

3. PRINCIPIUL ÎNTÂI AL TERMODINAMICII (L,Q,U,H)

Scimbarea stărilor de echilibru ale sistemului termodinamic, deci efectuarea de către acesta a procesului termodinamic se poate produce numai ca urmare a interacției dintre sistemul considerat și mediul înconjurător.

3.1 Principiul echivalenței dintre lucrul mecanic și căldură

Dintre cele trei principii ale termodinamicii, principiul întâi ca legea transformării și conservării energiei este cel mai general. Faptul că această lege se aplică la toate sistemele din natură, indiferent de “domeniul tradițional” al acestora, a constituit o cucerire epocală pentru gândirea umană.

Legea generală a conservării și transformării energiei a fost stabilită pe trei căi diferite de trei savanți eminenți: R. Mayer, J. Joule și Helmholtz.

Această lege a apărut mai întâi ca o lege care lega două seturi de mărimi și două unități din științe considerate până atunci complet diferite: mecanica și calorimetria sau electricitatea și calorimetria.

Este vorba pe de o parte lucrul mecanic (L) sau lucrul mecanic electric și energia mecanică (cinetică și potențială) cu unitățile lor de măsură iar pe de altă parte căldura (Q) și ulterior energia internă (U) cu unitatea de măsura caloria sau kcal.

Pe baza observațiilor sale asupra unor fenomene naturale diferite medicul și fizicianul

R.Mayer a formulat pentru prima dată (1842) legea transformării și conservării energiei sub forma cea mai generală. A pornit de la a presupune echivalența dintre L și Q și a calculat raportul acestor mărimi, determinând pentru acesta, pe baza datelor experimentale, o valoare constantă.

Clausius a formulat (1850) principiul întâi fără să considere căldura iar Poincaree a folosit experiența lui Joule de echivalență cantitativă între lucru mecanic și căldură și a introdus energia internă. Planck a postulat matematic principiul întâi iar Caratheodory folosește noțiunea suplimentară de înveliș adiabatic care permite să se facă distincție între diversele forme de energie.

3.1.1. Echivalența dintre L și Q. Experiența Joule.

Între anii 1844 și 1854 fizicianul englez Joule a efectuat experiențe care au marcat profund dezvoltarea științei. El își propusese să stabilească o relație între lucrul mecanic consumat pentru degajarea de căldură și căldura degajată. Trebuie să precizăm că până la acest moment calorimetria se dezvoltase și avea metode suficiente de determinare a căldurii.

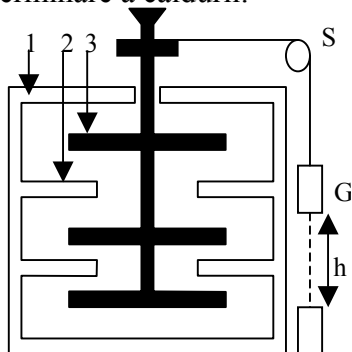


Fig. 3.1.

1. vas de cupru izolat termic și plin cu apă;
2. agitator înzestrat cu palete;
3. palete fixate pe pereții vasului, care să frâneze mișcarea apei în timpul rotației agitatorului.

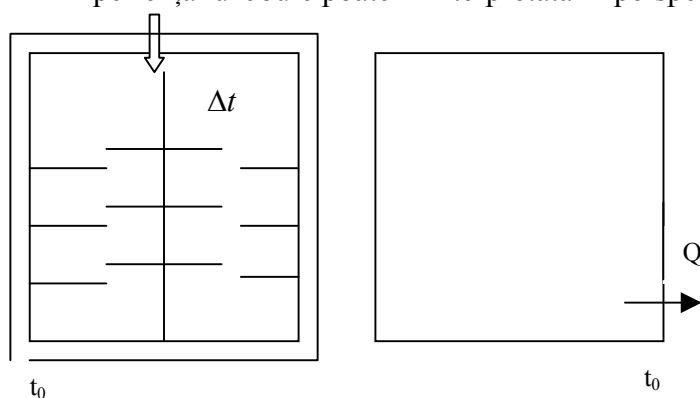
Agitatorul este pus în mișcare de rotație de o greutate (G) prin intermediul unui cablu trecut peste un scripete (S). Prin caderea greutății pe o distanță h, lucrul mecanic efectuat de greutate (deci și de agitator) este egal cu scăderea energiei potențiale cu semn schimbat, adică cu Gh. Pentru a calcula căldura degajată în vasul plin cu apă se măsoară cu un termometru temperatura apei.

Joule a stabilit ca există o proportionalitate între lucrul mecanic cheltuit L și căldura Q obținută: $Q = A \cdot L$; $J = L/Q$.

« A » reprezintă un coeficient de proporționalitate, același întotdeauna, indiferent de modul de obținere a căldurii, de forma de lucru mecanic, de temperatura corpurilor. Cu alte cuvinte, Joule a stabilit că același lucru mecanic produce totdeauna aceeași căldură. Așadar s-a demonstrat: *căldura obținută era echivalentă cu lucrul mecanic consumat*; această echivalență rămâne adevărată chiar dacă L este produs prin consum de căldură.

R. Mayer a calculat valoarea J a raportului dintre L și Q.

Experiența lui Joule poate fi interpretată în perspectiva științei actuale, astfel:



Dacă după caderea greutății G s-a înregistrat o creștere a temperaturii în calorimetru, Δt , (presupunând că s-a pornit de la o temperatură t inițială egală cu temperatura mediului), aceasta s-a obținut pe seamă efectuării de lucru mecanic. Apoi, îndepărtând învelișul adiabatic și punând calorimetrul în contact termic cu mediul înconjurător, între acestea existând diferența de temperatură Δt , apare o interacțiune termică manifestată printr-un schimb de căldură Q, până când se restabilește echilibrul termic calorimetru - mediul înconjurător. În acest moment sistemul (calorimetrul) a revenit la starea inițială. Se spune că sistemul a parcurs un ciclu termodinamic format din două procese: a) a primit lucru mecanic în condiții adiabactice ;b) a cedat căldura Q mediului ambiant și a revenit la starea inițială.

