

CALCUL DE BILANȚ ENERGETIC ȘI ECHILIBRU TERMODINAMIC AL MOTOARELOR TERMICE DE TRACȚIUNE CU APRINDERE PRIN COMPRESIE ȘI 16 CILINDRI ÎN V PENTRU LOCOMOTIVE

CALCULATION OF ENERGY BALANCE AND THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM FOR COMPRESSION IGNITION THERMAL TRACTION ENGINES WITH 16 V CYLINDERS OF LOCOMOTIVES

George DUMITRU¹, Mirel UNGUREANU², Radu Teodor COSTACHE³, Silviu BĂDĂRĂU⁴,
Adrian Ilie DUȚAN⁵, Răzvan Costin TUDOSE⁶, Claudiu DÂRDĂRĂ⁷

¹Autoritatea de Siguranță Feroviară Română - ASFR, Calea Griviței nr. 393, sectorul 1, București, România, e_mail autor: George DUMITRU: george.dumitru.cfr@gmail.com;

²Deutsche Bahn Cargo România SRL, str. „Sergent Nuțu Ion”, nr. 44, clădirea „One Cotroceni Park Office”, corpul A, etajul 6, CP 050762, sectorul 5, București, România, e_mail autor: Mirel UNGUREANU: Mirel.Ungureanu@deutschebahn.com;

³Rail Cargo Carrier România SRL, str. „Calea Plevnei”, nr. 159, sectorul 6, București, România, e_mail Radu Teodor COSTACHE: radu.teodor.costache@gmail.com;

⁴Autoritatea Feroviară Română - AFER, str. „Calea Griviței”, nr. 393, sectorul 1, București, România, e_mail autor: Silviu BĂDĂRĂU: silviu.badarau95@gmail.com.

⁵Universitatea Politehnica București, Splaiul Independenței nr. 290, sectorul 6, București, România, e_mail autor: Răzvan Costin TUDOSE: zedmdfk@gmail.com;

⁶Universitatea Politehnica București, Splaiul Independenței nr. 290, sectorul 6, București, România, e_mail: Adrian Ilie DUȚAN: adrian_dutan@yahoo.com;

⁷Universitatea Politehnica București, Splaiul Independenței nr. 290, sectorul 6, București, România, e_mail: Claudiu DÂRDĂRĂ: claudiudardara@gmail.com.

Rezumat: În prezentul studiu s-a considerat cazul locomotivei diesel electrice tip Alco Auburn de 4000 CP tip. Alco, Inc. din Auburn, New York a fost vândută la Worthington Corporation, care a fost de acord să achiziționeze afacerile și activele operaționale ale Alco Products, Inc. în 1966 de către William G. Miller, președintele „Alco” Inc. („American Locomotive Company”). Locomotivele seria 060 DD, au fost produse la „Electroputere” Craiova în perioada 1977 - 1982. Acestea erau echipate cu un motor termic de tracțiune sub licență americană „Alco”, tip 16R251, cu puterea instalată de 4000 [CP], apte să dezvolte viteze de circulație de maxim 120 [km/h] (clasa 70) și 140 [km/h] (clasa 71).

Cuvinte cheie: entropie, entalpie, energie, termodinamic, capacitate calorică, temperatură, căldură, ardere, echilibru.

Abstract: In this study, the case of the Alco Auburn 4000 hp diesel-electric locomotive was considered. Alco, Inc. of Auburn, New York was sold to Worthington Corporation, which agreed to acquire the business and operating assets of Alco Products, Inc. in 1966 by William G. Miller, president of "Alco" Inc. ("American Locomotive Company"). The 060 DD series locomotives were produced at "Electroputere" Craiova between 1977 and 1982. They were equipped with an American licensed "Alco" thermal engine, type 16R251, with an installed power of 4000 [hp], capable of developing maximum travel speeds of 120 [km/h] (class 70) and 140 [km/h] (class 71).

Keywords: entropy, enthalpy, energy, thermodynamics, caloric capacity, temperature, heat, combustion, equilibrium.

