

Capitolul 1

NOȚIUNI INTRODUCTIVE

Termodinamica este o disciplină fundamentală care se ocupă de studiul și transformarea energiei dintr-o formă în alta.

Sistemul termodinamic reprezintă un volum finit din spațiu, delimitat de o suprafață reală sau ipotetică, aflat în interacțiune energetică și de substanță (de masă) cu mediul exterior. Sistemele termodinamice conțin un număr suficient de mare de particule elementare (atomi, molecule, etc.) astfel încât la echilibru, fluctuațiile parametrilor particulelor să fie neglijabile. Tot ceea ce se găsește înafara limitelor (granițelor, frontierelor) sistemului se numește **mediu ambiant**, **mediu înconjurător** sau **mediu exterior**.

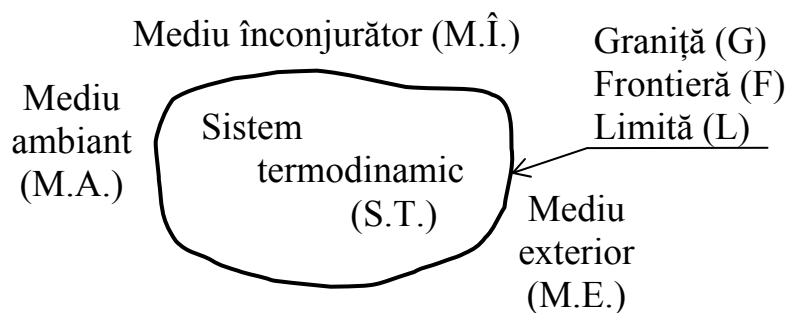


Fig. 1.1: Sistem termodinamic

Sistemele termodinamice pot fi:

- **sisteme închise**, caracterizate prin faptul că nu schimbă materie (substanță sau masă) cu mediul înconjurător;
- **sisteme izolate**, care nu schimbă energie (căldură și/sau lucru mecanic) cu mediul înconjurător;
- **sisteme adiabatice**, care nu schimbă căldură cu mediul înconjurător;

- **sisteme rigide**, care nu-şi modifică volumul şi forma (lucrul mecanic de deformare este nul);
- **sisteme omogene**, care au în tot volumul aceeaşi constituţie.
- **sisteme neizolate**, care schimbă energie (căldură şi/sau lucru mecanic) cu mediul înconjurător;
- **sisteme deschise**, care schimbă materie, implicit energie, cu mediul înconjurător;

Starea sistemului termodinamic reprezintă totalitatea proprietăţilor sistemului la un moment dat.

Starea de echilibru termodinamic reprezintă starea în care proprietăţile sistemului nu variază în timp.

Procesul termodinamic sau **transformarea de stare termodinamică** reprezintă interacţiunea dintre sistem şi mediul ambiant în urma căreia are loc o modificare energetică a sistemului.

Mărimile care determină starea termodinamica a unui sistem se numesc **parametri (mărimi) de stare**. Parametrii care pot fi măsuŗaţi direct se numesc **parametri fundamentali**. În termodinamică, parametrii fundamentali sunt: presiunea (p), volumul (V) şi temperatura (T, t). Celelalte mărimi de stare, energia internă (U), entalpia (H), entropia (S) etc., se determină în funcţie de parametrii fundamentali. Valorile parametrilor de stare depind numai de starea sistemului la un moment dat şi nu sunt influenţaţi de starea sistemului în alt moment sau de transformările de stare ale acestuia.

Presiunea este mărimea fizică scalară care măsoară intensitatea forţei normale pe o suprafaţă. În Sistemul Internaţional (SI), presiunea are unitatea de măsură newton pe metru pătrat [N/m^2] iar în termodinamică, această unitate de măsură este denumită pascal [Pa].

$$1 \text{ N}/\text{m}^2 \equiv 1 \text{ Pa}$$

În relaţiile termodinamice, presiunea p se referă întotdeauna la **presiunea absolută**:

$$p = B + p_{man} \quad [\text{Pa}]$$

unde B este presiunea atmosferică (barometrică) iar p_{man} este presiunea manometrică.

