

Deci, randamentul mașinii termice ireversibile care funcționează, schimbând căldură cu aceleași termostate ca mașina Carnot, este întotdeauna mai mic decât randamentul mașinii Carnot.

Expresia 5.2 reprezintă conținutul celei de-a doua teoreme Carnot: *randamentul oricărei mașini biterme care funcționează cu aceleași termostate de temperaturi T_1 și T_2 , nu poate depăși randamentul mașinii ideale Carnot*.

Cu alte cuvinte, ireversibilitatea diminuează randamentul de converșie a căldurii în lucru mecanic, contribuind în plus la “degradarea” energiei interne. Pentru refacerea calității energiei interne este necesară totdeauna o compensație.

- Randamentul mașinilor termice în afară de faptul că nu poate avea valoarea 1, are o limită superioară impusă de capacitatea energiei de a se transforma dintr-o formă într-alta, de neechivalența calitativă dintre căldură și lucru mecanic.
- Din relația (5.2) rezultă că randamentul mașinii Carnot este subunitar și cu atât mai mare cu cât T_2/T_1 este mai mic.

Se poate calcula care din cele două surse influențează mai mult randamentul:

$$\frac{\partial \eta}{\partial T_1} = \frac{T_2}{T_1^2} \quad \frac{\partial \eta}{\partial T_2} = -\frac{1}{T_1} = -\frac{T_1}{T_1^2} \quad \text{și întrucât } T_1 > T_2 \text{ rezultă } \left| \frac{\partial \eta}{\partial T_1} \right| < \left| \frac{\partial \eta}{\partial T_2} \right|$$

Deci, variația temperaturii sursei calde influențează mai puțin randamentul ciclului Carnot prin comparație cu variația temperaturii sursei reci. Altfel spus, randamentul crește dacă scade temperatura sursei reci.

η ciclului Carnot este egal cu 1 numai dacă $Q_2=0$ și $T_2=0$, în contradicție cu formularea de bază a principiului al II-lea al termodinamicii. În cazul în care $Q_2=0$ și $T_2=0$, izoterma se confundă cu adiabata și ciclul nu se poate închide. Cu alte cuvinte *nu este posibil un ciclu Carnot cu rezervorul rece în stare de zero absolut*.

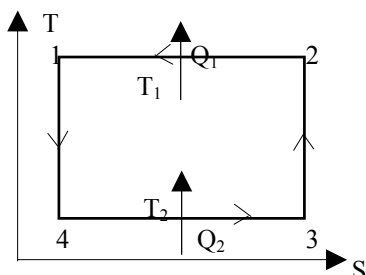
Dupa destinația lor, mașinile termice se împart în trei tipuri principale:

- motoare termice
- pompe termice (pompe de caldură)
- mașini frigorifice

Motorele termice, despre care am vorbit, transformă Q în L ; pompele termice pe seama unui L cheltuit și a căldurii luate de la mediu (cu temperatura mică), încălzesc corpuri cu temperatura mai mare; mașini frigorifice care cu ajutorul lucrului mecanic, L cheltuit iau căldura Q de la corpul care se răcește și o transmite mediului înconjurător.

Mașina Carnot poate funcționa și ca mașină frigorifică.

Corpul de lucru pe seama lucrului mecanic efectuat de mediul exterior, primește căldura Q_2 de la sursa rece și transmite într-un ciclu căldura $Q_1=Q_2+L$, sursei calde.



Eficiența unei mașini frigorifice este determinată de coeficientul de răcire:

$$\psi = \frac{|Q_2|}{L} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad 5.3$$

și poate fi o mărime subunitară, supraunitară sau zero.

Eficiența pompei de căldură:

$$\varphi = \frac{Q_1}{L} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad \text{cu } T_1 > T_2 \quad 5.4$$

5.2. Relația fundamentală a termodinamicii. Aplicații

Principiul zero introduce temperatura T ca parametru de stare și pentru sistemele la echilibru arată că forțele generalizate sunt funcții de coordonatele generalizate și temperatură și la fel energia internă:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad \text{și} \quad U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$$

Principiul I : exprimarea matematică infinitezimală: $dU = \delta Q - \delta L$ și finită: $\Delta U = Q - L$ cu convenția că: pentru $Q > 0$ sistemul primește căldură; $Q < 0$, sistemul cedează căldură; $L > 0$, sistemul efectuează lucrul mecanic; $L < 0$, asupra sistemului se efectuează lucrul mecanic.

Principiul al II-lea: exprimarea matematică infinitezimală $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

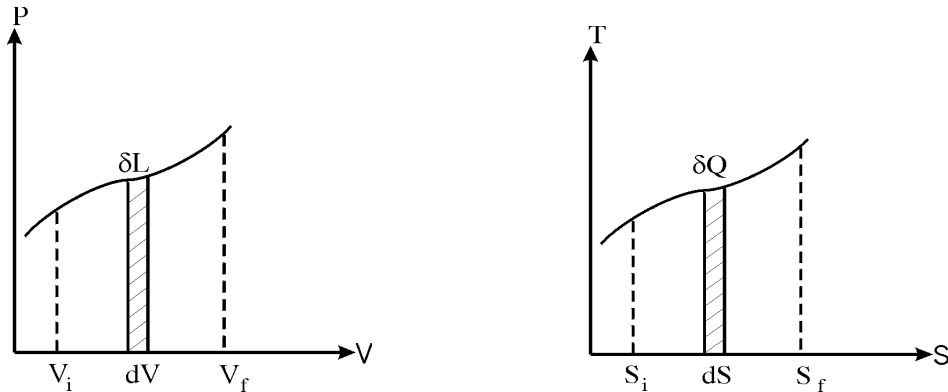
Combinând expresiile matematice ale principiului I și al II-lea se obține:

$$dS \geq \frac{dU + \delta L}{T}, \text{ sau, } dU \leq TdS - \delta L \quad 5.5$$

$$\text{Deci ecuația} \quad dS \geq \frac{dU + \sum_i A_i da_i}{T} \quad 5.6$$

reprezintă **ecuația fundamentală a termodinamicii**; egalitatea este valabilă în cazul proceselor termodinamice reversibile iar inegalitatea în cazul celor ireversibile. Comparând expresiile, pentru procese cvasistatice: $TdS = \delta Q$ cu $\delta L =$

$\sum_i A_i da_i$, rezultă că dacă într-o diagramă (p,V), $\delta L = pdV$ reprezintă aria de sub curba de transformare, în coordonate (T,S) aria de sub curba va reprezenta căldura.



Avantajele utilizării diagramei (T,S)

- este comodă în sensul că ea reprezintă imediat și sugestiv atât căldura schimbată în cursul ciclului cât și lucrul mecanic produs de corpul de lucru într-un ciclu:

$$L_{ciclu} = Q_1 - |Q_2| = \text{aria}$$

- permite să se vadă în ce porțiuni ale ciclului căldura este furnizată substanței de lucru și în ce porțiuni ea este primită de la substanța de lucru: unui aport reversibil de căldură îi corespunde o creștere de entropie, iar unei cedări de căldură, o micșorare a entropiei.

5.2.1. Relații diferențiale de dependență între funcțiile de stare și parametri de stare pentru un sistem termodinamic simplu

Utilizând relația fundamentală a termodinamicii pot fi stabilite relații diferențiale de dependență între funcțiile de stare pentru un sistem termodinamic simplu:

$$1^0 (V,T) : U = U(V,T)$$

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

$$S = S(V,T)$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$\begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} dS = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV \right\} \\ dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \end{cases} \Rightarrow$$

$$\left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Rightarrow C_V = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right.$$

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

5.7.

Deoarece $S(V,T)$ și $U(V,T)$ sunt diferențiale totale exacte, $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$ și

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

Folosind aceste identități se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad 5.8.$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \text{ care reprezintă o relație Maxwell.} \quad 5.9.$$

$$\begin{aligned} 2^0(p,T) : \quad & H = H(p,T) \\ & V = V(p,T) \\ & S = S(p,T) \\ & dU = TdS - pdV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp \right] \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned} \right. \Rightarrow \\ \left[\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Rightarrow C_p = \frac{T}{v} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] \end{aligned} \right. \quad 5.10 \end{aligned}$$

Deoarece $S(p,T)$ și $H(p,T)$ sunt diferențiale totale exacte, $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T}$ și

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T};$$

Folosind aceste identități se obține:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad 5.11$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ a doua relație Maxwell.} \quad 5.12$$

5.2.2. Calculul energiei interne, entalpiei și entropiei

- *Energia*

$$U = U(V,T) \quad dU = vC_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV$$

$$U(V, T) = \nu \int C_V dT + \int \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad 5.13$$

Ca să se rezolve ecuația integralo-diferențială trebuie cunoscută dependența lui C_V de temperatură și ecuațiile de stare ale sistemului termodinamic.

