

7. METODE TERMODINAMICE DE STUDIU

Când se vorbește despre metoda termodinamică de studiu a fenomenelor fizice, se are în vedere studiul care se bazează pe folosirea primului și celui de-al doilea principiu al termodinamicii. Folosirea principiilor termodinamicii pentru rezolvarea unor probleme fizice concrete se face în termodinamica proceselor reversibile prin două metode: *metoda proceselor ciclice (metoda ciclurilor) și metoda potențialelor termodinamice (sau a funcțiilor caracteristice)*

7.1. Metoda proceselor ciclice

Metoda proceselor ciclice sau pe scurt metoda ciclurilor are două aspecte:

a) Metoda ciclurilor aplicată în vederea obținerii unor relații între diverse mărimi termodinamice care caracterizează un sistem;

b) Metoda ciclurilor aplicată la mașinile termice.

În primul caz (a), alegerea procesului ciclic de studiu este numai un mijloc metodic care urmărește să ușureze obținerea unor relații între diverse mărimi termodinamice ale unui sistem (calduri specifice la gaze reale, presiunea și temperatura de vaporizare a unui agent termic, etc.). Aceste relații se pot obține și prin metoda potențialelor termodinamice.

În al doilea caz (b), însuși ciclul termodinamic este procesul fundamental care sta la baza funcționării mașinii termice studiate (motor cu ardere internă, instalație de turbine cu gaze, instalații frigorifice, etc.). Metoda urmărește tocmai studierea acestui ciclu din diverse puncte de vedere: aflarea mărimilor de stare în puncte caracteristice ale ciclului, aflarea lucrului mecanic pe ciclu, determinarea eficienței ciclului.

7.1.1. Metoda ciclurilor aplicată pentru determinarea unor relații fizice.

Ideea metodei ciclurilor este următoarea: pentru stabilirea unei legi determinate a unui fenomen se studiază un ciclu reversibil, convenabil ales și acestui ciclu i se aplică ecuația primului principiu al termodinamicii:

$$\oint \delta Q = L \quad 7.1$$

și ecuația celui de-al doilea principiu al termodinamicii:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad 7.2$$

Cu ajutorul acestor ecuații se poate ajunge la legea căutată, dacă ciclul este astfel ales încât să existe posibilitatea de a calcula mărimile necesare ce intră în relațiile 7.1 și 7.2.

Dacă ne imaginăm că sistemul efectuează un ciclu Carnot (cum se face deseori), atunci ecuația 7.2. este înlocuită cu expresia randamentului ciclului Carnot. Adică, randamentul ciclului dedus pentru o problemă concretă, se egalează cu randamentul ciclului Carnot: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Din punct de vedere istoric, metoda ciclurilor este cea mai veche metodă de cercetări termodinamice. Carnot, Clausius, Nernst au folosit numai această metodă.

Metoda ciclurilor, pe de o parte, principial, poate fi folosită pentru rezolvarea oricărei probleme, dar pe de alta parte are un neajuns destul de mare deoarece pentru stabilirea unei legi, de fiecare dată trebuie ales un ciclu convenabil. Succesul rezolvării problemei depinde așadar, de alegerea ciclului care nu este determinată în nici-un fel.

Aplicatie: Stabilirea cu metoda ciclurilor dependența tensiunii superficiale de temperatură.

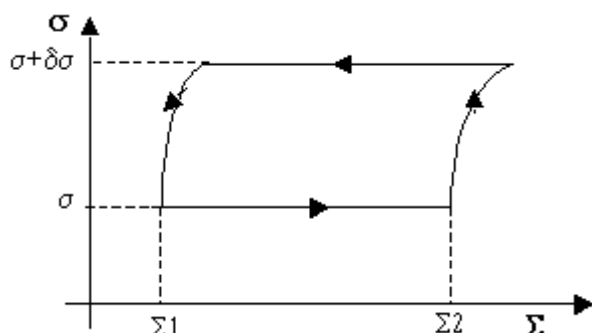


Fig.7.1

Considerăm un ciclu Carnot efectuat de o peliculă de lichid pe o ramă de sârmă. În diagrama (σ, Σ) cu σ tensiunea superficială și Σ suprafața peliculei este reprezentat ciclul.

Se întinde pelicula izoterm din starea (1) până în starea (2). Din experiență se știe că tensiunea superficială nu variază; pentru ca procesul să decurgă izoterm se transmite peliculei căldura Q la temperatura T . Se întinde adiatic pelicula până în starea (3); în acest caz temperatura scade cu dT , iar tensiunea superficială se mărește cu $d\sigma$. Apoi se dă posibilitatea peliculei să se comprime, la început izoterm până în starea (4) când cedează căldura Q_2 și apoi adiatic până în starea (1).

În acest ciclu pelicula a efectuat un lucru mecanic $L=Q_1 - Q_2$, care pe diagramă este egal cu aria ciclului. Deoarece ciclul este parcurs în sens invers, lucrul mecanic va fi negativ: $L = -(\Sigma_2 - \Sigma_1)d\sigma$

$$\eta = \frac{L}{Q} = -\frac{(\Sigma_2 - \Sigma_1)d\sigma}{Q} \quad 7.3$$

pentru că pelicula a efectuat un ciclu Carnot, randamentul va fi:

$$\eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T} \quad 7.4$$

Ca urmare:

$$-\frac{(\Sigma_2 - \Sigma_1)d\sigma}{Q} = \frac{dT}{T} \quad 7.5$$

și rezultă:

$$-\frac{\Sigma_2 - \Sigma_1}{Q} d\sigma = \frac{dT}{T} \Rightarrow \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\Sigma = -\frac{Q}{\Sigma_2 - \Sigma_1} \cdot \frac{1}{T} \quad 7.6$$

dar $\frac{Q}{\Sigma_2 - \Sigma_1} = \lambda_r$, căldura latentă de formare a unității de peliculă

Deci,

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\Sigma = -\frac{\lambda_r}{T} \quad 7.7$$

Adică, variația tensiunii superficiale la creșterea temperaturii, scade.

7.1.2. Metoda ciclurilor aplicată la mașinile termice

a) *Ciclurile motoarelor cu combustie internă, cu piston*

Motoarele cu combustie internă (de tipul cu piston) sunt foarte mult folosite la: automobile.

Asa cum îi spune și numele, motorul cu combustie internă este o mașină termică în care fluidul motor primește căldură de la un combustibil care arde chiar în interiorul motorului.

În aceste motoare fluidul este format, în prima etapă, din aer sau amestec de aer și un combustibil ușor inflamabil, iar în a doua etapă, de produsele de combustie ale combustibilului lichid sau gazos (benzină, kerosen, motorină, etc.). În motoarele cu gaz fluidul este supus unui regim de presiune nu prea ridicat, iar temperaturile sunt ușor superioare temperaturii critice, ceea ce îi permite să fie asimilat, cu o bună aproximație, unui gaz perfect; aceasta simplifică mult analiza termodinamică a ciclului motor.

Motoarele cu combustie internă au două avantaje importante prin comparație cu alte motoare termice: i) sunt mai compacte, deoarece sursa caldă fiind în interiorul motorului nu este nevoie de o suprafață mare pentru realizarea schimbului de căldură cu fluidul motor; ii) temperatura fluidului motor nu este limitată superior, deoarece fluidul motor primește căldură nu numai prin peretii motorului ci și datorită degajării căldurii care se produce în fluid. În plus, pereții cilindrilor și chiulasei sunt echipați cu sisteme de răcire forțată. Lărgirea intervalului de temperaturi permite îmbunătățirea randamentului termic.

Corpul principal al oricărui motor cu piston este cilindrul în care se deplasează un piston legat prin intermediul unui sistem bielă-manivelă de receptorul de lucru mecanic. Cilindrul are orificii închise cu supape, dintre care unul servește la aspirația fluidului motor (a aerului sau a amestecului combustibil), iar celălalt pentru evacuarea fluidului motor după ce s-a realizat ciclul.

Se disting trei tipuri principale de cicluri motoare cu combustie internă cu piston: ciclul Otto (combustie la volum constant, $V=\text{const}$), ciclul Diesel (combustie la presiune constantă, $p=\text{const}$) și ciclul Trinckler (combustie la volum constant, $V=\text{const}$ iar apoi la $p=\text{const}$).