Volumul specific reprezintă volumul unităţii de masă şi este inversul densităţii:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad [\text{m}^3/\text{kg}]$$

Temperatura este parametrul termodinamic fundamental care caracterizează starea de agitaţie termică a unei substanţe şi care determină dacă un sistem este sau nu în echilibru termic cu un alt sistem. În relaţiile termodinamice se utilizează întotdeauna **temperatura absolută**, care se simbolizează cu T şi se măsoară în kelvin [K].

$$T = t + 273,15 \quad [\text{K}]$$

unde t reprezintă temperatura în scară Celsius [$^{\circ}\text{C}$].

Parametrii termodinamici care nu depind direct de mărimea sistemului (de masă sau de numărul de particule elementare) se numesc **parametri intensivi** sau **mărimi intensive** (ex. temperatura, presiunea), iar cei care depind de mărimea sistemului se numesc **parametri extensivi** sau **mărimi extensive** (ex. volumul, energia internă, entalpia, entropia). **Mărimile specifice** reprezintă mărimi extensive raportate la masă sau la cantitatea de substanţă (la kilogram sau la kilomol) şi capătă sensul de mărimi intensive (ex. volumul specific, energia internă specifică, entalpia specifică).

Pentru un sistem termodinamic, doar doi dintre cei trei parametri fundamentali (p, v, T) sunt independenţi, între ei existând o relaţie de forma:

$$f(p, v, T) = 0$$

Această ecuaţie reprezintă o suprafaţă în spaţiul tridimensional (p, v, T), poartă numele de **ecuaţie termică de stare** şi permite determinarea unuia dintre

parametrii fundamentali atunci când se cunosc ceilalți doi. În anumite cazuri, relația poate fi scrisă și sub formă explicită:

$$p = f(v, T) \quad [\text{Pa}]$$

Postulatul general al termodinamicii: Un sistem izolat, după un anumit timp, ajunge întotdeauna la starea de echilibru termodinamic intern și nu poate ieși niciodată de la sine din această stare. Un sistem izolat, scos din starea de echilibru termodinamic intern, revine la condițiile stării inițiale după un interval de timp numit **timp de relaxare**.

Postulatul de zero al termodinamicii: Două sisteme aflate în echilibru termodinamic cu al treilea se află în echilibru termodinamic între ele. În baza postulatului de zero, temperatura este proprietatea care determină dacă un sistem se afla sau nu în echilibru termodinamic cu alte sisteme.

Căldura reprezintă forma de schimb de energie dintre un sistem termodinamic și mediul exterior atunci când între cele două există o diferență de potențial termic. Căldura se notează cu Q iar unitatea de măsură în SI este joule [J]. În sistemul tehnic, unitatea de măsură pentru căldură este kilocaloria [kcal]:

$$1 \text{ kcal} = 4.186,8 \text{ J} = 4,1868 \text{ kJ}$$

Căldura este o mărime de proces care depinde de drum și care nu admite diferențială totală exactă:

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q \quad [\text{J}]$$

Capacitatea termică sau **calorică** a unui corp (a unui sistem) este cantitatea de căldură necesară pentru ridicarea temperaturii corpului respectiv cu un grad. Capacitatea calorică este o mărime extensivă și se notează cu C .

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad [\text{J/K}]$$

Căldura specifică reprezintă capacitatea calorică a unității de cantitate de substanță sau a unității de masă. În cazul în care se raportează la kilomol, ea

poartă denumirea de **căldură molară** sau **capacitate termică molară** și se notează cu \mathbb{C} , iar în cazul în care se raportează la kilogram, poartă denumirea de **căldură masică** sau **capacitate termică masică** și se notează cu c :

$$c = \frac{\delta Q}{m dT} \quad [\text{J/kg K}]$$

Căldura se numește **sensibilă** dacă primirea sau cedarea ei de către un sistem îi provoacă acestuia a variație a temperaturii. În acest caz, cantitatea de căldură se calculează cu următoarea relație:

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 m c dT \quad [\text{J}]$$

unde m reprezintă masa sistemului, c este căldura specifică masică iar dT variația elementară de temperatură.