Cum în experiența lui Joule s-au folosit mai multe căderi succesive ale greutății G înseamnă că L este de fapt o sumă, respectiv la limită o integrală a lucrului mecanic elementar, δL , extinsă pe întreg ciclul, $\oint \delta L$.

Această sumă (integrală) va fi egală conform cu rezultatul experimentului lui Joule, întotdeauna cu suma căldurilor elementare, δQ cedată de sistem mediului ambiant, dacă sistemul revine la starea inițială, bineînțeles înmulțită cu echivalentul mecanic al caloric pentru ca egalitatea să fie omogenă dimensional:

$$\oint \delta L = \oint J \delta Q \quad 3.2$$

sau dacă folosim echivalentul caloric al lucrului mecanic, $A=1/J$:

$$\oint A \delta L = \oint \delta Q \quad 3.3$$

Această relație reprezintă transcrierea matematică a *principiului echivalenței dintre căldură și lucru mecanic*, aparținând lui Poincaree (1888).

Acest rezultat fiind generalizat pentru orice sistem termodinamic care poate interacționa mecanic (δL) și termic (δQ) cu mediul exterior, parcurgând un ciclu, conduce conform cu Poincaree-Joule la introducerea noțiunii de energie internă.

Ecuatia 3.3 se scrie:

$$\oint (\delta Q - A\delta L) = 0 \quad 3.4$$

și folosind proprietatea integralelor ciclice care spune că dacă integrala ciclică dintr-o mărime este zero, atunci mărimea integrată este o diferențială totală exactă a unei marimi de stare, rezultă că:

$$\delta Q - A\delta L = dU \quad 3.5$$

Considerând $A=1$ (aceleași unități de măsură pentru Q și L).

$$dU = \delta Q - \delta L \quad 3.6$$

relație care definește noțiunea de energie internă a sistemului termodinamic. Deci experiența lui Joule conduce la introducerea unei mărimi de stare *energia internă*, U . (noua în raport cu mecanica, termometria și calorimetria).

3.2. Lucrul mecanic

Așa cum am mai spus una din formele de interacțiune dintre sistemul termodinamic și mediul exterior este lucrul mecanic. Din mecanică se știe că acesta apare datorită existenței unor forțe care se exercită între sistem și exterior. Conform principiului acțiunii și reacțiunii, forțele cu care sistemul acționează asupra mediului sunt egale în mărime dar de sens contrar celor cu care mediul exterior acționează asupra sistemului. Noi vom înțelege prin forțe de interacție, forțele exercitate de sistem asupra mediului înconjurător. Alții folosesc convenția invers. Sub acțiunea forțelor, parametrii externi ai sistemului variază și sistemul în urma transformării trece de la o stare la alta.

În mecanică, lucrul mecanic elementar δL efectuat de o forță \vec{F} când punctul său de aplicație se deplasează cu $d\vec{r}$ este:

$$\delta L = \vec{F}d\vec{r} = \sum_{i=1}^3 F_i dr_i \quad \text{cu } i=x,y,z \quad 3.7$$

Ca urmare lucrul mecanic într-o transformare finită de la o stare inițială σ_i la o stare finală σ_f va fi:

$$L = \int_{\sigma_i}^{\sigma_f} \sum_{i=1}^3 F_i dr_i \quad 3.8$$

Pentru calculul integralei este necesar să se cunoască nu numai starea inițială și finală ci și toate stările intermediare, integrala depinzând de drum. Câmpurile de forțe pentru care integrala nu depinde de drum ci numai de starea inițială și cea finală se numesc *câmpuri de forțe conservative*.

În cazul unui sistem termodinamic cu n parametrii externi a_i , fiecărui parametru extern i se poate asocia o forță generalizată A_i , având în conformitate cu principiul zero al termodinamicii forma generală:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad \text{cu } i=1, 2, \dots, n \quad 3.9$$

A_i fiind parametrii interni ai sistemului. A_i sunt parametrii conjugați parametrilor externi a_i .

În acest caz lucrul mecanic elementar efectuat de sistem caracterizează modificarea stării sistemului termodinamic datorită parametrilor externi sub acțiunea forțelor generalizate asociate (conjugate):

$$\delta L = \sum_{i=1}^3 A_i da_i \quad 3.10$$

$\delta L > 0$ sistemul efectuează L ; $\delta L < 0$ se efectuează lucru mecanic asupra sistemului.
De exemplu, în cazul unui fluid închis într-un volum V care suferă o creștere dV, prin destindere cvasistatică, presiunea exercitată asupra fiecărui element de arie fiind p, rezultă:



$$\delta L = p \cdot dV \quad 3.11$$

Forța generalizată care acționează asupra sistemului fiind $A = -p$, $dV > 0$, $\delta L > 0$, $dV < 0$, $\delta L < 0$