Pentru gazul ideal: $C_V = \text{ct}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\nu R}{V}$ rezultă $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

$$U(T) = \nu C_V T + U_0 \quad 5.14$$

- *Entalpia* $H = H(p, T)$

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

$$H(p, T) = \nu \int C_p dT + \int \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad 5.15$$

Pentru gazul ideal: $C_p = \text{ct}$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\nu R}{p}$ rezultă $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$

Ca urmare, $H(p, T) = \nu C_p T + H_0$

- *Entropia*
 $S(V, T)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \text{ deci } dS = \frac{\nu C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV;$$

rezultă $\Delta S = \nu \int C_V \frac{dT}{T} + \int \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad 5.16$

$S(p, T)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \text{ deci } dS = \frac{\nu C_p}{T} dT - \int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp;$$

rezultă $\Delta S = \nu \int C_p \frac{dT}{T} - \int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad 5.17$

$S(p, V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp \text{ deci } dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV;$$

rezultă $\Delta S(V, p) = \int \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV - \int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad 5.18$

Pentru gazul ideal, expresiile variației de entropie se pot calcula, ținând seama de ecuația de stare $pV = \nu RT$ și de faptul că $C_V = \text{const}$ și $C_p = \text{const}$.

$$\Delta S = \nu \int C_V \frac{dT}{T} + \int \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \nu C_V \int d \ln T + \int R \frac{dV}{V}$$

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0 \quad 5.19$$

$$\Delta S = \nu \int C_p \frac{dT}{T} - \int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + \nu C_p \int d \ln T - R \int \frac{dp}{p}$$

$$S = \nu C_p \ln T - \nu R \ln p + S_0 \quad 5.20$$

$$\Delta S(V, p) = \int \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV - \int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = \nu R \int \frac{dV}{V} - \nu R \int \frac{dp}{p}$$

$$S = \nu R \ln V - \nu R \ln p + S_0 \quad 5.21$$

5.3. Procese termodinamice fundamentale

Procesele în care o marime termodinamica își pastrează valoarea constantă sunt considerate procese termodinamice fundamentale datorită importanței lor teoretice și aplicative. Astfel de procese sunt:

- procese adiabatice, caracterizate prin $Q=0$;
- procese politropice, caracterizate prin capacitatea calorică constantă;
- procese izoterme, caracterizate prin temperatura constantă;
- procese izocore, caracterizate prin volum constant;
- procese izobare, caracterizate prin presiune constantă.

Vom studia principalele transformări termodinamice în vederea stabilirii legilor care le guvernează pentru sisteme termodinamice simple.

5.3.1. Procese adiabatice

Se numește transformare adiabatică transformarea termodinamică în cursul căreia sistemul nu primește și nici nu cedează căldură: $\delta Q = 0$.

În condiții reale o transformare este adiabatică dacă sistemul este “înzestrat” cu o bună izolație termică sau dacă destinderea (sau comprimarea) gazului se face atât de rapid încât, practic nu are loc nici un fel de schimb de căldură între sistem și mediu. Deoarece pentru o transformare reversibilă principiul al doilea $TdS = \delta Q$, în transformarea adiabatică $dS = 0$. Cu alte cuvinte o transformare adiabatică reversibilă este în același timp și izentropică.

Transformarea adiabatică poate fi și ireversibilă. De exemplu curgerea unui gaz real printr-un tub rugos, înzestrat cu înveliș adiabatic care nu permite schimbul de căldură. Curgerea gazului va fi, în consecință, adiabatică pentru că nu primește și nici nu cedează căldură. Curgerea unui gaz real într-un tub rugos fiind însoțită întotdeauna de frecare, care produce o disipare de energie de către fluidul care curge, această transformare este ireversibilă și ca orice proces ireversibil antrenează o creștere a entropiei: $TdS > \delta Q$.

În cazul transformării adiabatice ireversibile examinate, $\delta Q = 0$, dar $dS > 0$, deci transformarea adiabatică nu este și izentropică.

Prin urmare se poate spune că orice transformare izentropică a unui sistem izolat este adiabatică, însă reciproca nu este adevărată decât în cazul transformărilor reversibile.

În acest paragraf ne referim la transformările reversibile ($dS = 0$) și vom analiza relațiile dintre parametrii diverselor stări într-o transformare adiabatică reversibilă.

Pentru aceasta vom deduce ecuația diferențială a unei transformări izentropice.

$$\delta Q = dU + pdV$$

$$\delta Q = dH - Vdp$$

Dacă transformarea este izentropică,

$$dU = -pdV$$

$$dH = Vdp$$

de unde

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -p; \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V$$

$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s}{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s} = -\frac{p}{V} \quad 5.22$$

Cu ajutorul acestor ecuații nu este greu să se obțină relația:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_s = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s \quad 5.23$$

Această relație nu este decât ecuația diferențială a unei transformări izentropice. Ea exprimă variația mărimilor calorice H și U ale sistemului în funcție de mărimile sale termice p și V într-o transformare izentropică.

Se notează cu k mărimea : $k = \left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_s \quad 5.24$

Marimea k se numește *exponentul transformării izentropice*, sau *exponent izentropic*.

Ținând cont de această notație, relația (5.23) devine:

$$-\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = k \text{ sau } -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln V}\right)_s = k; \quad d \ln p = -k d \ln V \quad 5.25$$

Această ecuație diferențială stabilește o relație între p și V într-o transformare izentropică.

Integrând această relație între două stări ale transformării izentropice se obține :

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -k \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ sau } \ln \frac{p_2}{p_1} = k \ln \frac{V_1}{V_2} \quad 5.26$$

Dacă în intervalul considerat exponentul izentropic rămâne constant, el poate fi scos de sub integrală și astfel obținem:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\ln \frac{V_2^k}{V_1^k} \Rightarrow p_1 V_1^k = p_2 V_2^k \quad 5.27$$

Așadar, pentru fiecare stare a sistemului care parcurge o transformare izentropica (cu k constant) avem:

$$PV^k = \text{const} \quad 5.28$$

Această ecuație este ecuația adiabatei, a lui Poisson.

Dacă exponentul adiabatic variază când sistemul își modifică starea și dacă se cunoaște variația lui, atunci integrala se rezolvă numeric pentru a găsi valoarea lui p din valorile parametrilor din starea inițială și volumul din starea finală. Se mai poate folosi și valoarea medie a lui k și atunci ecuația Poisson este :

$$pV^{k_{\text{mediu}}} = \text{const. unde } k_{\text{mediu}} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} k d \ln V}{\ln \frac{V_2}{V_1}} \quad 5.29$$

Subliniem ca ecuațiile transformării izentropice sunt aplicabile atât pentru gaze cât și pentru lichide și solide (n-am făcut nici-o presupunere privind sist termodinamic).

Exponentul izentropic capata o valoare senșibil diferita pentru diversele faze de stare ale substantei. Astfel, pentru lichide și solide k este foarte mare și suferă o variație substanțială o dată cu temperatura. Pentru apă la 0°C $k=3\ 602\ 000$ în timp ce la $t=50^{\circ}\text{C}$, $k=187\ 000$ iar la $t=100^{\circ}\text{C}$ $k=23000$. Pentru gaze și vapori k variază (se micșorează) puțin cu temperatura; pentru majoritatea gazelor el este cuprins între 1,3 și 1,7; k variază puternic numai în vecinătatea curbei limita. În Fig... sunt reprezentate valorile exponentului izentropic k pentru vaporii de apă.



