

ENTROPIA ȘI LIMITELE EI

Nicolae P. LEONĂCHESCU¹

ABSTRACT: This study represent a scientific discussion about entropy and his limits. The study are divided in: definition and hypothesis, reversible Carnot cycle, entropy and his limits, state characteristic equation and latest word which are a pleading for non-extrapolating, in other specific conditions, of theoretic creation of R.E. Clausius.

KEYWORDS: entropy, limits, extrapolating, specific conditions, characteristic equations, long-time interval of reversible equilibrium process.

1. Definiții și ipoteze

1.1. Diferențiala total exactă (DTE)

Dată fiind funcția:

$$u = P(x,y) + Q(x,y), (1)$$

se obține DTE atunci când:

$$\delta/\delta y(\delta P/\delta x + \delta Q/\delta x) = \delta/\delta x(\delta P/\delta y + \delta Q/\delta y) (2)$$

și prin aceasta se demonstrează că funcția $u(x,y)$ nu depinde de proces ci numai de stările inițială și finală.

1.2. Gazul perfect clasic

S-a definit în 1834 de Benoît Paul Emile Clapeyron prin relația $p \cdot v = R \cdot T$ (3) cu semnificațiile cunoscute: p - presiunea, [Pa]; v -volumul masic, [m³/kg]; T -temperatura absolută, [K] și R -constanta caracteristică a gazului perfect clasic, [J / (K.kg)]. Constanta aceasta se calculează pentru fiecare gaz considerat „perfect” cu relația

$$R = R/M, (4)$$

în care: R – constanta universală a gazului perfect și M – numărul de masă moleculară a gazului respectiv [1, p. 33] . Raportarea la un gaz etalon (carbon etc.) marchează limitele acestui model teoretic.

¹ Prof. univ. emerit dr. ing., Doctor Honoris Causa al Universității din Craiova; membru titular al Diviziei de Istoria Tehnicii a CRIFST al Academiei Române

1.3. *Gazul parțial perfect*

A fost definit de Johann Dietrich van der Waals în anul 1873 prin relația

$$(p + a/v^2)(v-b) = R \cdot T, \quad (5)$$

a și b fiind „constante” [1, p. 99].

1.4. *Diagrama presiune – volum*

S-a construit pentru un kilogram de gaz perfect al cărui volum masic s-a notat cu v [1, p. 26].

În unele cărți, abcisa este notată cu V , măsurat în metri cubi. Atenția multor ingineri este, din acest punct de vedere, deficitară [5].

2. *Ciclul Carnot reversibil*

În anul 1824, Nicolas Leonard Sadi Carnot a publicat lucrarea sa cunoscută pe care am citat-o și noi [1, pp. 58–60].

Notăm cu S raportul obținut din formula randamentului ciclului Carnot reversibil clasic

$$S = Q / T, \quad [J/K] \quad (6)$$

și varianta raportată la un kilogram

$$s = q / T, \quad [J/(K \cdot kg)] \quad (7)$$

fără a le conferi un alt nume de paternitate decât cel al lui Carnot.

Este acest raport o DTE? Pentru prima dată în termodinamica fizică s-a definit temperatura termodinamică legată de proces, eliminându-se caracterul empiric – acceptat postulativ – al acestui parametru fundamental.

Apelăm la formula calorimetrică

$$Q = c \cdot (T - T_i), \quad (8)$$

în care T_i este temperatura **inițială** a gazului (fie cea minimă $-T_m$ – ori cea a mediului exterior $-T_c$).

Capacitatea calorică masică s-a notat cu c și are aceeași unitate de măsură ca s ! Se obține

$$s = c \cdot (T - T_i) / T \quad (9)$$

Folosind (4) și considerând că, $c = \text{constant}$, rezultă

$$ds = [Rc \cdot T_i / (p \cdot v^2)] dv + [(R \cdot c \cdot T_i) \cdot (v \cdot p^2)] dp, \quad (10)$$

În final, calculul conduce la concluzia fermă că

$$\delta / \delta p [Rc \cdot T_i / (p \cdot v^2)] = \delta / \delta v [R \cdot c \cdot T_i / (v \cdot p^2)] = R \cdot c \cdot T_i / (p^2 \cdot v^2) \quad (11)$$

Funcția S (6) – cu varianta masică s (7) – este o DTE.

