

PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII

în colaborare cu Prof. em. dr. ing. Teodor MĂDĂRĂȘAN

Obiectivele principiului II al termodinamicii

Principiul I al termodinamicii tratează cantitativ transformările și procesele termodinamice.

Din punct de vedere al principiului I, transformarea energiei A în energie B este descrisă de aceleași relații matematice cu transformarea energiei B în A. Din punct de vedere analitic, un proces termodinamic se tratează în mod identic, indiferent dacă duce la creșterea sau la micșorarea potențialului energetic.

Experiența practică arată că între diferitele transformări sau procese întâlnite în mașinile și instalațiile termice, apar **diferențe calitative** esențiale:

- a) **Sensul de desfășurare al transformării sau al procesului este foarte important:** unele transformări (proces) se produc de la sine, fără nici o intervenție din afară, iar altele nu. În natură și în tehnică există sensuri preferate ale unor transformări sau procese.
 - Conform unui principiu general al naturii, *fenomenele se desfășoară de la sine de la potențiale energetice mai mari spre potențiale energetice mai mici* (ex. căldura se transmite de la sine de la corpuri cu temperaturi mai mari la cele cu temperaturi mai mici, iar curgerea se produce de la sine de la presiuni mai mari la presiuni mai mici, etc.).
 - *Din punct de vedere termodinamic, orice sistem tinde în mod natural spre stări la care temperatura și presiunea devin egale cu temperatura și presiunea mediului ambiant.*
 - În ceea ce privește condițiile de desfășurare ale unor transformări, un loc aparte îl ocupă transformarea lucrului mecanic în căldură și a căldurii în lucru mecanic. Principiul II este strâns legat de studiul și perfecționarea motoarelor termice.
 - *Lucrul mecanic se poate transforma integral în căldură, de exemplu prin frecare, dar căldura se poate transforma doar parțial în lucru mecanic și numai în anumite condiții (prin intermediul unor cicluri termodinamice).*
- b) **În transformările și procesele reale se aplică principiul ireversibilității,** conform căruia orice proces real este însoțit de o pierdere (disipare) de energie, care nu se recuperează la inversarea sensului de desfășurare al procesului.
 - *Pierderile de energie se datorează ireversibilității proceselor reale.*
 - *Se impune analiza calitativă a proceselor termodinamice.*
 - Principiul II exprimă analitic diferența dintre procesele reversibile și cele ireversibile.
 - Există două tipuri de ireversibilități: interne și externe.
 - **Ireversibilități interne:**
 - Frecările dintre agentul de lucru și componentele fizice ale mașinilor termice;
 - Frecările dintre straturile de agent termic;
 - Turbulențele și omogenizările din agentul care participă la transformările energiei dintr-o formă în alta.
 - **Ireversibilități externe:**
 - Transferul termic între corpuri aflate la temperaturi diferite (procesul este ireversibil, deoarece nu poate inversa sensul de desfășurare a acestuia).

Principiul II al termodinamicii analizează fenomenele și din punct de vedere calitativ și precizează sensul de desfășurare a acestora.

Pentru a preciza sensul de desfășurare a proceselor termodinamice și calitatea acestora a fost necesară introducerea unei noi mărimi de stare: *entropia*.

Într-o analiză comparativă privind formele schimbului de energie dintre un sistem termodinamic și mediul ambiant, se constată că schimbul de energie sub formă de lucru mecanic se realizează prin modificarea volumului atât în cazul sistemului cât și al mediului ambiant.

În ceea ce privește schimbul de energie sub formă de căldură, se caută un parametru termodinamic “oarecum echivalent cu volumul”, care să se modifice în cazul schimbului de energie sub formă de căldură, atât în cazul sistemului, cât și al mediului ambiant.

La o primă vedere acest parametru ar putea fi temperatura, dar la o analiză mai atentă se constată că temperatura nu este definitivă (caracteristică) pentru schimbul de energie sub formă de căldură.

- Există schimb de căldură fără modificarea temperaturii (ex: transformări izotermice, sau transformări de stare de agregare);
- În transformările adiabatice apar modificări ale temperaturii, fără să existe schimb de energie sub formă de căldură.

În continuare se va arăta că parametrul termodinamic definitiv (caracteristic) pentru schimbul de energie sub formă de căldură, este *entropia*.

Cicluri termodinamice

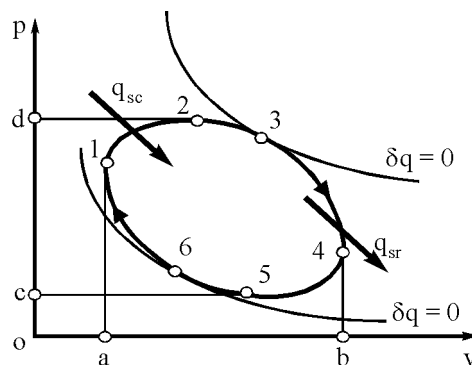
Transformări ciclice. Randament termic

Una dintre problemele fundamentale la care răspunde principiul II este în ce condiții se poate obține lucru mecanic din căldură.

Experiența practică a arătat că pentru a produce lucru mecanic din căldură este necesar ca un agent de lucru să realizeze un ciclu termodinamic, adică să parcurgă o succesiune de transformări de stare, prin care acesta să ajungă din nou la starea inițială.

- În cazul mașinilor cu piston, ciclul termodinamic presupune readucerea pistonului în aceeași poziție,
- În cazul mașinilor cu palete (turbomașini), ciclul termodinamic presupune revenirea aceleiași palete în dreptul jetului de fluid.

Un ciclu termodinamic se reprezintă grafic, în diagramele termodinamice, printr-o curbă închisă. În figura alăturată s-a reprezentat în diagrama p-v, un ciclu oarecare prin curba 1234561.



Ciclu termodinamic, în diagrama p-v

Stările caracteristice de pe grafic au următoarele semnificații:

- 1 și 4 sunt stările în care volumul specific al agentului de lucru are valori extreme;
- 2 și 5 sunt stările în care presiunea are valori extreme;
- 3 și 6 sunt stările reprezentate prin punctele de tangență a două adiabate la curba ciclului și au o semnificație importantă legată de schimbul de căldură între sistem și mediul ambiant.

Căldura care se transformă în lucru mecanic se obține de la așa numitele surse de căldură.