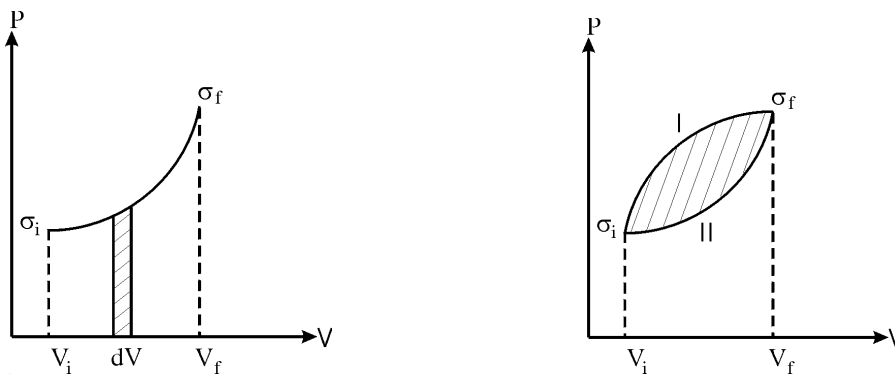
Într-un proces cvasistatic finit,

$$L = \int_{V_i}^{V_f} p(V, T) dV \quad [L]_{SI} = J = N \cdot m$$

și în diagrama p, V reprezentarea unui proces cvasistatic în care p(V) arată astfel:

$$L_{if} = \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad \text{și} \quad L_{fi} = \int_{V_f}^{V_i} p dV \quad 3.12$$

Dacă transformarea este cvasistatică atunci $L_{if} = -L_{fi}$.



În diagramă L este aria $V_i \sigma_i \sigma_f V_f$

$$L_I = A_{\sigma_i \sigma_f V_i V_f I} \quad L_{II} = A_{\sigma_i \sigma_f V_i V_f II} \quad L_I > L_{II}$$

Deci spre deosebire de variația V care este aceeași între cele două stări $\sigma_i \rightarrow \sigma_f$, $L_{if} \neq L_{fi}$. Prin urmare L depinde de drum. Pe ciclu $L = L_I + L_{II}$; cum $L_I > 0$ iar $L_{II} < 0$ rezultă $L_I + L_{II} > 0$ (aria ciclului).

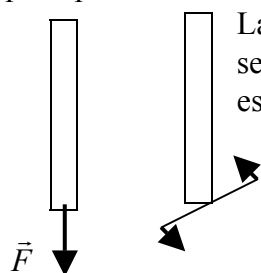
Dacă ciclul e parcurs în sens negativ, atunci $L < 0$, deci se efectuează L asupra sistemului.

Lucrul mecanic efectuat de sistem într-un proces nestatic este întotdeauna mai mic decât L în cvasistatic. (de demonstrat, vezi exercițiul)

Exemple de lucru mecanic:

1⁰ **Lucrul mecanic de alungire a unei bare.** Considerăm o bară elastică de lungime l , având un capăt fixat; la celălalt capăt se exercită o forță de tracțiune F (în cazul în care F este negativ, tracțiunea devine compresiune). Lucrul mecanic elementar la o alungire dL este: $\delta L = F dl$.

2⁰ **Lucrul mecanic de torsiune.** Considerăm aceeași bară fixată la un capăt și presupunem că la celălalt capăt se exercită un cuplu de torsiune.



La o răsucire cu unghiul $d\theta$ cele două puncte de aplicare ale forțelor se deplasează cu $r d\theta$. Lucrul mecanic elementar al celor două forțe este:

$$\delta L = 2rF d\theta$$

Dar $2rF$ este tocmai momentul M al cuplului, deci putem scrie: $\delta L = M \cdot d\theta$

3⁰ **Lucrul mecanic al tensiunii superficiale la variația suprafeței.** Se știe că, dacă se consideră ca sistem o porțiune din suprafața unui fluid, porțiunile înconjurătoare exercită asupra porțiunii considerate o forță care, raportată la unitatea de lungime a curbei care mărginește porțiunea considerată, se numește tensiune superficială și se notează cu σ . Aceasta forță este tangentă la suprafață, normală la elementul de arc al curbei care mărginește sistemul și îndreptată spre exteriorul sistemului.

Folosind același raționament ca la lucrul mecanic al forței de presiune dar ținând seama de diferența de sens între presiune și tensiunea superficială se obține pentru lucrul mecanic al acesteia la o creștere (algebrică) cu ds a ariei suprafeței, expresia:

$$\delta L = \sigma ds,$$

unde σ este tensiunea superficială.

S-ar mai putea da exemple de lucru mecanic datorită electrizării sau magnetizării corpurilor.

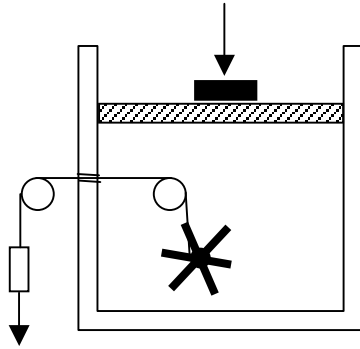
De reținut că *dacă un sistem este supus simultan mai multor feluri de solicitări, lucrul mecanic elementar este suma lucrurilor efectuate de fiecare solicitare în parte.*

3.3. Principiul întâi al termodinamicii pentru procesele adiabatic. Energia internă

Orice transformare care se petrece într-un sistem izolat într-un înveliș adiabatic se numește *transformare adiabatică*.

Fie un sistem termodinamic închis într-un vas prevăzut cu piston ca în figură. Sistemul în întregime este înconjurat de un înveliș adiabatic. Din starea inițială a sistemului în starea finală se poate trece astfel:

- la căderea greutății se transmite lucru mecanic L_1 , prin intermediul paletelor moriștii;



b) L_1 se măsoară prin înălțimea pe care cade greutatea G ; sistemul își modifică volumul prin deplasarea pistonului; L_2 se calculează știind forța și deplasarea pistonului.

c) atât prin deplasarea pistonului cât și a greutății, L_3 .