1. Introducere

După anul 1978 din cauza creșterii traficului de marfă și de călători, administrația căilor ferate românești a considerat necesară utilizarea unor locomotive mai puternice. Astfel, în parcul CFR apar locomotive diesel electrice de 3000 [CP] și de 4000 [CP], locomotive cu transmisie c.a.-c.c. Deoarece au existat numeroase probleme de exploatare și de întreținere a acestor locomotive diesel electrice, după anul 1990 s-a renunțat total la utilizarea acestora la remorcarea trenurilor de marfă și călători. Una din cele mai mari probleme de întreținere a locomotivelor de 3000 [CP] și de 4000 [CP], era chiar noua tehnologie care venea cu aceste locomotive, CFR nedispunând de dotări și de personal suficient de bine pregătit (spre exemplu, întreținerea instalațiilor electronice cu tiristoare, necesitând pregătire tehnică adecvată). Din numărul total al flotei formată din acest tip de locomotivă, CFR a deținut în parc 8 locomotive diesel electrice de tip 060 DC, din care cinci erau de viteză normală (117 [km/h]) și trei de viteză sporită (140 [km/h]). De asemenea, CFR a deținut și cinci locomotive diesel electrice tip 060 DD, din care doar una era de viteză sporită (140 [km/h]). Din păcate, la momentul actual nu mai există nici o locomotivă completă în România. În anul 1970, linia de cale ferată dintre localitățile Cluj Napoca și Oradea era (și este și în prezent) o linie dificilă: porțiuni de câmpie, zone de dealuri cu declivități accentuate și curbe cu raze mici. Cea mai mare dificultate pentru locomotive o reprezenta urcarea unor rampe cu declivități de circa 15 % aproape continue, pe mai bine de 25 [km], solicitând locomotivele la maxim. De aceea, era necesar ca tracțiunea trenurilor de călători accelerate și rapide ori remorcarea tenurilor de marfă grele, să se facă cu două locomotive o dată (dublă tracțiune). Din acest motiv, la uzina Electroputere s-a proiectat locomotiva diesel de 3000 [CP] și 4000 [CP]. Erau echipate cu motoare fabricate la „UCM” Reșita sub licența „Alco” Auburn din USA, fiind cele mai puternice din România. Locomotivele au fost folosite intens pe rutele: Cluj – Oradea – Satu Mare și Cluj – Dej – Jibou – Baia Mare – Satu Mare; București – Pitești – Craiova; Tecuci – Vaslui – Iași – Dorohoi și București – Giurgiu, realizând un parcurs mediu zilnic foarte ridicat, de 600 - 700 [km]. Astăzi, din cauza lipsei pieselor de schimb, locomotivele au fost retrase din circulație.



Fig. 18.1. Imaginea locomotivei diesel electrice clasa 66 seria DD cu motor termic de tracțiune Alco Auburn

Locomotivele din clasa 66, 67, 70 și 71 (seriile 060 DC, 060 DD și 060 DF) au fost construite la „Electroputere” Craiova începând din anul 1976, pentru trenuri de marfă și de călători. Din cauza consumului mare de combustibil și de ulei, au fost folosite pe rute mai lungi, dar utilizate mai rar. În ziua de azi nu mai sunt în funcțiune și doar 4 unități se află acum în Depoul Brașov, în stare de conservare, celelalte fiind casate în anul 2004. Până în 2003, mai mult de 15 locomotive de acest tip se găseau în Depoul Oradea. La aceste locomotive nu s-a respectat tratarea oțelului, astfel că motorul s-a deteriorat rapid, rezultând pierderi masive de putere și de ulei. Boghiul locomotivei a fost construit la uzina „Caromet”

Caransebeș sub licență „SLM”, la două dintre locomotivele care mai există încă, pe boghiuri regăsindu-se plăcuțe inscripționate „SLM Lizenz”. Suspensia secundară și prinderea boghiului de cutie, a necesitat tipul rigid în plan transversal, dar mai ales longitudinal, fiind o locomotivă de putere mare. Pivotal elastic combinat cu acele arcuri elicoidale ale suspensiei secundare, nu puteau asigura acest lucru, făcând ca la viteze mai mari de 60 - 70 [km/h], cutia să intre în rezonanță mecanică, cu boghiurile, aspect care a condus efectiv din punct de vedere mecanic, la uzura prematură prin dezmembrarea / deteriorarea părții mecanice. O alta variantă constructivă s-a realizat la uzina „Electroputere” din Craiova și constă în semisuspendarea motoarelor electrice de tracțiune. Dacă s-ar fi optat pentru soluția tehnică de suspendare completă a motoarelor electrice de tracțiune pentru antrenarea individuală a celor șase osii motoare din cauza forței mari de tracțiune, aceste tipuri de uzuri ar fi putut fi evitate. A fost totodată dificilă și asigurarea ungerii cuzinetelor din lagăre, astfel încât să poată fi evitată supraîncălzirea cuzinetelor urmată de instalarea uzurilor premature. De asemenea, în condițiile date de proiectul acestei locomotive, ideală ar fi fost alegerea soluției tehnice de ungere sub presiune, lucru ce nu s-a întâmplat iar problemele în exploatarea acestui tip de locomotivă au început să apară cu o frecvență foarte mare (inacceptabilă).