Ciclul Otto (dupa numele lui N. Otto, inginer german care a realizat acest ciclu în 1876).

Schema unui motor care funcționează după un ciclu Otto și diagrama dinamica a acestui motor sunt date în Fig. 7.2.

Pistonul P este antrenat într-o mișcare rectilinie alternativă în cilindrul C care are o supapă de aspirație S.a și o supapă de evacuare S.e. În cursul transformării 1-1', pistonul se deplasează producând o scădere a presiunii în cilindru, supapa de admisie S.a se deschide, iar amestecul combustibil care este preparat separat în carburator, este aspirat în cilindru. În ciclul Otto amestecul combustibil este aerul amestecat cu o

anumită cantitate de vapori de benzină (sau alt combustibil). Când pistonul ajunge la extremitatea din dreapta, supapa de aspirație întrerupe admisia amestecului combustibil în cilindru, iar pistonul începe să comprime amestecul. Prin comprimare presiunea crește (transformarea 1-2). În momentul în care presiunea amestecului combustibil atinge o valoare bine determinată, care corespunde stării 2 de pe ciclu, bujia electrică B_j asigură aprinderea gazului comprimat. Arderea amestecului gazos se produce aproape instantaneu, pistonul nereușind să se deplaseze în timpul arderii așa încât se poate considera fenomenul de ardere ca un proces izocor (2-3). Căldura degajată prin ardere încălzește fluidul motor care se află în cilindru și mărește presiunea până la o valoare care corespunde punctului 3 de pe diagramă. Sub efectul acestei presiuni pistonul se deplasează spre dreapta, producând un lucru mecanic de destindere care este transmis receptorului de lucru mecanic. În momentul în care pistonul atinge punctul mort din dreapta, un dispozitiv special deschide supapa de evacuare S.e, iar presiunea din cilindru scade la o valoare ceva mai mare decât presiunea atmosferică (transformarea 4-5); în acest timp o parte din gazul ars iese din cilindru. Apoi pistonul se deplasează din nou spre stânga, evacuând în atmosferă restul de gaz ars.

(Din diagrama ciclului se observă că presiunea din cilindru este, în timpul aspirației ceva mai mică și în cursul evacuării ceva mai mare decât presiunea atmosferică, datorită rezistenței aerodinamice a celor două supape și tubulaturii de admisie și de evacuare.)

Apoi începe un nou ciclu: aspirația amestecului combustibil, comprimarea, etc. Se vede că într-un motor care funcționează după un ciclu Otto, pistonul efectuează patru curse pentru un ciclu; se spune ca motorul este în patru timpi: *aspirația, compresia, destinderea după arderea amestecului gazos, evacuarea gazelor arse în atmosferă.*

Analiza termodinamică a ciclului Otto este ușor de făcut în ipotezele: ciclul este închis deoarece, deși la sfârșitul ciclului motor fluidul este evacuat astfel ca la fiecare ciclu este alta porție de combustibil, combustibilul fiind în cantitate mică prin comparație cu aerul putem considera cantitatea de fluid motor constantă.

Căldură furnizată fluidului motor de sursa caldă se face în cursul transformării 2-3 iar fluidul motor cedează căldură sursei reci în timpul transformării izocore 4-1. Deoarece comprimarea 1-2 și destinderea 3-4 se produc în intervale de timp extrem de scurte, nepermițând schimb de căldură cu mediul înconjurător, aceste transformări se pot considera adiabatice.

Ca urmare lucrul mecanic produs de motor este dat de aria ciclului.

Randamentul termic al ciclului Otto.

Căldurile primite și cedată în transformările izocore sunt:

$$Q_1 = C_V(T_3 - T_2) \quad |Q_2| = C_V(T_4 - T_1) \quad 7.8$$

Randamentul ciclului ca randamentul oricărei mașini termice va fi:

$$\eta = 1 - \frac{C_V(T_4 - T_1)}{C_V(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right)} \quad 7.9$$

Ținând seama de ecuațiile transformării adiabaticice: $T_1V_1^{k-1} = T_2V_2^{k-1}$ și definiția raportului de compresie: $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$ rezultă:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \quad 7.10$$

Considerând transformările izocore și din nou cele adiabaticice se găsește relația dintre temperaturi după cum urmează:

$$\frac{p_2}{T_2} = \frac{p_3}{T_3} \text{ și } \frac{p_4}{T_4} = \frac{p_1}{T_1} \text{ sau}$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{p_3}{p_2} \text{ și } \frac{T_4}{T_1} = \frac{p_4}{p_1}$$

Pentru că: $p_3V_3^k = p_4V_4^k$ și

$$p_2V_2^k = p_1V_1^k \text{ rezultă: } \frac{p_3}{p_2} = \frac{p_4}{p_1} \text{ și ca}$$

În urmare $\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$

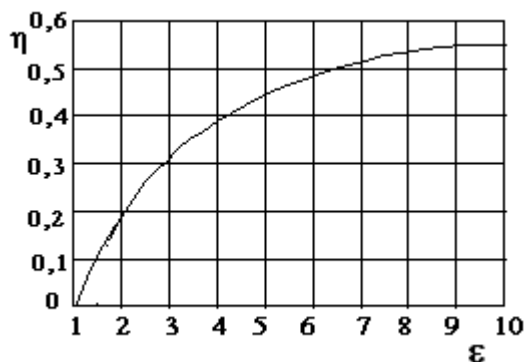


Fig.7.3

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \quad 7.11$$

Conform ecuației (7.11), randamentul termic al ciclului Otto depinde numai de coeficientul de compresie al fluidului motor în transformarea adiabatică 1-2 și este cu atât mai mare, cu cât raportul de compresie este mai mare. Variațiile lui η în funcție de raportul de compresie pentru $k=1,35$ sunt date de în diagrama din Fig. 7.3.

Concluzia că o comprimare prealabilă a fluidului motor permite ameliorarea randamentului motorului este foarte importantă și este valabilă pentru toate motoarele cu ardere internă. Aceasta idee a comprimării prelabile a aerului care duce la mărirea bruscă a randamentului termic al motorului a marcat un mare pas înainte în dezvoltarea teoriei motoarelor cu ardere internă.

Ideea aceasta a fost prezentată de S. Carnot înca din 1824 iar prima schema a unui motor cu comprimarea aerului și cu ardere la volum constant a fost propusă în 1862 de A.Beau de Rochas. Otto a construit un motor care să funcționeze după ciclul Rochas.

Prin urmare, pentru îmbunătățirea randamentului este avantajos să se mărească coeficientul de compresie. În practică, însă nu se pot obține valori ale lui ε foarte mari, deoarece duc la o creștere considerabilă a temperaturii și a presiunii și în consecință se ajunge la o autoaprindere a amestecului combustibil și ca urmare la detonații care distrug motorul. În motoarele cu carburatoare obișnuite raportul de compresie nu depășește valori între 7 – 12. Valoarea raportului de compresie depinde de calitatea carburantului: el este cu atât mai mare cu cât proprietățile antidetonante ale carburantului, caracterizate prin cifra octanică, sunt mai bune.

Raportul de compresie ε dintr-un ciclu se poate mări dacă se comprimă nu numai amestecul combustibil, ci și aerul pur și dacă se introduce combustibilul în cilindru la sfârșitul comprimării. Pe acest principiu se bazează **ciclul Diesel** (după numele inginerului german R.Diesel, care a construit în 1897 un motor care sa funcționeze după acest ciclu).

Schema unui motor Diesel și diagrama lui dinamică sunt prezentate în figura 7.4.

În cursul transformării 1'-1 aerul atmosferic pur este aspirat în cilindru motorului, în timpul transformării 1-2 acest aer suferă o comprimare adiabatică până la presiunea p_2 (raportul de comprimare din motoarele Diesel este mărit în general până la $\varepsilon=15$ sau 16). După aceea aerul comprimat începe să se dilate și, în același timp lichidul combustibil (kerosen, motorină) este introdus în cilindru printr-un injector special. Datorită temperaturii ridicate a aerului, picăturile de lichid se aprind iar arderea se produce la presiune constantă, astfel încât gazul se dilată de la V_2 la V_3 la presiune constantă. Din acest motiv ciclul Diesel este numit ciclu cu combustie la presiune constantă.

