

Definiții

I. NOȚIUNI TERMODINAMICE DE BAZĂ

- ✓ Se numește unitate atomică de masă, u , mărimea egală cu $1/12$ din masa izotopului C_6^{12}

$$1u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

- ✓ Se numește masă atomică relativă a unei substanțe, m_{rX} , raportul dintre masa atomică medie a unui element (m_x) și unitatea atomică de masă.

$$m_{rX} = m_x / u$$

- **masă moleculară**

- ✓ Se numește masă moleculară masa unei molecule dintr-o substanță

- **masă moleculară relativă**

- ✓ Se numește masă moleculară relativă a unei substanțe M_r , raportul dintre masa moleculară a unei molecule (M_x) și unitatea atomică de masă.

$$M_r = M_x / u$$

- **cantitate de substanță**

- ✓ Def. Se numește cantitate de substanță sau mol, notat ν , cantitatea de substanță a unui sistem care conține atâtea entități (atomi sau molecule) câți atomi sunt în 0,012 kg de carbon C_6^{12} .

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}$$

- **masă molară**

- ✓ Def. Se numește masă molară, μ masa oricărui mol de substanță. $\mu = M_r(g)$

Este numeric egală cu masa moleculară relativă exprimată în grame.

- **volum molar**

- ✓ Se numește volum molar volumul ocupat de **un mol de gaz** în condiții normale de presiune și temperatură ($p=101,325\text{kPa}$, $t=0^\circ\text{C}$)

$$V_{\mu 0} = 22.414 \text{ L/mol la}$$

- **numărul lui Avogadro**

- ✓ Def. Se numește numărul lui Avogadro, N_A , numărul de atomi sau molecule din orice mol de substanță.

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- **echilibru termic**

- ✓ stare de echilibru termodinamic – parametrii sistemului au valori constante în timp și spațiu
Două sisteme termodinamice sunt în echilibru termic dacă între ele nu are loc schimb de energie.

Principiul tranzitivității echilibrului termic (principiul zero al termodinamicii):

Dacă sistemele termodinamice A și B sunt în echilibru termic, iar B în echilibru termic cu sistemul C, atunci și C va fi în echilibru termic cu sistemul A.

- ✓ Se numește **scară de temperatură corespondența între valoarea măsurată a mărimii fizice care caracterizează un termometru și valoarea temperaturii indicate de termometru.**

Puncte termometrice - stări termice diferite cărora, prin convenție, li se atribuie câte o valoare a temperaturii.

Scara Celsius are punctele termometrice

- punctul de topire al gheții la presiune atmosferică normală căruia li se atribuie valoarea 0 a temperaturii
- punctul de fierbere al apei la presiune atmosferică normală căruia li se atribuie valoarea 100 a temperaturii.

Intervalul dintre cele două temperaturi este divizat în 100 de părți egale, fiecare având valoarea de 1 grad Celsius (1°C)

- **corespondența între valoarea numerică a temperaturii în scara Celsius și valoarea numerică a acesteia în scara Kelvin**

$$T = (t + 273,15) \text{ (}^\circ\text{K)}.$$

II PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII

➤ **Definiție:** Parametrii de stare care caracterizează dimensiunile sistemului și ale căror variații în timp arată că sistemul schimbă lucru mecanic cu exteriorul se numesc *parametri de poziție*. Variația parametrilor de poziție reflectă deplasarea punctelor de aplicație ale forțelor care acționează asupra sistemului termodinamic.

- lucrul mecanic în termodinamică, mărime de proces

$$L_{if} = p \cdot (V_f - V_i),$$

- L_{if} este lucrul mecanic schimbat de sistem cu exteriorul în procesul izobar $i \rightarrow f$, $[L_{if}]_{SI} = 1J$
- p este presiunea gazului (constantă), $[p]_{SI} = Pa$;
- V_i este volumul ocupat de gaz în starea inițială: $[V]_{SI} = m^3$;
- V_f este volumul ocupat de gaz în starea finală f

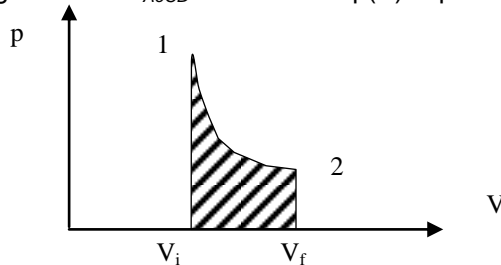
Convenție:

Lucrul mecanic L , efectuat de sistem asupra exteriorului se consideră pozitiv, iar lucrul mecanic, L , primit de sistem din exterior se consideră negativ.

