

# Cursul 13 Termodinamica: Temperatura, Căldura și Ecuțiile de stare a gazului

---

---

- 13.1 Sisteme, mărimi și procese termodinamice. Temperatura, energia internă, căldură
- 13.2 Principiul zero al termodinamicii și echilibrul termic
- 13.3 Ecuțiile de stare pentru gazul ideal
- 13.4 Ecuțiile de stare pentru gazul real
- 13.5 Principiul I al termodinamicii

## 13.1 Sisteme, mărimi și procese termodinamice

*Definiție: Termodinamica este acea parte a fizicii care studiază mișcarea termică a materiei în particular procesele de schimb de căldură dintre obiectul studiat și mediul înconjurător fără a apela însă la reprezentarea moleculară.*

Deci, putem spune că termodinamica se ocupă de studiul aceluiași fenomen ca și teoria cinetico moleculară dar nu din punctul de vedere al mecanismelor, ci al schimburilor de energie, care au loc în decursul acestor fenomene. La baza deducerilor termodinamice stau cele mai generale legi ale naturii, denumite principii. Aceste principii reprezintă o generalizare a rezultatelor activității umane.

Obiectul de studiu al termodinamicii îl constituie sistemele.

*Definiție: Un corp (sau un ansamblu de corpuri) de dimensiuni macroscopice, cu volum determinat reprezintă un **sistem termodinamic**.*

Sistemul termodinamic este un sistem fizic compus dintr-un număr mare dar finit de componente de exemplu molecule și atomi care se găsesc într-o continuă mișcare. Spațiul ocupat de sistem poate fi delimitat fie de o graniță (sau frontiera) materială (reală) cu pereți rigizi sau elastici, fie de o graniță imaginară. Această delimitare a spațiului se face astfel încât sistemul termodinamic să se comporte ca un tot unitar iar interacțiunile interioare să se poată deosebi de cele exterioare.

Clasificarea sistemelor termodinamice:

- Izolate: nu schimbă cu exteriorul nici energie și nici materie.
- Închise: poate schimba cu exteriorul energie dar nu schimbă materie.

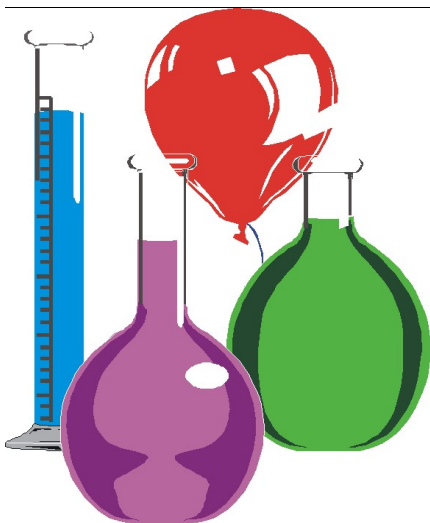


Fig. 1 Sisteme termo-dinamice cu volum fix sau frontieră elastică.

- Deschise: schimbă cu exteriorul atât energie cât și materie.

Un sistem termodinamic se poate caracteriza prin definirea stării sistemului termodinamic.

*Definiție:* Prin **starea unui sistem termodinamic** înțelegem totalitatea proprietăților lui fizice la un moment în situația de echilibru și este determinată de numărul parametrilor macroscopici independenți.

Pentru a caracteriza în mod univoc starea sistemului termodinamic trebuie stabilit acest număr minim de mărimi fizice ce poartă numele de **parametrii de stare**.

*Definiție:* **Parametrii de stare** ai unui sistem termodinamic exprimă proprietăți mecanice, termice, electrice, magnetice, chimice etc. ale sistemului studiat.

*Definiție:* **Starea** unui sistem termodinamic este statică sau **de echilibru** dacă parametrii sistemului nu variază în timp.

