

4.PRINCIPIUL AL II -LEA AL TERMODINAMICII

Istoria acestui principiu este una dintre fascinantele aventuri ale științei, care a generat nenumărate paradoxuri, controverse și predicții tulburătoare (moartea termică), presărată cu evenimente uneori tragice (sinuciderea lui Boltzmann), o aventură care a atras irezistibil o serie de minți geniale ale omenirii, revoluționari dintre cei mai mari ai fizicii (Planck, Einstein), nenumărați laureați ai premiului Nobel.

4.1.Caracterizarea generală și conținutul principiului al doilea al termodinamicii

Această pasionantă aventură a început cu prima revoluție tehnico-științifică (crearea mașinii cu abur și preocupările legate de îmbunătățirea randamentului acesteia - Carnot), generând cercetări ce s-au desfășurat pe un fundal din ce în ce mai larg și mai profund, culminând în anii secolului XX cu o contribuție extrem de importantă la actuala revoluție tehnico-științifică (cibernetică, informatică), odată cu introducerea conceptului de *entropie informațională* (Shannon) prin analogie cu *entropia statistică* Boltzmann.

Esența principiului al doilea constă în introducerea unei noi mărimi de stare entropia și în precizarea sensului de variație a acesteia în sistemele izolate (Afanasieva 1928). Principiul al II-lea indică sensul în care se desfășoară procesele din natură, stabilește limita maximă de transformare a căldurii în lucru mecanic în procese ciclice și afirmă neechivalența calitativă dintre L și Q.

Primul principiu al termodinamicii a arătat posibilitatea transformării L în Q și invers fără a specifica în ce condiții aceste transformări sunt posibile. El a arătat echivalența *cantitativă* dintre L și Q și a introdus proprietatea de energie internă (U), care nu variază în absența acțiunilor exterioare pentru orice procese din interiorul sistemelor.

Din definiția noțiunilor de L și Q s-a constatat că între acestea există o deosebire fundamentală: *dacă lucrul mecanic poate determina variația oricărei forme de energie, căldura poate determina numai variația energiei interne a sistemului.*

Această neechivalență dintre Q și L nu ar avea importanță dacă s-ar putea transforma fără dificultate Q în L.

După cum arată experiența, în timp ce la transformarea L în Q fenomenul se poate limita la variația stării termodinamice numai a corpului (receptorul de căldură, de exemplu la încălzirea prin frecare sau electrică), la transformarea Q în L, odată cu răcirea corpului care cedează Q, are loc variația stării termodinamice a altor corpuri care iau parte la proces: a substanței de lucru la procesele deschise sau a altor corpuri la procesele ciclice închise.

Variația stării corpului de lucru (dacă procesul este deschis) sau cedarea unei părți din căldură de către substanța de lucru altor corpuri și în consecință schimbarea stării termodinamice a acestor corpuri într-un proces ciclic de transformare a Q în L se numește **compensație**.

Experiența conduce deci la faptul că fără compensație nu se poate transforma nici -o calorie de căldură în lucru mecanic. Dar lucrul mecanic se poate transforma în căldură fără compensație.

Cu alte cuvinte, dacă căldură este transformată în lucru mecanic și după un proces ciclic de la un corp sau de la diferite corpuri s-a luat o cantitate de căldură Q ($Q < 0$) iar L efectuat este L ($L > 0$):

$Q \geq L$ (sageata indică sensul procesului)

Dacă dimpotrivă, L ($L < 0$) este transformat în căldură, atunci

$L \leq Q$

Deci principiul al II-lea al termodinamicii reprezintă ansamblul a doua propoziții independente:

$$\underline{Q} \geq L \quad 4.1$$

$$L \leq \underline{Q}$$

care exprimă sub formă cantitativă conținutul principiului al II-lea al termodinamicii.

Prin urmare, mișcarea ordonată (L) poate fi transformată integral în mișcare dezordonată (Q), pe când procesul invers este IMPOSIBIL, necesitând un *mecanism compensator auxiliar*.

4.2. Transformarea monotermă. Formularea de bază a principiului al doilea

Conform cu principiul I, pentru un sistem care suferă o transformare ciclică, $\Delta U = 0$ și $Q = L$. În consecință există situațiile:

a) $L = 0$; $Q = 0$

b) $L > 0$; $Q > 0$

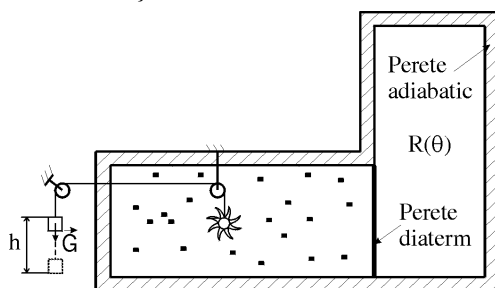
4.2

c) $L < 0$; $Q < 0$

Când este realizat cazul (b) se spune că sistemul funcționează ca o mașină termică: primește căldură și efectuează lucru mecanic.

Problema cu largi aplicații practice este cum să se transforme Q în L cu randament maxim. Pentru aceasta este necesar în primul rând un *rezervor termic* (termostat), adică un corp sau un sistem de corpuri care se găsesc în stare de echilibru termodinamic și care au o rezervă suficientă de energie internă sau altfel spus, o capacitate calorică infinită. Rezervorul nu are posibilitatea să efectueze el însuși lucru mecanic ci doar să schimbe energie sub forma de căldură cu alte corpuri. Sistemul care primind energie internă sub formă de căldură, de la unul sau mai multe rezervoare termice și efectuează L se numește *corp de lucru* (substanță de lucru).

Dispozitivul care cu ajutorul unui corp de lucru transformă periodic (continuu) Q în L se numește *mașină termică*.



Prin căderea greutății G pe distanța h , L se transformă în căldură. Căldura Q încălzește $R(\theta)$ mărindu-i energia internă.

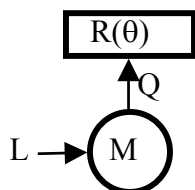


Fig.4.2. Reprezentarea instalației de conversie a L și Q și încălzirea unui rezervor termic.

Întrebare de principiu: Este posibil ca M , corpul de lucru,

primind caldura Q de la termostatul $R(\theta)$ să o transforme integral în L pe seama căruia G să fie ridicat la înălțimea h iar corpul de lucru să revină la starea inițială, gata să transforme o noua cantitate de căldură în L fără alte schimbări în mediu?

Cu alte cuvinte: Este posibil ca o mașină termică a cărei corp (substanță) de lucru, schimbând Q cu un singur termostat să efectueze o **transformare ciclică monotermă** fără schimbări în mediul exterior?

O astfel de mașină se numește **mașină monotermă** și schema ei este dată în figura 4.3.