Experiența arată ca pentru aceste transformări $L_1 = L_2 = L_3$, așadar L nu depinde de drum când procesul este **adiabatic**. Rezultă atunci că există o funcție U , proprietate a sistemului care depinde de starea sistemului, astfel încât lucrul mecanic într-o transformare de la $\sigma_i \rightarrow \sigma_f$ este:

$$L_{if} = \int_{\sigma_i}^{\sigma_f} p dV = -(U_f - U_i) \quad 3.14.$$

Funcția U se numește energia internă a sistemului iar U_f și respectiv U_i reprezintă valorile ei în starea finală respectiv inițială. Lucrul mecanic se efectuează pe seama scăderii energiei interne (de aici semnul minus).

Deci, într-o transformare a unui sistem adiabatic:

$$\Delta U = U_f - U_i = -L \quad 3.15$$

Enunțul de bază (primar) al principiului întâi (concluzia rezultatelor experimentale):

Dacă un sistem este închis într-un înveliș adiabatic, atunci lucrul mecanic efectuat de sistem într-o transformare oarecare depinde numai de starea inițială și starea finală a sistemului (forțele sunt conservative).

Relația 3.15. definește *energia internă* și dă posibilitatea măsurării ei, pentru ca lucrul mecanic este măsurabil.

Astfel, U este o *funcție univoca de stare* și deci dU este o diferențială totală exactă. U este definită până la o constantă aditivă arbitrară. Pentru a preciza valoarea acestei constante, se alege în mod arbitrar o anumită stare ca *stare de referință* căreia i se atribuie în mod convențional valoarea zero: $U_f = U_0$ și rezultă $U_i = L$, adică energia internă a oricărei stări este numeric egală cu L efectuat de sistemul izolat adiabatic pentru a ajunge din starea respectivă în starea de referință.

Sau $U_i = U_0$ și $U_f = -L$.

Dacă transformarea este ciclică, $\sigma_i = \sigma_f$, $U_f = U_i$ și $L = 0$.

Sub forma diferențială, principiul întâi pentru formularea adiabatică se scrie:

$$dU = -\delta L \quad 3.16.$$

U , energia internă astfel definită se referă la energia tuturor formelor de mișcare și de interacție dintre particulele care alcătuiesc sistemul. Dacă la *energia internă* a sistemului se adaugă *energia sa cinetică* (de mișcare în ansamblu a sistemului) și *cea potențială* datorită prezenței unui câmp de forțe extern, se obține *energia totală a sistemului*.

În studiul nostru, al legilor mișcării termice, se poate considera numai energia internă a sistemului, alegându-se în mod corespunzător ipotezele de lucru.

3.4.Căldură. Forma generală a principiului întâi al termodinamicii.

3.4.1. Căldura

Noțiunea de căldură joacă un rol cu totul deosebit în termodinamică. Urmărind momentele importante din istoria fizicii, noțiunea de căldură este strâns legată de evoluția a două concepte fundamentale diferite de tratare a fenomenelor termice. Unul este cel al continuumului, iar cealalt este cel al discontinuității materiei.

Pe de o parte t.c.m.(teoria cinetico moleculară) a oferit o explicație intuitivă pentru acest concept și a unor fenomene asociate cu acesta, dar nu a putut duce la un mijloc de măsurare a ei. În schimb metoda fenomenologică, prin conceptul (abandonat de altfel) al caloricului a condus la calorimetrie și deci la o tehnică experimentală foarte precisă de măsurare a căldurii.

Orice noțiune din științele exacte ale naturii capătă o recunoaștere unanimă abia în momentul în care devine fie direct măsurabilă cu un aparat fie este calculată cu ajutorul unei relații în care intră mărimi măsurabile.

Căldura face parte din a doua categorie, adică ea nu este direct măsurabilă, dar calculul ei se bazează pe măsurători directe ale unor mărimi:m(kg), t (⁰C).

Căldura este măsura schimbului de mișcare termică între corpuri. Căldura masoară deci energia schimbată între corpuri pe calea interacțiunii termice.

Interacțiunea termică cunoaște trei forme: **conducția, convecția si radiația**. Când spunem cantitatea de căldură schimbată între două corpuri înțelegem energia schimbată între acele corpuri pe calea unuia, a două sau a tuturor celor trei tipuri de interacțiune termică.

Conducția- interacțiunea termică care se manifestă la contactul dintre două corpuri aflate la temperaturi diferite.Temperaturi diferite înseamnă la scară moleculară dezechilibru energetic, adică moleculele unui corp au o stare de agitație mai intensă decât ale celuilalt corp.

Convecția- interacțiunea termică care apare la interfața dintre un fluid în mișcare în raport cu un corp solid aflat la o temperatură diferită de cea a fluidului.

Radiația- interacțiunea termică dintre două corpuri de temperaturi diferite aflate la distanță unele de altele, prin intermediul radiației termice.

Fie un sistem izolat adiabetic ca în fig.3.4:

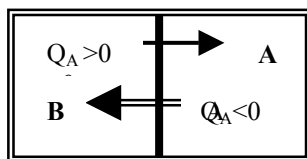


Fig.3.4. A este sistemul, B este mediul înconjurător

$$(U_{Af}+U_{Bf}) - (U_{Ai} + U_{Bi}) = -L = 0 \text{ (nu există variație a parametrilor externi)}$$

$$\text{Ca urmare, } \Delta U_A = -\Delta U_B$$

Căldura schimbată de A cu mediul exterior (B) reprezintă variația energiei interne a mediului B.