Pentru exponentul adiabatic al gazelor se deduce expresia ca fiind raportul dintre căldurile specifice sau molare la presiune constantă și volum constant:

$$\text{Din } k = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \text{ și din relația } \frac{k_T}{k_s} = \frac{C_p}{C_v}; \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s = -\frac{1}{k_s V} \Rightarrow k = -\frac{V}{p} \cdot \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s = \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \text{ dar } \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{V}$$

și ca urmare $\gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow k_{\text{perfect}} = \gamma$ 5.30

Căldurile specifice și molare ale gazului perfect variază foarte puțin în timp; de aceea, valoarea lui γ poate fi considerată cu buna precizie, practic independentă de temperatură. În ceea ce privește relația dintre temperatura a două stări într-o transformare izentropică se poate scrie, ținând seamă de ecuația Poisson, $pV^k = \text{const.}$, $TV^{k-1} = \text{const}$ sau $Tp^{\frac{k-1}{k}} = \text{const}$.

Prin urmare, în cursul unei destinderi izentropice (adiabatic reversibilă) sistemul se răcește, deci destinderea adiabatică reversibilă este un *procedeu eficient de răcire a gazelor* (!).

- *Lucrul mecanic în destinderea adiabatică*

$\delta Q = dU + pdV$; pentru transformarea izentropică $pdV = -dU$

$$L_{1-2} = \int_1^2 pdV; L_{12} = -(U_2 - U_1) \text{ valabilă atât pentru transformarea reversibilă}$$

cât și ireversibilă.

Ecuațiile de mai jos nu pot fi folosite decât în cazul când exponentul izentropic este constant sau se ia o valoare medie a acestuia.

$$p = p_1 \frac{V_1^k}{V^k} \Rightarrow L_{12} = \int_1^2 p_1 \frac{V_1^k}{V^k} dV = \frac{p_1 V_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \right] \text{ sau } L_{12} = \frac{p_1 V_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad 5.31$$

Dat fiind că pentru un gaz perfect energia internă nu depinde decât de temperatură și căldura specifică este constantă se obține expresia pentru lucru mecanic:

$$L_{12} = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \nu C_V (T_2 - T_1) \text{ sau } L_{12} = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad 5.32$$

Variația de entropie este nulă în procesele adiabatice reversibile, și căldura molară de asemenea.

5.3.2. Transformari politropice

Se numesc transformari politropice transformările pentru care C este constant și aceste transformări satisfac ecuația:

$$pV^n = \text{const.} \quad 5.33$$

pentru o valoare n arbitrară, constantă pentru transformarea considerată. n poartă numele de coeficient politropic și poate lua orice valori între $-\infty$ și ∞ .

Noțiunea de transformare politropică a fost introdusă prin analogie cu transformarea adiabatică; diferența majoră dintre aceste două transformări este că în timp ce k este o marime variabilă, n este o constantă. Într-o transformare politropă sistemul poate primi sau ceda căldură.

Noțiunea de transformare politropică este folosită mai ales în studiul proceselor de comprimare și de destindere în motoarele cu gaz. Procesele reale de comprimare și de destindere din motoarele cu gaz și din compresoare nu sunt de obicei nici adiabatice nici izotermice ci ocupă o poziție intermediară între aceste două transformări. Din această cauză în practică valorile lui n sunt cuprinse între 1 și k .

Ecuația generală a transformării politropice este dedusă după cum urmează:

$$\left. \begin{aligned} \delta Q = dU + p dV \\ \delta Q = dH - V dp \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} CdT = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \\ CdT = C_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp \end{aligned} \quad : dT \text{ la } p = \text{ct} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} C - C_V &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT} \\ C_p - C_V &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \Rightarrow \frac{C - C_V}{C_p - C_V} = \frac{dV}{dT} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} \Rightarrow dT = \frac{C - C_V}{C_p - C_V} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

Se notează $1 - n = \frac{C_p - C_V}{C - C_V}$ sau echivalent $n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$ și rezultă:

$$dT = (1 - n) \frac{dV}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} \text{ dar } dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + n \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0$$

Deci ecuația procesului politropic este:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + n \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0 \quad 5.34$$

Ecuația este aplicabilă oricărui sistem termodinamic.

Aplicație pentru gazul ideal.

1°. Procesul adiabetic.

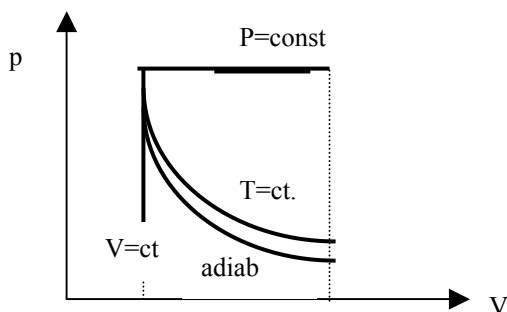
$$C = 0 \Rightarrow n = \gamma \Rightarrow \frac{dp}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} + \gamma \frac{dV}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \Rightarrow \frac{dp}{\frac{p}{V}} + \gamma \frac{dV}{\frac{V}{p}} = 0 \Rightarrow \frac{dp}{V} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \text{ si deci } pV^\gamma = ct$$

2°. Procesul izoterm.

$$dT = 0 \Rightarrow C = \infty \Rightarrow n = 1 \Rightarrow \frac{dp}{\frac{p}{V}} + \frac{dV}{\frac{V}{p}} = 0 \text{ si deci } pV = ct$$

3°. Procesul izocor.

$$C = C_V \text{ si deci } n \rightarrow \infty$$



- *Lucrul mecanic de destindere* efectuat de către sistem în cursul unei transformări politropice se calculează din integrala:

$$L_{12} = \int_1^2 pdV \text{ și pentru că } p = \frac{p_1 V_1^n}{V^n} \text{ rezultă:}$$

$$L_{12} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] \text{ sau } L_{12} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{n-1} \right] \quad 5.35$$

pentru gazul perfect se obțin ecuațiile:

$$L_{12} = \frac{RT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] \text{ sau } L_{12} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1} \text{ sau } L_{12} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad 5.36$$

- *Căldura* furnizată sau primită de sistem se determina pornind de la principiul I al termodinamicii:

$$Q_{21} = (U_2 - U_1) + L_{1-2} \quad 5.37$$

$$\delta Q = dU + pdV, \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow \quad 5.38$$

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

dacă transformarea politropă este efectuată de un gaz ideal (aproximația este valabilă în calculele ingineresti din transformările politrope ale motoarelor cu gaz)

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1); \quad L_{12} = -\frac{\nu R \Delta T}{n-1} \quad 5.39$$

Să analizăm dependența căldurii molare politrope pentru gazul perfect de indicele politropei;

$$C = C_V + \frac{R}{1-n}; \quad C = C_V + \frac{C_V(\gamma-1)}{1-n}; \quad C = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V \quad 5.40$$

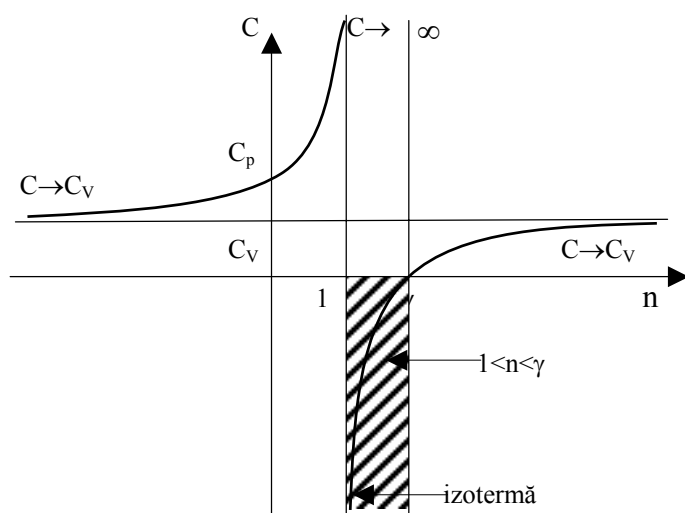


Fig. Variația căldurii molare politrope, C , în funcție de indicele politropei

Zona hașurată corespunde proceselor politropice caracteristice mașinilor termice.

Raportul Q/L se poate interpreta pentru toate transformările în cazul gazului ideal.

$$\frac{Q}{L} = \frac{\nu C \Delta T (1-n)}{\nu R \Delta T}; \quad \frac{Q}{L} = \frac{(n-\gamma) C_V}{(n-1) \frac{C_V}{\gamma-1}} \cdot (1-n); \quad \frac{Q}{L} = \frac{\gamma-n}{\gamma-1} \quad 5.41$$

Avem cazurile:

Dacă $n = 0$ sau $0 < n < 1$ atunci raportul $Q/L > 1$

Dacă $n = 1$ atunci $Q = L$

Dacă $1 < n < \gamma$ atunci raportul $Q/L < 1$ și deci gazul consumă căldură pentru a efectua lucru mecanic.