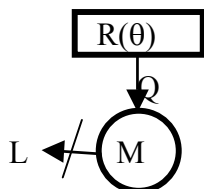


Fig.4.3. Schema mașinii monotermă

Carnot a fost primul care a arătat că nu este posibil să funcționeze o mașină cu un singur rezervor (termostat), având nevoie de cel puțin două. În natură nu exista un proces ciclic monoterm, deci nu se poate realiza conversia periodică a lui Q în L fără modificări în mediul exterior, afirmația inversă fiind valabilă (Fig.4.2.)

Așadar, *într-o transformare ciclica monotermă este imposibil să se transforme căldura în lucru mecanic fără schimbări în mediul exterior.*

Conținutul acestui postulat este cunoscut sub denumirea de “*formularea de bază a principiului al doilea al termodinamicii*”

Instalația care ar transforma periodic, fără compensație căldura unui corp oarecare în lucru mecanic se numește *perpetuum mobile de speța a II-a*. (W.Ostwald 1853-1932).

Formularea de bază se regăsește sub două forme, cele ale lui Clausius și Thomson:

¹⁰ Postulatul W. Thomson (Lord Kelvin): *nu este posibil un proces ciclic reversibil în cursul caruia să fie transformată în L , Q primită de la o singură sursă de căldură și nu se poate construi un perpetuum mobile de speța a II-a.*

²⁰ Axioma Clausius: *Căldura nu trece de la sine de la un corp cu o temperatură dată la un corp cu o temperatură mai ridicată.*

Se poate demonstra că cele două formulări sunt echivalente.

4.3. Fapte experimentale care au condus la principiul al doilea al termodinamicii. Procese reversibile și ireversibile

Cel de-al II-lea principiu al termodinamicii arată prin experiență că nu pot exista procese în care să aibă loc transformarea căldurii în lucru mecanic fără compensație (transformarea necompensată a Q în L) și în al doilea rând posibilitatea existenței altor procese care nu sunt legate de o asemenea transformare.

Astfel, principiul al doilea duce la împărțirea proceselor în reversibile și ireversibile (exp. din fig.4.1- proces ireversibil).

Procesul de trecere a unui sistem termodinamic din starea σ_1 în starea σ_2 se numește reversibil dacă trecerea $\sigma_2 \rightarrow \sigma_1$ nu este legată de o transformare necompensată a Q în L ; procesul de trecere a unui sistem termodinamic din starea σ_1 în starea σ_2 se numește ireversibil dacă trecerea $\sigma_2 \rightarrow \sigma_1$ este legată de o transformare necompensată a Q în L .

Evident, orice proces cvasistatic este reversibil, Experiența arată că, exceptând două procese nestatice cunoscute până acum, supraconductibilitatea și suprafluiditatea, toate procesele nestatice (reale) sunt ireversibile.

Exemple de procese ireversibile:

1⁰ Destinderea unui gaz în vid.

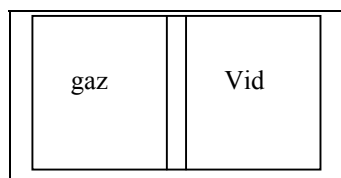


Fig. 4.4. Experiența lui Joule privind detenta adiabatică a gazului perfect în vid.

Sistemul după deblocarea pistonului ocupa întreg volumul și pentru că în destinderea adiabatică în vid $p_{\text{ext}} = 0$, $\delta L = 0$, $\delta Q = 0$ care implică $dU = 0$ și ca urmare proces izoterm $\Delta T = 0$. Readucerea sistemului în starea inițială (principiul I nu interzice acest lucru) trebuie realizată prin comprimarea cu consum de L din exterior. Dar prin comprimare gazul se încălzește și căldura respectivă trebuie convertită integral în lucru mecanic consumat, ceea ce nu este realizabil fără modificări în mediul exterior, deci fără compensație.

2⁰ Procesul de difuzie în gaze

Acest proces este de asemenea ireversibil. Într-adevăr, dacă într-un balon se află două gaze separate printr-un perete și se scoate apoi peretele, fiecare gaz va difuza în celălalt. Pentru a le separa trebuie ca fiecare gaz să fie comprimat; în acest caz pentru ca gazele să nu se încălzească este necesar să se ia căldură de la ele iar pentru ca această căldură să nu producă modificări în mediul exterior ar trebui ca să se transforme în lucru mecanic fără compensație, ceea ce nu este posibil.

3⁰ Procesul de transmitere a căldurii *la o diferență de temperatură finită* este ireversibil, întrucât trecerea inversă este legată de luarea unei cantități determinate de căldură de la corpul rece, de transformare în lucru mecanic și de cheltuirea ei pentru creșterea energiei corpului încălzit. Ireversibilitatea rezultă și din faptul că el este nestatic.

4⁰ Procesul de frecare

În procesul de frecare, lucrul mecanic poate fi transformat în căldură fără compensație, întrucât trecerea inversă a sistemului din starea finală în cea inițială este legată de transformarea necompensată a căldurii în lucru mecanic; rezultă ca procesele în care există frecare sunt ireversibile. Deci un proces ireversibil în care există frecare este nestatic.

Ne propunem să obținem expresia analitică a celui de-al doilea principiu al termodinamicii în vederea aplicării sale ulterioare și vom studia principiul al doilea al termodinamicii pentru procesele de echilibru (cvasistatice) și procesele de neechilibru (nestatice).

4.4. Principiul al doilea al termodinamicii pentru procese reversibile

4.4.1. Transformarea ciclică bitermă. Teorema Carnot.

Rezultatele experimentale sintetizate în enunțul de bază al principiului al doilea și în formulările echivalente au arătat ca nu se poate construi o mașină monotermă. Rămâne totuși întrebarea: *este posibilă conversia parțială a Q în L și în ce raport?*

Da, printr-o mașină termică a cărei substanță de lucru, schimbând căldură cu doua sau mai multe termostate efectuează lucru mecanic.

Spunem că un sistem termodinamic efectuează o *transformare bitermă* atunci când sistemul schimbă căldură cu două termostate de temperaturi θ_1 și θ_2 , $R(\theta_1)$ și $R(\theta_2)$.

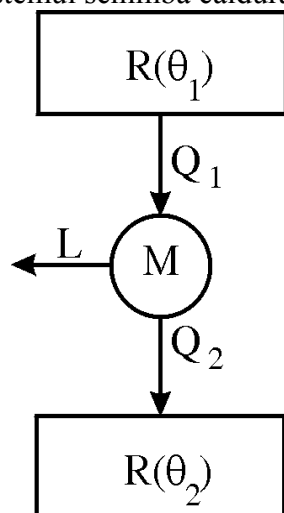
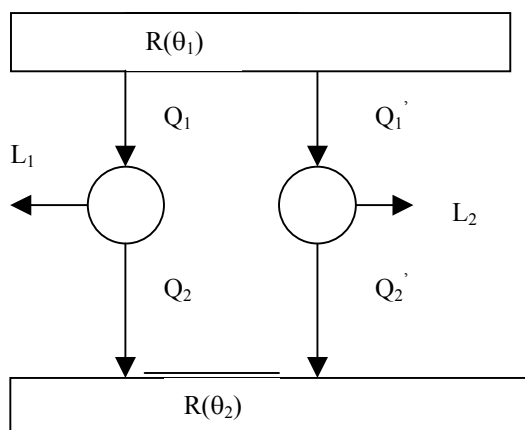


Fig.4.5. Schema mașinii biterme

Pentru transformări ciclice reversibile biterme se poate demonstra **prima teorema Carnot**: *raportul căldurilor schimbate de un sistem cu două termostate cu θ_1 și θ_2 într-un proces ciclic biterm reversibil, este același pentru orice sistem, nedepinzând de natura sistemului, fiind o funcție universală de temperatura termostatelor (θ =temperatura empirică).*



Considerăm două sisteme (corpuri de lucru) de natură diferită, M_1 și M_2 care efectuează simultan sau succesiv, procese ciclice biterme reversibile, schimbând căldură cu același termostat ca în figura. Fie Q_1 și Q_2 căldurile primite de la cele două termostate.

