

Principiul I al termodinamicii

Cuprins

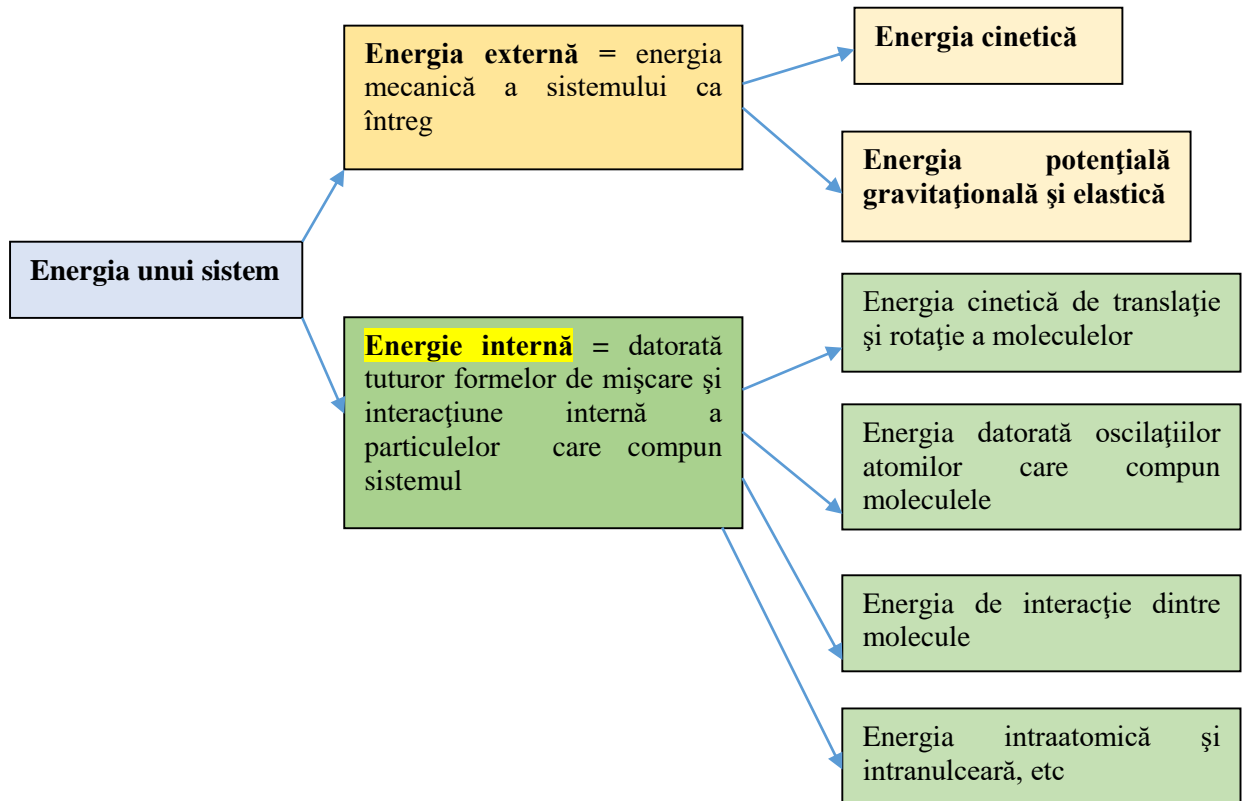
1. Noțiuni și terminologie de bază	1
2. Energia internă a unui sistem termodinamic (gaz ideal)	2
3. Lucrul mecanic în termodinamică	3
4. Căldura. Coeficienți calorici	4
5. Principiul I al termodinamicii	5
6. Aplicații la principiul I. Energia internă, lucrul mecanic și căldura în procesele simple ale gazului ideal	6