Deci schimbul de căldură s-a făcut pe seama scăderii energiei interne a sistemului B:

$$Q_A = - \Delta U_B \tag{3.17.}$$

Se face următoarea convenție: $Q_A > 0$, sistemul primește căldură

$Q_A < 0$, sistemul cedează căldură

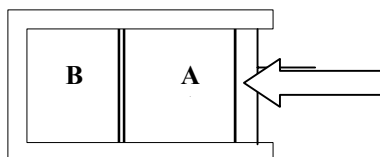
Sistemele A și B în contact termic și izolate adiabatic de exterior ca în fig.3.4 implică , ținând seama de ec 3.17 că : $Q_A + Q_B = 0$, sau căldura primită de unul din sisteme este egală cu cea cedată de celălalt sistem.

Ca urmare, pentru mai multe sisteme izolate putem scrie: $\sum_{i=1}^n Q_i = 0$

3.4.2. Formularea generală a principiului întâi

Considerăm sistemele A și B ca în fig.3.5.

Fig.3.5.
A-sistem termodinamic
B-mediul exterior



Se efectuează L asupra sistemului A. Ca urmare:

$$(U_{Af} + U_{Bf}) - (U_{Ai} - U_{Bi}) = -L \quad 3.18.$$

sau $(U_{Af} - U_{Ai}) + (U_{Bf} - U_{Bi}) = -L$; $U_{Af} - U_{Ai} = -(U_{Bf} - U_{Bi}) - L$

Deci, pentru sistemul A ținând seama de ec 3.17 rezultă:

$$U_{Af} - U_{Ai} = Q_A - L \quad 3.19$$

Ca urmare, pentru orice alt sistem care nu este izolat adiabatic, în cursul unei transformări, L depinde de drum și :

$$U_f - U_i = Q - L \quad 3.20$$

Ecuatia 3.20 reprezintă *formularea generală a principiului întâi al termodinamicii* (Q primit, L efectuat).

Pentru un proces infinitezimal ec 3.20 se scrie:

$$dU = \delta Q - \delta L \quad 3.21.$$

Ecuatia 3.21 constituie formularea matematică generală a principiului întâi al termodinamicii sub forma diferențială și se enunță astfel:

Variația energiei interne a unui sistem termodinamic care evoluează între două stări date este determinată de lucrul mecanic efectuat de către sistem (sau asupra sistemului) și căldura schimbată de sistem în cursul procesului.

Sau formulat o serie de enunțuri pentru principiul întâi cu referire la fenomenele termice:

a) Pentru un ciclu:

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta L = 0 \quad 3.22$$

Ecuatia 3.22 exprima echivalența dintre lucru mecanic și căldură descoperită experimental de Joule.

b) nu se poate realiza o mașină termică care să producă lucru mecanic fără să primească căldură. Imposibilitatea construirii unui perpetuum mobile de speța întâi.

c) Energia internă a unui sistem izolat este constantă: $U_f - U_i = U$ ($Q = L = 0$), sau legea conservării energiei.

În concluzie:

- Principiul întâi este aplicabil în toate procesele fie ele cvasistatice sau necvasistatice; are caracter de generalitate.
- introduce energia internă ca funcție de stare;
- nu indică sensul de desfășurare a proceselor.

3.5. Proprietatile termice caracteristice unui sistem termodinamic

Utilizându-se principiile zero și întâi ale termodinamicii se pot pune în evidență atât proprietăți ale sistemelor termodinamice corelate cu temperatura sistemului cât și proprietăți determinate de căldura implicată în procesele studiate. Astfel de proprietăți pot fi studiate utilizându-se ecuațiile termice de stare și ecuația calorică de stare care constituie împreună un sistem de $n+1$ ecuații corespunzătoare celor $n+1$ grade de libertate ale sistemului termodinamic, adică de numărul de parametri independenți care caracterizează starea sistemului.

3.5.1. Ecuațiile termice de stare

Ecuațiile corespund exprimării forțelor generalizate ale sistemului termodinamic funcție de parametri externi și temperatură pe baza principiului zero al termodinamicii, sub forma:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n; T) \quad 3.23$$

$$\text{Ecuația calorică de stare } U = U(a_1, a_2, \dots, a_n; T) \quad 3.23'$$

Ec 3.23. reprezintă ecuația termică de stare; denumirea este condiționată de faptul că prin intermediul acestor ecuații se calculează temperatura. Ecuațiile termice de stare pot fi privite ca modele matematice (uneori deduse din experiență, altele din modele fizice).

Exemple:

a) *Ecuația termică de stare a gazelor perfecte* a rezultat fie din experiență (Clapeyron - Mendeleev) pe baza legilor simple determinate anterior (Boyle - Mariotte, Gay-Lussac) sau din teoria cinetico-moleculară (Clausius) pentru un model fizic.

Pentru un sistem termodinamic simplu există numai doi parametri independenți și astfel $A = A(a, T)$.

Gazul ideal este un astfel de sistem și $A = p$, $a = V$ și deci $p = p(V, T)$, sau $f(p, V, T) = 0$ reprezintă ecuația termică de stare.

Ecuația $pV = \nu RT$ este totodată un model explicativ (intuitiv), contribuind la explicarea semnificației fizice a presiunii, temperaturii, energiei interne.

b) *Fluidul Van der Waals*

Ecuația termică de stare a gazelor perfecte nu explică particularitățile de comportare a gazelor reale și nu prinde fenomenul modificării stării de agregare. Pentru gazele reale s-au stabilit numeroase ecuații de stare (peste 150) a căror exprimare este cu atât mai complicată cu cât aproximează mai bine comportarea reală a gazelor. Între aceste ecuații un rol deosebit l-a jucat ecuația caracteristică stabilită de Van der Waals (1873), folosind considerente cinetico-moleculare.