Repetând ciclul de n ori, obținem o noua transformare ciclică bitermă, cantitatea de căldură fiind: nQ_1 , nQ_2 .

Transformarea fiind reversibilă ciclul poate fi parcurs și în sens invers, sistemele primind atunci căldurile $-Q_1$ și $-Q_2$. Repetând de asemenea, experiența de n ori, există

pentru M_1 un ciclu reversibil pentru care căldurile au valorile $-nQ_1$ și $-nQ_2$ cu n număr întreg mai mare sau mai mic decât zero.

Considerăm apoi sistemul M_2 care schimbă căldură cu aceleași două termostate, efectuând o transformare ciclică bitermă reversibilă. Dacă într-un ciclu schimbă căldurile Q'_1 și Q'_2 atunci în urma repetării ciclului de m ori va schimba căldura mQ'_1 și mQ'_2 , cu m de aceeași natură ca și n .

Reunind cele două sisteme M_1 și M_2 și cele două cicluri biterme reversibile într-un singur ciclu biterm reversibil pentru sistemul $M_1 + M_2$, căldurile primite de la cele două termostate vor fi: $nQ_1 + mQ'_1$ și $nQ_2 + mQ'_2$, cu m și n numere întregi arbitrare mai mari sau mai mici decât zero.

Putem alege n și m astfel încât căldura schimbată de sistemul $M_1 + M_2$ cu cel de-al doilea termostat să fie zero:

$$nQ_2 + mQ'_2 = 0 \quad 4.4$$

strict vorbind acest lucru nu este posibil decât dacă Q'_2 / Q_2 este un număr rațional.

Raportul este un număr real, dar îl putem aproxima foarte bine printr-un număr rațional. Deci sistemul $M_1 + M_2$ efectuează o transformare monotermă ciclică reversibilă(!). Conform enunțului primar (ec. 4.1), înseamnă că și căldura schimbată cu rezervorul $R(\theta_1) = 0$.

$$nQ_1 + mQ'_1 = 0 \quad 4.5$$

Din ecuațiile 4.4 și 4.5 rezultă:

$$\frac{n}{m} = -\frac{Q'_2}{Q_2} \quad \text{și} \quad \frac{n}{m} = -\frac{Q'_1}{Q_1}$$

$$\text{Adică, } \frac{Q'_2}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q_1} \text{ sau } \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q'_2} \quad 4.6$$

Ecuația 4.6 arată ca *raportul căldurilor schimbate cu termostatele nu depinde de corpul (substanța) de lucru*. Deci:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -f(\theta_1, \theta_2) \quad 4.7$$

$f(\theta_1, \theta_2)$ este o funcție universală de temperatură, depinde numai de scara de temperatură aleasă iar semnul minus a fost ales ca să fie pozitiv definită. Ecuația 4.7 constituie **teorema Carnot**.

4.4.2. Proprietățile funcției $f(\theta_1, \theta_2)$

$$\text{a) În 4.7 inversăm indicii: } \frac{Q_2}{Q_1} = -f(\theta_2, \theta_1) \quad 4.8$$

Din 4.7 și 4.8 se obține:

$$f(\theta_2, \theta_1) = \frac{1}{f(\theta_1, \theta_2)} \quad 4.9$$

$$\text{b) } f(\theta_1, \theta_2) \neq 0$$

Într-adevăr, dacă am avea pentru anumite valori ale lui θ_1, θ_2 , $f(\theta_1, \theta_2) = 0$, atunci din 4.7 ar rezulta ca $Q_1 = -Q_2 f(\theta_1, \theta_2) = 0$. Deci Q_1 ar fi zero fără ca Q_2 să se anuleze. Transformarea s-ar reduce la o transformare ciclică monotermă reversibilă, deoarece

schimbul de căldură cu $R(\theta_1)$ este zero. Dar formularea de bază exclude această posibilitate.

$$c) f(\theta_1, \theta_2) \neq \infty \quad 4.11$$

proprietate care rezultă din a și b. Presupunând-o continuă, rezultă că funcția Carnot are mereu un semn constant, deoarece nu și-ar schimba semnul decât trecând prin zero sau infinit.

$$d) f(\theta, \theta) = 1$$

Dacă θ_1, θ_2 sunt egale, transformarea este de fapt monotermă ciclică și reversibilă și căldura totală schimbată de cele două termostate de temperaturi egale este $Q_1 + Q_2$. Conform cu formularea de bază a principiului al doilea, $(Q_1 + Q_2) = 0$, de unde rezultă:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -1 \quad 4.12$$

Comparând 4.12 cu 4.7 pentru $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, rezultă:

$$f(\theta, \theta) = 1 \quad 4.13$$

Din proprietatea (c) rezulta atunci ca funcția Carnot nu poate lua decât valori mai mari ca zero. Din acest motiv s-a luat semnul minus în ecuația (4.7).

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

Consideră în afara termostatelor de temperatură θ_1 și θ_2 un al treilea de temperatură θ_0 ca în figura 4.6.

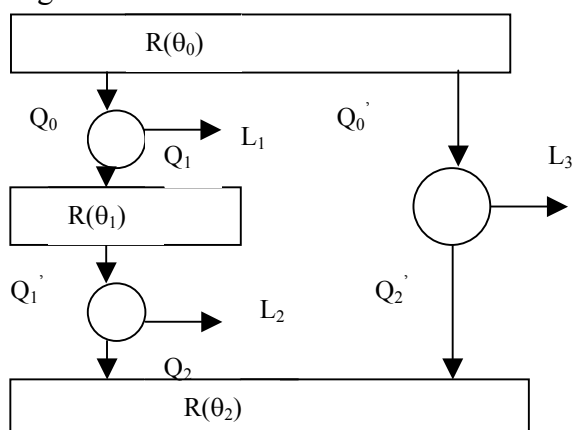


Fig.4.6.