1. Noțiuni și terminologie de bază

- **Sistem termodinamic** – corp sau ansamblu de corpuri delimitat de exterior de frontiere bine definite (exemple: gaz închis într-un balon, lichid aflat într-un vas, bucată de Al, etc). Nu fac parte din categoria sistemelor termodinamice sistemele formate din număr mic de particule sau cele alcătuite dintr-un număr infinit de particule (Universul).
- **Starea sistemului termodinamic** – totalitatea proprietăților sistemului la un moment dat.
- **Parametrii de stare** – mărimi fizice măsurabile care descriu starea sistemului. Parametrii de stare se pot clasifica în *parametrii intensivi* (independenți de numărul de particule cum ar fi presiunea, temperatură) și *parametrii extensivi* (depind de numărul de particule care compun sistemul cum ar fi: volumul, numărul de moli, masa).
- **Stare de echilibru** – parametrii de stare sunt constanți în timp
- **Transformare (proces)** – trecerea sistemului termodinamic de la o stare staționară la altă stare staționară.
- **Proces cvasistatic** – proces care se desfășoară foarte lent astfel încât fiecare stare intermediară poate fi considerată stare de echilibru.
- **Proces necvasistatic** – proces care se desfășoară foarte rapid astfel încât stările intermediare nu pot fi considerate stări de echilibru.
- **Proces reversibil** – trecerea de la starea finală la cea inițială se face prin exact aceleași stări intermediare de echilibru ca și trecerea de la starea inițială la starea finală. (adică este posibil procesul direct și invers prin exact aceleași stări intermediare)
- **Proces ciclic** – starea finală coincide cu starea inițială
- **Contact termic** – contact realizat între două sau mai multe sisteme termodinamice fără ca acestea să își modifice dimensiunile (să facă schimb de lucru mecanic).
- **Echilibru termic** – starea pe care o pot avea mai două sau mai multe sisteme termodinamice puse în contact termic și care nu schimbă energie între ele. Temperatura este parametru fizic care caracterizează stările de echilibru termic.
- **Termostat** – sistem termodinamic a cărui temperatură nu se modifică atunci când se află în contact termic cu alte sisteme

2. Energia internă a unui sistem termodinamic (gaz ideal)

În diagrama de mai jos se explică ce înțelegem prin noțiunea de *energie internă* a unui sistem.



Energia internă a unui sistem este calculată în raport cu centrul de masă al sistemului considerat în repaus și se notează cu U . Se măsoară în J.

Exemplu

- Considerăm un gaz ideal închis într-un cilindru cu piston și a cărui centru de masă (CM) se află în mișcare cu o anumită viteză (Fig.1). Energia cinetică a centrului de masă reprezintă energia externă.
- Pe lângă energia externă, moleculele gazului au o mișcare complexă, continuă și dezordonată (mișcarea de agitație termică) în raport cu CM. Această mișcare determină energia internă. Această energie internă este determinată de parametrii de stare ai gazului și în special de temperatură.

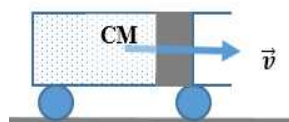


Figura 1

Energia internă a gazului ideal. Ecuația calorică de stare a gazului ideal.

Ecuația calorică de stare este relația matematică care exprimă energia internă a unui gaz ideal. La modul general așa cum am văzut în diagrama de sus prin energie internă a unui sistem termodinamic (gaz, lichid, solid) înțelegem suma energiilor tuturor moleculelor sistemului datorate mișcării interne a acestora. Această sumă poate fi formată din:

- ✓ Energia cinetică datorată mișcării de translație a moleculelor
- ✓ Energia potențială de interacție dintre molecule
- ✓ Energia potențială de interacție cu câmpuri de forțe externe.

În cazul gazului ideal care nu se află într-un câmp extern de forțe contează doar prima componentă enunțată mai sus pentru că moleculele se consideră așa de rarefiate încât interacțiile dintre ele sunt improbablee.