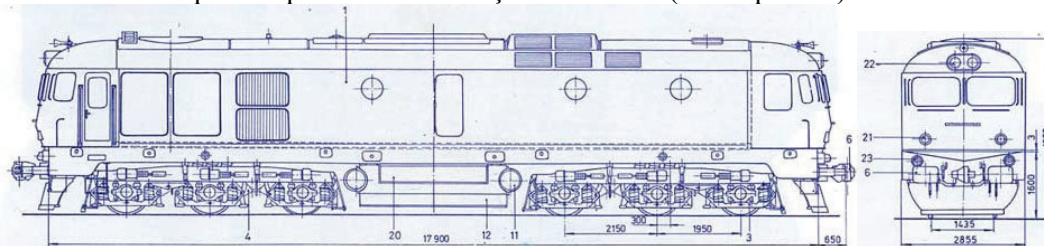


Fig. 1.2. Schema locomotivei diesel electrice clasa 66 seria DD cu motor termic de tracțiune Alco Auburn

Caracteristicile mașinii termice tip „Alco” care dotează locomotiva: numărul cilindrilor: 16 în V; ciclul de ardere: doi timpi; rata compresiei: 16:1; Cilindreea (deplasamentul) raportat la un cilindru: 11,6 [l] (710 [inch³]); alezajul cilindrului: 230 [mm] (9,2 [inch]); cursa pistonului: 279 [mm] (11,1 [inch]); viteza de rotație maximă a manivelei: 904 [rpm]; viteză unghiulară normală la ralanti: 269 [rpm]. Motorul diesel de tip „Alco” al locomotivei era conectat la un generator având 1,8 [m] în diametru și cântărind 8029 [kg].

Dimensiunile de gabarit ale locomotivelor clasa 66, 67, 70, 71 (seria 060 DD / DF): formulă osii: Co-Co; ecartamentul: 1435 [mm]; lungimea între fețele tamponelor: 19000 [mm]; lățimea maximă: 3100 [mm]; înălțimea maximă (de la nivelul ciupercii șinei): 4450 [mm]; diametrul roților cu bandaje noi: 1100 [mm]; transmisie electrică: c.a. - c.c.; masa maximă, locomotivă complet alimentată: 123 [t]; viteza maximă: 140 [km/h]; lungimea între fețele tamponelor: 20200 [mm]; lățimea maximă: 3100 [mm]; înălțimea maximă (de la nivelul ciupercii șinei): 4438 [mm]; viteza maximă: 145 [km/h].

2. Determinarea parametrilor de stare și stabilirea echilibrului termodinamic al mașinii termice date.

Diagramele proceselor termodinamice derulate în cadrul unui ciclu *Sabathé* al mașinii termice în patru timpi, cu aprindere prin compresie în funcție de ecuațiile deterministe pentru lucrul mecanic util (considerând că mașina termică este un motor termic de tracțiune în patru timpi, specific locomotivelor diesel electrice clasa 67, seria 060 DD), care funcționează într-un ciclu termodinamic cu două transformări izocore (V_{const}) și două transformări izoterme

(T_{const}), se determină pornind de la expresia lucrului mecanic efectuat este: $L=Q \Rightarrow |Q_0|$, iar ecuația schimbului de căldură intern al sistemului termodinamic cu pistonul de refulare este: $Q_{4-1}=Q_{2-3}$ timp în care, amestecul carburant (considerat gaz de lucru) este supus unui ciclu de dilatări și comprimări succesive, compus din două transformări izoterme și două transformări izocore, unde: Q [J] = este cantitatea de căldură; L [J] = este lucrul mecanic efectuat; m [mol] = este masa gazului de lucru; C_v [J/mol·K] reprezintă capacitatea calorică molară la volum constant ($v=\text{const.}$); $R = 8,314$ [J/mol·K], este constanta universală a gazelor, exprimată în aceleași unități de măsură ca și entropia molară.