Căldura se numește **latentă** dacă primirea sau cedarea ei provoacă corpului numai modificarea stării lui de agregare, temperatura rămânând constantă.

$$Q_l = m r \quad [\text{J}]$$

unde r reprezintă căldura latentă specifică transformării de fază.

Convenția de semne folosită în termodinamică consideră pozitivă căldura primită de un sistem și negativă căldura cedată către mediul înconjurător.

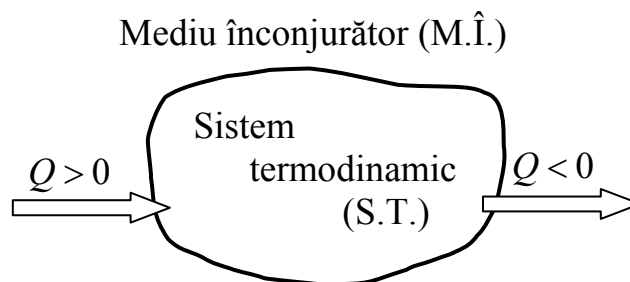


Fig. 1.2: Convenția de semne pentru căldură

Lucrul mecanic reprezintă schimbul de energie datorat interacțiunii mecanice reciproce dintre sistemul (corpul) analizat și mediul ambiant. Lucrul

meccanic se notează cu L iar unitatea de măsură în sistemul internaţional SI) este joule-ul [J].

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N}\cdot\text{m} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$$

Ca şi căldura, lucrul mecanic este o mărime de proces care depinde de modul în care se desfăşoară interacţiunile.

$$L_{12} = \int_1^2 \delta L \quad [\text{J}]$$

Convenţia de semne folosită în termodinamică consideră pozitiv lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului ambiant şi negativ lucrul mecanic efectuat de mediul exterior asupra sistemului analizat.

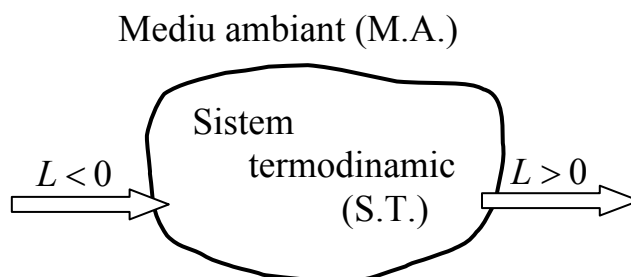


Fig. 1.3: Convenţia de semne pentru lucru mecanic

Lucrul mecanic de deformare exprimă schimbul de energie prin acţiunea forţelor de presiune asupra suprafeţei deformabile a sistemului termodinamic. Lucrul mecanic de deformare este pozitiv dacă sistemul se dilată şi negativ dacă sistemul se contractă.

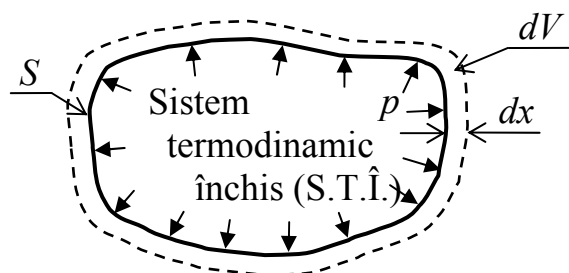


Fig. 1.4: Lucrul mecanic de deformare

Variaţia elementară a lucrului mecanic de deformare va fi:

$$\delta L = F dx = p S dx = p dV \quad [\text{J}]$$

iar lucrul mecanic de deformare între stările 1 şi 2 va fi integrala între cele două stări a variaţiei elementare:

$$L_{12} = \int_1^2 \delta L = \int_1^2 p dV \quad [\text{J}]$$

În cazul sistemelor omogene, variaţia elementară a lucrului mecanic de deformare unitar (al unităţii de masă) se exprimă astfel:

$$\delta l = \frac{\delta L}{m} = \frac{p dV}{m} = p dv \quad [\text{J/kg}]$$

unde v reprezintă volumul specific. Lucrul mecanic de deformare unitar între stările 1 şi 2 va fi:

$$l_{12} = \int_1^2 \delta l = \int_1^2 p dv \quad [\text{J/kg}]$$

Lucrul mecanic de dislocare reprezintă lucrul mecanic necesar deplasării unui volum de fluid într-un sistem termodinamic deschis în condiţii de presiune constantă. Lucrul mecanic de dislocare se consideră pozitiv la intrarea fluidului în sistemul termodinamic şi negativ la ieşirea fluidului din sistemul termodinamic analizat.

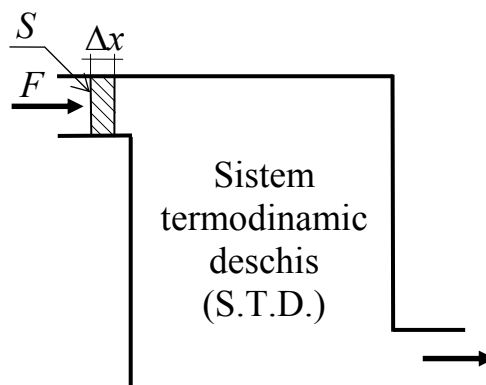


Fig. 1.5: *Lucrul mecanic de dislocare*

$$L_d = F \Delta x = p S \Delta x = pV \quad [\text{J}]$$

$$l_d = \frac{L_d}{m} = \frac{pV}{m} = pv \quad [\text{J/kg}]$$

$$\delta l_d = d(pv) \quad [\text{J/kg}]$$

Lucrul mecanic tehnic sau **lucrul mecanic util**, reprezintă schimbul total de energie realizat pe calea interacţiunii mecanice de un sistem termodinamic deschis în cursul unei transformări de stare. Lucrul mecanic total efectuat de un sistem termodinamic deschis este egal cu suma dintre lucrul mecanic util (tehnic) și lucrul mecanic de dislocare:

$$L_{12} = L_t + L_d \quad [\text{J}]$$

$$L_t = L_{12} - L_d = \int_1^2 p dV - \int_1^2 d(pV) = -\int_1^2 V dp \quad [\text{J}]$$

$$l_t = -\int_1^2 v dp \quad [\text{J/kg}]$$

Energia internă este energia stocată într-un corp aflat într-o stare termodinamică dată și reprezintă suma tuturor energiilor particulelor din sistem:

$$U = U_o + U_{cin} + U_{pot} + U_{mag} + \dots \quad [\text{J}]$$

unde U_o este energia internă proprie a moleculelor sau energia de zero, care nu se anulează la temperatura de zero absolut:

$$U_o = \lim_{T \rightarrow 0} U \quad [\text{J}]$$

U_{cin} , U_{pot} și U_{mag} reprezintă energia cinetică la nivel molecular, energia potențială și respectiv energia magnetică.

Energia internă este o mărime extensivă de stare și deci, din punct de vedere matematic, admite o diferențială totală exactă iar integrala pe ciclu este nulă:

$$U = f(T, V) \quad [\text{J}]$$

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

$$\oint dU = 0$$

Energia internă specifică (masică) reprezintă energia internă a unității de masă:

$$u = \frac{U}{m} \quad [\text{J/kg}]$$

Entalpia este o mărime de stare extensivă care exprimă nivelul energetic al unui sistem termodinamic și care se definește prin următoarea relația matematică:

$$H = U + pV \quad [\text{J}]$$

Ca și energia internă, entalpia depinde doar de starea sistemului și deci admite o diferențială totală exactă iar integrala pe ciclu este nulă:

$$H = f(T, p) \quad [\text{J}]$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\oint dH = 0$$

Entalpia specifică (masică) reprezintă entalpia unității de masă:

$$h = \frac{H}{m} = u + p v \quad [\text{J/kg}]$$