Lucrul mecanic este o mărime de proces. Este deci **mărime asociată unei transformări a sistemului.**

- interpretarea geometrică a lucrului mecanic în termodinamică

Lucrul mecanic la destinderea quasistatică a gazului de la volumul V_i la volumul V_f într-o transformare oarecare este egal cu aria S_{AeCD} de sub curba $p(V)$ cuprinsă între volumele inițial V_i și final V_f



- energia internă a unui sistem termodinamic, mărime de stare

Din punct de vedere microscopic, energia internă a sistemului termodinamic trebuie înțeleasă ca sumă a:

- energiilor cinetice ale tuturor moleculelor din sistem;
- energiilor potențiale datorate forțelor intermoleculare.

Pentru **un sistem termodinamic închis într-un înveliș adiabatic**

$$\Delta U = U_f - U_i = -L_{if}$$

- căldura, mărime de proces

Q_{if} - căldură schimbată de sistem cu exteriorul în transformarea considerată, **definită** prin relația

$$Q_{if} = \Delta U + L_{if}.$$

1) Într-o transformare adiabatică, sistemul termodinamic poate schimba cu exteriorul numai lucru mecanic. Aceasta înseamnă $Q_{if} = 0$. Deci: **transformarea adiabatică este o transformare în care sistemul termodinamic nu schimbă căldură cu exteriorul.**

2) Într-o transformare în care parametrii de poziție sunt menținuți constanți $L_{if} = 0$, deci $Q_{if} = \Delta U = U_f - U_i$. Atunci, când căldura este pozitivă ($Q_{if} > 0$), se spune că sistemul primește căldura respectivă de la exterior (energia sa internă crește), iar când este negativă ($Q_{if} < 0$), se spune că sistemul cedează căldura respectivă exteriorului.

3) Din relația de definiție rezultă că, într-o transformare oarecare, căldura Q_{if} depinde, ca și lucrul mecanic, nu numai de stările inițială și finală, ci și de toate stările intermediare prin care trece sistemul termodinamic.

4) Într-o transformare ciclică $\Delta U = 0$, deci $Q = L$. Aceasta înseamnă că sistemul poate efectua lucru mecanic ($L > 0$) numai dacă primește căldură de la exterior ($Q > 0$) și, respectiv, poate primi lucrul mecanic de la exterior ($L < 0$) numai dacă cedează căldură acestuia ($Q < 0$).

5) Schimbul de lucru mecanic și, respectiv, de căldură cu exteriorul reprezintă **forme de interacțiune** între sistemul termodinamic și exterior. Corespunzător, **lucrul mecanic și căldura sunt forme ale schimbului de energie între sistemul termodinamic și exterior.** Ele nu sunt „forme de energie”.

6) Căldura este o mărime de proces, ca și lucrul mecanic, și nu una de stare, ca energia internă.

- înveliș adiabatic

➤ **Definiție Învelișul unui sistem termodinamic care nu permite schimb de energie cu mediul exterior decât sub formă de lucru mecanic ($Q=0$)**

- principiul I al termodinamicii

➤ **Definiție Pentru orice sistem termodinamic închis există o mărime de stare, numită energie**

$$\Delta U \equiv U_f - U_i = Q_{if} - L_{if}$$

TERMODINAMICA

Noțiuni, definiții și concepte

internă, a cărei variație ΔU în cursul unui proces $i \rightarrow f$ este data de relația

ΔU - variația energiei interne

U_f – energia internă corespunzătoare stării finale

U_i – energia internă corespunzătoare stării inițiale

Q_{if} – cantitatea de căldură (căldura) schimbată de sistem cu mediul exterior la trecerea din starea inițială în starea finală

L_{if} – lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior la trecerea din starea inițială în starea finală

- coeficienți calorici (relații de definiție, unități de măsură în SI)

1) **Capacitatea calorică C** reprezintă căldura necesară unui sistem termodinamic pentru a-i crește temperatura cu un grad.

$$C = Q / \Delta T$$
$$\langle C \rangle_{SI} = J/K$$

2) **Căldura specifică c** reprezintă căldura necesară unui corp cu masa egală cu unitatea pentru a-i crește temperatura cu un grad.

$$c = Q / m \cdot \Delta T$$
$$\langle c \rangle_{SI} = J/kg \cdot K$$

3) **Căldura molară C_v** , este căldura necesară unui mol (kmol) de substanță pentru a-i crește temperatura cu un grad.