Dacă $n = \gamma$ atunci $Q = 0$.

Dacă $n > \gamma$ atunci $Q/L < 0$.

- *Variația entropiei*, adică diferența dintre entropiile a două stări din cursul transformării politrope este:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_n dT \quad 5.42$$

deoarece este evident că: $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_n = \frac{\nu C}{T}$ ecuația 5.42 capătă forma:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT \quad 5.43$$

Când C pentru transformarea politropă este constantă atunci variația de entropie este:

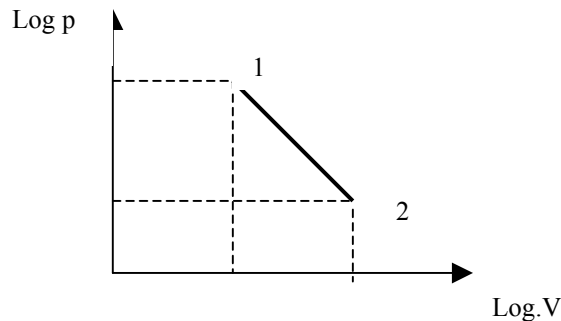
$$S_2 - S_1 = C \ln \frac{T_2}{T_1} \quad 5.44$$

Se vede că în transformarea politropică entropia variază logaritmic în funcție de temperatură.

Pentru a putea determina valoarea exponentului politropic al unei transformări concrete a unui gaz trebuie să dispunem de date experimentale legate de respectiva transformare. Procedeu cel mai comod consta în foloșirea curbei transformării în diagrama (p,V). Se logaritmează ecuația politropei și se obține:

$$n = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log V_2 - \log V_1} \quad 5.45$$

În scara logaritmică curba politropei devine dreaptă iar n este panta acestei drepte.



5.3.3. Procese izoterme

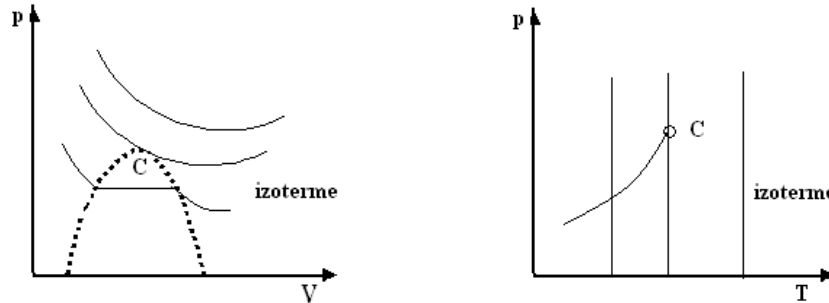


Fig. 5.5.

Pentru gazul perfect transformarea izotermă este descrisă de legea Boyle-Mariotte: $pV = \text{const.}$, adică la temperatură constantă volumul variază în funcție de presiune după o hiperbolă. Izotermele gazelor reale și ale corpurilor lichide și solide au forme mai complicate. Vezi Fig. 5.5 pentru gazul real.

Este important să amintim că derivata $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ care este de fapt coeficientul de compresibilitate izotermă nu poate fi pozitivă pentru nici-o substanță și deci creșterea presiunii după o izotermă determină o scădere a volumului.

- *Lucrul mecanic de destindere* al unui sistem într-o transformare izotermă este determinat cu relația generală:

$$L_{1-2} = \int_{p_1}^{p_2} p dV \quad 5.46$$

Pentru calculul integralei este necesar să se cunoască variația presiunii în funcție de volum de pe izotermă fie din ecuația de stare fie direct din date experimentale în acest ultim caz integrala calculându-se prin metode numerice.

Pentru gazul perfect, L se obține cunoscând ecuația termică de stare:

$$L_{1-2} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 5.47$$

- *Căldura*, furnizată sistemului sau cedată de acesta într-o transformare izotermă se calculează cu ajutorul relației:

$$TdS = \delta Q \Rightarrow Q_{1-2} = T(S_2 - S_1) \quad 5.48$$

unde S_1 și S_2 sunt entropiile în cele două stări.

Dacă gazul este perfect, atunci din principiul I se știe că în transformarea izotermă lucrul mecanic efectuat de gaz este egal cu cantitatea de căldură primită:

$$L = Q$$

- *Variația de entropie* într-o transformare izotermă se calculează astfel:

$$S_2(p_2, T) - S_1(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad 5.49$$

și ținând cont de ecuația lui Maxwell:

$$S_2 - S_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad 5.50$$

Dacă se cunosc volumele din stările 1 și 2 atunci relația:

$$S_2(V_2, T) - S_1(V_1, T) = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad 5.51$$

și ținând cont de ecuația lui Maxwell:

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad 5.52$$

Pentru calcularea integralelor care intervin în ec (5.50, 5.52) este necesar să se cunoască valorile derivatelor parțiale ale substanțelor studiate pe izotermă. Aceste cantități pot fi calculate fie cu ajutorul ecuațiilor de stare fie prin diferențierea numerică sau grafică a datelor experimentale asupra relațiilor existente între p , V și T . În cazul gazului perfect avem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\nu R}{V}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\nu R}{p} \quad 5.53$$

și ca urmare:

$$S_2 - S_1 = \nu R \ln \frac{p_1}{p_2}; \quad S_2 - S_1 = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 5.54$$

- *Căldura molară* într-o transformare izotermă este infinit de mare :

$$C_T \rightarrow \infty$$

adică sistemul este un termostat.

5.3.4. Procese izobarice

Parametri de stare în transformarea izobară sunt legați prin ecuația care se deduce pornind de la transformarea politropă care are indicele $n=0$:

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1} \quad 5.55$$

De aici se vede că pentru gaz cu cât temperatura sa este mai ridicată cu atât este mai mare volumul său. Pentru gaze reale, lichide și solide încălzirea este însoțită de o dilatare termică de-a lungul izobarei. Aceeași creștere a temperaturii produce o dilatare mai accentuată unui gaz decât unui lichid sau unui solid.

- *Lucrul mecanic de destindere* al unui sistem într-o transformare izobară este dat de relația:

$$L_{12} = \int_1^2 p dV \quad 5.56$$

Pentru gaz perfect, având ecuația de stare: $pV = \nu RT$

$$L_{12} = \nu R(T_2 - T_1) \quad 5.57$$

- *Căldura* furnizată sistemului în timpul încălzirii sale sau cedată de sistem în timpul răcirii sale, într-o transformare izobară va fi determinată, plecând de la principiul I:

$$\delta Q = dU + p dV \text{ sau } \delta Q = dH - V dp$$

$$Q_{1-2} = H_2(p, T_2) - H_1(p, T_1) \quad 5.58$$

Valorile entalpiei pentru cele doua stări pot fi aflate fie din tabelele cu proprietăți termodinamice ale substanțelor fie cu ajutorul diagramelor de stare ale acestora.

Diferența dintre entalpiile a două stări de pe izobară poate fi exprimată la rândul sau după cum urmează:

$$H_2(p, T_2) - H_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad 5.59$$

și ținând seama de expresia căldurii molare la presiune constantă

$$H_2(p, T_2) - H_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_p dT \quad 5.60$$

sau

$$Q_{2-1} = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_p dT$$

Dacă C_p este independentă de temperatură, atunci relația devine:

$$Q_{2-1} = \nu C_p (T_2 - T_1) \quad 5.61$$

- *Variația de entropie* într-o transformare izobară este dată de relația:

$$S_2(p, T_2) - S_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad 5.62$$

sau

$$S_2(p, T_2) - S_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_p}{T} dT \quad 5.63$$

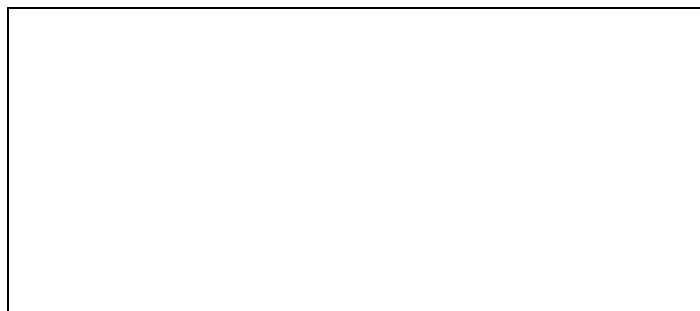
În cazul în care căldura specifică nu depinde de temperatură în intervalul de temperatură considerat, se obține:

$$S_2(p, T_2) - S_1(p, T_1) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad 5.64$$

Deci se observă că în transformarea izobară entropia variază în funcție de temperatură într-un mod logaritmic.