Sursele de căldură reprezintă sisteme, sau corpuri termodinamice care pot schimba căldură cu mediul exterior fără a-și modifica temperatura, respectiv au capacitate termică infinită. (Ex.: apa mării, apa unui lac de acumulare, aerul ambiant, solul, etc.).

Pe parcursul unui ciclu termodinamic, agentul de lucru este adus succesiv în contact cu sursele de căldură.

În condiții reversibile (ideale), contactul cu dintre agentul de lucru și o sursă de căldură este realizat în echilibru termodinamic, respectiv agentul de lucru are aceeași temperatură cu sursa de căldură. Având în vedere că temperatura sursei de căldură rămâne constantă, înseamnă că și temperatura agentului rămâne constantă, astfel încât agentul realizează o transformare izotermică.

Un ciclu oarecare reversibil, fiind caracterizat prin modificarea continuă a temperaturii, se poate realiza numai prin utilizarea unui număr infinit de surse de căldură.

Ciclul oarecare prezentat în figura anterioară, se poate considera ca fiind format dintr-un număr infinit de transformări elementare (caracterizate prin variații infinite mici ale parametrilor).

La parcurgerea ciclului în sens orar, din starea 6 până în starea 3, agentul de lucru absoarbe căldură de la anumite surse numite surse calde, iar din starea 3 până în starea 6 cedează căldură altor surse numite surse reci. Adiabatele tangente la ciclu separă porțiunile în care agentul de lucru este pus în contact cu sursele calde, de porțiunile în care acesta este în contact cu sursele reci.

La motoarele termice reale, sursele calde se obțin în general prin arderea combustibililor iar sursele reci sunt reprezentate de mediul ambiant.

O întrebare fundamentală a condus la o formulare importantă a principiului II.

Care este numărul minim de surse că căldură necesar pentru a produce în mod continuu lucru mecanic din căldură?

Întâi s-a studiat posibilitatea utilizării unei singure surse de căldură (în condiții reversibile).

- La destindere izotermică, agentul de lucru produce un lucru mecanic egal cu căldura absorbită de la sursa de căldură.
- Pentru a reveni la starea inițială, în vederea repetării transformării (respectiv în vederea obținerii unui ciclu termodinamic), prin comprimare izotermică se consumă un lucru mecanic de aceeași valoare ca cel produs la destindere
- Rezultatul final al celor două transformări reversibile este nul din punctul de vedere al producerii de lucru mecanic.
- Rezultă că nu se poate produce lucru mecanic folosind o singură sursă de căldură, nici măcar în cazul transformărilor ideale, reversibile.

Răspunsul la întrebarea fundamentală enunțată anterior, a fost dat de fizicianul și inginerul militar francez Saadi Carnot (1796-1832), care este considerat adesea *părintele termodinamicii*.



Nicolas Léonard Sadi Carnot (1.06.1796 – 24.08.1832)

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Sadi_Carnot.jpeg

În 1824, în singura sa lucrare „Reflecții asupra puterii motrice a focului” (*Réflexions sur la puissance motrice du feu*), **Saadi Carnot a arătat că se poate produce lucru mecanic cu două surse de căldură** și a realizat prima descriere corectă a unui ciclu termodinamic motor (care permite transformarea căldurii în lucru mecanic). Acest ciclu este denumit în prezent ciclul Carnot.

Textul original este disponibil pe internet:

<http://www.bibnum.education.fr/sites/default/files/42-carnot-texte-f.pdf>

„...il ne suffit pas, pour donner naissance à la puissance motrice, de produire de la chaleur, il faut encore se procurer du froid; sans lui la chaleur serait inutile”.

„...pentru producerea puterii motrice, nu este suficient să fie produsă căldură, trebuie să se producă și frig; fără acesta căldura ar fi inutilă”.

D'après ce principe, il ne suffit pas, pour donner naissance à la puissance motrice, de produire de la chaleur : il faut encore se procurer du froid; sans lui la chaleur serait inutile. Et en effet, si l'on ne rencontrait au-

Fragmentul de text original din lucrarea lui Carnot

Pentru o mașină cu piston (care reprezintă un sistem termodinamic închis), lucrul mecanic de dilatare este pozitiv pe porțiunea 1-2-3-4 a ciclului, în care se produce lucru mecanic specific de dilatare, respectiv este negativ pe porțiunea 4-5-6-1 a ciclului, în care se consumă lucru mecanic specific de dilatare.

$$l_{14} = \int_1^4 p dv = \text{aria } 1234ba1; \quad l_{41} = \int_4^1 p dv = \text{aria } 4561ab4$$

Lucrul mecanic al ciclului este:

$$l_c = \oint p dv = \text{aria } 1234ba1 - \text{aria } 4561ab4 = \text{aria } 1234561$$

Pentru o turbomașină (care reprezintă un sistem termodinamic deschis), se produce lucru mecanic tehnic specific prin destindere, pe porțiunea 2-3-4-5 a ciclului, respectiv se consumă lucru mecanic tehnic specific prin comprimare, pe porțiunea 5-6-1-2 a ciclului.

$$l_{t25} = \int_2^5 -v dp = \text{aria } 2345cd2; \quad l_{t52} = \int_5^2 -v dp = \text{aria } 5612dc5$$

Lucrul mecanic tehnic al ciclului este:

$$l_{tc} = \oint -v dp = \text{aria } 1234561$$

Se observă că dacă stările prin care trece sistemul sunt aceleași, lucrul mecanic specific produs are aceeași valoare, indiferent dacă sistemele termodinamice sunt închise sau deschise.

Orice ciclu termodinamic poate fi parcurs fie în sens orar - numit sens direct, fie în sens antiorar - numit sens inversat.

Mașinile care funcționează după un ciclu termodinamic direct (care parcurg ciclul în sens direct) și care absorb numai energie sub formă de căldură producând lucru mecanic, se numesc mașini termice motoare, sau motoare termice. Din această categorie fac parte motoarele cu ardere internă cu piston, turbinele cu gaze și motoarele cu ardere externă (turbinele cu abur sau cu agenți termodinamici organici).

Mașinile care funcționează după un ciclu termodinamic inversat (care parcurg ciclul în sens inversat) și care consumă lucru mecanic producând un anumit efect util, se numesc mașini generatoare. Din această categorie fac parte pompele de căldură (în care lucrul mecanic se transformă în căldură), mașinile frigorifice (în care lucrul mecanic se transformă în frig), compresoarele (în care lucrul mecanic se transformă în energie potențială, respectiv cinetică), etc.