$$C_v = Q / \nu \cdot \Delta T \text{ (se mai notează numai cu } C)$$
$$\langle C_v \rangle_{SI} = J/kmol \cdot K$$

Relații între coeficiența calorici

$$C = m \cdot c$$
$$C = \nu \cdot C_v$$
$$C_v = \mu \cdot c$$

- relația Robert – Mayer

(relația dintre căldurile molare ale aceluiași gaz pentru transformările izocore și izobare)

$$C_{vp} - C_v \nu = R$$

C_{vp} – căldura molară la presiune constantă

C_v – căldura molară la volum constant

R - constanta gazului perfect (constanta lui Robert – Mayer) :

$$R = 8310 J/kmol \cdot ^\circ K$$

3. APLICAREA PRINCIPIULUI I AL TERMODINAMICII LA TRANSFORMĂRILE GAZULUI IDEAL

- energia internă a gazului ideal (monoatomic, diatomic, poliatomic)
- ✓ Definiție Suma energiilor cinetice și potențiale ale tuturor moleculelor unui corp reprezintă energia internă (U) a acelui corp.

Unitatea de măsură a energiei interne în S.I. este: $[U]_S = J$ (joule).

Energia internă U a unui sistem termodinamic este mărime de stare.

Variația energiei interne $\Delta U = U_f - U_i = U_2 - U_1$ într-un proces 1→2 nu depinde de stările intermediare prin care trece sistemul ci numai de stările inițială și finală.

Energia internă a unui sistem termodinamic este o mărime aditivă:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + \dots + U_n$$

unde: $U_1, U_2, U_3, \dots, U_n$ sunt energiile interne ale părților componente ale sistemului.

Energia internă a gazului ideal depinde numai de temperatura gazului și este independentă de volumul ocupat de gaz, $U = U(T)$.

Pentru gazul monoatomic expresia energiei interne este:

$$U = \frac{3}{2} \nu RT$$

Pentru gazul diatomic expresia energiei interne este:

$$U = \frac{5}{2} \nu RT$$

Pentru gazul poliatomic expresia energiei interne este:

$$U = \frac{6}{2} \nu RT$$

sau, în general, $U = \frac{i}{2} \nu RT$, unde i este numărul gradelor de libertate – numărul mișcărilor

independente pe care le poate efectua o moleculă ($i=3$ pentru gazul monoatomic, $i=5$ pentru gazul biatomic și $i=6$ pentru gazul poliatomic)

- variația energiei interne, lucrul mecanic și cantitatea de căldură pentru transformările simple ale gazului ideal (izobară, izocoră, izotermă, adiabatică)

Ecuția termică de stare (legea generală a gazelor perfecte: – stabilește legătura dintre parametrii de stare ai unui gaz ideal.

$$p = nkT - p \text{ – presiunea gazului;}$$

$$- n = N/V \text{ concentrația de molecule}$$

$$- k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K constanta lui Boltzmann}$$

relatia Clapeyron-Mendeleev

$$pV = \nu RT$$

Transformări simple ale gazului ideal – procese termodinamice în care un parametru al sistemului termodinamic este constant

A. Transformarea izobară

este transformarea la presiune constantă ($p = \text{const.}$). $V = V_0(1 + \alpha t)$ sau

$$\frac{V}{T} = \frac{\nu R}{p} = ct.$$

Legea Gay-Lussac (legea transformării izobare):

Raportul dintre volumul și temperatura absolută a gazului ideal la presiune constantă, rămâne constant.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = ct$$

Volumul unui gaz ideal la presiune constantă variază direct proporțional cu temperatura absolută: $V = V_0 \alpha T$

unde:

$$\alpha = \frac{1}{T_0} K^{-1}$$
$$T_0 = 273,15$$

TERMODINAMICA

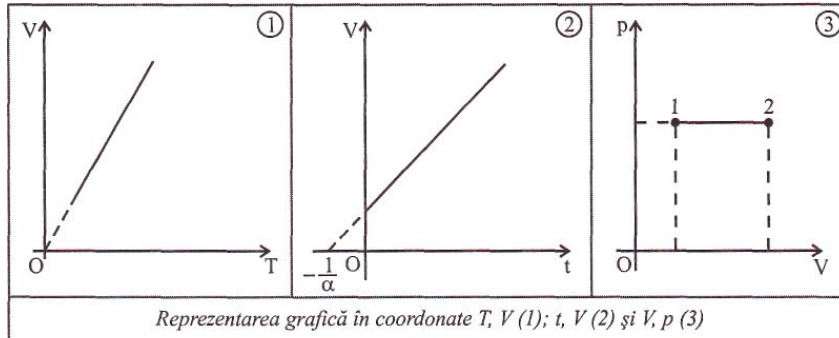
Noțiuni, definiții și concepte

reprezintă *coeficientul de dilatare izobară*, același pentru toate gazele. Cunoscând relația de legătură dintre scara Celsius și scara Kelvin putem scrie relația:

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

Volumul unui gaz ideal la presiune constantă crește liniar cu temperatura.