Moleculele unui gaz ideal sunt caracterizate de grade de libertate de mișcare notate cu litera i . Prin grad de libertate înțelegem tipurile de mișcări posibile ale moleculelor (sau numărul de parametri independenți care caracterizează mișcarea moleculelor). În funcție de numărul gradelor de libertate moleculele se clasifică în: monoatomice, biatomice, poliatomice (Fig.2).

- Molecule monoatomice au 3 grade de libertate de mișcare care înseamnă posibilitatea translației în lungul a trei axe de coordonate Ox , Oy , Oz ($i=3$)
- Moleculele biatomice au 3 grade de libertate de translație și 2 grade de libertate de rotație ($i = 5$).
- Moleculele poliatomice au 3 grade de libertate de translație și 3 de rotație ($i = 6$)

Conform teoremei de echipartiție a energiei pe grade libertate pentru cazul unui gaz ideal aflat în echilibru termic la temperatura T , fiecărui grad de libertate de mișcare îi revine în medie o energie egală cu $\frac{1}{2}kT$, unde k este constanta lui Boltzmann. Astfel dacă gazul ideal are un număr N de molecule (de exemplu gazul aflat în cilindru cu piston din Fig. 1) și se află la temperatura T energia internă va fi dată de relația:

$$U = i \cdot \frac{1}{2} kT \cdot N = \frac{i}{2} kT \cdot \nu N_A$$

Dar: $kN_A = R$

Rezultă: $U = \frac{i}{2} \nu RT$ - ecuația calorică de stare a gazului ideal

Pentru gazul monoatomic $U = \frac{3}{2} \nu RT$, pentru cazul gazelor ale căror molecule sunt formate din mai mulți atomi se înlocuiește i cu numărul corespunzător al gradelor de libertate.

3. Lucrul mecanic în termodinamică.

Considerăm un gaz aflat într-un cilindru cu piston mobil de secțiune S . Asupra pistonului acționează o forță F care deplasează pistonul pe o distanță infinitesimală dx comprimând gazul. Comprimarea se va produce până când presiunea interioară va echilibra presiunea exercitată de forța F și anume

$$F = pS.$$

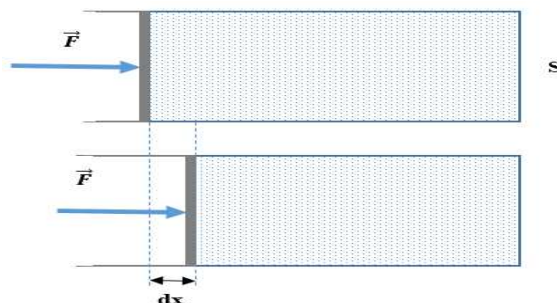


Figura 3

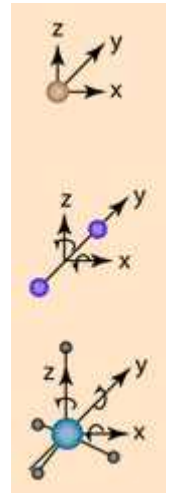


Figura 2

Lucrul mecanic efectuat asupra gazului este:

$$dL = pS dx = p dV$$

Dacă gazul se comprimă, volumul scade atunci lucrul mecanic este negativ:

$$dL = -p dV$$

Dacă gazul se destinde atunci se efectuează lucru mecanic în exterior, volumul crește și lucrul mecanic va fi pozitiv:

$$dL = p dV$$

Atunci când avem un proces termodinamic care presupune trecerea unui sistem termodinamic din starea inițială 1 în starea finală 2 atunci lucrul mecanic efectuat se calculează prin următoarea integrală:

$$L_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Geometric dacă procesul este reprezentat în coordonate (p, V) printr-o funcție $p(V)$, lucrul mecanic efectuat de gaz între două stări A și B reprezintă aria cuprinsă între graficul funcției $p(V)$ și axa volumului.