5.3.5. Procese izocore

Forma generală a izocorelor unui gaz real într-o, diagrama (p,T) și (p,V) este reprezentată în fig .



Parametri într-o stare pot fi determinați cunoscând parametri într-o stare de referință și folosind diagramele de stare, ecuațiile caracteristice și tabelele cu proprietățile termodinamice ale substanței studiate.

Parametri de stare pentru gazul ideal sunt legați prin ecuația care se poate determina și dintr-o politropă cu n tinzând la infinit.

Creșterea temperaturii gazului care se află într-un volum constant determină totdeauna creșterea presiunii iar această creștere este cu atât mai rapidă cu cât volumul este mai mic.

Încălzirea gazelor reale și a lichidelor provoacă tot o creștere a presiunii; mai mult, această creștere este sensibil mai rapidă în lichide decât în gaze.

Este interesant de remarcat o particularitate curioasă a izocorelor apei la temperaturi scăzute. Se știe că la temperatura de $3,98^{\circ}\text{C}$ densitatea apei este maximă la presiune atmosferică normală. Un studiu detaliat arată că în acest domeniu al temperaturii izocorele apei sunt de forma reprezentată în Fig. 5.7; izocorele cu $v < 1\,000\,000$ ml/g trec prin minim în vecinătatea punctului cu temperatura $3,98^{\circ}\text{C}$, iar izocora $v=1000\,000$ ml/g este tangentă la curba de saturație. La stânga punctelor de minim izocorele au panta negativă, adică $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v < 0$.

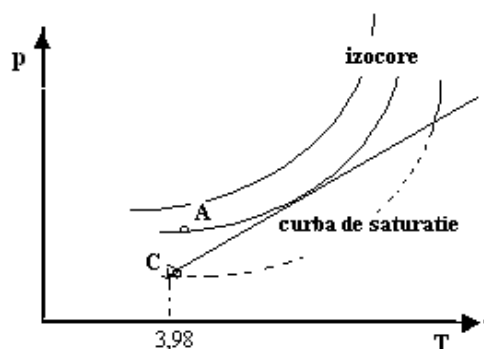


Fig. 5.7.

Izocorele apei pentru $v > 1\,000\,000$ ml/g până la valoarea $v=1\,000\,132$ ml/g, care corespunde punctului triplu, au particularitatea că intersectează de doua ori curba de saturație: o dată cu panta pozitivă iar o dată cu panta negativă. Astfel, dacă apa parcurge o transformare izocoră pentru $T < T_A$, încălzirea sistemului duce la micșorarea presiunii. Când temperatura crește sistemul care corespunde izotermelor $1\,000\,000$ ml/g $< v < 1\,000\,132$ ml/g trece de la starea cu o singură fază la starea cu două faze, iar apoi din nou la starea cu o singură fază.

- *Lucrul mecanic* de destindere într-o transformare izocoră este zero.

Aceasta se vede din relația :

$$L_{12} = \int_1^2 p dV = 0 \quad 5.65$$

dar și din L pentru transformarea politropică.

- *Caldura* furnizată sistemului într-o încălzire izocoră se calculează pornind de la principiul I:

$$\delta Q = dU + p dV; \quad \delta Q = dU$$

și în consecință expresia ei va fi:

$$Q_{21} = U_2(V, T_2) - U_1(V, T_1) \quad 5.66$$

Diferența dintre energiile interne ale celor două stări pentru transformarea izocoră se determină din:

$$U_2(V, T_2) - U_1(V, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_V dT \quad 5.67$$

Deci căldura se determină ca integrală din:

$$Q_{2-1} = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_V dT$$

Dacă se folosește căldura molară sau specifică medie atunci:

$$Q_{2-1} = \nu C_V^{med} (T_2 - T_1) \quad 5.68$$

iar dacă căldura molară este constantă ca în cazul gazului ideal expresia devine:

$$Q_{2-1} = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

- *Variația entropiei* într-o transformare izocoră se determină astfel:

$$S_2(V, T_2) - S_1(V, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \quad 5.69$$

și ținând seama de relația Maxwell:

$$S_2(V, T_2) - S_1(V, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_V}{T} dT \quad 5.70$$

Dacă în intervalul specificat căldura specifică este constantă atunci:

$$S_2(V, T_2) - S_1(V, T_1) = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad 5.71$$

deci de-a lungul izocorei entropia variază logaritmic cu temperatura.

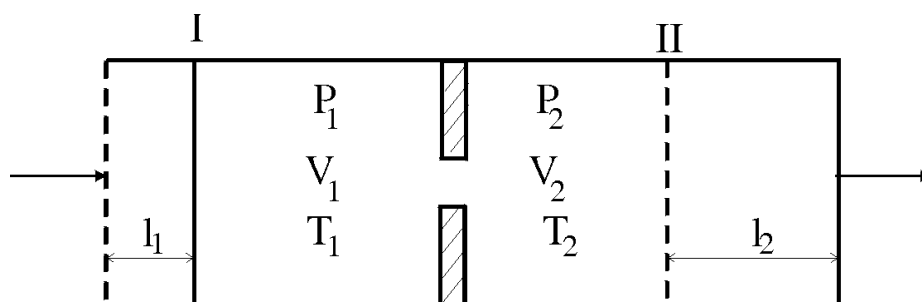
5.4. Laminarea. Efectul Joule -Thomson

Se știe din experiența, că dacă un jet de gaz sau de lichid care curge de-a lungul unui tub sau al unei conducte, întâlnește un obstacol care produce o micșorare bruscă a secțiunii transversale a jetului, iar în continuare secțiunea jetului crește, atunci presiunea gazului (lichidului) este totdeauna mai mică după obstacol decât înainte de el. Un asemenea obstacol se numește rezistența locală. Efectul micșorării presiunii jetului de fluid motor care curge printr-o gâtuire a unei conducte poartă numele de *laminare*.

Laminarea este un proces frecvent în practică: curgerea apei printr-un robinet parțial închis sau trecerea aerului printr-un registru parțial deschis. Efectul produs de dispozitivele de gâtuire se manifestă prin micșorarea presiunii după rezistența locală.

Din punct de vedere fizic, scăderea presiunii după o rezistență locală se explică prin disiparea fluxului de energie pentru învingerea rezistenței locale.

Studiem curgerea unui gaz (lichid) de-a lungul unui tub care prezinta o rezistenta locala, de exemplu o diafragma.



Înainte și după diafragmă secțiunea tubului este aceeași și astfel vom neglija variația energiei cinetice a fluidului în curgere.

În timpul laminării fluidul motor poate primi căldură, dar noi vom studia cazul când acest proces este adiabatic, adică curgerea fluidului prin diafragmă se face fără schimb de căldură (pereții tubului vor fi într-un înveliș adiabatic).

Să considerăm la un moment dat o masă de gaz cuprinsă între cele două secțiuni, I înainte de rezistența locală și II după rezistența locală, de fapt două pistoane imponderabile (Fig.5.8.). Deoarece gazul curge este normal ca cele două pistoane să se deplaseze de-a lungul tubului. Notăm cu Σ aria secțiunii tubului adică aria pistoanelor convenționale și cu p_1 , V_1 , T_1 și p_2 , V_2 , T_2 presiunile, volumele și respectiv temperaturile gazului înainte și după diafragmă.

Într-un anumit interval de timp pistonul I se va deplasa pe o distanță l_1 iar pistonul II pe o distanță $l_2 > l_1$ deoarece presiunea și densitatea gazului sunt mai mici după diafragma decât înaintea ei.

Lucrul mecanic efectuat pentru deplasarea pistonului pe distanța l_1 va fi $L_I = p_1 l_1 \Sigma = p_1 V_1$ cu V_1 volumul de gaz împins de pistonul I prin diafragma.

Lucrul mecanic efectuat de pistonul II care se deplasează împotriva presiunii p_2 va fi $L_{II} = p_2 V_2$.