Reprezentarea grafică a unei transformări izobare pentru aceeași masă din același gaz:



În transformarea izobară :

$$L = p \cdot \Delta V$$

$$Q = \nu \cdot C_{Vp} \cdot \Delta T$$

$$\Delta U = \nu \cdot C_{Vv} \cdot \Delta T$$

B. Transformarea izocoră

este transformarea la volum constant ($V = \text{const.}$)

Din ecuația generală obținem:

$$\frac{p}{T} = \frac{\nu R}{V} = \text{const.}$$

Legea Charles se enunță astfel:

Raportul dintre presiunea și temperatura unui gaz la volum constant este constant.

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0} = \dots = \frac{p_n}{T_n} = \text{const.}$$

Presiunea unui gaz la volum constant variază direct proporțional cu temperatura absolută:

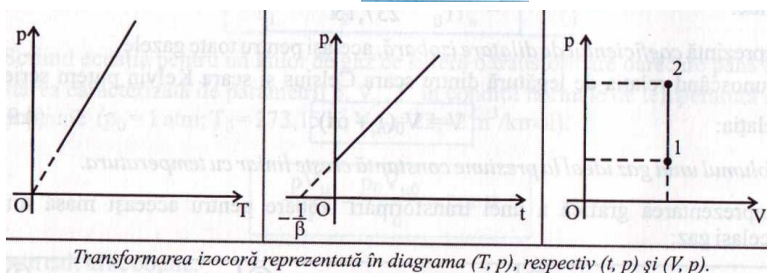
$$p = p_0 \beta T$$

unde β reprezintă *coeficientul termic al presiunii*, același pentru toate gazele

$$\beta = \alpha = \frac{1}{T_0}$$

Presiunea unui gaz la volum constant crește liniar cu temperatura.

$$p = p_0(1 + \beta t)$$



În transformarea izocoră:

$$L = 0$$

$$Q = \nu C_{Vv} \Delta T$$

$$\Delta U = \nu C_{Vv} \Delta T$$

C. Transformarea izotermă:

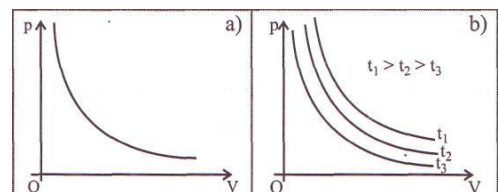
este transformarea la temperatură constantă, ($T = \text{const.}$)

Din ecuația generală obținem: $pV = \text{const}$ sau, în general:

$$p_0 V_0 = p_1 V_1 = \dots = p_n V_n = \text{const.}$$

Legea Boyle - Mariotte se enunță astfel:

Intr-o transformare izotermă presiunea și volumul gazului variază invers proporțional.

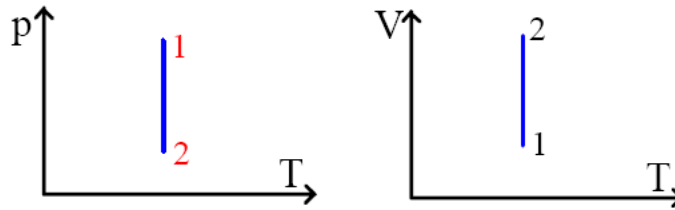


TERMODINAMICA

Noțiuni, definiții și concepte

Reprezentarea în diagrama (V, p) a transformării izoterme este o hiperbolă echilaterală (fig.a). Pentru aceeași masă de gaz cu cât valoarea temperaturii la care se efectuează transformarea este mai mare cu atât hiperbola este mai depărtată de axe (fig.b).