*Definiție:* Orice schimbare a stării sistemului termodinamic se numește **transformare de stare** sau

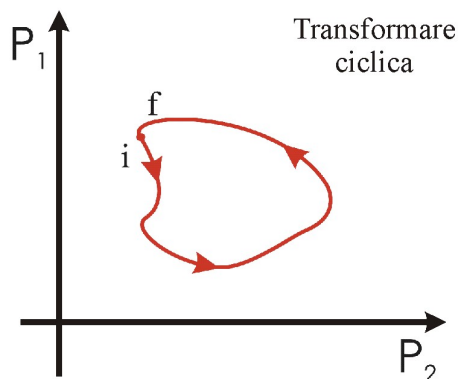


Fig. 2 Transformare ciclică.

**proces de stare.**

*Definiție:* O **transformare** se numește **cvasistatică** dacă sistemul termodinamic evoluează dintr-o stare de echilibru în altă stare de echilibru prin stări intermediare de echilibru, astfel că parametrii termodinamici evoluează foarte lent în timp.

*Definiție:* O **transformare** se numește **reversibilă** dacă sistemul revine la starea inițială exact prin aceleași stări ca și la transformarea directă.

*Definiție:* O **transformare** se numește **ciclică** dacă starea finală coincide cu starea inițială.

### **Proprietățile termodinamice**

- Se pot măsura direct (presiune  $p$ , volumul  $V$ , temperatura  $T$ , numărul de kilomoli,  $\nu$ );
- Sunt determinate indirect (energia internă  $U$ , entropia  $S$ );

### **Proprietățile termodinamice pot fi**

- Extensive (depind de dimensiunea sistemului): volumul  $V$ , energia internă  $U$ , entropia  $S$ .
- Intensive (nu depind de dimensiunea sistemului): presiunea  $p$ , temperatura  $T$ .

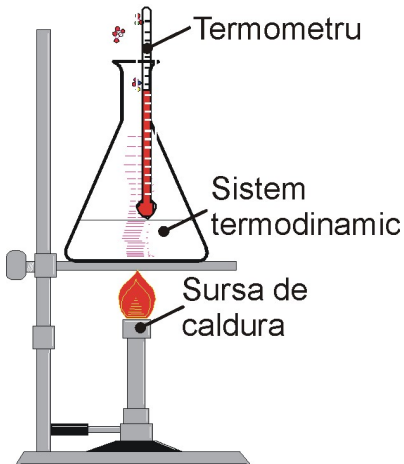
**Mărimile termodinamice** pot fi:

- De stare: presiune  $p$ , volumul  $V$ , energia internă  $U$ , entropia  $S$ .
- De proces: Căldura  $Q$ , lucrul mecanic  $L$ .

## **Temperatura**

*Definiție: Temperatura este acea proprietate a sistemului termodinamic care determina*

*dacă acesta este în echilibru termodinamic sau nu.*



Conceptul de temperatură are la baza ideea de măsurare relativă a încălzirii sau răcirii unui corp legată de observația experimentală că dacă acesta primește o cantitate de căldură atunci temperatura acestuia crește. Câteva dintre cele mai cunoscute, și cel mai des folosite scări de temperatură sunt: Celsius, Kelvin, Fahrenheit și Rankine. Transformările dintre ele sunt date de relațiile:

$$K = C + 273.15 \quad C = K - 273.15, \quad (1)$$

$$C = (F - 32) \cdot \frac{100}{180} \quad F = C \frac{180}{100} + 32. \quad (2)$$

**Fig. 3** Transferul de căldură poate duce la creșterea temperaturii unui sistem termodinamic.

## **Energia internă**

Particulele componente ale corpurilor execută o mișcare continuă și deci posedă o anumită cantitate de energie cinetică dar în același timp interacționează și între ele și deci au și o anumită cantitate de energie potențială.