$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT \quad 3.24$$

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT$$

unde a și b sunt constante: a -datorită forțelor de atracție dintre molecule; b - datorită forțelor de respingere dintre molecule.

Ecuația Berthelot (1903):

$$\left(p + \frac{a}{TV_0^2}\right)(V_0 - b) = RT \quad 3.25$$

Această ecuație a fost folosită pentru evaluarea constantei R a gazelor perfecte și pentru determinarea coeficienților termici.

Ecuația virială de stare

Dezvoltarea virială este dezvoltarea presiunii unui sistem (de obicei fluid) în serie Mac Laurain, după densitate. De obicei se scoate în factor termenul $\frac{mRT}{\mu V}$ pentru compararea cu ecuația gazului ideal:

$$p = \frac{m}{\mu V} RT \left(1 + \frac{m}{V} B(T) + \frac{m^2}{V^2} C(T) + \dots \right) \quad 3.26$$

B și C sunt funcții numerice de T și se numesc coeficienți viriali.

Deși la început a fost considerată ca o ecuație empirică, treptat ecuația virială de stare a ajuns să prezinte o importanță deosebită, fiind apreciată astăzi ca unica ecuație de stare care dispune de o bază teoretică solidă.

Acești coeficienți se calculează în fizica statistică, plecând de la potențialul de interacție reciprocă dintre molecule. Deci, prin comparație cu datele experimentale se pot face evaluări pentru forțele intermoleculare.

Pentru gazul ideal clasic, $B(T)=0$ și $C(T)=0$.

În general, pentru un gaz, $\frac{m}{V} B(T)$ este termenul cel mai relevant al dezvoltării viriale și într-o primă aproximație putem scrie:

$$p = \frac{m}{\mu V} RT \left(1 + \frac{m}{V} B(T) \right)$$

La temperaturi joase, energia potențială de atracție dintre molecule (negativă) este mult mai mare decât energia cinetică (pozitivă). Ca urmare, presiunea exercitată de molecule asupra pereților vasului este diminuată de atracția reciprocă a moleculelor și deci B(T) trebuie să fie negativ.

Dimpotrivă, dacă gazul se încălzește, energia cinetică devine mai mare decât cea potențială și presiunea începe să crească: B(T) devine pozitiv.

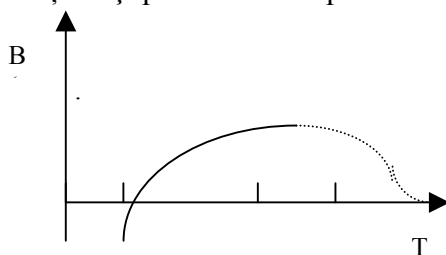


Fig. 3.6.
Variația lui B(T) măsurată
pentru heliu în stare gazoasă

Din cele spuse se poate trage concluzia că modelul gaz ideal este un caz particular de dezvoltare virială; la fel modelul gazului van der Waals.

3.5.2. Coeficienții termici

Întotdeauna când există niște cauze care determină transformări ale sistemului termodinamic există și un răspuns al sistemului; funcțiile de răspuns sunt variații ale mărimilor de stare (volum, presiune) când unul sau mai mulți parametri sunt modificați în mod controlat. Ele sunt singurele mărimi accesibile măsurătorilor și singurele mijloace de a construi ecuații de stare pentru un sistem, pornind de la experiență.

1⁰ *Coeficienți de dilatare termică*(p=ct) - mărime fizică care măsoară variația relativă a volumului când temperatura variază cu o unitate, menținându-se presiune constantă:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{V(p_0, T_0)} \cdot \frac{V(p_0, T_0 + \Delta T) - V(p_0, T_0)}{\Delta T} \text{ ca rezultat al măsurătorilor experimentale.}$$

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{\alpha} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad [\alpha]_{S.I.} = \text{grad}^{-1} \quad 3.27$$

2⁰ *Coeficientul termic al presiunii* - marimea fizică care măsoară variația relativă a presiunii când temperatura variază cu un grad, volumul menținându-se constant.

$$\bar{\beta} = \frac{1}{p(V_0, T_0)} \cdot \frac{p(V_0, T_0 + \Delta T) - p(V_0, T_0)}{\Delta T}, \text{ măsurat experimental și deci:}$$

$$\beta = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{\beta} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad [\beta]_{S.I.} = \text{grad}^{-1} \quad 3.28$$

3⁰ *Coeficientul de compresibilitate* (compresiune) - marimea fizică care măsoară variația relativă a volumului când presiunea variază cu o unitate la T = const. → coeficient de compresiune izotermă

S = const. → coeficient de compresibilitate adiabatică

$$\bar{k}_T = -\frac{1}{V(p_0, T_0)} \cdot \frac{V(p_0 + \Delta p, T_0) - V(p_0, T_0)}{\Delta p}$$

$$k_T = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \bar{k}_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad [k_T]_{S.I.} = \frac{m^2}{N} \quad 3.29$$

$$\bar{k}_S = -\frac{1}{V(p_0, T_0)} \cdot \frac{V(p_0 + \Delta p, S_0) - V(p_0, S_0)}{\Delta p}$$

$$k_S = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \bar{k}_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad [k_S]_{S.I.} = \frac{m^2}{N} \quad 3.30$$

4⁰ *Relații importante între coeficienții termici*

Pentru orice sistem termodinamic (indiferent de ecuațiile de stare) există o relație generală de legătură între coeficienții termici: pentru f(x, y, z) = 0

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad 3.31$$

numită relație de ciclicitate

Dacă aplicăm relația de ciclicitate sistemului termodinamic simplu caracterizat de parametrii p, T, și V se obține:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1 \quad 3.32$$

Din această relație se obține legătura dintre coeficienții termici studiați:

$$\alpha = \beta p k_T \quad 3.33$$

Această relație este foarte importantă în practică pentru determinarea lui β în cazul corpurilor solide și lichide întrucât este imposibil să încălzim corpul fără variația volumului. În plus, cunoașterea coeficienților termici implică cunoașterea ecuației termice de stare.