În coordonate (p,T), respectiv (V,T) reprezentarea transformării izoterme este:



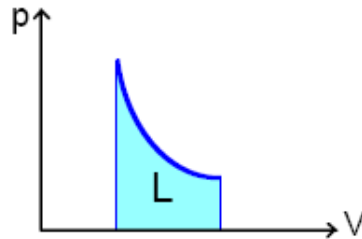
În transformarea izotermă, întrucât $U=f(T)$, avem: $\Delta U = 0$

Se poate demonstra că :

$$Q = L = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

D. Transformarea adiabatică

Este transformarea în care sistemul nu schimbă căldură cu mediul înconjurător.



$$Q=0$$

$$L = -\Delta U = -\nu C_V \Delta T$$

Într-o transformare adiabatică, sistemul efectuează lucru mecanic pe seama scăderii energiei sale interne.

Ecuția lui Poisson (legătura dintre parametrii gazului ideal în transformarea adiabatică).

$$p \cdot V^\gamma = \text{ct.}$$

unde γ este exponentul adiabatic:

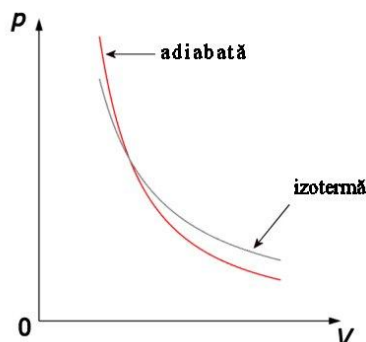
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

variante ale ecuației lui Poisson:

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

$$T^\gamma \cdot p^{1-\gamma} = \text{const}$$

Datorită faptului că exponentul adiabatic este supraunitar (C_p/C_v), la o variație dată a volumului corespunde o variație a presiunii mai mare decât în cazul unei transformări izoterme. În coordonate p-V, reprezentarea grafică a unei transformări adiabatice nu mai este o hiperbolă .



4.MOTOARE TERMICE

Sunt aplicații ale principiului II al termodinamicii

Formulări ale principiului al II-lea al termodinamicii :

CLAUSIUS: "Nu este posibilă o transformare care să aibă ca rezultat, trecerea de la sine, a căldurii de la un corp cu temperatură dată la un alt corp cu o temperatură mai ridicată."

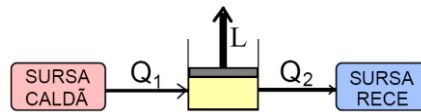
THOMSON: "Într-o transformare ciclică monotermă, sistemul nu poate efectua lucru mecanic în exterior. Dacă transformarea ciclică monotermă este și ireversibilă, atunci sistemul primește lucru mecanic din exterior."

CARNOT: "Randamentul ciclului Carnot nu depinde de natura corpului de lucru, ci numai de temperaturile T1 și T2 ale celor două termostate."

Mașina bitemă (motor termic)

În toate transformările ciclice biterme, corpul de lucru preia căldura Q1 de la sursa caldă și cedează căldura Q2 sursei reci, ceea ce înseamnă că, pe întregul ciclu, corpul de lucru schimbă cu exteriorul căldura:

$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$$



Procesul fiind ciclic, potrivit primului principiu al termodinamicii, rezultă:

$$U = Q - L = Q_1 - |Q_2| - L = 0$$

Astfel, corpul de lucru efectuează, într-un ciclu, lucrul mecanic:

$$L = Q_1 - |Q_2| > 0$$

Randamentul unei mașini termice este definit prin raportul dintre lucrul mecanic efectuat L și căldura primită Q1 :

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

Deoarece $Q_1 > |Q_2| \Rightarrow \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1 \Rightarrow \eta < 1$, adică **randamentul oricărei mașini termice este subunitar**

deci **nu toată căldura poate fi transformată în lucru mecanic.**

- explicarea funcționării unui motor termic

descrierea principalelor cicluri termodinamice - Otto, Diesel – pe baza cărora funcționează motoarele termice

A. Motorul Otto

• **Construcție**

- Cilindrul cu piston mobil formează o cameră cu volum variabil
- Supapa de admisie SA și supapa de evacuare SE deschid și închid galeriile care fac legătura cu carburatorul sau cu evacuarea
- Sistemul bielă-manivelă (*vilbrochen*) transformă mișcarea rectilinie a pistonului în mișcare de rotație
- Bujia are doi electrozi între care se produce scânteia electrică

• **Funcționare**

Combustibilul folosit de acest motor este un amestec de vapori de benzină și aer este aprins de o scânteie electrică produsă de bujie.