Conform primului principiu al termodinamicii, pentru un ciclu termodinamic se poate scrie:

$$Q - L = \Delta U \Rightarrow \oint \delta q - \oint \delta l = \oint du; \quad (\Delta U = \oint du = 0) \Rightarrow l_c = q_{sc} + q_{sr} = q_{sc} - |q_{sr}|$$

Din această relație se observă că lucrul mecanic produs într-o mașină termică motoare depinde de schimbul de căldură dintre agentul de lucru și mediul exterior.

O altă concluzie importantă este aceea că niciodată nu se transformă în lucru mecanic întreaga cantitate de căldură absorbită de la sursele calde. O anumită cantitate de căldură este obligatoriu cedată surselor reci.

Pentru a caracteriza gradul (măsura, sau ponderea) în care căldura absorbită de la sursele calde se transformă în lucru mecanic, se definește randamentul termic al ciclului (η_t) ca fiind raportul dintre lucrul mecanic produs și căldura absorbită de la sursele calde:

$$\eta_t = \frac{l_c}{q_{sc}} = \frac{q_{sc} + q_{sr}}{q_{sc}} = \frac{q_{sc} - |q_{sr}|}{q_{sc}} = 1 - \frac{|q_{sr}|}{q_{sc}} < 1$$

Randamentul termic arată gradul de perfecțiune energetică al unui ciclu.

Din relația de definiție a randamentului termic se observă că acesta este totdeauna subunitar.

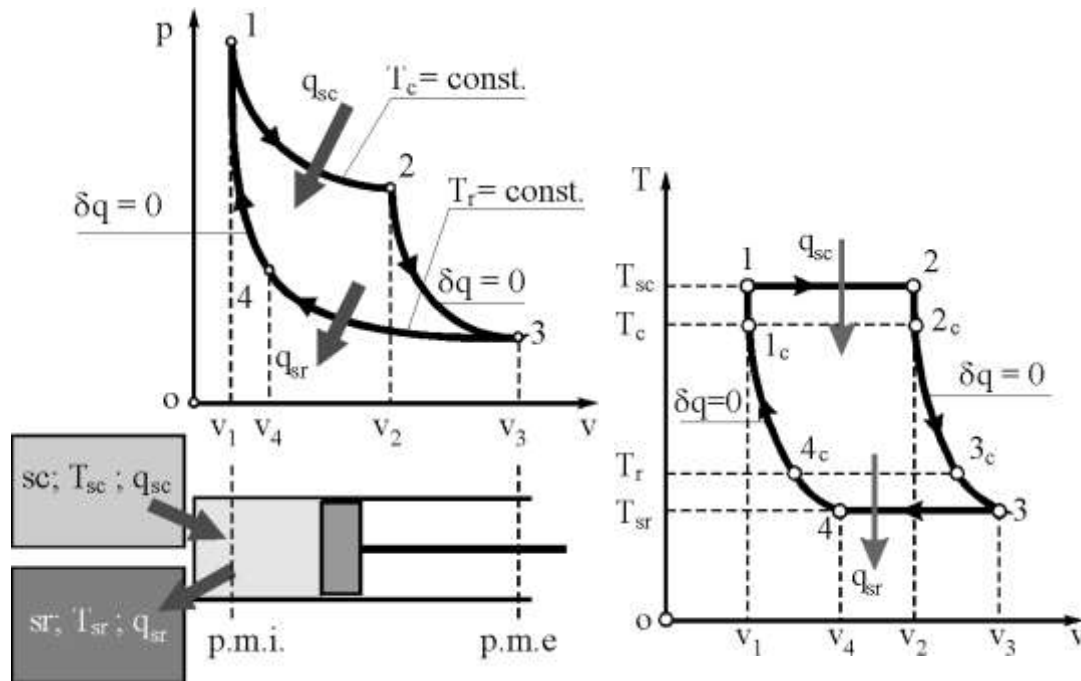
Dacă randamentul termic al unui ciclu termodinamic ar fi supraunitar ($\eta_t > 1$), ar însemna că ar fi posibil să se producă mai mult lucru mecanic decât cantitatea de căldură consumată pentru producerea acestuia, ceea ce ar fi echivalent cu un *perpetuum mobile de speța I* și ar contrazice principiul I al termodinamicii.

Dacă randamentul termic ar fi unitar ($\eta_t = 1$), ar însemna că toată căldura absorbită de la sursele calde se transformă integral în lucru mecanic în cadrul ciclului, adică s-ar putea produce lucru mecanic folosind o singură sursă de căldură, ceea ce ar fi echivalent cu un *perpetuum mobile de speța a II-a* și ar contrazice principiului II al termodinamicii.

Ciclul Carnot direct (motor)

Ciclul Carnot este cel mai simplu ciclu termodinamic ce poate fi imaginat. Cu ajutorul acestuia se pot pune în evidență principalii factori de care depinde randamentul termic al unui ciclu ca și influența ireversibilității asupra acestui randament.

Ciclul Carnot se compune din două izoterme și două adiabate, iar pentru realizarea lui se folosesc numai două surse de căldură.



Ciclul Carnot direct (motor) în diagrama p-v și în diagrama T-v

Pe porțiunea 1-2 a ciclului, agentul de lucru este pus în contact cu sursa caldă, absoarbe de la această sursă căldura q_{sc} și suferă o transformare izotermică. În starea 2 se întrerupe legătura cu sursa de căldură, iar ciclul continuă cu transformarea adiabatică 2-3. În starea 3, agentul de lucru este pus în legătură cu sursa rece, se comprimă izotermic și cedează sursei reci căldura q_{sr} . În starea 4, din nou se izolează termic agentul de lucru față de sursa rece și urmează comprimarea adiabatică 4-1.

Se consideră T_{sc} temperatura sursei calde și T_{sr} temperatura sursei reci, iar T_c și T_r temperaturile agentului de lucru în contact cu sursa caldă, respectiv cu sursa rece.

Ciclul Carnot este reversibil intern deoarece este compus numai din transformări reversibile. Se consideră că nu există frecare.

Ciclul Carnot poate fi reversibil sau ireversibil extern, în funcție de relația dintre temperaturile surselor de căldură și temperaturile agentului de lucru în contact termic cu acestea. Ciclul este reversibil extern dacă $T_{sc} = T_c$ și $T_{sr} = T_r$, respectiv este ireversibil extern dacă $T_{sc} > T_c$ și $T_{sr} < T_r$.