Când admisia lichidului combustibil în cilindru motorului se termină (starea 3), dilatarea ulterioară a fluidului motor se efectuează după adiabata 3-4. În starea 4 supapa de evacuare a cilindrului se deschide, presiunea din cilindru scade până la presiunea atmosferică (după izocora 4-5), iar gazele arse sunt evacuate în atmosferă (dreapta 5-1''). Se vede ca ciclul Diesel este un ciclu în patru timpi.

Pentru analiza termodinamică vom considera ciclul Diesel închis efectuat de aerul pur, echivalent ciclului real deschis. În diagrama p, V acest ciclu teoretic este de forma din figura 7.5. Se vede ca ciclul Diesel idealizat este compus din două adiabate, dintr-o izobară în cursul căreia se primește căldură și dintr-o izocoră după care se cedează căldură sursei reci.

Vom calcula randamentul ciclului Diesel, considerând că aerul care-i fluidul motor este un gaz ideal cu căldura molară constantă. Definim pe lângă raportul de comprimare ε ($\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$) și *raportul de destindere* sau *grad de destindere prealabilă*

$$\rho = \frac{V_3}{V_2}.$$

Din expresia generală a randamentului termic al unui ciclu oarecare, $\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$

și ținând seama de expresiile căldurii primite în transformarea izobară și cedată în transformarea izocoră,

$$Q_1 = C_p(T_3 - T_2) \text{ și } Q_2 = C_v(T_4 - T_1) \tag{7.12}$$

obținem:

$$\eta = 1 - \frac{C_v(T_4 - T_1)}{C_p(T_3 - T_2)} \text{ sau, pentru că raportul } \frac{C_p}{C_v} = \gamma \text{ pentru gazul perfect,}$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_1}{T_2} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1} \quad 7.13$$

Ținând seama de ecuația transformării izobare și ecuațiile transformărilor adiabatice:

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \rho \quad \text{și}$$

$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad p_4 V_4^\gamma = p_3 V_3^\gamma$ și pentru că $V_4 = V_1$, $p_2 = p_3$, obținem:

$$\frac{p_4}{p_1} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^\gamma \quad 7.14$$

și înlocuind valorile presiunilor cu temperaturile din ecuația transformării izocore 4-1 obținem:

$$\frac{T_4}{T_1} = \rho^\gamma \quad 7.15$$

și ca urmare expresia randamentului motorului Diesel:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\rho^\gamma - 1}{\rho - 1} \cdot \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} \quad 7.16$$

Ecuția 7.16 arată ca randamentul termic al unui ciclu Diesel este cu atât mai mare, cu cât raportul de compresie ε este mai mare (la fel ca și la ciclul Otto) și cu cât valoarea lui ρ este mai mică.

Într-un ciclu Diesel variațiile randamentului în funcție de ε , pentru diferite valori ale lui ρ și pentru $\gamma = 1,35$ sunt prezentate în figura 7.6.

În diagramă (T,S), ciclul Diesel are forma dată în figura 7.7. Cantitatea de căldură Q_1 este dată de aria a-2-3-b-a, cantitatea de căldură Q_2 prin aria a-1-4-b-a, iar lucrul mecanic pe ciclu prin aria 1-2-3-4-1.

Figurile.....

Ciclul cu combustie mixtă sau ciclul Trinckler (după numele inginerului rus Trinckler, care a propus acest ciclu în 1904). Acestui ciclu i se mai spune și ciclul Sabathe și este o combinație a ciclurilor Otto și Diesel.

Motoarele care funcționează după acest ciclu (figura 7.8) au o camera numită *camera de precombustie*, care comunică cu cilindrul de lucru printr-un canal îngust. În figura 7.9 Este reprezentat acest ciclu în coordonate (p,V).

În cilindrul de lucru aerul suferă o comprimare adiabatică, datorită inerției unui volant cuplat cu arborele motor. Temperatura pe care o atinge aerul în cursul acestei comprimări este suficientă pentru a produce autoaprinderea lichidului combustibil introdus în camera de precombustie (transformarea 1-2). Forma și amplasarea camerei de combustie asigură un amestec mai bun al combustibilului cu aerul, ceea ce favorizează o ardere rapidă a unei părți din combustibil în volumul restrâns din camera de precombustie (transformarea 2-5).

Datorită creșterii presiunii în camera de precombustie, amestecul format din combustibilul nears, aer și gazul rezultat din ardere ajunge în cilindrul de lucru unde se produce arderea, ceea ce produce deplasarea pistonului de la stânga la dreapta la o presiune aproape constantă (transformarea 5-3). După arderea completă, destinderea produselor de ardere (timpul motor) se face adiabatic (transformarea 3-4), după care gazele arse sunt evacuate din cilindru (transformarea 4-1).

Așadar, în ciclul cu combustie mixtă, căldura Q_1 este furnizată mai întâi după o izocoră (Q_1') iar apoi după o izobară (Q_1'').

Spre deosebire de motorul Diesel, motorul cu combustie mixtă nu are nevoie de compresorul de presiune înaltă pentru pulverizarea lichidului combustibil. Combustibilul lichid introdus în camera de precombustie, la o presiune relativ redusă, este pulverizat cu ajutorul unui jet de aer comprimat, care provine de la cilindrul principal. În același timp, ciclul cu combustie mixtă păstrează o parte dintre avantajele pe care le are ciclul Diesel față de ciclul Otto, întrucât faza de ardere se realizează la presiune constantă.

Randamentul ciclului cu combustie mixtă se determină înlocuind în relația de definiție a randamentului mașinii termice căldurile primite și cedate:

$$Q_1 = Q_1' + Q_1'' \text{ cu } Q_1' = C_v(T_5 - T_2) \text{ și } Q_1'' = C_p(T_3 - T_5) \quad 7.17$$

$$Q_2 = C_v(T_4 - T_1) \quad 7.18$$

Ca urmare expresia randamentului va fi:

$$\eta = 1 - \frac{C_v(T_4 - T_1)}{C_v(T_5 - T_2) + C_p(T_3 - T_5)} \quad 7.19$$

sau

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\left(\frac{T_5}{T_2} - 1\right) + \gamma \frac{T_5}{T_2} \left(\frac{T_3}{T_5} - 1\right)} \quad 7.20$$

Ținând seama de ecuațiile transformărilor izocoră (4-1), adiabată (1-2 și 3-4):

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{p_4}{p_1}, \quad p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma, \quad p_4 V_4^\gamma = p_3 V_3^\gamma \quad 7.21$$

și de $V_1 = V_2$ se obține:

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_2} \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^\gamma \quad 7.22$$

Relația (7.22) se poate scrie sub forma, ținând seama că $p_3 = p_4$ (izobara 5-3) și că $V_2 = V_5$ (izocora 2-5):

$$\frac{p_4}{p_1} = \lambda \cdot \rho^\gamma \quad 7.23$$

unde $\lambda = \frac{p_5}{p_2}$ este *raportul de compresie* în timpul combustiei izocore, iar $\rho = \frac{V_3}{V}$,

raportul de destindere prealabilă în cursul arderii la presiune constantă.

Dacă ținem seama de ecuația (7.22) deducem:

$$\frac{T_4}{T_1} = \lambda \cdot \rho^\gamma \quad 7.24$$

În continuare dacă ținem seama de relațiile scrise pentru transformările izocoră (2-5), izobară (5-3) și de relația dintre temperaturile T_1 și T_2 :

$$\frac{T_5}{T_2} = \frac{p_5}{p_2}, \quad \frac{V_3}{V_5} = \frac{T_3}{T_5} = \rho, \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} \quad 7.25$$

Ca urmare expresia randamentului devine:

$$\eta = 1 - \frac{\lambda \rho^\gamma - 1}{(\lambda - 1) + \gamma \lambda (\rho - 1)} \cdot \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} \quad 7.26$$

pentru $\rho = 1$ (adica un ciclu fără transformare izobară), ecuația (7.26) devine ecuația pentru randamentul ciclului Otto, iar pentru $\lambda = 1$ (ciclu fără transformare izocoră), ecuația (7.26) se reduce la expresia pentru ciclul Diesel.