◆ Timpul I (admisia)

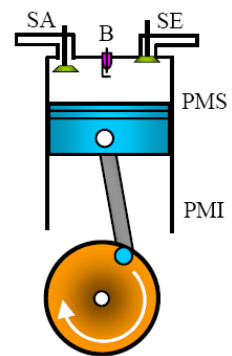
- supapa de admisie este deschisă
- supapa de evacuare este închisă
- pistonul coboară de la PMS la PMI și în cilindru este absorbit amestecul de vapori de benzină și aer, dozate în carburator. Procesul are loc practic la presiune constantă.

◆ Timpul II (compresia)

- supapa de admisie și cea de evacuare sunt închise
- pistonul se deplasează de la PMI la PMS, comprimând rapid amestecul până la presiuni de 10-15atm. Din cauza vitezei mari cu care se face comprimarea, procesul are loc practic, fără schimb de căldură cu exteriorul, deci comprimare adiabatică.

◆ Timpul III (arderea +detenta)

- supapele rămân închise,



TERMODINAMICA

Noțiuni, definiții și concepte

- se aplică bujiei o tensiune foarte mare (zeci de mii de volți), ceea ce determină producerea unei scânteii care aprinde amestecul. . Explozia duce la creșterea instantanee a presiunii, ce are loc practic la **volum constant (transformarea 2→3)**

- arderea se face brusc și datorită presiunii foarte mari (25atm), pistonul este împins de la PMS la PMI producând lucru mecanic. Gazele rezultate din ardere se **destind adiabatic (porțiunea 3 → 4)** și împing pistonul spre punctul mort inferior, efectuând lucru mecanic. Acesta este singurul **timp motor** al ciclului.

◆ Timpul IV (evacuarea)

- supapa de evacuare se deschide, gazele arse ies afară

- prin mișcarea pistonului de la PMI la PMS sunt evacuate afară toate gazele arse. Procesul are loc mai întâi brusc, apoi lent deci la **presiune constantă (porțiunea 1→0)**. Pistonul a revenit la poziția inițială și ciclul se reia.

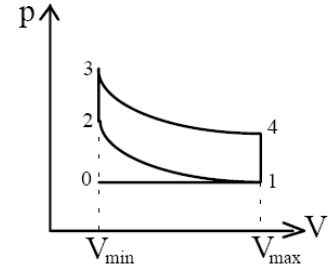
Graficul transformărilor într-un ciclu Otto este prezentat în figura alăturată.

Se definește raportul de compresie al motorului:

$$\varepsilon = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{V_2}{V_1}$$

Randamentul motorului Otto este:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}$$



B. Motorul Diesel

Randamentul de funcționare al unui motor depinde de raportul de compresie. La motorul Otto nu se poate crește mult acest raport deoarece este riscul ca vaporii de benzină să se autoaprindă. O soluție a fost găsită de către Diesel care a separat compresia aerului de cea a combustibilului.

◆ Timpul I (admisia)

În cilindru este aspirat doar aer prin mișcarea pistonului de la PMS la PMI. Procesul are loc la presiune constantă deci este izobar (porțiunea 0→1)

◆ Timpul II (compresia)

Prin deplasarea pistonului de la PMI la PMS aerul este comprimat până la presiunea de 50atm, încălzindu-se la temperaturi în jur de 8000C.

Procesul se desfășoară foarte rapid, fără schimb de căldură, deci este adiabatic (porțiunea 1→2)

◆ Timpul III (arderea și detenta)

Când pistonul este aproape de PMS începe injectarea combustibilului (motorina) în cilindru cu ajutorul pompei de injecție sub formă de picături foarte fine unde se produce autoaprinderea. Gămeștecul comburant arde la presiune constantă deci, izobar (porțiunea 2→3) și pistonul începe să se deplaseze către PMI, gazele arse se destind apoi adiabatic (porțiunea 3→4), producând lucru mecanic. Timpul 3 este singurul timp motor.

◆ Timpul IV (evacuarea)

Prin deschiderea supapei de evacuare, gazele arse ies în exterior, presiunea scade brusc în cilindru până la valoarea presiunii atmosferice, procesul având loc la volum constant, deci izocor (porțiunea 4→1) apoi prin mișcarea pistonului către PMS restul de gaze sunt evacuate în totalitate, la presiune constantă (porțiunea 1→0). Pistonul a revenit la poziția inițială și ciclul se reia.

Graficul transformărilor este cel din figura alăturată.

Rapoartele de compresie fiind:

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} \text{ și } \delta = \frac{V_3}{V_2}$$

randamentul motorului Diesel are expresia:

$$\eta = 1 - \frac{\delta^{\gamma} - 1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} (\delta - 1)}$$