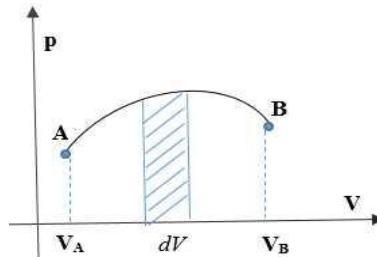


Figura 4

Schimbul de lucru mecanic între un sistem termodinamic și mediul extern duce la modificarea energiei interne a sistemului termodinamic

4. Căldura. Coeficienți calorici.

Modificarea stării unui sistem termodinamic adică a energiei interne se poate face și prin interacție termică. Variația energiei interne a unui sistem prin interacție termică este măsurată de mărimea fizică numită căldură și notată cu Q .

Un exemplu de interacție termică este prezentat mai jos:

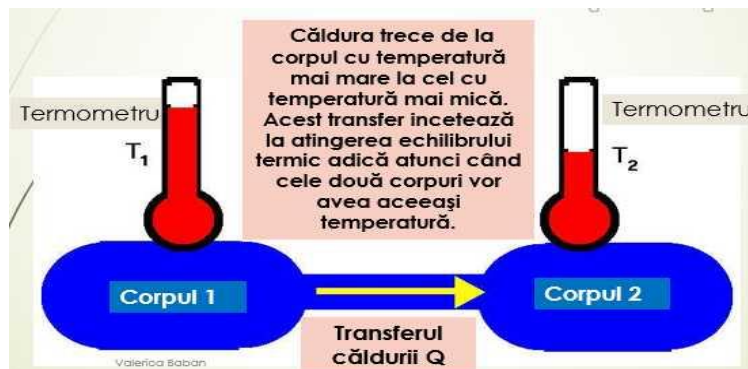


Figura 5

Prin urmare căldura este o mărime fizică care măsoară transferul de energie între sistemele termodinamice aflate în contact termic. Se notează cu Q și se măsoară în J. Transferul de energie sub formă de căldură se face prin trei mecanisme: conducție (prin contact direct), convecție (transport de masă, curenți) și radiație (transfer la distanță de radiație electromagnetică).

Două sisteme sunt *izolate termic* sau *izolate adiabatic* atunci când *nu pot schimba căldură* între ele. În acest caz schimbul de energie se poate face prin lucru mecanic (adică prin modificarea dimensiunilor geometrice). Prin *proces adiabatic* înțelegem acel proces în care căldura schimbată este zero.

Coeficienți calorici

Pentru a caracteriza sistemele termodinamice din punctul de vedere al modului în care acestea transferă căldură se introduc niște mărimi fizice numite coeficienți calorici.

- a) Capacitatea calorică – este cantitatea de căldură necesară unui sistem pentru a-și modifica temperatura cu un grad, atunci când ceilalți parametri sunt menținuți constanți:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad \left(\frac{J}{K}\right)$$

- b) Căldura specifică – este cantitatea de căldură necesară unității de masă a unui sistem pentru a-și modifica temperatura cu un grad, atunci când toți ceilalți parametri sunt menținuți constanți:

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad \left(\frac{J}{kg \cdot K}\right)$$

- c) Căldura molară – este cantitatea de căldură necesară unui mol al unui sistem pentru a-și modifica temperatura cu un grad, atunci când toți ceilalți parametri sunt menținuți constanți:

$$C_v = \frac{Q}{\nu \cdot \Delta T} \quad \left(\frac{J}{mol \cdot K}\right)$$

Căldurile molare sau specifice depind de proces. În cazul gazului ideal sunt importante căldurile molare (respectiv specifice) la volum constant, notate C_V , c_V și la presiune constantă C_P , c_P . Între căldurile molare la presiune constantă și volum constant există relația (numită relația lui Robert Mayer):

$$C_p = C_v + R$$

Pe de altă parte pentru cazul gazului ideal $C_V = \frac{i}{2}R$, unde i este numărul gradelor de libertate al gazului.