Ciclul este reversibil în ansamblu, atunci când este reversibil atât intern cât și extern.

Având în vedere caracterul izotermic al transformărilor în care are loc schimbul de căldură, pentru un kg de agent de lucru, căldurile schimbate cu sursele de căldură sunt:

$$q_{sc} = RT_c \ln \frac{v_2}{v_1}; |q_{sr}| = RT_r \ln \frac{v_3}{v_4}$$

Înlocuind în relația de calcul a randamentului termic (prezentată anterior), se obține:

$$\eta_t = 1 - \frac{|q_{sr}|}{q_{sc}} = 1 - \frac{T_r \ln \frac{v_3}{v_4}}{T_c \ln \frac{v_2}{v_1}}$$

Având în vedere că stările 1, 2, 3 și 4 se găsesc pe două adiabate, se pot scrie ecuațiile celor două adiabate: $T_c \cdot v_1^{k-1} = T_r \cdot v_4^{k-1}$; $T_c \cdot v_2^{k-1} = T_r \cdot v_3^{k-1}$. Prin împărțirea acestor relații rezultă:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}$$

Cu aceasta, se obține relația consacrată de calcul a randamentului termic al ciclului Carnot:

$$\eta_t = 1 - \frac{T_r}{T_c}$$

În cazul ciclului Carnot reversibil, pentru care schimbul de energie prin contact termic are loc la o diferență infinit mică de temperatură, se poate admite că: $T_c = T_{sc}$ și $T_r = T_{sr}$. Cu această condiție, relația de calcul a randamentului ciclului Carnot reversibil devine:

$$\eta_{trev} = 1 - \frac{T_{sr}}{T_{sc}}$$

Pe baza acestei relații se enunță **prima teoremă a lui Carnot**:

Randamentul termic al ciclului Carnot reversibil nu depinde de natura agenților de lucru, ci numai de temperaturile celor două surse de căldură, adică toate ciclurile Carnot care se realizează între aceleași surse de căldură au același randament. Acest randament are cea mai mare valoare dintre toate ciclurile care evoluează între aceleași surse de temperatură. Această afirmație este argumentată prin faptul că în afară de ciclul Carnot, toate celelalte cicluri care funcționează între aceleași surse de căldură prezintă ireversibilități, deci pierderi, care conduc la reducerea valorii lucrului mecanic produs de aceste cicluri.

Importanța practică a relației de calcul a randamentului ciclului Carnot reversibil, derivă din faptul că toate concluziile care rezultă din analiza acesteia, se aplică și ciclurilor reale ale mașinilor termice motoare.

Prima parte a teoremei lui Carnot „Randamentul termic al ciclului Carnot reversibil nu depinde de natura agenților de lucru”, se bazează pe faptul că, în stabilirea relației respective, nu s-a făcut nici o precizare privind natura agentului de lucru și a surselor de căldură, ci numai asupra temperaturilor. Singura mărime caracteristică unei anumite substanțe, care a intervenit în calcul, a fost constanta de gaz perfect R, în expresia căldurilor q_{sc} și q_{sr} dar această mărime s-a simplificat.

Deoarece randamentul nu depinde de natura agentului de lucru, la mașinile cu ardere externă, s-a ales ca agent de lucru apa, care este economică, nepoluantă și în același timp fluidul cel mai studiat sub toate aspectele. Pentru motoarele cu ardere internă, ca agent de lucru se folosesc gazele de ardere.

A doua parte a teoremei lui Carnot „Randamentul termic al ciclului Carnot depinde numai de temperaturile celor două surse de căldură”, este importantă deoarece prezintă o metodă pentru mărirea randamentului termic al mașinilor termice motoare și anume mărirea temperaturii sursei calde sau micșorarea temperaturii sursei reci. Pentru a obține randamente cât mai mari, trebuie ca diferența dintre cele două temperaturi să fie cât mai mare, adică aportul de căldură în mașină să se realizeze la o temperatură cât mai înaltă, iar cedarea de căldură să se realizeze la o temperatură cât mai scăzută. Teoretic valorile randamentului tind spre 1 când T_{sc} tinde spre infinit, sau când T_{sr} tinde spre zero.

Scăderea temperaturii sursei reci este în practică limitată de temperatura mediului ambiant, care în general, în condițiile climatice din țara noastră, se poate admite ca având valoarea $T_{sr} = 288 \text{ K} = 15^\circ\text{C}$. Răcirea sub această temperatură necesită o sursă de frig artificial, consumatoare de energie mecanică, anulând în acest fel câștigul obținut prin mărirea randamentului.

Creșterea temperaturii sursei calde, ca soluție pentru mărirea randamentului, s-a folosit mereu în istoria motoarelor termice, pentru că aceasta este limitată numai de proprietățile materialelor de construcție și a lubrifianților utilizați. Aceste proprietăți au fost îmbunătățite odată cu progresele realizate în știința materialelor și în tribologie.

Astfel, prin trecerea de la mașina cu abur cu piston la turbina cu abur, apoi la turbina cu gaze și la motoarele cu ardere internă cu piston, constructorii de motoare termice au utilizat agenți de lucru cu temperaturi din ce în ce mai mari (de la 400°C la peste 2000°C) și au realizat o creștere a randamentului termic de la (8-10)% la motoarele cu abur, la (40-45)% la motoarele Diesel.

Această tendință este continuată și în prezent, prin cercetările care urmăresc:

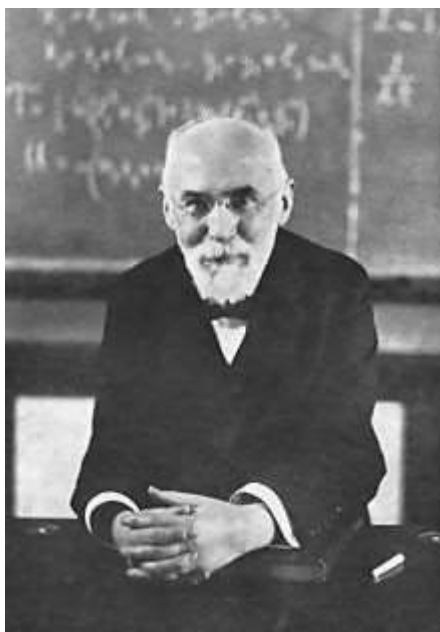
- îmbunătățirea răcirii turbinelor cu gaze, în scopul creșterii temperaturii admisibile a gazelor la intrare în turbină;
- utilizarea materialelor ceramice în construcția motoarelor cu ardere internă cu piston, în scopul creșterii temperaturii gazelor de ardere în cilindru.