Prin deplasarea masei de gaz considerate se produce într-un interval de timp dat un lucru mecanic egal cu diferența $L_{II} - L_I = p_2 V_2 - p_1 V_1$. Acest lucru mecanic este consumat pentru învingerea rezistenței locale; el se transformă în căldură. Deoarece procesul examinat este adiabatic lucrul mecanic este rezultatul variației energiei interne:

$$L = -(U_2 - U_1)$$

Deci: $p_2 V_2 - p_1 V_1 = -(U_2 - U_1)$ și

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

Adică $H_1 = H_2$

5.72

Rezultatul obținut este important arătând că: în urma laminării adiabate valorile entalpiei unui fluid sunt aceleași înainte și după rezistența locală.

Ne interesează cum variază alți parametri sau funcții în acest proces de laminare care este un proces ireversibil. Într-adevăr, dacă imaginăm procesul în sens invers (în tub se inversează sensul de curgere) totdeauna se constată o micșorare a presiunii după trecerea gazului prin rezistența locală. Acest fapt este natural deoarece energia fluxului este consumată pentru a învinge rezistența locală atât într-un sens cât și în celălalt.

Întrucât transformarea este adiabatică și ireversibilă, entropia gazului (lichidului), crește. Înainte de a calcula entropia trebuie făcută următoarea observație: ecuațiile diferențiale ale termodinamicii folosite pentru calcularea variațiilor temperaturii, entropiei, etc sunt aplicabile transformărilor reversibile. Deci pentru a le aplica pentru calculul variațiilor stării gazului în cazul laminării adiabatică ireversibile din starea 1 în starea 2, trebuie aleasă schema unei transformări reversibile care să facă să treacă fluidul considerat din aceeași stare 1 (dinainte de diafragma) în aceeași stare finală 2 (de după).

Ca transformare reversibilă se poate lua de exemplu o *dilatare a gazului cu cedare (primire) de căldură, astfel încât entalpia gazului să rămână constantă*: spre deosebire de laminarea adiabatică ireversibilă, dilatarea izentalpică ($dp < 0$) nu poate fi în același timp și adiabatică; din $\delta Q = dH - Vdp$ se vede că pentru $\delta Q = 0$ și $dp \neq 0$ entalpia nu poate rămâne neschimbată, $dH \neq 0$. Dacă se imaginează o transformare reversibilă adiabatică și izentalpică atunci gazul nu va suferi nici-o dilatare sau altfel spus starea gazului nu se va schimba și deci nu va avea loc nici-o transformare.

Variația entropiei gazului care rezultă din această transformare reversibilă (variație care este egală cu cea a entropiei în laminarea gazului din starea 1 în starea 2) va fi:

$$S_2(H, p_2) - S_1(H, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H dp \quad 5.73$$

care se poate scrie, ținând seama de relația fundamentală: $TdS = dH - Vdp$

$$S_2(H, p_2) - S_1(H, p_1) = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{V}{T} dp \quad 5.74$$

sau

$$S_2(H, p_2) - S_1(H, p_1) = \int_{p_2}^{p_1} \frac{V}{T} dp \quad 5.75$$

această ultimă expresie este mai comodă pentru că $p_2 < p_1$, și din ecuație rezultă că întotdeauna $S_2 > S_1$, deci entropia crește.

Să examinăm acum variația temperaturii gazului sau lichidului în cursul laminării adiabatică. Întrucât această transformare este caracterizată prin condiția $H = \text{const.}$ pentru rezolvarea acestei probleme este necesar să calculăm valoarea derivatei

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Din relația de ciclicitate:
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}$$

Pentru a evalua expresia $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$ se pornește de la relația fundamentală a termodinamicii:

$$\left. \begin{aligned}
dS &= \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp \\
H &= H(p, T) \\
dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT
\end{aligned} \right\} \Rightarrow dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp$$

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

și identificând termenii celor două ecuații se obține:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right]. \quad 5.76$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p}. \quad 5.77$$

Marimea $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ se numește *coeficient de laminare adiabatică* sau *efect Joule-*

Thomson diferențial și se notează cu α_H .

În cazul general α_H este diferit de zero. Variația temperaturii gazelor și lichidelor ca urmare a laminării adiabatică a primit numele de *efect Joule - Thomson*. Marimea α_H se numește *coeficient Joule - Thomson*. Măsurând efectul *Joule - Thomson diferențial*, adică o diferență finită de temperatură ΔT foarte mică, pentru o diferență de presiune de același ordin de mărime de-o parte și de alta a diafragmei, se poate determina α_H și apoi cunoscându-l pe α_H se poate construi diagrama (H, T) a substanței de studiat, se pot determina caldura specifică, volumul specific și alte funcții calorice.

Variația temperaturii gazului (sau lichidului) în procesul de laminare adiabatică, în cazul unei schimbări însemnate a presiunii în zona de rezistență, a primit numele de *efect Joule-Thomson integral* și este descris de relația:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \alpha_H dp \quad 5.78$$

în care T_1 și T_2 sunt temperaturile fluidului înainte și după diafragmă.

Efectul Joule Thomson integral poate atinge o valoare foarte mare. De exemplu, în laminarea adiabatică a vaporilor de apă de la 29 400 kPa la 450°C până la 98 kPa, temperatura vaporilor scade până la 180°C, adică cu 270°C.

Se pune următoarea întrebare: temperatura fluidului scade întotdeauna într-o laminare adiabatică sau care este semnul efectului Joule- Thomson?

Pentru că întotdeauna $C_p > 0$, semnul efectului Joule-Thomson diferențial α_H este dat de semnul expresiei:

$$\left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad 5.79$$

este evident că dacă

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < \frac{V}{T} \quad 5.80$$

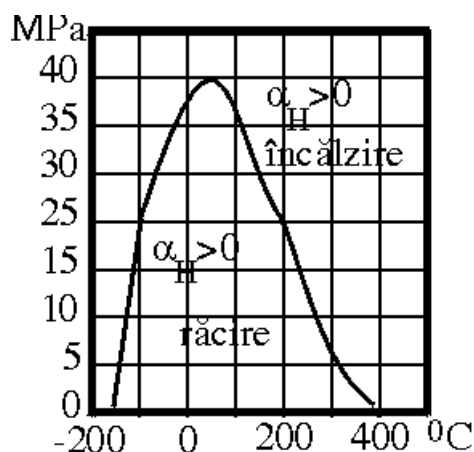
atunci $\alpha_H < 0$ iar laminarea adiabatică este însoțită de creșterea temperaturii fluidului.

Dacă
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > \frac{V}{T} \quad 5.81$$

$\alpha_H > 0$ iar laminarea adiabatică duce la micșorarea temperaturii fluidului.

În sfârșit, dacă
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} \quad 5.82$$

atunci $\alpha_H = 0$ adică temperatura fluidului rămâne neschimbată în laminarea adiabatică. Relația este adevărată pentru gazul perfect, ceea ce înseamnă că în laminare gazul perfect nu își modifica temperatura. Deci efectul Joule-Thomson nu se manifestă decât în gazele reale (și pentru un gaz care se supune ec. Van der Waals) și



în lichide.

Fig.5.9. Curba de inversie a azotului în diagrama (p, T)

Experiența arată că pentru aceeași substanță semnul lui α_H depinde de domeniul stărilor acestei substanțe. Starea fluidului în care α_H este nul a căpătat numele de *punct de inversie* al efectului Joule - Thomson. locul geometric al punctelor de inversie într-o diagramă de stare a unei substanțe se numește *curba de inversie* a efectului Joule - Thomson.

În Fig. 5.9 este reprezentată curba de inversie a azotului în diagrama (p, T).

În interiorul regiunii delimitate de curba de inversie $\alpha_H > 0$, adică laminarea antrenează o răcire a gazului. În exteriorul curbei $\alpha_H < 0$ adică procesul este însoțit de o încălzire a gazului. Curbele de inversie a altor substanțe au o alura similară.

Laminarea adiabatică poate fi folosită ca un procedeu eficient pentru răcirea gazelor. Este clar că un gaz nu se va raci decât în cazul în care starea sa se va afla în regiunea în care $\alpha_H > 0$ adică în regiunea situată sub curba de inversie.

Este interesant să comparăm acest procedeu de răcire cu cel prin destindere adiabatică reversibilă despre care am vorbit într-un paragraf precedent. Vom compara pentru

aceasta valorile derivatelor: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ și $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$.