În acest caz teorema Carnot se scrie:

$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_0} &= -f(\theta_1, \theta_0) \\ \frac{Q_1'}{Q_2} &= -f(\theta_1, \theta_2) \\ \frac{Q_2'}{Q_0} &= -f(\theta_2, \theta_0) \end{aligned} \quad 4.14$$

În transformare, sistemul $(M_1 + M_2 + M_3)$ primește căldurile de la rezervoare după cum urmează:

$$\begin{array}{cc} R(\theta_1) & Q_1 + Q_1' \\ R(\theta_2) & Q_2 + Q_2' \end{array} \quad 4.15$$

$$R(\theta_0) \quad Q_0 + Q'_0$$

Se poate realiza masina termica astfel încât

$$(Q_1 + Q'_1) = 0, (Q_2 + Q'_2) = 0 \quad 4.16$$

În acest caz dacă ecuațiile 4.15 sunt satisfăcute, atunci transformarea este ciclică monotermă, reversibilă deoarece nu mai schimbă căldură decât cu $R(\theta_0)$. Conform cu formularea de bază a principiului al II-lea, rezultă:

$$Q_0 + Q'_0 = 0, \text{ deci } \frac{Q'_0}{Q_0} = -1$$

Ca urmare, ec.4.14 devin, din ec. 4.16:

$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_0} &= -f(\theta_1, \theta_0) \\ -\frac{Q_1}{Q_2} &= -f(\theta_1, \theta_2) \\ \frac{Q_2}{Q_0} &= -f(\theta_2, \theta_0) \end{aligned} \quad 4.17$$

Din ec.(4.17). împărțind membru cu membru prima și ultima relație se obține:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(\theta_1, \theta_0)}{f(\theta_2, \theta_0)} \quad 4.18$$

Comparând (4.18) cu cea de-a doua relație din 4.17 se obține:

$$\frac{f(\theta_1, \theta_0)}{f(\theta_2, \theta_0)} = f(\theta_1, \theta_2) \quad 4.18'$$

În care θ_1 și θ_2 sunt arbitrare.

4.4.3. Temperatura termodinamica absolută. Egalitatea lui Clausius

$$\text{Fie o funcție } \varphi(\theta) = f(\theta, \theta_0) \quad 4.19$$

cu θ_0 presupusă fixă și θ lăsată să varieze.

Din proprietatea (c) a funcției universale $f(\theta, \theta_0)$, rezultă ca $\varphi(\theta)$ este mereu pozitivă, fără să se anuleze sau să devină infinită.

$$\varphi(\theta) > 0 \quad 4.20$$

Relația 4.18' se scrie:

$$\frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} = f(\theta_1, \theta_2) \quad 4.21$$

Relația (4.19) arată ca $\varphi(\theta)$ depinde de alegerea lui θ_0 . Pentru altă alegere θ_0' avem o nouă funcție:

$$\varphi'(\theta) = f(\theta, \theta_0') = \frac{f(\theta, \theta_0)}{f(\theta_0', \theta_0)} = \frac{\varphi(\theta)}{f(\theta_0', \theta_0)} \quad 4.22$$

Deci noua funcție $\varphi'(\theta)$ nu diferă de vechea funcție $\varphi(\theta)$ decât prin factorul constant și pozitiv $\frac{1}{f(\theta_0', \theta_0)} = f(\theta_0, \theta_0')$, conform proprietății (a). Reciproc, dacă înlocuim

funcția $\varphi(\theta)$ cu funcția: $\varphi'(\theta) = k \varphi(\theta)$ cu $k > 0$, constantă, proprietățile 4.20 și 4.21 sunt valabile pentru $\varphi'(\theta)$. Funcția $\varphi(\theta)$ se notează cu T și se numește “**temperatură**”

termodinamică” sau **“temperatură absolută”**, corespunzătoare temperaturii empirice θ , independentă de natura sistemului în studiu.

$$T = \varphi(\theta) \quad 4.23$$

Marimea T este mereu pozitivă, (extremele $T = 0$ și $T \rightarrow \infty$ sunt excluse) și definită până la un factor constant pozitiv. Acest factor se fixează printr-o convenție suplimentară. Această convenție, acceptată internațional, spune că punctul triplu al apei are temperatura absolută

$$T = 273,16 \text{ K}$$

Se observă că relația 4.23 definește o scară de temperatură, dacă mai arătăm ca funcția $\varphi(\theta)$ este monoton crescătoare. (aceasta după ce vom demonstra inegalitatea Clausius)

Ținând seama de (4.21) și (4.23), relația (4.7- teorema Carnot) devine:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} = -\frac{T_1}{T_2}$$

și astfel:

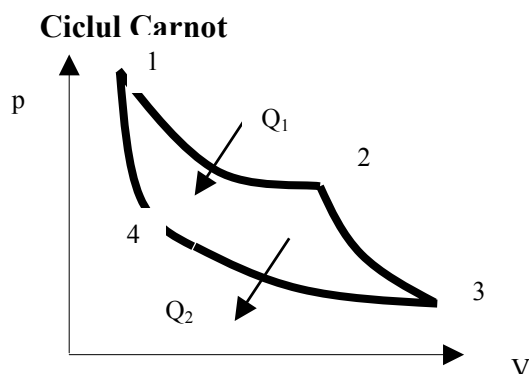
$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

deci:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad 4.24$$

cunoscută sub numele de **“egalitatea lui Clausius”**, adevărată pentru transformarea ciclică bitermă și reversibilă.

Ecuatia 4.24 semnifică: suma algebrică a căldurilor reduse într-o transformare ciclică bitermă reversibilă este zero. Ea este valabilă pentru orice ciclu Carnot reversibil.



Ciclul Carnot este descris de substanța de lucru între două surse de căldură sursa caldă și sursa rece. Corpul de lucru (de exemplu gazul) primește o cantitate de căldură de la sursa caldă a cărei temperatură T_{sc} este mai mare decât temperatura substanței de lucru ($T_{sc} > T_1$). Gazul se dilată producând lucru mecanic (de ex. deplasează un piston într-un cilindru).

Această transmitere a căldurii către substanța de lucru poate fi imaginată ca producându-se la o temperatură constantă a gazului (mai exact scăderea temperaturii gazului ca urmare a destinderii este compensată de aportul de căldură din exterior). Se realizează deci, o transformare izotermă la $T_1 = \text{const}$. După ce gazul se destinde până la o anumită stare (2) aportul de căldură încetează așa că destinderea gazului se face fără aport de căldură, deci adiabatic. În cursul destinderii adiabatică temperatura substanței de lucru scade deoarece lucrul mecanic este produs pe seama scăderii energiei interne.