Din cele două relații de calcul a randamentului termic al ciclului Carnot reversibil, se obține:

$$\eta_t = 1 - \frac{|q_{sr}|}{q_{sc}} = 1 - \frac{T_{sr}}{T_{sc}} \Rightarrow \frac{|q_{sr}|}{q_{sc}} = \frac{T_{sr}}{T_{sc}} \Rightarrow \frac{q_{sc}}{T_{sc}} = \frac{|q_{sr}|}{T_{sr}} \Rightarrow \frac{q_{sc}}{T_{sc}} - \frac{|q_{sr}|}{T_{sr}} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{q_{sc}}{T_{sc}} + \frac{q_{sr}}{T_{sr}} = 0$$

Raportul dintre căldură și temperatură a fost numit de către Lorentz căldură redusă.



Hendrik Antoon Lorentz (18 July 1853 – 4 February 1928)
https://en.wikipedia.org/wiki/File:Hendrik_Antoon_Lorentz.jpg

Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928) a fost un fizician Olandez, care a primit premiul Nobel pentru fizică, împreună cu Pieter Zeeman, în anul 1902. A contribuit la fundamentarea noțiunilor care au permis elaborarea teoriei relativității a lui Albert Einstein

În biografia publicată de Fundația Nobel se menționează:

"It may well be said that Lorentz was regarded by all theoretical physicists as the world's leading spirit, who completed what was left unfinished by his predecessors and prepared the ground for the fruitful reception of the new ideas based on the quantum theory".

„Se poate spune că Lorentz a fost privit de toți oamenii de știință din domeniul fizicii teoretice ca spiritul conducător al omenirii, care a completat ceea ce fusese lăsat neterminat de predecesorii săi și a pregătit terenul pentru primirea fructuoasă a noilor idei bazate pe teoria cuantică”.

Observație fundamentală:

Ciclul Carnot reversibil produce lucrul mecanic maxim, la temperaturi date ale surselor de căldură, dar puterea unei mașini care ar funcționa după acest ciclu ar fi nulă, pentru că timpul necesar parcurgerii ciclului este infinit de mare, datorită schimbului de energie sub formă de căldură la diferențe infinit mici de temperatură între agentul de lucru și sursele de căldură. Astfel, pentru a se realiza transferul de căldură între sursele de căldură și agentul de lucru, la diferențe de temperatură infinit de mici și cu menținerea constantă a temperaturii agentului de lucru, este necesar un timp infinit pentru realizarea transformărilor izoterme.

Ciclul Carnot ireversibil exterior se realizează în prezența unei diferențe finite de temperatură între agentul de lucru și sursele de căldură, $T_{sc} > T_c$ și $T_{sr} < T_r$. În aceste condiții ciclul Carnot este descris de transformările $1_c 2_c 3_c 4_c 1_c$. Se observă că aria închisă de ciclu este mai mică decât la ciclul reversibil, dar schimbul de energie sub formă de căldură este mai intens.

Notând $\Delta T_{sc} = T_{sc} - T_c$, respectiv $\Delta T_{sr} = T_r - T_{sr}$, se poate scrie relația de calcul a ciclului Carnot ireversibil:

$$\eta_{t\text{irev}} = 1 - \frac{T_r}{T_c} = 1 - \frac{T_{sr} + \Delta T_{sr}}{T_{sc} - \Delta T_{sc}}$$

Comparând randamentul ciclului Carnot ireversibil cu randamentul ciclului Carnot reversibil, se observă că:

$$\eta_{t\text{irev}} < \eta_{t\text{rev}}$$

Astfel s-a putut enunța **a doua teoremă a lui Carnot**.

Randamentul termic al unui ciclu Carnot ireversibil, este mai mic decât randamentul termic al ciclului Carnot reversibil funcționând între aceleași surse de căldură.

Pentru cicluri ireversibile:

$$\eta_{t\text{irev}} = 1 - \frac{|q_{sr}|}{q_{sc}} = 1 + \frac{q_{sr}}{q_{sc}} < \eta_{t\text{rev}} = 1 - \frac{T_{sr}}{T_{sc}} \Rightarrow \frac{q_{sr}}{q_{sc}} < -\frac{T_{sr}}{T_{sc}} \Rightarrow$$

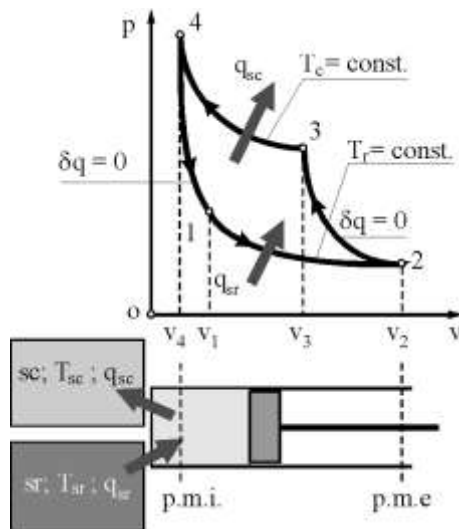
$$\frac{q_{sc}}{T_{sc}} + \frac{q_{sr}}{T_{sr}} < 0$$

Raportul dintre căldura schimbată de agentul de lucru cu o sursă de căldură și temperatura acesteia (q/T), a fost numit căldură redusă.

Într-un ciclu Carnot reversibil suma căldurilor reduse este nulă, iar într-un ciclu Carnot ireversibil suma căldurilor reduse este negativă. Inegalitatea din relația anterioară s-a dedus în prezența ireversibilității externe. Dacă există și alte ireversibilități, cu atât mai accentuată va fi inegalitatea.

Ciclul Carnot inversat (generator)

Ciclul Carnot inversat este un ciclu generator, în care are loc un transport de căldură de la sursa rece la sursa caldă, printr-un consum de lucru mecanic. Inversarea ciclului de funcționare al unei mașini termice este redată grafic prin parcurgerea acestuia în sens anti-orar.