*Definiție: Suma tuturor energiilor cinetice (de oscilație, rotație sau translație) datorate mișcărilor dezordonate ale particulelor constitutive ale unui sistem termodinamic și ale energiilor potențiale de interacțiune reprezintă **energia internă, U**.*

$$U = \sum E_c + \sum E_p . \quad (3)$$

Moleculele sau atomii se pot găsi în diferite microstări energetice, iar energia medie a unei microstări se poate scrie ca:

$$\bar{\epsilon} = P_1\epsilon_1 + P_2\epsilon_2 + \dots + P_n\epsilon_n , \quad (4)$$

unde  $P_i$  reprezintă probabilitatea ca molecula să posede energia  $\epsilon_i$ . Dacă sistemul are  $N$  molecule atunci energia internă va fi dată de:

$$U = N\bar{\epsilon} . \quad (5)$$

## Căldura

*Definiție: Energia cedată sau primită de un corp care duce la variația energiei sale interne se numește **cantitate de căldură** sau simplu **căldură**.*

*Definiție: Procesul de variație al energiei interne, care are loc fără a se efectua un lucru mecanic se numește **schimb de căldură**.*

Cantitatea de căldură primită (sau cedată) de un corp poate fi folosită pentru:

- Ridicarea sau coborârea temperaturii corpului – căldura sensibilă;
- Trecerea corpului dintr-o stare de agregare în alta – căldura latentă;
- Efectuarea unui lucru mecanic de către corp;

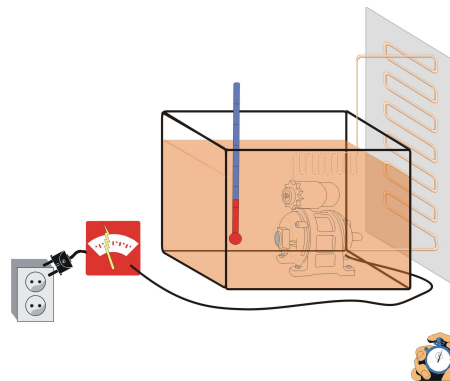


Fig. 4 Pompa de căldură.

## Căldura specifică

*Definiție: Cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi o unitate de masă dintr-o substanță astfel încât temperatura ei să varieze cu 1 K (1<sup>0</sup> C) se numește **căldura specifică**.*

$$c_s = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} = \frac{Q}{m \cdot (T_2 - T_1)} , \quad (6)$$

astfel căldura schimbată de un corp cu mediul înconjurător este:

$$Q = m \cdot c_s \cdot \Delta T . \quad (7)$$

Căldura specifică depinde de felul procesului:

- $c_v$  – căldura specifică la volum constant;
- $c_p$  – căldura specifică la presiune constantă;

### Căldura latentă

Definiție: *Cantitatea de căldură ce revine unității de masă a unei substanțe pentru a trece dintr-o stare în alta stare la temperatură constantă, se numește căldură latentă.*

$$\lambda = \frac{Q}{m}, \quad (8)$$

de unde cantitatea de căldură este:

$$Q = \lambda m. \quad (9)$$

Unitatea de măsură este:

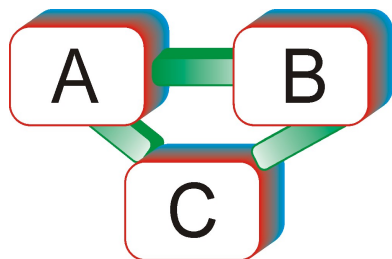
$$[\lambda] = \text{J} / \text{kg}. \quad (10)$$

## 13.2 Principiul zero al termodinamicii și echilibrul termic

Un sistem în echilibru termodinamic își poate modifica starea prin interacțiuni cu mediul înconjurător. Interacțiunile pot fi: mecanice (comprimarea unui gaz), electrice (polarizarea unui dielectric), magnetice (magnetizarea unei substanțe), schimb de substanță (prin modificarea numărului de kilomoli).

*Postulat: Un sistem izolat ajunge întotdeauna după un interval de timp în starea de echilibru termodinamic și nu poate ieși niciodată de la sine din aceasta stare.*

Astfel dacă avem două sisteme termodinamice A și B puse în contact termic și dacă un al treilea sistem termodinamic C este și el pus în contact termic și ajunge la echilibru termodinamic cu A și separat cu B atunci înseamnă că și sistemele termodinamice A și B sunt în echilibru termodinamic.