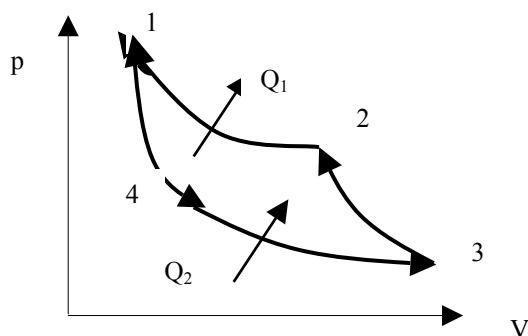
După ce gazul a atins starea (3) de temperatură T_2 , destinderea care produce lucru mecanic încetează iar substanța de lucru începe să revină la starea inițială. Datorită

lucrului mecanic produs de la o sursă exterioară oarecare, gazul se comprimă și în cursul acestei comprimări degajă o anumită cantitate de căldură care este transmisă sursei reci a cărei temperatură $T_{sr} < T_2$. Acest transfer de căldură de la substanța de lucru la sursa rece se produce astfel încât temperatura gazului în timpul comprimării rămâne constantă. Altfel spus, comprimarea se face urmând izoterma $T_2 = \text{const}$. După ce gazul atinge starea (4) schimbul de căldură încetează dar gazul continuă să se comprime (adiabatic) până în starea inițială. Deci ciclul Carnot se compune din două izoterme și două adiabate. Lucrul mecanic produs de gaz este reprezentat de aria de sub curba 1-2-3, cel efectuat asupra gazului de aria de sub curbele 3-4-1 iar lucrul mecanic util furnizat unui receptor exterior este aria ciclului 1-2-3-4. Q_1 este căldura furnizată substanței de lucru de către sursa caldă, Q_2 căldura cedată de substanța de lucru sursei reci. Dat fiind că aportul de căldură de la sursa caldă la substanța de lucru se produce în timpul transformării 1-2 la o diferență de temperatură constantă $T_{sc} - T_1$ iar cedarea de căldură sursei reci în timpul transformării 3-4 tot la o diferență de temperatură finită $T_2 - T_{sr}$ este evident că transformările 1-2 și 3-4 sunt ireversibile. *Ireversibilitatea transformărilor poate fi redusă aproape la zero dacă diferența dintre temperatura corpului de lucru și cea a sursei calde este infinit de mică:*

$$T_1 = T_{sc} - dT$$

$$T_2 = T_{sr} + dT$$

Dacă aceste condiții sunt îndeplinite și dacă destinderea gazului în 2-3 ca și comprimarea sa în 4-1 se efectuează fără frecări, ciclul considerat devine reversibil. Într-adevăr să analizăm un ciclu Carnot descris de aceeași substanță de lucru și aceleași două surse însă în sens invers.



Gazul se dilată urmând adiabata 1-4 și efectuând un lucru mecanic. Temperatura scade în cursul destinderii adiabatice. După ce atinge starea (4) în care temperatura (T_{II}) nu diferă decât cu o valoare mică față de cea a sursei reci, destinderea adiabetică încetează;

$$T_{II} = T_{sr} - dT$$

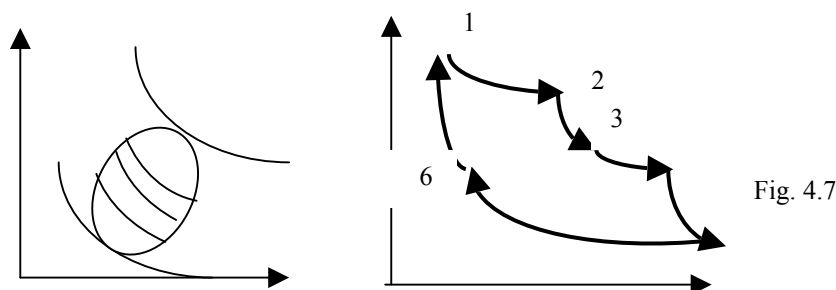
Gazul se destinde, urmând izoterma 4-3 ($T_{II} = \text{const}$) primind căldură de la sursa rece. În continuare asupra gazului se efectuează lucru mecanic din exterior în comprimarea adiabatică 3-2 și gazul se încălzește. Starea (2) se alege astfel încât temperatura gazului (T_1) să fie superioară temperaturii sursei calde cu o cantitate infinit mică: $T_1 = T_{sc} + dT$. gazul este comprimat în continuare, urmând izoterma T_1 ceea ce duce la starea sa inițială (1). Compararea egalităților dintre temperaturi ne arată că $T_1 = T_I$ și $T_2 = T_{II}$ cu o precizie de până la o mărime infinit mică. Aceasta înseamnă că într-un ciclu Carnot invers starea substanței de lucru se modifică într-un același interval de temperatură ca și cea dintr-un ciclu Carnot direct. Lucrul mecanic pe ciclu va fi $-L$; semnul minus arată că lucrul mecanic este furnizat de către o sursă exterioară. Q_2 este luată de la sursa rece și transferată sursei calde. În plus, sursa caldă

mai primește și o cantitate de căldură echivalentă lucrului mecanic pe ciclu furnizat din exterior : $Q_1 = Q_2 + L_{\text{ciclu}}$. Deoarece $T_I = T_I$ și $T_2 = T_{II}$ în ciclu invers sursa rece cedează aceeași căldură pe care o primește în ciclul direct iar sursa caldă primește aceeași Q_1 pe care o furnizează în ciclul direct. Deci lucru mecanic consumat de o sursă exterioară pentru realizarea ciclului invers este același cu lucrul mecanic furnizat consumatorului exterior în ciclul direct.

Așadar, am realizat un ciclu Carnot invers, urmând exact drumul ciclului direct, adică într-un mod reversibil.

Această reversibilitate a ciclului a fost obținută datorită egalității (cu o precizie pâna la o mărime infinit mică) temperaturilor sursei calde și substanței de lucru și sursei reci și substanței de lucru. Dacă diferența de temperatură dintre sursa de căldură și substanța de lucru ar fi finită atunci *ciclul ar fi ireversibil*.

Revenind la egalitatea lui Clausius, dacă ciclul ar consta din n transformări izoterme cărora le corespund sursele de căldură la temperaturile $T_1, T_2, \dots, T_n$, prin defalcarea în $n-1$ cicluri Carnot se poate generaliza relația (4.24). *Orice ciclu reversibil care are o configurație oarecare poate fi reprezentat ca o sumă de cicluri Carnot elementare, fiecare fiind compus din două adiabate și două izoterme.* Primirea și cedarea de căldură în fiecare dintre aceste cicluri elementare se realizează urmând izoterme. Așa cum am mai spus, pentru aceasta este necesar să existe un număr infinit de mare de cicluri elementare. Suma ciclurilor Carnot elementare este perfect echivalentă cu un ciclu reversibil primar oarecare. Într-adevăr, deoarece adiabatele comprimării și destinderii fiecărui ciclu Carnot elementar sunt dispuse la o distanță infinit mică una de alta, fenomenele de schimb de căldură pot fi considerate izotermice; fiecare adiabată, cu excepția celor două extreme, fiind parcursă de două ori și în sensuri inverse, lucrul mecanic total al ciclului rămâne neschimbat, deoarece se afla pe cicluri Carnot elementare.