Compararea randamentului pentru ciclul cu combustie mixtă cu randamentul pentru ciclurile Otto și Diesel arată că pentru aceleași valori ale raportului de compresie ε

$$\eta^{Diesel} < \eta^{comb.mixt} < \eta^{Otto} \quad 7.27$$

dar pentru aceleași valori ale temperaturii maxime (T_3) ale ciclului,

$$\eta^{Diesel} > \eta^{comb.mixta} > \eta^{Otto} \quad 7.28$$

Aceste inegalități sunt evidente din diagrama (T,S), figura 7.10; de exemplu relația 7.28 rezultă din faptul că pentru toate trei ciclurile căldura Q_2 are aceeași valoare, exprimată prin aria a-1-4-b-a. pentru valoarea maximă a lucrului mecanic al ciclului în ciclul Diesel (aria 1-2-b-3-4-1), valoarea medie a lucrului mecanic al ciclului cu combustie mixtă (aria 1-2-5-3-4-1) și valoarea minimă a lucrului mecanic în ciclul Otto (aria 1-2a-3-4-1).

Rezultatele pe care le-am obținut, analizând eficacitatea ciclurilor utilizate în motoarele cu ardere internă, nu sunt valabile decât pentru ciclurile idealizate (teoretice), pentru că nu am ținut seama de ireversibilitate și de alți factori. În ciclurile reale fluidul motor (în primii doi timpi este aerul pur în ciclurile Diesel și cu combustie mixtă și amestecul combustibil în ciclul Otto, în timpii următori este aerul și gazul de combustie), diferă, prin proprietățile sale de un gaz perfect cu căldură specifică constantă.

Frecarea fiind inevitabilă, comprimarea adiabatică și destinderea adiabatică nu se realizează izentropic ci duc la o creștere a entropiei; răcirea forțată a pereților cilindrului duce și ea la creșterea diferenței dintre aceste transformări și transformarea izentropică. Arderea se produce în intervale de timp foarte scurte, dar finite, astfel încât pistonul suferă o mică deplasare în timpul arderii, iar ultima nu este riguros izocoră; diverse mecanisme produc pierderi mecanice, etc.

Cele spuse se referă și la timpul de evacuare, care începe după deschiderea supapei de evacuare.

Din aceasta cauză, pentru a trece de la ciclurile termodinamice idealizate la ciclurile reale, este necesar să fie introdus randamentul intern relativ la motor, a cărui valoare este determinată experimental în timpul încercărilor care se fac cu motorul.

Unul din inconvenientele majore ale motoarelor cu combustie internă cu piston îl constituie folosirea obligatorie a unui sistem bielă- manivelă și a unui volant, ceea ce face inevitabilă funcționarea lor discontinuă; acest fapt nu permite concentrarea unei puteri mari într-un singur agregat; toate acestea restrâng domeniul de folosire a motoarelor cu piston.

Acest inconvenient este înlăturat în motorul cu combustie internă de un alt tip- turbina cu gaz. Aceasta este caracterizată de un randament ridicat și prezintă în același timp toate avantajele unui motor rotativ, adică permite realizarea de puteri mari în instalații cu gabarite mici. În prezența turbinelor cu gaz sunt folosite în aviație, în marină, în tracțiunea feroviară și în centrale.

Motorul cu reacție este o mașină motrice care transformă energia chimică a unui combustibil în energie cinetică a jetului fluid motor (gaz) care se destinde în duze. Acest jet furnizează forța de tracțiune motorului, datorită reacției fluidului care curge în sens opus celui de deplasare a aparatului care zboară.

Motoarele cu reacție se împart în două categorii principale: motoarele rachetă și motoarele cu reacție aerotermice numite simplu reactoare. Aeronavele a căror propulsie este asigurată de motoare rachetă trebuie să ia la bord atât combustibil, cât și comburant, adică un corp oxidant (oxigen lichid, ozon, peroxid de hidrogen, acid azotic, etc.) care este necesar pentru ardere. Spre deosebire de rachete, paratele echipate cu motoare cu reacție aerotermice au numai combustibil și utilizează drept comburant oxigenul din aerul atmosferic. Deci motoarele cu reacție (reactoarele) nu pot funcționa decât în atmosfera terestră, pe când motoarele rachetă pot fi folosite atât în atmosfera Pământului cât și în spațiul cosmic.

7.2. Metoda potențialelor termodinamice (funcțiilor caracteristice)

În prezent, aproape în toate cazurile de cercetare termodinamică se folosește nu metoda ciclurilor prezentată anterior ci așa numita *metodă a potențialelor termodinamice*.

Această metoda a fost creată de Gibbs este o metodă analitică și se bazează pe ecuația fundamentală a termodinamicii:

$$\begin{aligned} TdS &\geq dU + \sum_i A_i da_i \\ TdS &\geq dU + \delta L \end{aligned} \quad 7.29$$

7.2.1. Prezentarea generală a metodei

Problema centrală a termodinamicii sistemelor la echilibru este de a găsi valorile parametrilor sistemului într-o stare de echilibru (obținută prin aplicarea asupra sistemului a anumitor constrângeri) și studiul naturii acestui echilibru (stabil sau instabil). Aceste stări de echilibru sunt complet determinate prin valorile pe care le iau variabilele de poziție a_1, \dots, a_n și valoarea pe care o ia încă o variabilă. Această variabilă este energia, U . Atunci ecuațiile caracteristice ale sistemului se scriu sub forma:

$$\begin{aligned} T &= T(U, a_1, a_2, \dots, a_n) \\ A_i &= A_i(U, a_1, a_2, \dots, a_n) \end{aligned} \quad 7.30$$

unde T și A_i reprezintă respectiv temperatura și variabilele de forță.

O alta formă a ecuațiilor caracteristice se obține rezolvând prima ecuație din (7.30) față de U (ceea ce se poate face univoc datorită monotoniei funcției U : crește odată cu creșterea temperaturii) și substituind rezultatul în cea de-a doua ecuație.

$$\begin{aligned} U &= U(T, a_1, a_2, \dots, a_n) \\ A_i &= A_i(T, a_1, a_2, \dots, a_n) \end{aligned} \quad 7.31$$

De obicei nu se cunosc toți parametrii necesari pentru a calcula valorile acestor funcții în starea de echilibru. De exemplu, dacă pentru un sistem simplu, U și V sunt considerate variabile independente atunci nu știm, în general care sunt valorile lor într-o anumită stare de echilibru a sistemului. Deci nu putem calcula p și T în această stare de echilibru dacă nu cunoaștem ecuațiile de stare.

Această problemă se poate rezolva plecând direct de la principiile termodinamicii, dar pentru calcule și pentru dezvoltarea teoriei metoda mult mai practică este cea a funcțiilor caracteristice (potențialelor termodinamice).

Metoda potențialelor termodinamice constă în utilizarea unor funcții de stare, numite "**funcții caracteristice**" pentru studiul sistemelor termodinamice aflate în diferite condiții de interacție cu mediul exterior.

Se numesc *funcții caracteristice*, funcțiile de stare ale unui sistem termodinamic care împreună cu derivatele lor determină complet proprietățile sistemului.

Se numește *potențial termodinamic* o funcție caracteristică a cărei valoare descrește în timpul evoluției spre echilibru a unui sistem termodinamic.

De ce se cheamă potențiale?

În mecanică $dE_p = -\delta L$; $\vec{F} = -\nabla E_p$ și când sistemul este la echilibru mecanic, energia potențială are valoarea minimă.

Deci potențialul termodinamic este de fapt o funcție criteriu al sensului de desfășurare a procesului, sau criteriu de echilibru pentru sistemele termodinamice din natură, care sunt sisteme neizolate.

Pentru un sistem termodinamic simplu U și V sunt variabile fundamentale care caracterizează starea de echilibru termodinamic. Aceasta afirmație este evidentă dacă scriem ecuația fundamentală a termodinamicii:

$$TdS = dU + pdV$$

Ecuația fundamentală a termodinamicii scrisă pentru un sistem termodinamic simplu, leagă cinci variabile: trei funcții (T,S,U) și doi parametri (p,V) de stare. Rezultă că orice potențial termodinamic trebuie astfel ales încât să depindă de o variabilă din expresia lui δL și una din expresia lui δQ.