*Enunțul principiului zero al termodinamicii: Într-un sistem izolat, format din  $n$  corpuri aflate în contact termic, condiția necesară și suficientă de echilibru termodinamic este ca toate cele  $n$  corpuri să aibă aceeași temperatură.*

Fig. 8.5 Sistemele termodinamice, A, B și C aflate în contact termic sunt caracterizate de aceeași temperatură.

### 13.3 Ecuțiile de stare pentru gazul ideal

*Ipotezele care ne permit să considerăm un gaz ca fiind un gaz ideal:*

- Moleculele gazului sunt sferice;
- Dimensiunile sunt neglijabil de mici în raport cu distanța dintre ele;
- Ciocnirea dintre ele este elastică și într-un timp infinit scurt;
- Cu excepția ciocnirilor nu interacționează între ele;

Pentru un astfel de ansamblu de molecule care se găsesc în continuă mișcare dezordonată se poate stabili experimental următoarea ecuație de stare care leagă parametrii de stare între ei:

$$pV = \nu RT, \quad (11)$$

unde  $V$  este volumul gazului,  $p$  – presiunea acestuia,  $T$  – temperatura,  $R$  – constanta universală a gazelor și  $\nu$  - numărul de kilomoli:

$$\nu = \frac{m}{\mu}, \quad (12)$$

unde  $\mu$  este masa molară. Valoarea constantei universale a gazelor este dată de:

$$R = 8316 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \quad (13)$$

Pentru un amestec de gaze ecuația de stare are aceeași expresie.

*Definiție: Presiunea pe care ar exercita-o un gaz perfect care ar ocupa singur tot volumul gazului în care se află se numește presiune parțială.*

#### **Legea lui Dalton**

*Enunț: Presiunea exercitată de mai multe gaze ideale care ocupă același volum este suma presiunilor parțiale.*

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i. \quad (14)$$

Numărul de kilomoli al unui amestec este suma numărului de kilomoli al fiecărui component:

$$\bar{\nu} = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n = \sum_{i=1}^n \nu_i. \quad (15)$$

Fracția molară a componentelor se poate defini ca:

$$x_i = \frac{v_i}{\sum_{i=1}^n v_i}, \quad (16)$$

astfel încât:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1. \quad (17)$$

Dacă  $\mu_i$  este masa molară a fiecărui component al amestecului atunci masa molară a amestecului este:

$$\bar{\mu} = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot x_i. \quad (18)$$

Ecuția de stare pentru un amestec de gaze ideale se scrie:

$$pV = \bar{v}RT = \frac{m}{\bar{\mu}}RT. \quad (19)$$

### 13.4 Ecuțiile de stare pentru gazul real

Un gaz real care se abate de la comportarea descrisă de legile gazului ideal este justificată de ipotezele simplificatoare impuse în definiția gazului ideal. Pentru un gaz real nu mai putem neglija volumul propriu al moleculelor și nici forțele de interacțiune dintre ele. *Johannes van der Waals* în 1873 a propus o ecuație de stare pentru gazul real pe baza dovezilor experimentale corelate cu argumente termodinamice riguroase. Moleculele gazului sunt comparate cu niște sfere mici și rigide care au fiecare un volum molar  $V_\mu = b$ . Volumul total ocupat de molecule este:

$$V_t = vV_\mu = vb, \quad (20)$$

iar volumul în care sunt libere moleculele să se miște este mai mic cu  $V_t$ :

$$V - V_t = V - vb, \quad (21)$$

în acest caz legea generală devine:

$$p(V - vb) = vRT. \quad (22)$$

În modelul gazului ideal propus de van der Waals se consideră că forțele atractive dintre molecule micșorează frecvența și intensitatea ciocnirii moleculelor cu pereții vasului astfel că presiunea asupra acestora se micșorează cu o cantitate:

$$\Delta p = a \left( \frac{v}{V} \right)^2. \quad (23)$$

Rezultatul celor două efecte combinate este ecuația de stare a gazului real propusă de van der Waals:

$$\left[ p + a \left( \frac{v}{V} \right)^2 \right] (V - vb) = vRT, \quad (24)$$

unde  $v$  - reprezintă numărul de kilomoli, iar  $a$  și  $b$  sunt două constante specifice fiecărui gaz.