Demonstrația ecuației de ciclicitate:

Fie ecuația termică de stare: $p=p(V,T)$, pe care o diferențiem

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$$

Se consideră presiunea constantă și se împarte ecuația cu dT, rezultând:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \text{sau} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{care evident}$$

devine relația de ciclicitate:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

a) Dacă se cunoaște ecuația termică de stare se pot determina coeficienții termici.

Exemplu gazul ideal: $pV=\nu RT$

$$V = \frac{\nu RT}{p} \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\nu R}{p} \quad \text{deci pentru că} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{atunci} \quad \alpha = \frac{1}{T}$$

$$p = \frac{\nu RT}{V} \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R}{V} \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \beta = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\nu RT}{p^2} \quad k_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad k_T = \frac{1}{p}$$

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad k_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \quad k_S = \frac{1}{\gamma p}$$

b) Invers, dacă se cunosc coeficienții termici de stare se poate determina ecuația de stare.

De exemplu dacă: $\alpha = \frac{1}{T}$ și $k_T = \frac{1}{\gamma p}$ se poate deduce ecuația de stare $V=V(T,P)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{și} \quad dV = \alpha V dT + V k_T dp \quad \text{și ca urmare:} \quad \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

$\ln V - \ln T + \ln p = \ln c$ și deci $pV/T = \text{const.}$

3.6 Proprietățile calorice ale sistemelor termodinamice

Procesele în care este implicată căldura, variația ei în cazul când parametrii interni sau externi pot să rămână constanți determină proprietățile calorice ale sistemului termodinamic.

Ecuția calorică de stare $U = U(a_1, \dots, a_n, T)$ arată variația energiei interne datorită temperaturii și condițiilor mecanice (prin parametrii externi).

Pentru determinarea proprietăților calorice este necesar, în general să se cunoască nu numai ecuația calorică dar și ecuațiile termice.

Dintre proprietățile calorice fac parte înainte de toate, *capacitățile calorice* și *căldurile latente*. Aceste mărimi pot fi determinate experimental și astfel din principiul I. putem exprima variația de energie în funcție de ele, pentru că trebuie spus că expresia ecuației calorice de stare (și a ecuației termice) nu se pot determina teoretic decât prin fizica statistică.

3. 6. 1. Proprietățile calorice ale sistemelor termodinamice la parametri externi constanți

Conform principiului I, δQ se datorește atât variației de temperatură cât și variației parametrilor externi ai sistemului (a_i).

Astfel:

$$\delta Q = dU(a_i, T) + \sum_i A_i(T, a_i) da_i \quad 3.34$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T + A_i \right] da_i \quad 3.35$$

dacă considerăm un sistem termodinamic simplu, adică un sistem cu 2 parametri ca de exemplu: $a = V$ și $A = p$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V_i} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad 3.36$$

Ecuțiile 3.35 și 3.36 pot fi folosite în definirea constantelor calorice ale sistemului, astfel:

- *capacitățile calorice* la parametrii externi constanți: reprezintă căldura schimbată de sistem cu mediul exterior la o variație a temperaturii sistemului egală cu unitatea, când parametrii externi se păstrează constanți:

$$C_{ai} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{a_i} \text{ capacitatea calorică } [C_{a_i}]_{S,I} = \frac{J}{K}$$

$$c_{ai} = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{a_i} \quad 3.37$$

căldura specifică $[c]_{S,I} = \frac{J}{kgK}$

$$C_{ai} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{a_i} \text{ căldura molară } [C]_{S,I} = \frac{J}{kmol \cdot K}$$

- *călduri latente*: reprezintă căldurile schimbate de sistem cu exteriorul pentru o variație a param. externi ai sistemului cu unitatea când temperatura se păstrează constantă și $a_j \neq a_i$ constanți. Căldurile latente indică posibilitatea sistemului de a schimba energie cu mediul exterior în mod izoterm prin variația parametrilor externi.

$$\lambda_{a_i} = \left(\frac{\delta Q}{da_i} \right)_{T, a_i \neq a_j} \quad \text{și} \quad \Lambda_{a_i} = \frac{1}{v} \left(\frac{\delta Q}{da_i} \right)_{T, a_i \neq a_j} \quad 3.38$$

Ținând seama de ecuațiile 3.35 și 3.36 și de definiții putem să exprimăm coeficienții calorici în funcție de energia internă și de parametrii externi.

$$C_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \quad \text{și} \quad \lambda_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T + A_i \quad 3.39$$

și ca urmare ecuația calorică de stare 3.35 se scrie:

$$\delta Q = C_{a_i} dT + \sum \lambda_{a_i} da_i \quad 3.40$$

care reprezintă o forma Pfaff de ordinul întâi, lineară în T și parametrii externi.