Ultima derivată poate fi numită coeficient de dilatare adiabatică reversibilă (adică izentropică) și prin analogie cu α_H o vom nota cu α_S și poate fi reprezentat din ecuația de ciclicitate sub forma:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -1$$

și ținând seama de ec Maxwell, se obține :

$$\alpha_S = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p} \quad 5.82$$

potrivit ecuației 5.82 coeficientul de laminare adiabatică (adică de dilatare adiabatică reversibilă) este

$$\alpha_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$$

și se obține:
$$\alpha_S - \alpha_H = \frac{V}{C_p} \quad 5.83$$

Deoarece valorile lui V și C_p sunt pozitive,

$$\alpha_S > \alpha_H$$

Ca urmare, se vede ca dilatarea adiabatică reversibilă (cu lucru mecanic exterior) asigură din punct de vedere termodinamic, *o răcire mai eficientă a unui gaz sau a unui lichid decât laminarea adiabatică, adică o destindere adiabatică ireversibilă.*

5.5. Destinderea adiabatică a unui gaz real în vid (detenta Joule)

Sa examinăm încă o transformare ireversibilă tipică unui gaz real, dilatarea adiabatică în vid, fără lucru mecanic exterior.

În cazul unui gaz perfect, studiul experimental al dilatării adiabatică fără lucru mecanic exterior a permis lui Gay-Lussac și apoi lui Joule să stabilească că temperatura gazului ideal nu variaza într-o astfel de transformare; acest fapt a permis să se enunțe o proprietate importantă a gazelor perfecte: energia internă nu depinde de volum.

Să studiem legile destinderii adiabatică a gazului real în vid, pornind de la experimentul care presupune că și la cel al gazului ideal un vas împărțit în două părți printr-un perete despărțitor mobil; o parte conține gaz la temperatura T_1 în timp ce cealaltă este vidată. Vasul este izolat adiabatic, deci nu există nici-un schimb de căldură cu mediul exterior. La deblocarea peretelui gazul se destinde în vid, determinând o micșorare a presiunii, gazul ocupând întreg volumul V .

Temperatura și entropia variaza în aceasta transformare și variațiile le vom calcula în cele ce urmează.

Primul principiu al termodinamicii se scrie: $\delta Q = dU + p_{\text{mediu}} dV$



Dilatarea este adiabatică iar $L = 0$ deoarece $p_{\text{mediu}} = 0$, gazul destinzându-se fără efectuare de lucru mecanic. Ca urmare $dU = 0$ și deci $U = \text{const.}$, adică în timpul destinderii adiabatică a gazului în vid, energia internă a gazului rămâne neschimbată.

Variația temperaturii gazului în funcție de volum într-o transformare $U = \text{const.}$ se determină din relația:

$$T_2(U, V_2) - T_1(U, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV \quad 5.84$$

Derivata parțială $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$ care intervine în această relație poate fi pusă sub forma:

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

și

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{C_v} \quad 5.85$$

și înlocuind valoarea în ecuația 5.84 se obține:

$$T_2(U, V_2) - T_1(U, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{C_v} dV \quad 5.86$$

Această relație arată că în cazul general temperatura gazului se micșorează în timpul destinderii adiabatică în vid. Deoarece pentru o substanță reală avem întotdeauna:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_U = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p > 0 \quad \text{și } C_v > 0$$

în transformarea examinată avem, $T_2 < T_1$.

Pentru un gaz perfect destinderea adiabatică în vid nu produce nici-o variație a temperaturii:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T^{\text{perf.}} = 0 \quad \text{și ca urmare}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U^{\text{perf.}} = 0 \quad 5.87$$

Cunoscând valorile V_2 și T_2 nu este dificil cu ajutorul diagramelor de stare sau a tabelor cu proprietățile termodinamice să se afle valoarea presiunii gazului din vas după dilatarea lui până la presiunea p_2 .

În transformarea studiată variația entropiei gazului este dată de relația evidentă:

$$S_2(U, V_2) - S_1(U, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \quad 5.88$$

și ținând seama de relația:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} \quad 5.89$$

se obține:

$$S_2(U, V_2) - S_1(U, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV \quad 5.90$$

integrala din ec (5.90) se calculează cu ajutorul tabelor proprietăților termodinamice ale gazelor (se construiește curba funcției $p/T=f(V)$ pentru $U=const$, apoi se integrează aceasta curba între V_1 și V_2).

Întrucât integrala din membrul al doilea al acestei egalități este totdeauna pozitivă, avem:

$S_2 > S_1$., adică în destinderea Joule, care este o transformare ireversibilă tipică, entropia crește.

Pentru un gaz ideal, înlocuind valoarea lui p/T din ecuația de stare $pV = RT$ din relația (5.90) se obține:

$$S_2(U, V_2) - S_1(U, V_1) = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 5.91$$

Se constată aceeași dependență de tip logaritmă a variației entropiei pentru gazul ideal.

6. PRINCIPIUL AL III-LEA AL TERMODINAMICII

6.1. Formularea principiului al III-lea al termodinamicii

La definirea scării termodinamice a temperaturii s-a subliniat faptul că ipoteza existenței unui sistem care ar avea temperatura termodinamică egală cu zero (zero absolut) este în contradicție cu principiul al II-lea al termodinamicii. În schimb, existența unor stări cu temperaturi oricât de apropiate de zero absolut nu contravine nici unui principiu. Are deci sens să ne întrebăm ce devin anumite mărimi termodinamice atunci când temperatura tinde către zero absolut.

Vom studia în special entropia ca funcție de T și V sau T și p .

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{\nu C_V}{T} > 0$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\nu C_p}{T} > 0 \quad 6.1$$

adică entropia este monotonă în raport cu T: descrește o dată cu descreșterea temperaturii.

O teoremă matematică ne asigură atunci, că dacă $T \rightarrow 0$, entropia tinde către o valoare finită sau $-\infty$:

$$\lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ T > 0}} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \begin{cases} -\infty \\ \text{finit} \end{cases} \quad \lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ T > 0}} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \begin{cases} -\infty \\ \text{finit} \end{cases} \quad 6.2$$

Ca urmare putem reprezenta grafic, $S(V,T)$ pentru două valori ale volumului V_1 și V_2 cu $V_1 > V_2$.

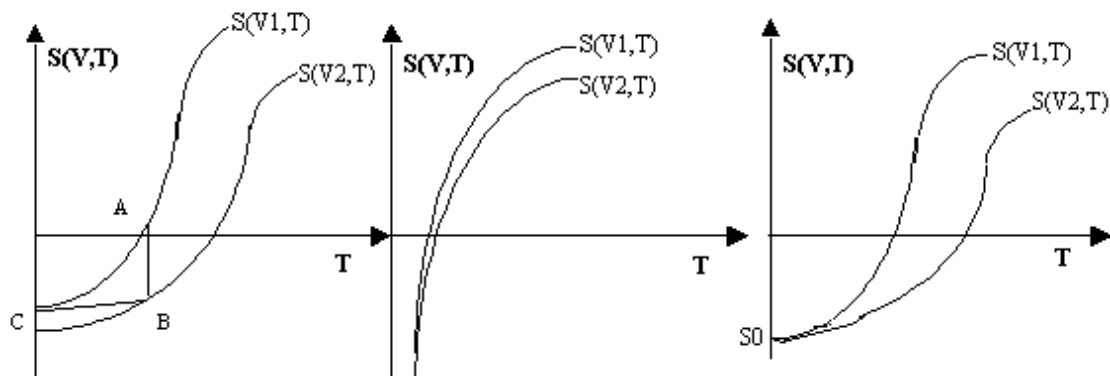


Fig.6.1. Dependenta entropiei de T când $T \rightarrow 0$

Fig. 6.1a.contravine principiului al II-lea: dacă efectuăm o comprimare izotermă (A→B) și apoi o destindere adiabatică(B→C), constatăm că fluidul atinge starea pentru $T = 0$ înainte ca volumul să fi atins volumul V_1 , deci contrazice afirmația: *fiecarei stări îi corespunde o anumită entropie*.

Cerințele principiului al II-lea nu sunt respectate decât dacă limita entropiei este aceeași fie finită sau infinită oricare ar fi volumul (din 6.1b și 6.1c).