Pentru gazul parțial perfect, din (5) se obține

$$T = (pv^3 + av - bpv^2 - ab) / (v^2 R) \quad (12)$$

și după înlocuirea în (7) – respectiv (9) – conform scenariului definit anterior rezultă

$$ds = \{ [R \cdot c \cdot T_i (v^5 - bv^4)] / (pv^3 + av - bpv^2 - ab)^2 \} dp + \{ \hat{i} R \cdot c \cdot T_i (p \cdot v^4 - av^2 + 2 \cdot a \cdot b \cdot v) / (pv^3 - bpv^2 + av - ab)^2 \} dv \quad (13)$$

În acest caz, condiția de DTE ridică problema „constantelor” a, b și R; observația arată că limitele ciclului Carnot reversibil direct au fost depășite.

3. Entropia și limitele ei

3.1 Geneză și definiții

Studiul randamentului ciclului Carnot reversibil direct conduce la concluzia egalității rapoartelor

$$q_M / T_M = |q_m| / T_m \quad (14)$$

Observația este valabilă și pentru ciclul Carnot reversibil inversat la care determinarea eficienței frigorifice este caracterizată de o concluzie similară

$$q_m / T_m = |q_M| / T_M \quad (15)$$

Rapoartele de forma q_j / T_j s-au numit „căldură redusă” raportată la un kilogram de gaz perfect și se măsoară în J/ (K.kg).

Dacă valorile finite ale celor două rapoarte sunt egale – în modulele lor- rezultă că și diferențialele lor sunt egale. De exemplu, din (14) se obține

$$d(q_M / T_M) = d(|q_m| / T_m) \quad (16)$$

Temperatura absolută $-T_M$ ori T_m – nu pot fi separate, matematic gândind, de q_M respectiv q_m din (16).

Rudolf E. Clausius operează însă cu valorile relative ale rapoartelor (14) și (15) sub forma

$$q_M / T_M + q_m / T_m = 0 \quad (17)$$

El propune o metodă de împărțire în „cicluri Carnot elementare” a unui ciclu reversibil oarecare, pornind de la o generalizare a rapoartelor finite de tip (17) sub forma

$$\sum q/T = 0 \quad (18)$$

Emite în mod teoretic, ipoteza că la un ciclu Carnot elementar, sistemul studiat primește la T_M doar δq și generalizează (14) în două etape, astfel:

$$\sum \delta q/T = 0 \quad (19)$$

$$C \int \delta q/T = 0 \quad (20)$$

Există fenomene în natură care-l contrazic în generalizarea de tip (19) ori (20). Ne gândim la modul în care un trăznet (arborescent: ascendant/descendent; globular) cade pe un sistem (construcție, arbore etc.) și într-o fracțiune de secundă, printr-un singur punct de acces, transmite o imensă cantitate de energie. Cât despre modul în care unele sisteme primesc energie – în cantități finite– punctiform prin jerba de radiații infraroșii venite din mediul ambient vorbesc, de la sine, numeroasele aparate detectoare moderne (exemplu: pilele Carpen).

De aceea, discretizarea mărimilor finite q_M ori q_m în δq și scoaterea din context este o simplă creație teoretică. Astfel s-au introdus notațiile:

$$dS = \delta Q/T, \quad (21)$$

S fiind numită entropie, $[J/K]$ și $ds = \delta q/T$ (22) entropia masica, prin raportare la un kilogram de masă, (6) și (7).

Ciclul „oarecare” împărțit de R.E. Clausius în cicluri elementare are o particularitate: este convex și fără puncte de inflexiune ori „întoarceri” de forma elipsei. Capetele ridică problema construirii a două cicluri Carnot elementare: în punctele de întoarcere adiabatele sunt tangente la ciclu într-un punct [5, pp. 309 și 310]. În cele două capete limită de „întoarcere” ale ciclului reversibil oarecare, izotermele se apropie foarte mult.

Chiar dacă se lucrează cu izotermele T_M și T_m drept tangente la capetele ciclului Carnot elementar, discuția continuă pentru că marchează două zone de inaplicabilitate a metodei în acest caz [1, p. 63].

Dacă ciclul oarecare nu este de forma elipsei și are mai multe puncte de „întoarcere”, metoda ciclurilor elementare este discutabilă și poate, chiar inaplicabilă.

Cuvântul *entropie* provine din limba greacă și înseamnă „întoarcere”; ba chiar și „schimbare” în unele variante locale.

Ca mărime termodinamică, entropia „a făcut epocă” și merită atenție spre a i se identifica aplicabilitatea și coordonatele deoarece este frecventă afirmația – în literatura de specialitate – că este o DTE și nu depinde de proces.