Ciclul Carnot inversat

În destinderea izotermică 1-2, agentul de lucru absoarbe de la sursa rece căldura q_{sr} , la temperatura T_{sr} , iar în comprimarea izotermică 3-4 cedează sursei calde căldura q_{sc} , la temperatura T_{sc} .

Lucrul mecanic utilizat pentru realizarea unui ciclu Carnot reversibil, conform primului principiu al termodinamicii este:

$$l = q_{sc} - q_{sr}$$

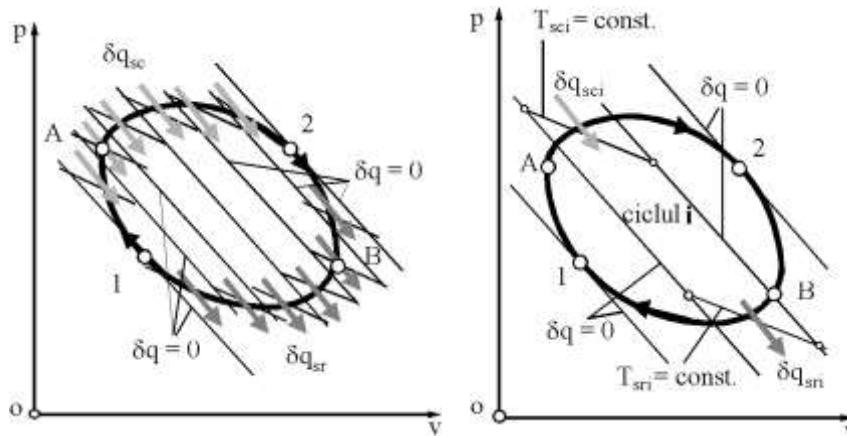
În cazul mașinilor generatoare reale, lucrul mecanic necesar realizării unui ciclu este mai mare decât la ciclul reversibil, datorită ireversibilităților interne (frecări, turbulențe și omogenizări în procesele de curgere), respectiv datorită ireversibilităților externe (schimbul de căldură la diferențe finite de temperatură).

Căldura cedată sursei calde este mai mare decât suma dintre căldura luată de la sursa rece și lucrul mecanic necesar realizării ciclului reversibil, cu lucrul mecanic consumat pentru compensarea ireversibilităților (pierderilor), care se transformă integral în căldură.

Integrala lui Clausius și entropia

Integrala lui Clausius și entropia transformărilor reversibile

Fie ciclul 1A2B1 un ciclu termodinamic oarecare, reversibil.



Divizarea unui ciclu oarecare în cicluri Carnot elementare.
Mărimi caracteristice ale unui ciclu Carnot elementar

Ciclul trebuie să fie reversibil intern și extern în fiecare stare, adică trebuie să nu apară pierderi prin frecare, iar diferența între temperaturile surselor de căldură și temperatura agentului de lucru în contact cu sursele de căldură, trebuie să fie infinit mică.

Având în vedere variația continuă a temperaturii, realizarea acestui ciclu este posibilă numai în prezența unui număr infinit de surse de căldură. Practic se consideră că există un număr n de surse calde și n surse reci, unde n este un număr oricât de mare.

Dacă stările 1 și 2 reprezintă puncte de tangență a ciclului cu două adiabate, aceste stări separă porțiunile din ciclu în care agentul de lucru este în contact cu sursele calde, de porțiunile în care agentul de lucru este în contact cu sursele reci.

Prin trasarea unui număr oarecare de adiabate între cele care trec prin stările 1 și 2, se obțin mai multe cicluri elementare, iar dacă numărul acestor adiabate este suficient de mare, se poate considera că fiecare ciclu elementar se realizează între o singură sursă caldă și o singură sursă rece.

Între fiecare pereche de sursă caldă și rece se poate defini un ciclu Carnot elementar reversibil, cu condiția ca cele două adiabate și cele două izoterme care compun ciclul elementar să fie reversibile, iar energia schimbată cu sursele de căldură poate să fie considerată foarte mică (elementară) δq_{sc} , respectiv δq_{sr} .

În acest mod se realizează divizarea ciclului oarecare reversibil, într-un număr n , foarte mare, de cicluri Carnot elementare, reversibile.

Suma ciclurilor elementare este echivalentă cu ciclul oarecare, pentru că la parcurgerea a două cicluri Carnot elementare învecinate, fiecare adiabată este parcursă în ambele sensuri, astfel încât schimbul de lucru mecanic pe aceste adiabate se anulează. În final, pe totalitatea ciclurilor elementare are loc același schimb de energie cu mediul exterior ca și la ciclul oarecare.

Pentru un ciclu Carnot reversibil, elementar „i”, se poate scrie:

$$\frac{\delta q_{sci}}{T_{sci}} + \frac{\delta q_{sri}}{T_{sri}} = 0$$

Scriind relația de mai sus pentru toate cele n cicluri elementare, prin însumare se obține:

$$\sum_1^n \frac{\delta q_{sci}}{T_{sci}} + \sum_1^n \frac{\delta q_{sri}}{T_{sri}} = 0$$

La limită, când numărul ciclurilor Carnot elementare devine infinit de mare, relația anterioară se poate scrie sub forma:

$$\int_{1,A}^2 \frac{\delta q_{sc}}{T_{sc}} + \int_{2,B}^1 \frac{\delta q_{sr}}{T_{sr}} = 0$$

Această expresie se poate scrie sub forma unei singure integrale, numită integrala lui Clausius, prin renunțarea la indicii folosiți și notând cu δq căldura schimbată cu diferite surse de căldură, iar cu T temperatura acestor surse:

$$\oint \frac{\delta q}{T} = 0$$

Pentru un ciclu Carnot oarecare reversibil, integrala lui Clausius este nulă.

Cantitatea de sub integrală se notează cu ds , astfel încât.

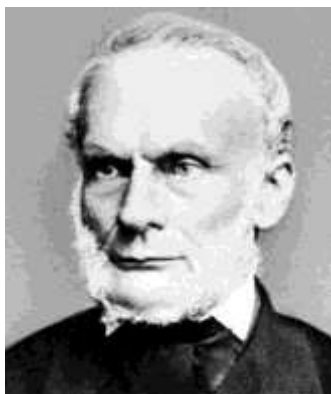
$$ds = \frac{\delta q}{T}; \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Integrala lui Clausius se poate scrie sub forma:

$$\oint ds = 0; \quad \frac{1}{m} \oint dS = 0$$

Funcția „s” („S”) admite diferențială totală exactă, pentru că are integrala pe contur nulă, deci reprezintă o mărime de stare, sau funcție de stare.