După cum vom vedea în continuare, cunoașterea a cel puțin a unui potențial termodinamic ne permite să obținem atât ecuații termice de stare cât și ecuația calorică de stare precum și proprietățile termodinamice corespunzătoare acestor ecuații.

Vom începe discuția cu cea mai importantă funcție de stare care este funcție caracteristică dar nu potențial termodinamic, entropia.

7.2.2. Entropia ca funcție caracteristică

Entropia este funcție caracteristică dar nu și potențial termodinamic pentru că ea crește și atinge valoarea maximă când sistemul este la echilibru termodinamic. Este însă cea mai complexă funcție caracteristică.

Din ecuația fundamentală a termodinamicii, $dS = \frac{dU + \sum_i A_i da_i}{T}$ se sugerează alegerea variabilelor U și a_i ca variabile independente pentru precizarea stărilor de echilibru.

Cu o astfel de alegere, $S=S(U, a_1, \dots, a_n)$ se numește *ecuație entropică fundamentală sau ecuație caracteristică generală în reprezentarea entropică* deoarece fiind cunoscută, din ea se pot deduce prin derivare ecuațiile caracteristice. Această ecuație se scrie sub forma diferențială:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{a_i} dU + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_U da_i \quad 7.32$$

Comparând cele două ecuații se obține:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{a_i} \quad \text{și} \quad \frac{A_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_{U, a_i \neq a_j} \quad 7.33$$

sau pentru sistem termodinamic simplu:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \text{și} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \quad 7.34$$

care reprezintă ecuația calorică și respectiv ecuația termică de stare.

Ele se mai pot scrie și ca:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{și} \quad p = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V} \quad 7.35$$

Ecuțiile 7.35 sunt echivalente cu ecuațiile caracteristice (7.30), pentru că permit exprimarea temperaturii și variabilelor de forță în funcție de variabilele independente U și V.

Un sistem termodinamic izolat este definit prin constanța energiei sale interne (U=const) și a volumului pe care îl ocupă (V=const).

Din ecuația fundamentală a termodinamicii pentru procesele nestatice

$$TdS \geq dU + pdV$$

rezultă criteriul: $dS \geq 0$; semnul egal corespunde transformărilor reversibile. Prin urmare, la echilibru S este maximă și se poate scrie:

$$dS = 0 \quad S = S_{\max} \quad d^2S < 0 \quad 7.36$$

Deci, dacă un sistem este complet izolat, are loc un proces spontan de trecere de la o stare la alta, numai dacă entropia sistemului crește, adică $S_f > S_i$, pentru U = const. Starea finală de echilibru stabil este cea în care S este maximă.

O asemenea mărime poartă numele de *funcție Massieu*.

Vom considera în cele ce urmează situații practice în care sistemul termodinamic este supus anumitor constrângeri și vom analiza trecerea sistemului dintr-o stare inițială de echilibru într-o stare finală care poate de asemenea fi o stare de echilibru stabil.

7.2.3. Sistem termodinamic izolat adiabetic: U(S,V) și H(p,S)

În condițiile în care sistemul este izolat adiabetic, considerând un proces infinitezimal care duce sistemul într-o stare învecinată stării inițiale, ecuația fundamentală a termodinamicii $dS \geq \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$ se scrie:

$$dU \leq TdS - pdV \quad 7.37$$

- *Sistemul în condiții izentropice și la volum constant*

Din ecuația 7.37 se vede că **energia** este funcție de entropie și volum și ecuația este o ecuație caracteristică fundamentală pentru că din ea se pot deduce ecuația de stare și ecuația calorică. Într-adevăr, pentru procese reversibile scriind ecuația diferențială a energiei și comparând-o cu ecuația (7.37) obținem cele două ecuații de stare.

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \\ dU &= TdS + pdV \\ T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{și} \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{aligned} \quad 7.38$$

ecuația calorică de stare și respectiv ecuația termică de stare.

Parametrii T și p sunt *parametri complementari parametrilor independenți* S și V și se vede că reprezintă derivatele de ordinul I ale energiei în raport cu parametri independenți.

Dacă procesul este ireversibil, atunci integrând ecuația (7.37) între cele două stări inițială și finală rezultă:

$$U_f - U_i < \int_i^f (TdS - pdV)$$

și pentru că sistemul este izolat adiabetic și este impusă condiția suplimentară ca volumul să fie constant (condiții greu de regăsit în practică), se obține:

$$U_f - U_i < 0 \quad 7.39$$

Deci U trebuie să fie minimă într-o stare de echilibru, în condițiile impuse.

La echilibru energia internă este minimă:

$$U = U_{min}, \quad dU = 0 \quad d^2U > 0 \quad 7.40$$

Prin analogie cu mecanica unde echilibrul stabil al unui sistem presupune un minim al energiei potențiale, funcția caracteristică U , se numește *potențial termodinamic*.

Cunoscând ecuațiile caracteristice (7.38) se pot determina funcțiile de răspuns ale sistemului; proprietățile termice și calorice ale sistemului termodinamic se determină din derivatele de ordinul I și II ale funcției caracteristice.

Astfel, deoarece funcția caracteristică are diferențială totală exactă, din condiția

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \text{ și ținând seama de ecuațiile (7.38) se obține:}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \text{ adică relația Maxwell:}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad 7.41$$

Derivând ecuația termică în raport cu V și ecuația calorică în raport cu S se obține:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \quad - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}$$

și deci:

$$C_V = \frac{T}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)} \quad 7.42$$

$$\text{și } K_S = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)} \quad 7.43$$

- *Sistemul în condiții izentropice și la presiune constantă.*

Considerând din nou un proces natural infinitezimal, parametrii independenți fiind S și p , ecuația fundamentală se scrie:

$$dU \leq TdS - pdV \text{ sau } d(U + pV) \leq TdS + Vdp \quad 7.44$$

Cum $U + pV = H$, entalpia, ecuația 7.44 se scrie pentru procese reversibile:

$$dH = TdS + Vdp \quad 7.45$$

Entalpia fiind funcție de stare care depinde de (S, p) diferențiala ei este diferențiala totală:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \quad 7.46$$

Comparând ecuațiile (7.45) și (7.46), se determină ecuația calorică și ecuația termică de stare:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad \text{și} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad 7.47$$

T și p sunt parametri complementari corespunzători parametrilor S și respectiv V .

Ecuația calorică de stare sau ecuația Gibbs-Helmholtz se obține imediat din definiția entalpiei și sub forma:

$$U = H - pV = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_s \quad 7.47'$$

Pentru procesele ireversibile izobar-adiabatice, $S = \text{const.}$, $p = \text{const.}$, (sistem izolat adiabatic care achimbă cu mediul lucru mecanic la presiune constantă), folosind ecuația (7.45) putem scrie:

$$dH \leq TdS + Vdp$$

și rezultă criteriul de echilibru:

$$dH \leq 0$$

sau:

$$H_f - H_i < \int_i^f (TdS - Vdp) \quad \text{adică} \quad H_f - H_i < 0 \quad 7.48$$

La echilibru:

$$H = H_{\min}, \quad dH = 0 \quad d^2H > 0$$

Deci, funcția H care poartă numele de entalpie atinge un minim în starea de echilibru în condițiile specificate.

Proprietățile termodinamice se pot determina din ecuațiile (7.47).

ținând seama că entalpia este o funcție de stare din condiția pentru diferențială totală

exactă, $\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}$ rezultă relația lui Maxwell:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right); \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad 7.49$$

Derivând ecuația termică în raport cu p și ecuația calorică în raport cu S se obțin coeficientul caloric C_p și respectiv coeficientul termic K_S :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_s = \frac{\partial^2 H}{\partial S^2}; \quad C_p = \frac{T}{v} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p}; \quad C_p = \frac{T}{v} \cdot \frac{1}{\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}}; \quad 7.50$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s = \frac{\partial^2 H}{\partial p^2}; \quad K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s; \quad K_S = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \quad 7.51$$

7.2.4. Sistem termodinamic în contact cu un termostat: $F(V,T)$ și $G(p,T)$

- Sistem în interacție cu un termostat, la volum constant

Considerând un proces infinitezimal prin care sistemul trece dintr-o stare inițială într-o stare finală apropiată, scriem ecuația fundamentală a termodinamicii:

$$TdS \geq dU + \delta L \quad \text{sau} \quad TdS \geq dU + pdV$$

$$d(U - TS) \leq TdS - d(TS) - pdV \quad 7.52$$

Pentru procese reversibile:

$$d(U - TS) = TdS - d(TS) - pdV \quad 7.52'$$

Diferența $(U-TS)$ se notează cu F și poartă numele de *energie liberă sau potențial Helmholtz*.