Am căutat cărți/lucrări publicate de R.E. Clausius la Sächsische Landes Bibliothek din Dresda (1971); Biblioteca Universității „M.V. Lomonosov” din Moscova (1977) etc. și nu am găsit. Pentru studiul de față am consultat bibliografia menționată la final precum și anterior în [2, pp. 100–104].

3.2. Entropia este o DTE

Căldura este o mărime de proces și acest caracter e dat de capacitatea calorică – măsurată în J/K ca și S – sau de capacitatea calorică masică prin raportare la un kilogram, J/(K.kg.). Folosind (8) rezultă

$$\delta q = c \cdot dT \quad (23)$$

și, cu $c = \text{constant}$ se obține (9) .

Conform (11), entropia este o DTE pentru gazul perfect clasic.

Dacă folosim rezultatele experimentale pentru mărimea de proces c , cu variantele c_p și c_v (la presiune constantă / la volum constant) sub forma generalizată

$$c = a_0 + \sum_{k=1}^n a_k \cdot T^k \quad (24)$$

se obține – folosind (3) – diferențiala entropiei masice

$$\begin{aligned} ds = & \left[a_0 \cdot R \cdot T_i \cdot p^{-2} \cdot v^{-1} + \sum_{k=1}^n k \cdot (a_k/R^k) \cdot v^k \cdot p^{k-1} - T_i \sum_{k=1}^n (k-1) (a_k/R^{k-1}) \cdot v^k \cdot p^{k-2} \right] dp + \\ & \left[a_0 \cdot R \cdot T_i \cdot p^{-1} \cdot v^{-2} + \sum_{k=1}^n k \cdot (a_k/R^k) \cdot v^{k-1} \cdot p^k - T_i \sum_{k=1}^n (k-1) (a_k/R^{k-1}) \cdot v^{k-2} \cdot p^{k-1} \right] dv \end{aligned} \quad (25)$$

Conform definiției (2) rezultă

$$\delta M / \delta v = \delta N / \delta p = \left[- a_0 \cdot R \cdot T_i \cdot p^{-2} \cdot v^{-2} + \sum_{k=1}^n k^2 \cdot (a_k/R^k) \cdot v^{k-1} \cdot p^{k-1} - T_i \sum_{k=1}^n (k-1) (a_k/R^{k-1}) \cdot v^{k-2} \cdot p^{k-2} \right] \quad (26)$$

Deci, entropia este o DTE ca și căldura redusă a lui N.L.S. Carnot! Inclusiv în variantele masice ale lor.

Este absolut evident că în expresia capacității calorice masice (c_p sau/și c_v) caracterul de proces a fost înglobat în constantele $a_0 \dots a_n$ determinate experimental prin procedeul polinoamelor recurente.

4. Ecuații caracteristice de stare

Din ecuația lui J.D.van der Waals (5) se obține (12). În varianta $c = \text{constant}$, rezultă:

$$s = c - (c \cdot R \cdot T_i \cdot v^2) / (p \cdot v^3 + a \cdot v - b p v^2 - ab); \quad (27)$$

$$ds = - (c \cdot R \cdot T_i) \cdot d [v^2 / (p \cdot v^3 + a \cdot v - b p v^2 - ab)] \quad (28)$$

folosind notațiile clasice

$$ds = M.dp + N.dv, (29)$$

cu precizările:

$$M = (c.R.T_i) \cdot [(v^5 - bv^4) / (p.v^3 + a.v - bpv^2 - ab)^2] (30)$$

$$N = (c.R.T_i) \cdot [(pv^4 - av^2 + 2abv) / (p.v^3 + a.v - bpv^2 - ab)^2] (31)$$

În final, se confirmă că entropia masică este o DTE și pentru gazul parțial perfect cu $c = \text{constant}$ conform condiției

$$(\delta M / \delta v)_p = (\delta N / \delta p)_v = c.R.T_i \cdot (-pv^7 + bpv^6 + 3av^5 - 7abv^4 + 4.a.b^2.v^3) / (pv^3 + av - bpv^2 - ab)^3. (32)$$

Încercând o apropiere de realități, oamenii de știință și-au îndreptat eforturile și către determinarea unei ecuații caracteristice de stare cât mai fidelă experiențelor de laborator. Au fost propuse circa o sută de asemenea ecuații și în fiecare sunt prevăzute constante noi care preiau caracterul de proces ca să justifice utilitatea entropiei.