$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_4}{T_3} = 0$$

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_5}{T_3} = 0$$

se adună și rezultă:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_4 + Q_5}{T_3} = 0$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$$

Așadar, se poate generaliza prin:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad 4.25$$

Numarul n de izoterme legate prin adiabate poate fi oricât de mare. În felul acesta pentru o transformare ciclică reversibilă oarecare, ciclul se împarte într-o mulțime de cicluri Carnot infinit de mici (fig. 4.7) și suma (4.25) extinsă la întreg conturul ciclului, devine:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad 4.26$$

Aceasta este **integrala lui Clausius pentru un ciclu reversibil**. În această expresie T reprezintă temperatura sursei cu care vine în contact agentul termic (substanța de lucru) pe o porțiune elementară a ciclului și cu care schimbă caldura elementară δQ . Ciclul fiind presupus reversibil, temperatura T a sursei este egală cu temperatura agentului termic care evoluează în ciclu.

4.4.4. ENTROPIA. Forma generală a principiului al doilea pentru procese reversibile

Ecuția (4.26) arată că mărimea $\delta Q/T$ reprezintă o diferențială totală exactă, așadar, are proprietățile unei mărimi de stare. Clausius i-a dat numele de **entropie- S** .

$$\text{Deci, } dS = \frac{\delta Q}{T} \quad 4.27$$

Mărimea definită prin ecuația (4.27), numită entropie absolută are următoarele proprietăți:

- este mărime de stare aditivă, conservativă în procesele izentropice;
- este definită până la o constantă arbitrară;
- în cazul proceselor ciclice, variația entropiei este zero.

Asemănarea dintre ecuația $\delta Q = TdS$ și $\delta L = AdA$ permite interpretarea temperaturii ca o forță generalizată termică a sistemului, S fiind un parametru de tip coordonată generalizată pentru procesul de transmisie a căldurii.

Ecuția (4.27) constituie exprimarea cantitativă a principiului al doilea al termodinamicii, pentru procese cvasistatice reversibile: *forma generală a principiului al II-lea pentru procese cvasistatice reversibile*.

Ecuția $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ constituie expresia matematică a principiului al II-lea al termodinamicii pentru procese ciclice (aceasta exprimă univocitatea funcției S). Integrala lui dS de-a lungul unei curbe deschise (transformare reversibilă în care starea inițială și finală nu coincid) nu depinde decât de starea inițială și cea finală.

$$\int_{\sigma_i}^{\sigma_f} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{\sigma_i}^{\sigma_f} dS = S(\sigma_f) - S(\sigma_i) \quad 4.28$$

4.4.5. Considerații matematice în legătură cu caracterul olonom al căldurii

Întrucât conform ecuației calorice (de exemplu): $\delta Q = C_{A_i} dT + \sum_i \lambda_{a_i} da_i$ căldura reprezintă o formă Pfaff de ordinul întâi se pune

problema cercetării caracterului ei olonom sau neolonom.

Fie o funcție $F(x,y)$, pentru care putem scrie:

$$\delta F = M(x,y)dx + N(x,y)dy \quad 4.29$$

cu M și N funcții continue derivabile.

Teoremă: pentru ca expresia 4.29 să fie diferențială totală exactă a unei funcții de două variabile este suficient să fie satisfăcută relația:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} \text{ adică, } \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \quad 4.30$$

Dacă $\frac{\partial M}{\partial y} \neq \frac{\partial N}{\partial x}$ atunci F este o formă Pfaff și există întotdeauna o funcție $\mu(x,y)$ astfel încât produsul $\mu(x,y)\delta F$ admite o diferențială totală. $\mu(x,y)$ se numește factor integrant.

$$\mu(x,y)\delta F = dG(x,y) = \frac{\partial G}{\partial x}dx + \frac{\partial G}{\partial y}dy \quad 4.31$$

Ecuția $\mu(x,y)\delta F = 0$ admite o familie de curbe integrale $F^*(x,y) = \text{ct.}$; curbele se numesc adiabatate.

Formele Pfaff care admit diferențială sau factor integrant se numesc *olonomie* iar în caz contrar *neolonomie*.

Formele olonome conduc întotdeauna la o familie de adiabatate (curbe sau suprafețe) care este legată de o funcție care admite diferențială.

Caldura elementară δQ reprezintă o formă Pfaff care pentru sistemele termodinamice simple este întotdeauna olonomă (admite factor integrant). Proprietatea de olonomie implică definirea entropiei:

$dS = \mu(V,T)\delta Q$; $\mu(V,T) = \eta(T) \cdot \phi(S)$, adică entropia este definită până la un factor arbitrar. $\eta(T) = 1/T$ și rezultă $dS = \delta Q/T$ cu $S = S(a_i, T)$.

4.5. Principiul al II-lea al termodinamicii pentru procese ireversibile (nestatice)

Dacă integrala $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ (4.26) nu este nulă ci are o valoare, înseamnă că ciclul este ireversibil. Cu cât valoarea este mai mare, cu atât ciclul este mai departe de reversibilitate. De aici rezultă ideea că variația de entropie poate fi folosită drept criteriu de apreciere a reversibilității.

4.5.1. Integrala lui Clausiu pentru procese termodinamice ciclice ireversibile

Se consideră două mașini termice M_1 și M_2 care lucrează după cicluri Carnot, folosind aceleași surse de căldură $R(T_1)$ și $R(T_2)$.

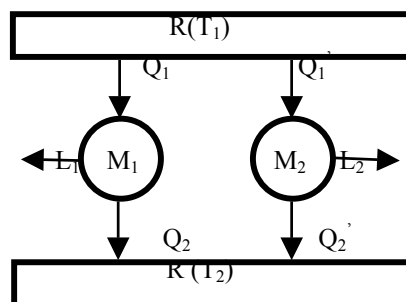


Fig.4.8.
 M_1 mașină reversibilă
 M_2 mașină ireversibilă

Mașinile funcționează astfel încât agenții termici respectivi primesc aceeași cantitate de căldură de la sursa caldă. În consecință, sistemul compus ($M_1 + M_2$) va parcurge de asemenea un proces ciclic biterm ireversibil, obținut prin reunirea a n cicluri reversibile efectuate de M_1 și a m cicluri ireversibile efectuate de M_2 .