Deci, ecuația diferențială a energiei libere $F(V,T)$ este, din ecuația (7.52'):

$$dF = -SdT - pdV \quad 7.53$$

și cum
$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad 7.54$$

Comparând ecuațiile 7.53 și 7.54 rezultă ecuația termică de stare și exprimarea entropiei:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{și} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad 7.55$$

p și S sunt *parametri complementari* corespunzători parametrilor V și respectiv T .

Ecuația calorică de stare sau *ecuația Helmholtz* se obține imediat din definiția energiei libere și a entropiei:

$$U = F + TS \quad \text{și deci} \quad U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad 7.56$$

Pentru procesele ireversibile izoterm-izocore, $T = \text{const.}$, $V = \text{const.}$ ecuația fundamentală se scrie:

$$dF \leq -SdT - pdV \quad 7.57$$

De unde, criteriul de echilibru va fi:

$$dF \leq 0$$

sau $d(U - TS) < 0$, adică $dF < 0$ sau $F_f - F_i < 0$ 7.58

prin urmare la echilibru termodinamic F își atinge minimumul:

$$F = F_{\min}, \quad dF = 0 \quad d^2F > 0, \quad 7.59$$

Deci, pentru un proces natural în condițiile specificate, energia liberă a sistemului trebuie să fie minimă în starea de echilibru.

Proprietățile termodinamice se pot determina din ecuațiile (7.55).

Ținând seama că energia liberă este o funcție de stare, din condiția pentru diferențială

totală exactă, $\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$ rezultă relația lui Maxwell:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad 7.60$$

Din derivatele de ordinul al doilea ale funcției caracteristice energie liberă, care este și potențial termodinamic, se calculează căldura molară la volum constant C_V și coeficientul de compresibilitate izotermă, K_T :

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \Rightarrow C_V = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V; \quad C_V = -\frac{T}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad 7.61$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \Rightarrow K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{deci} \quad K_T = -\frac{1}{V} \frac{1}{\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}} \quad 7.62$$

• *Sistem în contact cu un termostat și la presiune constantă.*

Sistemul termodinamic simplu are doi parametri independenți: presiunea și temperatura.

Pornind de la ecuația fundamentală se scrie:

$$d(U + pV - TS) \leq -SdT + Vdp \quad 7.63$$

Marimea $(U+pV-TS)$ poartă numele de *entalpie liberă* și se notează cu G . G este potențial termodinamic.

Ca urmare, ecuația diferențială a entalpiei libere va fi:

$$d(U + pV - TS) \leq -SdT + Vdp \quad 7.64$$

și ținând seama că $G(p, T)$ are diferențială totală exactă:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad 7.65$$

se pot obține expresiile parametrilor complementari S și V :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \text{ și } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad 7.66$$

A doua relație este ecuația termică de stare iar ecuația calorică se deduce imediat din expresia entalpiei libere și poartă numele de *ecuația Gibbs*:

$$U = G + TS - pV, \text{ adică } U = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad 7.67$$

Pentru procesele ireversibile izoterm-izobare, $T = \text{const.}$, $p = \text{const.}$, ecuația fundamentală este:

$$dG \leq -SdT + Vdp \quad 7.68$$

încât criteriul de echilibru va fi:

$$dG \leq 0 \quad 7.69$$

sau, folosind ecuația pentru procese ireversibile se obține:

$$TdG < 0 \text{ sau } G_f - G_i < 0$$

La echilibru, entalpia liberă își atinge minimumul:

$$G = G_{\min}, \quad dG = 0 \quad d^2G > 0 \quad 7.70$$

Echilibrul în starea considerată este deci caracterizat prin minimumul entalpiei libere.

Proprietățile termodinamice se pot determina din ecuațiile (7.66).

Ținând seama că entalpia liberă este o funcție de stare, din condiția pentru diferențială

totală exactă, $\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$ rezultă relația lui Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad 7.71$$

Din derivatele de ordinul al doilea ale funcției caracteristice entalpia liberă care este și potențial termodinamic, se calculează căldura molară la presiune constantă C_p și coeficientul de compresibilitate izotermă, K_T :

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \Rightarrow C_p = \frac{T}{v} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \Rightarrow C_p = - \frac{T}{v} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \quad 7.72$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}; \quad K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Rightarrow K_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \quad 7.73$$

7.2.5. Concluzii (Observații)

- Din punct de vedere practic, condițiile impuse sistemului în cazul $U(S,V)$ sunt dificil de regăsit în practică, în timp ce în cazul $F(V,T)$ sunt cele mai frecvente; condițiile impuse sistemului pentru $H(p,S)$ sunt asigurate în reacțiile chimice în care nu se produce căldură și nu au loc schimbări de fază; condițiile impuse sistemului pentru $G(p,T)$ sunt cele mai bune pentru studiul transformărilor de fază.

- Principalele proprietăți ale funcțiilor $U(S,V)$, $H(S,p)$, $F(V,T)$ și $G(p,T)$:

- sunt funcții univoce de stare cu proprietatea de aditivitate (vom demonstra mai târziu);

- derivatele lor de ordinul întâi în raport cu parametri independenți exprimă parametri complementari;

- proprietatea fundamentală a acestor funcții constă în aceea că la echilibru termodinamic aceste funcții sunt minime (de aceea se numesc potențiale termodinamice);

- descreșterea funcției în procesele compatibile cu condițiile în care se află sistemul este măsurată de lucru mecanic efectuat de sistem;

- În cazul în care, în afară de lucrul mecanic de destindere presupus anterior sistemul mai poate efectua un lucru mecanic de altă natură (în câmp electric, gravitațional, etc.), atunci:

$$\delta L = -pdV + \delta L'$$

astfel încât criteriile de echilibru se scriu:

$$dP + \delta L' \leq 0$$

unde P reprezintă unul dintre potențialele U , H , F , G .

- se pot deduce unele din altele;

- conțin informația maximă despre sistemul termodinamic.

Funcțiile Massieu și potențialele termodinamice poartă numele de **funcții caracteristice**.

Ca un corolar la concluziile precedente,

- dacă un sistem complet izolat poate să existe în mai multe stări de echilibru, S trebuie să fie aceeași în toate aceste stări ;

- dacă un sistem la volum constant și în contact cu un rezervor de căldură poate să existe în mai multe stări de echilibru stabil, F trebuie să fie aceeași în toate aceste stări;

- dacă un sistem în contact cu un rezervor de căldură și în mediu la presiune constantă poate să existe în mai multe stări de echilibru stabil, G trebuie să fie același în toate aceste stări.

Se asociază așadar, valori S , F , G sistemului numai pentru stările de echilibru stabil.

Observație: Dacă noi putem construi funcțiile F , G , H , U pentru un sistem dat în condiții specificate, atunci avem toate informațiile termodinamice pentru sistem (ecuațiile de stare).

De exemplu, presupunem că un sistem închis într-o incintă adiabatică este format din două subsisteme cu temperaturi diferite, separate printr-un perete adiabatic. fiecare dintre subsisteme va tinde către o stare de echilibru stabil dar la temperaturi diferite. Peretele adiabatic care le separă constituie o constrângere care previne egalizarea temperaturilor.

Un alt exemplu: presupunem că sistemul în contact cu un rezervor la temperatura T este de asemenea împărțit în doua subsisteme, fiecare conținând (de exemplu) gaz la presiuni diferite. Ambele gaze (subsisteme) sunt în stare de echilibru

iar pistonul care le separă constituie o constrângere care nu permite egalizarea presiunilor.