Pentru un sistem termodinamic simplu, pentru care $p=p(V,T)$ coeficienții calorici sunt:

$$C_V = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \Lambda_V = \frac{1}{v} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \quad 3.41$$

și ca urmare ecuația calorică de stare 3.36 se scrie :

$$\delta Q = vC_V dT + v\Lambda_V dV \quad 3.42$$

3.6.2. Proprietățile calorice în cazul parametrilor interni constanți - ENTALPIA

Dacă într-o transformare quasistatică se mențin constanți parametrii interni A_i (forțele generalizate) asociați parametrilor externi a_i , din principiul I scris sub forma:

$$\delta Q = dU(a_i, T) + \sum_i A_i(T, a_i) da_i \quad 3.43$$

prin integrare, când sistemul evoluează între stările σ_1 și σ_2 se obține:

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \delta Q = U_2 - U_1 + \sum_i A_i \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} da_i \quad 3.44$$

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \delta Q = (U_2 + \sum_i A_i a_i^2) - (U_1 + \sum_i A_i a_i^1) = H_2 - H_1 \quad 3.45$$

Deci Q depinde numai de starea inițială și finală. Mărimea H, definită prin relația

$$H = U + \sum_i A_i a_i \quad 3.46$$

poartă numele de *entalpie*, reprezintă o proprietate a sistemului și este o funcție de stare și are o importanță deosebită în studiul proceselor termodinamice.

Dacă sistemul termodinamic este simplu:

$$H = U + pV \quad 3.48$$

și $\delta Q = dH$ reprezintă semnificația fizică a entalpiei: *entalpia este o mărime de stare a cărei variație într-un proces izobar ne dă cantitatea de căldură schimbată de sistem cu mediul exterior în timpul interacției termice.*

Pentru evidențierea proprietăților calorice în cazul menținerii parametrilor interni constanți, vom scrie ecuația calorică cu ajutorul entalpiei:

$$H(A_i, T) = U + \sum_i A_i a_i \Rightarrow dH = dU(a_i, T) + \sum d(A_i a_i)$$

sau:
$$dH = dU(a_i, T) + \sum_i A_i da_i + \sum_i a_i dA_i$$

și conform principiului întâi:

$$dH(A_i, T) = \delta Q + \sum_i a_i dA_i \quad 3.49.$$

și pentru sistem termodinamic simplu:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dH(A_i, T) - \sum_i a_i dA_i \\ \delta Q &= dH - Vdp \end{aligned} \quad 3.50$$

Mărimile calorice la parametrii interni constanți vor fi:

- *Capacitățile calorice* la parametrii interni constanți: căldura schimbată de sistem cu mediul exterior la o variație a temperaturii cu o unitate și parametrii interni constanți;
- *Căldurile latente* la parametrii interni constanți care arată posibilitatea sistemului de a schimba căldură cu mediul exterior, când parametrii interni sunt constanți.

Capacitățile calorice:

$$\begin{aligned} C_{A_i} &= \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{A_i} \text{ capacitatea calorică } [C_{A_i}]_{S,I} = \frac{J}{K} \\ c_{A_i} &= \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{A_i} \text{ căldura specifică } [c]_{S,I} = \frac{J}{kgK} \end{aligned} \quad 3.51$$

$$C_{A_i} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{A_i} \text{ căldura molară } [C]_{S,I} = \frac{J}{kmol \cdot K}$$

și căldurile latente:

$$\lambda_{A_i} = \left(\frac{\delta Q}{dA_i} \right)_{T, A_i \neq A_j} \quad \Lambda_{A_i} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dA_i} \right)_{T, A_i \neq A_j} \quad 3.51'$$

Ecuatiile (3.50) și (3.50') devin, dezvoltând entalpia ca funcție de stare:

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{A_i} dT + \sum_i \left[\left(\frac{\partial H}{\partial A_i} \right)_T - a_i \right] dA_i \\ \delta Q &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp \end{aligned}$$

Din definițiile coeficienților calorici rezultă expresiile lor ținând seama de expresiile ecuației calorice generale și pentru sistem termodinamic simplu:

$$C_{A_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{A_i} \quad \lambda_{A_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_i} \right)_T - a_i$$

și o altă exprimare pentru ecuațiile calorice:

$$\delta Q = C_{A_i} dT + \sum_i \lambda_{A_i} dA_i$$

$$C_p = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \Lambda_p = \frac{1}{\nu} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \text{ și respectiv:}$$

$$\delta Q = \nu C_p dT + \nu \Lambda_p dp$$

Așadar, când variabilele independente sunt A_i și T în locul energiei interne se folosește ca funcție de stare entalpia.

3.6.3. Relații generale între coeficienții termici și coeficienți calorici

- $C_p - C_V = ?$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V_i} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

$$C_p = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \text{ și ca urmare:}$$

$$C_p = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V_i} + \frac{1}{\nu} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{Dar } C_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_V \quad \Lambda_V = \frac{1}{\nu} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \text{ iar } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V$$

$$C_p - C_V = \alpha \Lambda_V V$$

Așadar, pentru determinarea diferenței dintre cele două călduri molare este nevoie să se cunoască și ecuația termică de stare.

- Relația dintre C_p și C_V pe de o parte și k_T și k_S pe de altă parte.

$$C_p = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad C_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_V \text{ cu } C_p > C_V$$

$$\delta Q = \nu C_p dT + \nu \Lambda_p dp$$

$$\delta Q = \nu C_V dT + \nu \Lambda_V dV$$

Considerând procesele adiabatice se obține:
$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\Lambda_p}{\Lambda_V} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S} = - \frac{\Lambda_p}{\Lambda_V} \frac{1}{V k_S}$$

Se consideră ca sistemul schimbă aceeași căldură în procese izoterme:

$$\nu C_p dT + \nu \Lambda_p dp = \nu C_V dT + \nu \Lambda_V dV \text{ cu } dT = 0$$

Ca urmare :

$$\frac{\Lambda_p}{\Lambda_V} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{și deci: } \frac{C_p}{C_V} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{1}{V k_S}$$

Relația dintre coeficienții termici și calorici este:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{k_T}{k_S}$$