5. Principiul I al termodinamicii.

Enunțul principiului I al termodinamicii implică două afirmații:

- *Energia internă a unui sistem termodinamic este o funcție de stare a sistemului, adică variația energiei interne între două stări ale sistemului depinde doar de starea inițială și finală și nu de șirul stărilor intermediare prin care trece sistemul.*
- *Între variația energiei interne a unui sistem termodinamic, căldura schimbată și lucrul mecanic efectuat există următoarele relație:*

$$Q = \Delta U + L \quad (1)$$

Principiul I este legea de conservare a energiei în procesele mecanice și termice.

Observații

a) În cazul proceselor ciclice:

$$\Delta U = 0 \text{ ceea ce implică } Q = L \quad (2)$$

Un dispozitiv care efectuând un proces ciclic produce lucru mecanic se numește mașină termică. Principiul I arată că este imposibil de a produce lucru mecanic printr-o transformare ciclică dacă nu se primește căldură de la o sursă exterioară. Un sistem care ar putea produce lucru mecanic fără să primească căldură se numește perpetuum mobile de speța I. Altfel spus principiul I interzice construirea unui perpetuum mobile de speța I.

b) Pe de altă parte conform principiul I în procesele ciclice căldura primită de un sistem termodinamic este transformată integral în lucru mecanic (relația 2).

6. Aplicații la principiul I. Energia internă, lucrul mecanic și căldura în procesele simple ale gazului ideal.

Pentru gazul ideal:

$$U = \frac{i}{2} \nu RT \quad , \quad C_V = \frac{i}{2} R$$

$$U = \nu C_V T$$

a) Procesul izocor ($\nu = \text{const}, V = \text{const.}$)

$$dV = 0$$

$$L = p dV = 0 \quad ,$$

$$Q = \Delta U = \nu C_V \Delta T = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

b) Procesul izobar ($\nu = \text{const}, p = \text{const.}$)

$$L = p dV = p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = \nu C_V \Delta T = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

$$Q = \nu C_p \Delta T = \nu C_p (T_2 - T_1)$$

c) Procesul izoterm ($\nu = \text{const}, T = \text{const.}$)

$$\Delta U = 0 \quad , \quad pV = \nu RT$$

$$Q = L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

d) Procesul adiabatic ($\nu = \text{const}, Q = 0$)

Ecuția procesului adiabatic (ecuația lui Poisson). Mai jos sunt scrise cele 3 forme ale ecuației lui Poisson.

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

$$Tp^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{const}$$

Unde $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ este exponentul adiabatic.

Conform principiului I $Q = \Delta U + L = 0$

Rezultă: $L = -\Delta U = -\nu C_V \Delta T = -\nu C_V (T_2 - T_1)$

În desenul de mai jos sunt prezentate comparativ în coordonate (p, V) izoterma și adiabata. Ambele transformări sunt descrise matematic prin funcții a căror reprezentare grafică este hiperbola. Diferența este dată de exponentul lui V care face ca adiabata să fie mai înclinată decât izoterma deoarece $\gamma > 1$.

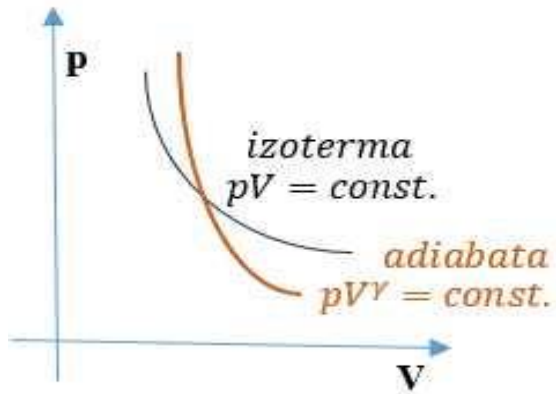


Figura 6