Al treilea exemplu presupune că de o parte și de alta a peretelui despărțitor din cazul precedent există două gaze diferite, ambele la aceeași presiune. Dacă s-ar înlătura peretele, gazele ar difuza până când rezultă un amestec omogen. Peretele a constituit deci, o constrângere care a împiedicat omogenizarea.

Dacă în primul exemplu este înlocuit peretele adiabatic, dacă se deplasează pistonul din al doilea exemplu sau se înlătură peretele despărțitor în al treilea caz, stările initiale au fost stări de echilibru, dar sistemul evoluează spontan către o nouă stare de echilibru stabil, prin înlăturarea constrângerilor. În timpul procesului, când temperatura, presiunea sau compoziția amestecului nu sunt uniforme, sistemul va fi în stare de neechilibru și ca urmare unei asemenea stări nu putem asocia valori entropiei (S), energiei libere (F), și entalpiei libere (G). Comparând stările de echilibru finală și inițială putem aplica concluziile deduse din criteriile de echilibru.

Astfel, în primul exemplu, entropia finală va fi mai mare decât cea inițială; în al doilea exemplu, dacă volumul sistemului este constant, valoarea finală a lui F va fi mai mică decât cea inițială și de asemenea în cel de-al treilea exemplu, G va atinge valoarea minimă.

Se demonstrează că modalitatea de trecere de la un sistem de variabile naturale la altul (transformare care în matematică poartă numele de transformare Legendre) este *singura care poate conserva toată informația termodinamică*.

Potențialele termodinamice pot fi calculate pe cale termodinamică numai pentru două sisteme: gazul ideal și radiația de echilibru, deoarece pentru acestea se cunosc ecuațiile termică și calorică de stare. Pentru toate celelalte sisteme potențialele se află din experiență sau cu ajutorul fizicii statistice.

Pentru gaze funcțiile termodinamice se calculează cel mai des cu ajutorul fizicii statistice în timp ce pentru lichide și solide ele se determină din experiențele de calorimetrie în care se determină căldurile specifice.

De aici se vede legătura dintre termodinamică și fizica statistică: ambele au același obiect de studiu, dar cercetarea în sine pleacă de la poziții inițiale deosebite. Pentru un studiu complet al proprietăților termodinamice trebuie folosite simultan atât termodinamica cât și fizica statistică.

7.3. Proprietățile funcțiilor caracteristice

În cazul general, sistemele termodinamice nu sunt simple, și schimbă cu exteriorul atât energie cât și substanță (sisteme deschise). Astfel, este necesar un studiu privind dependența de masă a funcțiilor termodinamice caracteristice.

7.3.1. Dependența de masă a funcțiilor termodinamice caracteristice

Vom studia pentru început stările de echilibru ale sistemelor omogene, compuse dintr-o substanță pură din punct de vedere chimic într-una din stările de agregare gazoasă, lichidă sau solidă; în ultimul caz vom presupune că singura solicitare mecanică constă într-o presiune uniform repartizată pe suprafața corpului. Vom neglija de asemenea, efectele datorită tensiunii superficiale.

Ne vom referi pentru început la entropia sistemului de masă M (sau de număr de particule N) pentru care considerăm o dependență de forma:

$$S=S(U,V,M) \quad 7.74$$

Mărimile S,U,V,M sunt mărimi extensive, fiind dependente de fracționarea sau multiplicarea sistemului.

Asta înseamnă că dacă fracționăm sistemul în n părți egale, identice din punct de vedere fizic, fiecare parte va avea volumul, energia, masa egale cu:

$$V/n, \quad U/n, \quad M/n, \quad S/n$$

Dacă alipim m fracțiuni astfel încât să realizăm un nou sistem, acesta va avea V, U, M, S egale cu: $mV/n, \quad mU/n, \quad mM/n, \quad mS/n$

Rezultă deci că:

$$S\left(\frac{m}{n}V, \frac{m}{n}U, \frac{m}{n}M\right) = \frac{m}{n}S = \frac{m}{n}S(U,V,M) \quad 7.75$$

sau notând $m/n = k$

$$S(kU, kV, kM) = kS(U, V, M) \quad 7.76$$

Presupunând funcția S continuă, relația (7.76) se generalizează de la valori pozitive și raționale ale lui k la valori pozitive arbitrare. Rezultă că funcția S este omogenă de gradul I în raport cu variabilele de care depinde.

Prin derivarea expresiei (7.76) în raport cu variabilele U, V, M se obține o relație de tipul:

$$S'_\alpha(kU, kV, kM) = S'_\alpha(U, V, M) \quad 7.77$$

unde $\alpha = U, V, M$

$$\text{Exemplu: } k \frac{\partial S(kU, kV, kM)}{\partial V} = k \frac{\partial S(U, V, M)}{\partial V}; \quad k \frac{\partial S(kU, kV, kM)}{\partial U} = k \frac{\partial S(U, V, M)}{\partial U}$$

Rezultă că mărimile S'_α sunt funcții omogene de grad zero, deci sunt intensive, adică nu depind de fracționarea sau multiplicarea sistemului. Ținând seama de forma diferențială a entropiei în care considerăm și masa ca variabilă :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN \quad 7.78$$

și de ecuațiile:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad \text{și} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad 7.79$$

rezultă că mărimile T și p fiind determinate de S'_α sunt mărimi intensive.

Prin analogie cu ecuația (7.79) se definește o nouă mărime intensivă μ , denumită *potențial chimic*:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial M}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \quad 7.80$$

prin derivarea ambilor termeni din ecuația (7.76) în raport cu k și luând $k=1$ se obțin *ecuațiile Euler*:

$$S(U, V, M) = \left[\frac{\partial \mathcal{S}(kU, kV, kM)}{\partial(kU)}\right]_{kV, kM} \cdot U + \left[\frac{\partial \mathcal{S}(kU, kV, kM)}{\partial(kV)}\right]_{kU, kM} \cdot V + \left[\frac{\partial \mathcal{S}(kU, kV, kM)}{\partial(kM)}\right]_{kU, kV} \cdot M \quad 7.81$$

și pentru $k=1$:

$$S(U, V, M) = U \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial U}\right)_{V, M} + V \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V}\right)_{U, M} + M \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial M}\right) \quad 7.82$$

sau ținând seama de relațiile (7.79) și (7.80):

$$S(U, V, M) = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu M}{T} \quad 7.83$$

de unde se pot obține *ecuațiile Euler* pentru celelalte funcții caracteristice:

$$\begin{aligned} U &= TS - pV + \mu M \\ H &= U + pV = TS + \mu M \\ F &= U - TS = -pV + \mu M \\ G &= H - TS = \mu M \end{aligned} \quad 7.84$$

$$\mu = \frac{U + pV - TS}{M} = g(p, T) \quad 7.85$$

adică *potențialul chimic reprezintă entalpia liberă a unității de masă pentru starea dată*.

În general, din ecuațiile de definiție rezultă succesiv diferențialele funcțiilor caracteristice:

$$dS = \frac{dU + pdV - \mu dM}{T} \quad 7.86$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dM \quad 7.87$$

În membrul al doilea al relației (7.87) termenii au o semnificație simplă: $-pdV = \delta L_{\text{rev}}$ și $TdS = \delta Q_{\text{rev}}$; unii autori interpretează termenul μdM ca o formă de lucru mecanic, în care M este coordonată generalizată iar μ forța generalizată. Atunci, lucrul mecanic “total” va fi: $(\delta L_{\text{rev}})_{\text{total}} = -pdV + \mu dM$ și ca urmare ecuația (7.87) exprimă principiul I.

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} - (\delta L_{\text{rev}})_{\text{total}} \quad 7.87'$$

Deci putem spune că, dacă generalizăm notiunea de sistem termodinamic, atunci, pe lângă interacțiunile date de schimbul de lucru mecanic și de schimbul de căldură în procesele considerate apare o nouă interacție datorită schimbului de substanță. În procesele cu schimb de masă este esențial să se țină seama de acest termen în aplicarea principiului I și II.

$$dH = TdS + Vdp + \mu dM \quad 7.88$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dM \quad 7.89$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dM \quad 7.90$$

Potențialul chimic poate fi determinat, utilizându-se expresiile echivalente:

$$\mu = \left(\frac{\partial U(S, V, M)}{\partial M} \right)_{V, S} = \left(\frac{\partial H(S, p, M)}{\partial M} \right)_{S, p} = \left(\frac{\partial F(T, V, M)}{\partial M} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial G(p, T, M)}{\partial M} \right)_{p, T}$$

Întrucât entalpia liberă este o mărime intensivă în raport cu p, T și extensivă în raport cu M se poate scrie relația:

$$G(p, T, M) = Mg(p, T) \quad 7.92$$

unde g(p, T) este entalpia liberă a unității de masă.