Mărimea „S” poartă numele de *entropie* (din limba greacă unde entropie = schimbare), fiind introdusă de către fizicianul și matematicianul german Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888). Clausius a introdus noțiunea de entropie în 1865.



Rudolf Julius Emanuel Clausius (2.01.1822 – 24.08.1888)

<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Clausius.jpg>

În 1854 a enunțat în limba germană, celebra sa formulare a principiului al doilea al termodinamicii, tradusă în 1856 în engleză în lucrarea "*On a Modified Form of the Second Fundamental Theorem in the Mechanical Theory of Heat*":

„Heat can never pass from a colder to a warmer body without some other change, connected therewith, occurring at the same time.”

„Căldura nu poate trece de la sine de la un corp mai rece la un corp mai cald, fără o altă modificare corelată cu aceasta și produsă în același timp”.

This principle, upon which the whole of the following development rests, is as follows:—*Heat can never pass from a colder to a warmer body without some other change, connected therewith, occurring at the same time.* Everything we know concerning the

Textul original în limba engleză (1856)

Se observă că mărimea $1/T$, denumită și factor integrator pentru căldură, transformă mărimea de proces „q” sau „Q”, într-o mărime de stare „s” sau „S”.

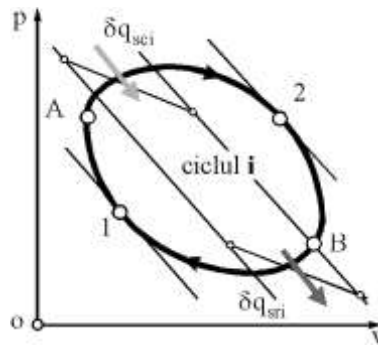
Entropia (S) este o mărime (funcție) extensivă de stare, adică depinde de cantitatea de substanță din sistemul termodinamic studiat și se măsoară în [J/K] sau [kJ/K], iar *entropia specifică* „s” este o mărime (funcție) intensivă de stare reprezintă și se măsoară [J/(kgK)] sau [kJ/(kgK)], adică are aceeași unitate de măsură ca și căldura specifică, dar o semnificație cu totul diferită.

Expresiile de definiție ale entropiei reprezintă forma matematică a principiului II al termodinamicii pentru transformările reversibile:

$$ds = \frac{\delta q}{T}; \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Integrala lui Clausius și entropia transformărilor ireversibile

Se consideră un ciclu oarecare ireversibil, de exemplu ciclul 1A2B1 din figura alăturată



Ciclu oarecare ireversibil

Ca și la ciclul oarecare reversibil, ciclul oarecare ireversibil se descompune într-un număr infinit de cicluri Carnot elementare, ireversibile, tot printr-un număr infinit de adiabate și izoterme.

Într-un ciclu Carnot, elementar „i”, agentul de lucru absoarbe de la sursa caldă căldura δq_{sci} și cedează sursei reci căldura δq_{sri} , sursele de căldură având temperaturile T_{sci} , respectiv T_{sri} .

Pentru acest ciclu elementar se poate scrie:

$$\frac{\delta q_{sci}}{T_{sci}} + \frac{\delta q_{sri}}{T_{sri}} < 0$$

Prin însumarea acestor relații, atașate ciclurilor Carnot elementare ireversibile, în care s-a descompus ciclul oarecare ireversibil, se obține:

$$\sum_1^{\infty} \frac{\delta q_{sci}}{T_{sci}} + \sum_1^{\infty} \frac{\delta q_{sri}}{T_{sri}} < 0$$

ceea ce este echivalent cu:

$$\int_{1,A}^2 \frac{\delta q_{sc}}{T_{sc}} + \int_{2,B}^1 \frac{\delta q_{sr}}{T_{sr}} < 0$$

sau

$$\oint \frac{\delta q}{T} < 0$$

Relația anterioară arată că integrala lui Clausius pentru un ciclu oarecare ireversibil, este negativă.

Într-un ciclu reversibil s-a arătat că:

$$\oint ds = 0$$

Comparând relațiile anterioare se obține:

$$\oint \frac{\delta q}{T} < 0 = \oint ds$$

De unde rezultă că în ciclurile ireversibile:

$$ds > \frac{\delta q}{T}$$

Reunind relațiile de calcul ale entropiei într-o singură formulă se obține **expresia generală a principiului II al termodinamicii**:

$$ds \geq \frac{\delta q}{T}$$

Semnul „=” este valabil pentru procesele reversibile, iar semnul „>” pentru procesele ireversibile, δq este căldura schimbată de agentul de lucru cu sursa de căldură, iar T este temperatura sursei de căldură.

Faptul că în această relație că nu apare semnul < are o semnificație aparte în interpretarea entropiei.

Cu alte cuvinte, într-un proces ireversibil variația entropiei este mai mare decât într-un proces reversibil, care are aceeași stare inițială și același schimb de energie sub formă de căldură cu mediul exterior. Ca o consecință, entropia finală a sistemului este mai mare atunci când acesta suferă procese ireversibile, decât atunci când este supus unor procese reversibile. Această creștere a entropiei se datorează energiei disipate ca urmare a caracterului ireversibil al procesului și este cu atât mai mare cu cât pierderile de energie prin ireversibilitate sunt mai mari.

În consecință **entropia este o mărime de stare care exprimă gradul de ireversibilitate al unui proces termodinamic**.

Pentru sistemele izolate ($\delta q=0$) expresia generală a principiului II al termodinamicii este:

$$(ds)_{\text{izolat}} \geq 0; (\Delta s)_{\text{izolat}} \geq 0$$

Această relație reprezintă o altă formulare a principiului II al termodinamicii **entropia unui sistem termodinamic izolat nu poate să scadă**.

O altă formulare a principiului II al entropiei este: **suma entropiilor tuturor corpurilor dintr-un sistem termodinamic izolat, în care au loc procese ireversibile, crește mereu, până ajunge la o valoare maximă, corespunzătoare stării de echilibru termodinamic cu mediul exterior**. Prin această formulare, principiul II al termodinamicii a primit denumirea de **legea creșterii entropiei** și evidențiază caracterul unilateral al desfășurării proceselor reale, în sensul creșterii entropiei.