## 13.5 Legea I a termodinamicii

### Lucrul mecanic al forțelor de presiune

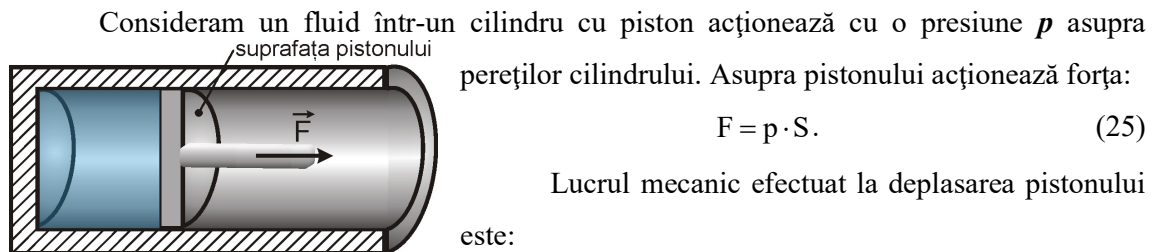


Fig. 8.6 Prin destindere, un fluid acționează cu o forță asupra pistonului, datorată presiunii moleculelor.

$$\begin{aligned} \delta L &= F \cdot dl = p \cdot S \cdot dl = p \cdot dV \\ \delta L &= p \cdot dV \end{aligned} \quad (26)$$

### Energia internă

Din teoria cinetico-moleculară se obține presiunea gazului ca fiind:

$$p = \frac{2}{3} n \bar{W}, \quad (27)$$

unde  $n$  este numărul de molecule din unitatea volum:

$$n = \frac{v N_A}{V}, \quad (28)$$

astfel presiunea devine:

$$p = \frac{2}{3} \frac{v N_A}{V} \bar{W}, \quad (29)$$

de unde produsul presiune volum devine:

$$pV = \frac{2}{3} v N_A \bar{W} = vRT, \quad (30)$$

iar energia cinetică medie de translație pentru o moleculă de gaz este:



$$\bar{W} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T, \quad (31)$$

unde  $k_B$  este constanta lui Boltzmann. În mișcarea de translație o moleculă are 3 grade de libertate. Fiecărui grad de libertate îi corespunde o energie  $\frac{1}{2} k_B T$ . Dacă avem un gaz cu  $i$  grade de libertate atunci energia devine:

$$\bar{W} = \frac{i}{2} k_B T, \quad (32)$$

iar energia internă pentru  $\nu$  moli de gaz ideal:

$$U = \frac{i}{2} N k_B T = \frac{i}{2} \nu N_A k_B T = \frac{i}{2} \nu R T. \quad (33)$$

### **Principiului I al termodinamicii**

*Enunțul: Cantitatea de căldură primită de un corp duce la variația energiei interne a corpului și la efectuarea de către corp a unui lucru mecanic asupra mediului exterior.*

$$Q = \Delta U + L \quad (34)$$

Primul principiu al termodinamicii reprezintă o lege generală de conservare a energiei aplicată în procesele termice. Energia termică primită de un corp se transformă integral în alte forme de energie (internă și lucru mecanic) și invers.

Din primul principiu al termodinamicii rezultă imposibilitatea de a construi un perpetuum mobile de speța I-a care ne spune că lucrul mecanic efectuat într-un proces termic nu poate fi mai mare decât cantitatea de căldură primită. Dacă considerăm numai o variație infinitesimală a stării sistemului atunci primul principiu al termodinamicii se scrie:

$$\delta Q = dU + \delta L, \quad (35)$$

unde s-au notat variațiile infinitesimale  $\delta$  ( $\delta Q$  și  $\delta L$ ) acele variații care depind de drumul parcurs (natura procesului termodinamic) iar cu  $d$  s-au notat variațiile infinitesimale care nu depind de drum.