În anul 1881, chiar R.E. Clausius a propus [1, p. 99] relația

$$[p + \varphi(T)/(v+c)] \cdot (v-b) = RT (33)$$

Cu diferite precizări ca:

$$* \text{ R.E. Clausius } \varphi(T) = 2/T; (34)$$

$$* \text{ Sarreau (1890): } \varphi(T) = a \cdot \exp(-T); (35)$$

$$* \text{ J.D. van der Waals (1880): } \varphi(T) = a \cdot \exp(T_k/T - 1) \text{ ș.a. (36)}$$

Am indexat și noi mai multe (peste 36) asemenea „oglinzi” ale realității [1, pp. 99 și 100], [3, pp. 174–180]. Fenomenele reale de asociere a moleculelor în complexe moleculare [3, pp. 15–25] și soluția tabelelor cu rezultatele experiențelor de laborator merită o tratare separată.

5. *Ultimul cuvânt*

Impunerea entropiei în tratate a fost permanentă și în forme variate. S-au depășit limitele inițiale recomandate de sistemul termodinamic izolat ori închis și s-au oferit soluții inaplicabile ori înșelătoare. Într-o primă etapă s-au folosit rezolvări derivate din primul principiu al temodinamicii și anume:

$$\delta q = c_v \cdot dT + p \cdot dv (37)$$

$$\delta q = c_p \cdot dT - v \cdot dp (38)$$

cu expensiile finale

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_v \cdot \ln(T_2/T_1) + R \cdot \ln(v_2/v_1), (39)$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln(T_2/T_1) - R \cdot \ln(p_2/p_1), (40)$$

Necunoscându-se originea entropiei, se calculează numai diferența valorilor ei între T_1 și T_2 și/sau p_1 și p_2 etc. Ba, au apărut și nomograme T- s cu $s_1 = 0$ la $T = 273,16$ K (0°C). Multe asemenea diagrame T- s au fost copiate cu erori inacceptabile.

De altfel, în ipoteza (19)-(22), autorul a ignorat DURATA mare a proceselor reversibile, de echilibru. Extinderile noțiunii de entropie la: Univers; procese economice; sisteme deschise; fenomene nestaționare; sisteme cu procese ireversibile; evoluția omului; biosfera; informatică; literatură etc. au fost comentate anterior [2], [6], [7], [8] etc.

Gilbert Newton Lewis ne avertizează: „*Termodinamica nu dă baze pentru ipoteza că Universul va muri. Câștigul de entropie înseamnă întotdeauna o pierdere de cunoaștere și nimic mai mult*” [2, p. 98], [3, p. 5] etc.

Cum sistemele vii au o evoluție după **ceasul intern** propriu, parametrul TIMP ridică probleme delicate [7] pentru extrapolarea creației teoretice a lui R.E. Clausius în domenii nespecifice.

Bibliografie

- [1] Leonăchescu, N. P., Termotehnică. Ediția a 2-a. Editura Didactică și Pedagogică, București 1988, pp. 63–79, 99,100 și 233–241.
- [2] Leonăchescu, N. P., Câmpul termic universal. Ediția I, Editura Tehnică, București, 2002. Ediția a 2-a, Editura AGIR, București, 2011, pp. 89–99 (Entropie și dezordinea).
- [3] Leonăchescu, N. P., Lecții de Termotehnică. Vol.I. Institutul de Construcții București; 1977, pp. 5, 15–25 și 174–180.
- [4] Gilbert Newton Lewis Thermodynamics and the free Energy of Chemical Substances. Universitatea Merle Randall din California, SUA, 1923 (653-pag.). M.Grow – Hill Book Company, New York and London.
- [5] Petrescu, Stoian, Tratat de inginerie termică. Principiile termodinamicii. Editura AGIR, București, 2007, pp. 309 și 310.
- [6] Leonăchescu, N. P., Entropia și limitele ei. Comunicare la Simpozionul Tehnico-Științific al Asociației Generale a Frigotehniștilor din Romania, 11 aprilie 2014, București (vezi: „Parlamentarul. Însemnări cu sufletul la gură”, vol.39, pp. 10.552–10.556, manuscris).
- [7] Leonăchescu, N. P., Axa timpului este neliniară. Comentariu inutil. A 6-a Conferință de Termotehnică a Societății Române a Termotehnicienilor, 24 și 25 mai 1996, Iași – Chișinău. TERMOTEHNICA ROMÂNEASCĂ '96, Vol. I, Editura „Gheorghe Asachi”, Iași, 1996, pp. 26–29.
- [8] Teodorescu, Dan C., Ingineria biosistemelor. Editura FACLA, Timișoara, 1978.