Prin urmare, considerându-se potențialul chimic, se pot calcula variațiile potențialelor termodinamice funcție de cantitatea de substanță a sistemului termodinamic.

Subliniem ca definițiile anterioare ale proprietăților unei substanțe sunt valabile numai pentru stările de echilibru și corespunzător acestor definiții putem vorbi de S, G, H etc.

7.3.2. Proprietatea de aditivitate a funcțiilor caracteristice (potențialelor termodinamice)

În general un sistem termodinamic nu este simplu, având părți constituente neomogene. Se presupune întotdeauna că sistemul dat poate fi reprezentat ca un ansamblu termodinamic a unor sisteme omogene.

Fie n sisteme simple în care poate fi descompus un sistem dat. Energia totală este întotdeauna suma energiilor componentelor. Deci,

$$dU = \sum_{k=1}^n dU_k \quad 7.93$$

Aplicând pentru fiecare parte a sistemului expresia (7.76), se obține:

$$dU = \sum_{k=1}^n (T_k dS_k - p_k dV_k + \mu_k dm_k) \quad 7.94$$

Dar
$$dU = TdS - pdV + \mu dM$$

unde T, p și μ sunt parametrii sistemului compus.

Rezulta de aici o ecuație generală de echilibru care poate fi folosită în toate situațiile:

$$\sum_{k=1}^n (T_k dS_k - p_k dV_k + \mu_k dm_k) = TdS - pdV + \mu dM \quad 7.95$$

Aditivitatea potențialelor nu poate fi valabilă decât în condiții bine precizate. De exemplu, dacă putem scrie relațiile următoare:

$T_k = T$, pentru orice k, $V = \sum_k V_k$; $M = \sum_k m_k$, atunci avem:

$$-T(dS - \sum_k dS_k) = \sum_k (p_k - p)dV_k - \sum_k (\mu_k - \mu)dm_k \quad 7.96$$

și dacă diferențialele sunt independente, rezultă $p_k = p$ și $\mu_k = \mu$ oricare ar fi k și de asemenea $dS = \sum_k dS_k$, de unde $S = \sum_k S_k$

Așadar, echilibrul mecanic, chimic și aditivitatea entropiei sunt condiționate de uniformitatea temperaturii, de conservarea masei și volumului.

Într-o asemenea situație avem că:

$$dF_k = -S_k dT - p dV_k + \mu dm_k \quad 7.97$$

și deci

$$\sum_k dF_k = SdT - pdV + \mu dM = dF$$

de unde

$$F = \sum_k F_k \quad 7.97'$$

La fel se poate scrie pentru celelalte funcții caracteristice:

$$\begin{aligned} dH_k &= TdS_k + V_k dp + \mu dm_k \\ \sum_k dH_k &= TdS + Vdp + \mu dM = dH \end{aligned} \quad 7.98$$

de unde

$$H = \sum_k H_k \quad 7.98'$$

și așa mai departe.

Dacă, de exemplu, sistemul va fi neomogen din punct de vedere termic, atunci $dS \neq \sum_k dS_k$ pentru că fenomenele de transport de cădură între părțile cu temperaturi diferite sunt generatoare de entropie.

7.3.3. Ecuațiile Gibbs-Duhem și Duhem-Margule

Pentru un sistem termodinamic compus din n sisteme simple energia totală este întotdeauna suma energiilor părților componente, astfel încât putem scrie:

$$dU = \sum_{k=1}^n dU_k$$

După cum am văzut în paragrafele precedente,

$$\sum_{k=1}^n dU_k = TdS - pdV + \mu dM = T \sum_{k=1}^n dS_k - \sum_{k=1}^n p_k dV_k + \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k$$

De obicei nu se poate preciza μ pentru exteriorul sistemului și nici p_k și V_k pentru fiecare subsistem. Atunci, putem privi sistemul compus ca datorat interacției mecanice și calorice și ca n interacții chimice:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k \quad 7.99$$

În această ecuație, frecvent masa se înlocuiește prin numărul de moli. Deci vom avea în loc de μ_k mărimi de același fel $\tilde{\mu}_k$,

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k \cdot (\text{masa molară a componentului } k)$$

Dar, pentru a nu complica notațiile vom scrie μ_k în loc de $\tilde{\mu}_k$, care reprezintă *potențialul chimic molar*.

Ca urmare, ecuația (7.99) se scrie:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dv_k \quad 6.100$$

unde T și V sunt temperatura și volumul sistemului iar p presiunea pe care o exercita mediul asupra sistemului.

Celelalte potențiale termodinamice vor avea formele diferențiale:

$$\begin{aligned} dH(S, p, \{v_k\}) &= TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dv_k \\ dF(V, T, \{v_k\}) &= -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dv_k \end{aligned} \quad 7.101$$

$$dG(T, p, \{v_k\}) = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dv_k$$

Ținând seama de ecuația Euler pentru $U(S, V, \{v_k\})$

$$U = TS - pV + \sum_{k=1}^n \mu_k v_k,$$

pe care o diferențiem, $dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{k=1}^n \mu_k dv_k + \sum_{k=1}^n v_k d\mu_k$

va rezulta ecuația Gibbs - Duhem:

$$SdT - Vdp + \sum_{k=1}^n v_k d\mu_k = 0 \quad 7.101'$$

sau sub forma:

$$-SdT + Vdp = \sum_{k=1}^n v_k d\mu_k$$

Relația Gibbs-Duhem este valabilă în toate condițiile posibile ale sistemului. Dacă se scrie ecuația pentru presiune, temperatură și masa totală, constante, se va obține:

$$\sum_{k=1}^n v_k d\mu_k = 0 \quad 7.102$$

Dacă ținem seama de ecuațiile de stare atunci potențialele chimice molare sunt funcții de T, p și $\{v_k\}$. Se poate înlocui numărul de moli cu concentrațiile molare:

$$c_k = \frac{v_k}{V} = \frac{v_k}{v_1 + v_2 + \dots + v_n} \quad 7.103$$

Deoarece masa totală este constantă, rezultă că:

$$\sum_{k=1}^n c_k = 1 \quad 7.104$$

Deci, din cele n concentrații molare sunt independente numai n-1. Ca urmare avem:

$$\mu_k = \mu_k(T, p, c_1, c_2, \dots, c_{n-1})$$

și deci:

$$d\mu_k = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p, \{v_i\}} dT + \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right)_{T, \{v_k\}} dp + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \right)_{T, p, \{v_j, j \neq i\}} dc_i = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_i} \right)_{T, p, \{v_j, j \neq i\}} dc_i$$

Înlocuind $d\mu_k$ în ecuația (7.102) vom avea:

$$\sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^{n-1} v_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_i} \right)_{T, p, \{v_j, j \neq i\}} dc_i = 0 \quad 7.106$$

Cum diferențialele dc_i sunt independente, coeficienții lor vor fi nuli:

$$\sum_{k=1}^n c_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_i} \right)_{T, p, \{v_j, j \neq i\}} = 0, i = 1, 2, \dots, n-1 \quad 7.107$$

Acestea sunt *relațiile Duhem-Margule*. Ele au o importanță deosebită în chimia-fizică. De exemplu se poate demonstra că pentru un anumit tip de amestec, μ_k sunt funcții numai de T, p și c_k .

Deci:

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} = \frac{\partial \mu_k}{\partial x_k} \delta_{ki} \quad 7.108$$

iar din relațiile precedente se obține că pentru amestecurile ideale avem:

$$\sum_{k=1}^n c_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_k} \right)_{T,p} = 0 \quad 7.109$$

Relația (7.109) poate fi folosită pentru determinarea dependenței potențialului chimic de concentrații.