	$R(T_1)$	$R(T_2)$
M_1	nQ_1	nQ_2

M_2	mQ_1'	mQ_2'
$M_1 + M_2$	$nQ_1 + mQ_1'$	$nQ_2 + mQ_2'$

Punem condiția $nQ_2 + mQ_2' = 0$; atunci transformarea sistemului $M_1 + M_2$ este monotermă. Dat fiind că transformarea lui M_2 este ireversibilă, atunci întreaga transformare a sistemului $M_1 + M_2$ este ireversibilă și avem conform cu formularea primară a principiului al II-lea:

$$nQ_1 + mQ_1' < 0 \quad 4.32$$

Așadar, $\frac{n}{m} = -\frac{Q_2'}{Q_2}$ și $\frac{nQ_1}{T_1} + \frac{nQ_2}{T_2} = 0$

Rezultă: $nQ_1 = -\frac{T_1}{T_2}nQ_2$ sau $nQ_1 = \frac{T_1}{T_2}mQ_2'$ 4.33

pentru că $T_1 \neq 0$, înlocuind 4.33 în 4.32 se obține:

$$mQ_1' + \frac{T_1}{T_2}mQ_2' < 0 \quad 4.34$$

De unde se poate scrie: $\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} < 0$ 4.35

Relația 4.35 poate fi extinsă la orice ciclu format dintr-o mulțime de cicluri Carnot ireversibile:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad 4.36$$

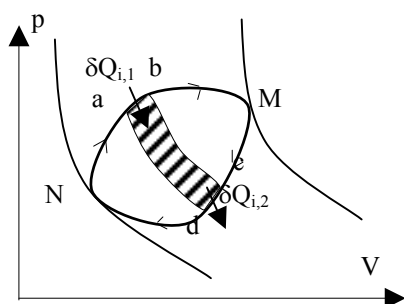


Fig.4.9 Ciclu oarecare ireversibil divizat în cicluri Carnot elementare ireversibile

În cursul proceselor elementare ab și cd, temperatura variază infinitesimal cu dT. Dacă neglijăm variația infinitesimală dT, atunci ab și cd sunt izoterme ireversibile, pentru că aparțin ciclului ireversibil. Transformările ad și cb sunt prin ipoteză, transformări adiabatice reversibile. Deci pentru ciclul Carnot elementar ireversibil abcd, funcția Carnot se scrie:

$$\left(\frac{\delta Q_{i,1}}{T_1} + \frac{\delta Q_{i,2}}{T_2} \right) < 0 \quad 4.37$$

Pentru toate ciclurile infinitesimale Carnot care alcătuiesc ciclul ireversibil oarecare se obține:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0 \quad 4.38$$

Procesul de trecere la limită ($n \rightarrow \infty$) va conduce în cazul transformării ciclice ireversibile la integrala:

$$\oint \frac{\delta Q_{irev}}{T} < 0 \quad 4.39$$

Aceasta este integrala Clausius pentru un ciclu ireversibil oarecare. Ea este negativă spre deosebire de cazul proceselor ciclice reversibile când este zero.

4.5.2. Forma generală a principiului al II-lea al termodinamicii pentru procese ireversibile

Ecuatia (4.39) este importantă pentru că ea conduce la formularea matematică a principiului al doilea pentru procese ireversibile, oferind un criteriu cantitativ de apreciere a ireversibilității.

Să considerăm o transformare ireversibilă între stările $\sigma_1 \rightarrow \sigma_2$ (Fig.4.10) și o transformare reversibilă $\sigma_2 \rightarrow \sigma_1$.

$$\oint \frac{\delta Q_{irev}}{T} = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\delta Q_{irev}}{T} + \int_{\sigma_2}^{\sigma_1} \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0 \quad 4.40$$

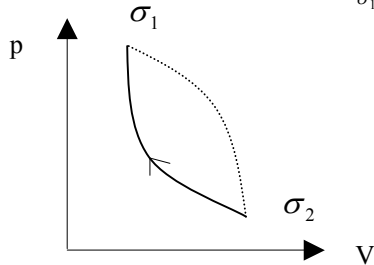


Fig.4.10:
 $\sigma_2 \rightarrow \sigma_1$ transformare reversibilă
 $\sigma_1 \rightarrow \sigma_2$ transformare ireversibilă

Dar pentru procesul reversibil $\sigma_2 \rightarrow \sigma_1$, rezultă:

$$\int_{\sigma_2}^{\sigma_1} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = - \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad 4.41$$

Înlocuind (4.41) în (4.40) se obține:

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\delta Q_{irev}}{T} - \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0$$

adică:

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\delta Q_{irev}}{T} < \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad 4.42$$

Dar conform cu cele arătate anterior, $\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ reprezintă variația mărimii de stare - entropia.

Astfel:

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\delta Q_{irev}}{T} < (S_2 - S_1) \quad 4.43$$

Aceasta este formularea matematică a principiului al II-lea pentru procese ireversibile. Ea afirmă: *în transformările ireversibile valoarea Integralei lui Clausius este mai mică decât variația entropiei.*

Principiul al II-lea poate fi exprimat, în general, astfel:

$$(S_2 - S_1) \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad 4.44$$

sau pentru un proces elementar:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad 4.45$$

Aceasta arată că entropia poate constitui o măsură a gradului de ireversibilitate a proceselor termodinamice.

În cazul sistemelor izolate adiabatic, 4.45 devine:

$$dS \geq 0, \quad S_2 \geq S_1 \quad 4.46$$

În cazul proceselor adiabatic, în general pentru sisteme izolate adiabatic, în care se desfășoară procese reversibile sau ireversibile, *entropia rămâne constantă sau nu poate decât să crească*. Adică pentru un sistem izolat, integrala Clausius este nulă, deoarece sistemul nu schimbă căldură cu mediul ambiant și deci:

$$(S_2 - S_1)_{\text{sist.izolat}} \geq 0 \quad 4.46'$$

• **Entropia unui sistem izolat** nu poate să scadă; ea se menține *constantă* dacă în sistem se desfășoară numai procese reversibile și *crește* dacă în sistem au loc procese ireversibile.

Dacă în starea inițială sistemul se află în echilibru termodinamic intern, entropia va rămâne constantă în timp.

În cazul în care, starea inițială a sistemului termodinamic este de neechilibru termodinamic, în sistem se desfășoară *proces spontane ireversibile*, care tind să aducă sistemul într-o stare de echilibru termodinamic; în acest caz, conform cu ecuația 4.46', entropia va crește, tinzând către o valoare finală maximă. Odată atinsă această valoare, sistemul va rămâne în echilibru până la eventuala ridicare a izolării, ceea ce se exprimă prin:

$$dS = 0 \quad d^2 S < 0 \quad 4.47$$

Într-un sistem izolat, echilibrul presupune egalizarea temperaturilor tuturor corpurilor care alcătuiesc sistemul; după stabilirea echilibrului nu se mai poate produce în sistem transformarea căldurii în lucru mecanic, deoarece lipsesc sursele de căldură de temperaturi diferite. Deci *creșterea entropiei unui sistem izolat reprezintă o măsură a degradării energiei*, adică a reducerii capacității de producere a lucrului mecanic în interiorul sistemului.

4.5.3. Sursa de entropie

Cu ajutorul entropiei ca funcție de stare, definită pe baza principiului al doilea, se poate stabili *sensul în care se desfășoară procesele în natură*.

În cazul sistemelor **neizolate**, entropia variază atât datorită ireversibilității proceselor cât și datorită schimbului de căldură cu exteriorul.