În urma unor cercetări foarte ample asupra comportării sistemelor la temperaturi foarte joase, W. Nernst (1906) a ajuns la concluzia că în natură nu poate fi realizată decât starea 6.1c, admisă de principiul al II-lea al termodinamicii.

Posibilitatea 6.1b deși conformă cu principiul al II-lea este interzisă de principiul Nernst.

Deci în cazul 6.1c, $S = S_0 = \text{const.}$, S_0 fiind o constantă care nu depinde de parametri de stare. Această relație constituie expresia matematică a teoremei Nernst.

Teorema Nernst: La zero absolut entropia oricărui sistem termodinamic are o valoare constanta (un proces izoterm este și izentropic sau izoterma de zero absolut coincide cu adiabata).

Analizând concluziile lui Nernst, Planck formulează cel de-al III-lea principiu al termodinamicii: *în cazul sistemelor omogene condensate, entropia tinde către o valoare limită nulă, când temperatura tinde către zero absolut.*

$$S = S_0 = 0 \quad 6.3$$

Formula nu se aplica la sisteme policomponente (soluții, aliaje) și solidele amorfe.

Altă formulare a *Teoremei Nernst-Planck*: **la zero absolut entropia oricărui sistem termodinamic la echilibru este zero, sau izoterma de zero absolut coincide cu adiabata de zero.**

6.2. Consecințele principiului al III-lea

6.2.1. Principiul al III-lea are rolul de a fixa valoarea constantei entropiei

. Funcțiile termodinamice se determină până la o constantă aditivă. Valorile acestor constante nu pot fi cunoscute pe baza principiilor I, II; principiul al III-lea determină funcțiile termodinamice ca valori absolute și nu ca variații.

$$S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad 6.4$$

starea 1 fiind aleasă arbitrar.

sau

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} \quad 6.5$$

Relația 6.5 este valabilă dacă în domeniul de temperaturi $0 \div T$ nu au loc transformări de stare de agregare sau transformări polimorfe. Dacă astfel de transformări au loc, integrarea se face pe porțiuni și se însumează entropiile care însoțesc transformările respective.

Astfel, de exemplu, la încălzirea unui mol de substanță solidă care în intervalul de temperatura $0 \div T$ trece în stare lichidă și apoi în stare de vapori, entropia molară la temperatura T și presiunea de 1 atm va fi:

$$S_T = \int_0^{T_s} \frac{C_{p,s}}{T} dT + \frac{\lambda_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T_l} \frac{C_{p,l}}{T} dT + \frac{\lambda_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_{p,g}}{T} dT \quad 6.6$$

6.2.2. Imposibilitatea principială a atingerii temperaturii de zero absolut

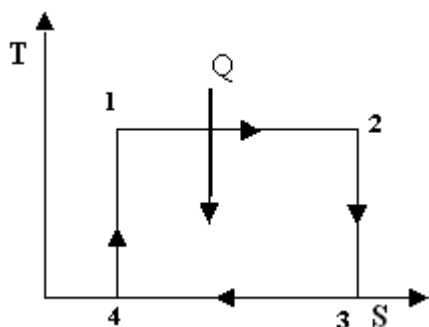


Fig. 6.2. Ciclul Carnot care conține izoterma de zero absolut

Ciclul Carnot în (T, S) conține izoterma de zero absolut.

$$\Delta S = \Delta S_{12} = Q/T$$

Întrucât $Q \neq 0$, $T \neq \infty$ și $\Delta S = 0$ pe întreg ciclul, se obține un rezultat absurd. Deci temperatura de 0 K nu este accesibilă. Unii autori consideră *“inaccesibilitatea temperaturii de zero absolut”* ca un enunț echivalent al principiului al III-lea.

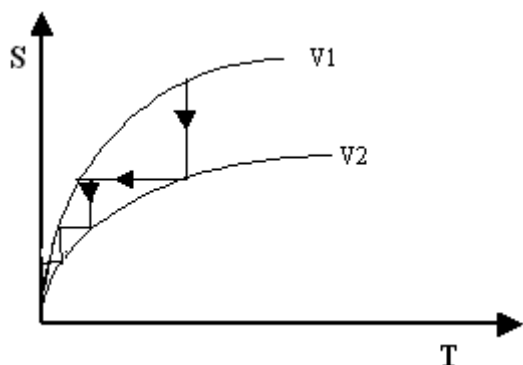


Fig. 6.3.

Pentru ca $S \rightarrow 0$ când $T \rightarrow 0$, izocorele de V_1 și V_2 trec prin origine. Variațiile de temperatură pentru fiecare treaptă de destindere adiabatică alcătuiesc un șir descrescător format din termeni care tind să se anuleze în apropiere de 0 K. Rezultă, că printr-un număr finit de transformări izoterme temperatura de 0 K nu se poate atinge.

6.2.3. Comportarea coeficienților termici când $T \rightarrow 0$ K.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{și} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad 6.7$$

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{și} \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad 6.8$$

$$\text{Cum } \lim_{T \rightarrow 0} S(V, T) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \alpha = \lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0 \quad 6.9$$

În stările din vecinătatea stării de zero absolut, substanțele își pierd proprietățile de dilatare, de elasticitate termică, în acord cu experiența.

6.2.4. Comportarea coeficienților calorici când $T \rightarrow 0$ K

$$C_V = \frac{T}{v} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{și} \quad C_p = \frac{T}{v} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad 6.10$$

Prin integrare rezultă :

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{v C_V}{T} dT \quad \text{și} \quad S(p, T) = \int_0^T \frac{v C_p}{T} dT \quad 6.11$$

Integralele trebuie să fie convergente.

Entropiile din relațiile 6.10 și 6.11 sunt finite numai dacă $C_V, C_p \rightarrow 0$ când $T \rightarrow 0$ K rezulta

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p(T, p) = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_V(T, V) = 0$$

6.2.5. Limitele principiului al III-lea

a) Aplicarea la un număr restrâns de sisteme implică un grad de generalitate redus față de celelalte principii. Se contesta că ar fi principiu pentru că nu a introdus nici-o funcție de stare.

b) Limitarea principiului al III-lea la sistemele condensate implică criterii de valabilitate a modelelor fizice. Astfel, sistemul gaz ideal și gaz real nu sunt în echilibru termodinamic la 0 K și ecuațiile lor de stare nu se aplică pentru $T \rightarrow 0$ K (gazul se degenerează, adică gazul se găsește în starea de degenerare, fenomen explicat de statistica cuantică).

Exemplu: $C_V = \text{ct}$ $C_p = \text{ct}$. $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$

$$S(V,T) = \nu C_V \int_0^T \frac{dT}{T} \quad S(p,T) = \nu C_p \int_0^T \frac{dT}{T}$$

$$S(V,T) = \nu(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{\nu} + s_{0V}) \quad \text{și ca urmare } T \rightarrow 0 \text{ K implica } \alpha, \beta \rightarrow \infty$$

$$S(p,T) = \nu(C_p \ln T - R \ln p + s_{0p}) \quad S \rightarrow -\infty$$

6.3. Limitele de aplicabilitate ale principiilor

a) Limita inferioară: nu se aplica la micro sisteme. T nu are sens pentru o particulă.

Principiul al II-lea stabilește deosebirea dintre forma microfizică de transmitere a energiei - caldura și forma macrofizică legată de variația parametrilor externi - lucrul mecanic.

În cazul sistemelor ale caror dimensiuni sunt comparabile cu dimensiunile moleculare dispăre deosebirea dintre noțiunile de caldura și L și de aceea pentru aceste sisteme (macrosisteme) nu au sens parametrii termodinamici: T, entropie, etc.

b) Limita superioară

Postulatul termodinamic asupra echilibrului termic, asupra trecerii inevitabile a unui sistem izolat în stare de echilibru și imposibilitatea de a ieși de la sine din aceasta stare, precum și legea creșterii entropiei în asemenea sisteme sunt rezultate ale generalizării datelor experimentale în sisteme de dimensiuni finite.

Extinderea necritică a acestor legi la sisteme de dimensiuni infinite fără analizarea modificărilor profunde poate duce (a și dus) la concluzii neștiințifice (moartea termică a universului).

Teoria “morții termice” a fost formulată de Clausius care scria: *Energia lumii rămâne constantă, entropia lumii tinde către valoarea maximă, deci mai devreme sau mai târziu Universul ajunge la echilibru termodinamic; atunci toate procesele ar înceta și lumea s-ar scufunda în stare de moarte termică.*