Este de remarcat că în această accepțiune legea creșterii entropiei se aplică numai sistemelor termodinamice lărgite, care cuprind atât agentul de lucru cât și sursele de căldură. Entropia fiind o mărime de stare, variația acesteia într-un ciclu termodinamic, pentru un agent de lucru este nulă, dar dacă se includ în sistem și sursele de căldură, rezultă o creștere de entropie, explicabilă prin micșorarea entropiei unor componente ale sistemului și mărirea entropiei altor componente, rezultatul final fiind o mărire a entropiei, dacă procesele care au loc sunt ireversibile.

Enunțurile principiului II al termodinamicii

Pentru a cuprinde varietatea fenomenelor termice, principiul II al termodinamicii are mai multe formulări decât principiul I.

Cu formularea principiului al doilea s-au ocupat numeroși mari fizicieni, fără a se putea spune că s-a dat o formulare unică, absolut completă.

Saadi Carnot:

Nu există mașină termică care să lucreze ciclic, fără să fie în legătură cu cel puțin două surse de căldură, una cu temperatura mai ridicată și alta cu temperatura mai scăzută. O mașină care ar funcționa folosind o singură sursă de căldură ar constitui un perpetuum mobile de speța a doua.

Rudolf Clausius:

Căldura nu poate trece de la sine decât de la un corp mai cald la altul mai rece. Dacă n-ar exista mențiunea „de la sine” formularea ar fi banală, pentru că exprimă un fapt arhicunoscut. Astfel, se evidențiază însă faptul că în natură există sensuri preferate, în care fenomenele decurg neforțat, fără nici o intervenție din afară.

Henry Poincaré:

Este imposibil să se transmită căldură de la un corp mai rece la altul mai cald, dacă simultan nu se consumă lucru mecanic, sau nu se produce un transfer de căldură de la un corp mai cald la altul mai rece.

Max Planck:

Este imposibil să se construiască o mașină care să funcționeze periodic și care să nu facă altceva decât să ridice o greutate și să răcească un rezervor de căldură.

Max Planck:

Toate procesele în care intervine frecarea sunt ireversibile.

Enunț generalizat sub forma: *Toate procesele naturale sunt ireversibile.*

O altă formulare: *O destindere adiabatică a unui gaz, fără producere de lucru mecanic, este ireversibilă. Această formulare este evidentă, pentru că la recomprimarea gazului este necesar să se introducă lucru mecanic din exterior, ceea ce duce la modificarea ireversibilă a mediului exterior.*

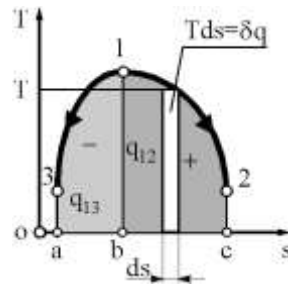
Enunțul fundamental este legat de noțiunea de entropie și cuprinde dovada existenței entropiei ca mărime de stare și legea creșterii entropiei în sistemele izolate.

Diagrama entropică T-s

Diagramele care au în abscisă entropia se numesc *diagrame entropice* și se folosesc pe scară largă în analiza termodinamică a proceselor termice.

Pe lângă diagrama T-s se mai utilizează foarte frecvent diagrama h-s, utilizată în studiile referitoare la vapori.

În planul T-s, o anumită stare a unui sistem termodinamic se reprezintă printr-un punct, iar o transformare termodinamică reversibilă se reprezintă printr-o curbă.



Transformări termodinamice în diagrama T-s

Diagrama T-s este numită și diagramă termică sau calorică, pentru că un element de arie având înălțimea T și lățimea ds este numeric egală cu energia schimbată sub formă de căldură:

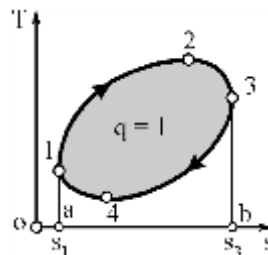
$$Tds = \delta q$$

Ca urmare, aria cuprinsă între curba transformării și axa entropică are semnificația căldurii, adică a energiei schimbate de sistem sub formă de căldură cu mediul exterior:

$$\int_1^2 Tds = q_{12} = \text{aria } 12cb1$$

Dacă $ds > 0$ atunci și $\delta q > 0$. În consecință, în diagrama T-s transformările reprezentate printr-o curbă parcursă de la stânga la dreapta (curba 1-2) reprezintă un aport de căldură, q_{12} fiind pozitiv, iar transformările parcurse de la dreapta la stânga, reprezintă cedări de căldură (curba 1-3), q_{13} fiind negativ.

Într-un ciclu termodinamic motor, parcurs în sens orar, căldura absorbită de la sursele calde este echivalentă cu aria 123ba1, iar căldura cedată surselor reci este egală cu aria 341ab3.

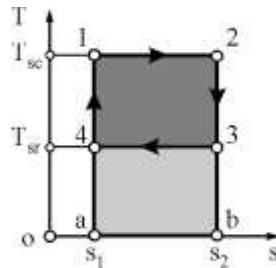


Ciclu termodinamic în digrama T-s

Diferența acestor arii este: $\text{aria } 123ba1 - \text{aria } 341ab3 = q_{sc} - |q_{sr}| = l$,

Aria închisă de un ciclu termodinamic în diagrama T-s este numeric egală cu căldura transformată în lucru mecanic.

Ciclul Carnot reversibil format din două izoterme și două adiabate se reprezintă în diagrama entropică T-s printr-un dreptunghi.



Ciclul Carnot în diagrama T-s

Aria delimitată de izoterma T_{sc} și variația de entropie $s_2 - s_1$ este egală cu q_{sc} , iar aria definită prin înălțimea T_{sr} și lățimea $s_3 - s_4 = s_2 - s_1$ este numeric egală cu q_{sr} , astfel că randamentul ciclului Carnot reversibil se poate scrie sub forma:

$$\eta_t = \frac{1}{q_{sc}} = \frac{\text{aria } 12341}{\text{aria } 12ba1} = \frac{(T_{sc} - T_{sr})(s_2 - s_1)}{T_{sc}(s_2 - s_1)} = 1 - \frac{T_{sr}}{T_{sc}}$$

Se observă ușurința cu care se poate ajunge la expresia randamentului termic al ciclului Carnot reversibil, utilizând diagrama T-s.