Astfel, dacă exprimăm principiul al II-lea sub forma:

$$TdS - \delta Q \geq 0 \quad 4.48$$

unde δQ este căldura schimbată de sistem cu mediul exterior; notăm cu $\delta \overline{Q} = TdS - \delta Q$,

căldura *necompensată* cum a fost numită de Clausius și ecuația (4.48), devine ($\delta \overline{Q}$ intervine în procesele ireversibile și este zero în cele reversibile):

$$\overline{\delta Q} \geq 0 \quad 4.49$$

ținând seama de această notație, variația de entropie va fi:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\overline{\delta Q}}{T} = d_e S + d_i S \quad 4.50$$

unde $d_e S$ se datorește schimbului de căldură δQ cu mediul exterior iar $d_i S$ reprezintă entropia produsă datorită creerii de căldură necompensată $\overline{\delta Q}$ în interiorul sistemului în urma unui proces care se desfășoară ireversibil.

Deci, din (4.50) rezultă că entropia unui sistem variază fie datorită transportului de entropie de la sistem spre mediu sau din mediu spre sistem ($d_e S$), fie prin crearea ei în sistem ($d_i S$).

Variația entropiei externe, $d_e S$ poate să fie pozitivă, negativă sau nulă, în funcție de interacția sistemului cu mediul.

Astfel, pentru un sistem izolat adiabatic, care nu schimbă nici materie nici căldură cu mediul exterior, $d_e S=0$ iar $d_i S \geq 0$!!

Entropia poate fi creată în sistem dar nu poate fi distrusă.

În cazul sistemelor deschise care pot schimba atât căldură cât și materie cu mediul, semnul entropiei externe este identic cu semnul cantității de căldură schimbată cu mediul exterior, în acord cu convenția generală de semn pentru pierdere sau câștig de energie.

Entropia creată în sistem este întotdeauna pozitivă; în procese ireversibile se creează entropie, nu se distruge ($d_i S > 0$).

Dacă sistemele sunt izolate: $dS = d_i S$

$$d_i S \geq 0 \quad 4.51$$

În cazul proceselor cvasistatice $d_i S=0$, iar variația entropiei sistemului este egală cu entropia externă.

O problemă fundamentală în termodinamica proceselor ireversibile este exprimarea variației de entropie în timp:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} \quad 4.52$$

Primul termen al membrului al doilea reprezintă viteza schimbului de entropie cu mediul, iar al doilea termen reprezintă viteza cu care se produce entropie în sistem, în urma unui proces.

Se definește în felul acesta, “**sursa de entropie**” (producția de entropie), **P**, ca entropia produsă în unitatea de timp și volum, într-o zonă dată a unui sistem:

$$P = \frac{d_i S}{dt} \quad 4.53$$

O transformare ireversibilă este caracterizată de o valoare pozitivă a sursei de entropie. Valoarea sa scade în cursul unui proces. Ecuația de bilanț pentru sursa de entropie este:

$$P \geq 0 \quad 4.54$$

Într-o transformare ireversibilă sursa de entropie este totdeauna și pretutindeni mai mare decât zero, iar într-un proces reversibil ea se anulează.

4.5.4. Formulări echivalente ale principiului al II-lea al termodinamicii

Sintetizând considerațiile privind transformarea monotermă și bitermă susținute de rezultate experimentale certe, se pot da mai multe enunțuri ale principiului al II-lea al termodinamicii care sunt echivalente sau se completează reciproc, după cum urmează:

- Este imposibil să se construiască o mașină monoterma sau un perpetuum mobile de speța aII-a.
- Este imposibil un proces ciclic în care căldura să treacă de la un termostat cu temperatură scăzută la un termostat cu o temperatură ridicată, fără nici-o modificare în mediul exterior (Clausius).
- Nu este posibil un proces ciclic al cărui unic rezultat să fie efectuarea de lucru mecanic pe seama scăderii energiei interne a unui singur termostat (Thomson).
- În vecinătatea oricărei stări de echilibru a unui sistem termodinamic, omogen, există stări care nu pot fi atinse în mod adiabatic (principiul inaccesibilității adiabatic - Caratheodory). Acest enunț reprezintă faptul că adiabatele nu se intersectează, așa cum principiul zero afirmă că izotermele nu se intersectează.
- Orice sistem termodinamic este caracterizat de o funcție univocă de stare numită entropie, care într-un proces elementar satisface relația $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$, conținând afirmația: pentru sistemele izolate adiabatic în care se desfășoară procese reversibile sau ireversibile, entropia rămâne constantă sau nu poate decât să crească.

Analizând conținutul principiilor I și II se poate realiza o comparație între U și S:

a) Energia internă U se conservă pentru sisteme izolate; cu ajutorul ei nu se poate face distincție între stările inițială și finală, adică nu poate fi indicat sensul în care se desfășoară procesele.

S, dimpotrivă, pentru sisteme izolate adiabatic în care se desfășoară procese ireversibile crește indicând sensul lor de desfășurare.

b) U nu poate fi *creată și nici distrusă*. S poate fi creată în procese ireversibile dar nu poate fi distrusă.

c) Creșterea entropiei în procese ireversibile indică faptul că energia internă se **depreciază**, devine din ce în ce mai puțin accesibilă transformării în lucru mecanic. L maxim se obține în procese reversibile (ideale) în care S rămâne constantă.

d) Principiul I este legat de posibilitatea transformării integrale a L în Q, stabilind echivalența cantitativă a celor două mărimi, iar principiul al II-lea este în legătură cu posibilitatea transformării parțiale a Q în L, afirmând neechivalența calitativă a acestor mărimi.

e) Principiul al II-lea este *de natură statistică* având sens numai pentru sisteme macroscopice finite în spațiu și timp și nu are același grad de generalitate ca principiul I.

Completare la temperatura termodinamică absolută

Acum suntem în măsură să demonstrăm că T este o funcție crescătoare de temperatura empirică. Fie deci două surse termice de temperaturi θ_1 și θ_2 și funcțiile: $T_1 = \varphi(\theta_1)$ și $T_2 = \varphi(\theta_2)$.

Presupunem că $\theta_1 > \theta_2$

Fie A un sistem care nu poate interacționa cu mediul decât termic și în starea inițială are temperatura θ_2 . Dacă punem sistemul A în contact cu un termostat de temperatură θ_1 , atunci A primește o căldură Q_1 până își atinge noua stare de echilibru ($Q_1 > 0$).

Apoi, dacă readucem sistemul A în contact cu θ_2 , atunci A va ceda termostatului de temperatură θ_2 căldura $Q_2 < 0$ și revine în starea sa inițială. Deci $\Delta U = 0$. Cum deja am presupus că $L = 0$, se obține: $Q_1 + Q_2 = 0$ și $Q_2 = -Q_1$.

Procesul fiind biterm și ireversibil, se poate scrie inegalitatea lui Clausius:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

de unde : $Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) < 0$ și $T_1 > T_2$ deoarece $Q > 0$

Deci: $\theta_1 > \theta_2$ determina $T_1 > T_2$ tocmai ceea ce trebuia demonstrat.

Monotonia temperaturii termodinamice ne confirmă ca relația de definiție $T = \varphi(\theta)$ definește o scară de temperatură.