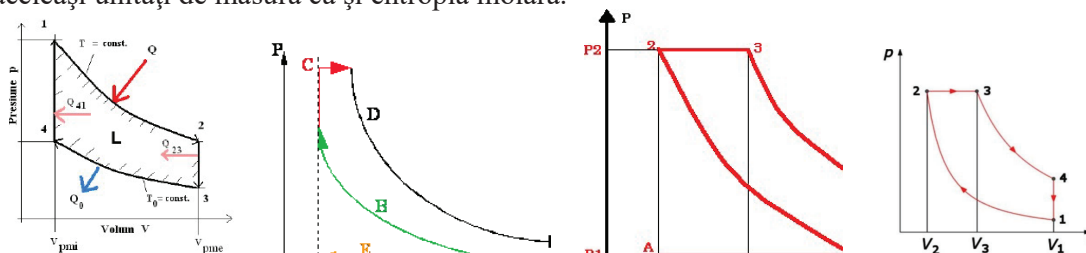


Fig. 1.3. Diagrama ciclului Sabathé al mașinii temice în patru timpi, cu aprindere prin compresie

Energia internă U [J] a sistemului termodinamic definit de mașina termică a locomotivei, respectiv capacitatea sistemului fizic (motorul termic de tracțiune al locomotivei) de a produce lucru mecanic sau de a dezvolta căldură atunci când acesta își modifică starea, este determinată de suma dintre energiilor U_{cin} [J] cinetice moleculare corespunzătoare mișcărilor de translație, rotație și vibrație, cu suma energiilor U_{pot} [J] potențiale datorate forțelor de interacțiune dintre molecule și cu suma energiilor U_0 [J] dintre molecule și atomi:

$$U = U_{\text{cin}} + U_{\text{pot}} + U_0 \quad [J] \quad (1)$$

Lucrul mecanic absolut efectuat de procesul termodinamic de ardere a amestecului carburant în camera de ardere din capul pistonului care produce deplasarea pistonului pe distanța x (cursa pistonului), la trecerea din starea inițială 1 în starea finală 2, se obține prin însumarea (integrarea) cantităților elementare de lucru mecanic:

$$L_{12} = \int_1^2 dl = \int_1^2 p \cdot dV \quad [J] \Rightarrow l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv \quad [J/kg] \Rightarrow \quad (2)$$

$$\Rightarrow L_{t12} = L_a + L_{12} + L_e = p_1 V_1 + L_{12} - p_2 V_2 \Rightarrow \quad (3)$$

$$\Rightarrow L_{t12} = L_{12} - (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \int_1^2 p dV - \int_1^2 d(pV) = \int_1^2 p dV - \int_1^2 p dV - \int_1^2 V dp = - \int_1^2 V dp \Rightarrow \quad (4)$$

$$\Rightarrow l_{t12} = - \int_1^2 v dp \quad (5)$$

Lucrul mecanic total L_{t12} pe care îl dezvoltă procesul termodinamic de ardere a amestecului carburant în camera de ardere din capul pistonului motorului termic de tracțiune reprezintă suma dintre lucrul mecanic absolut L_a , lucrul mecanic produs în trecerea de la starea inițială 1 la starea finală 2 și lucrul mecanic de admisie L_e la evacuarea agentului termic, denumit lucrul mecanic tehnic sau lucrul mecanic util exterior și este definit de expresia matematică următoare:

Schimbul elementar dq [J] de energie transmis între sistemul termodinamic al motorului termic de tracțiune al locomotivei cu mediul ambiant independent de interacțiunile de natură mecanică, evidențiat prin creșterea temperaturii T a sistemului atunci când aceasta este mai

mică decât temperatura mediului ambiant sau prin scăderea temperaturii T a sistemului, atunci când acesta este superioară temperaturii mediului ambiant, reprezintă căldura sistemului termodinamic al motorului diesel considerat al locomotivei:

$$dq = m \cdot c \cdot dt \quad [J] \quad (6)$$

unde: m reprezintă masa fluidului (amestecului carburant supus procesului de ardere) $[kg]$; c este căldura specifică a fluidului $[J/kg^{\circ}C]$, iar dt reprezintă variația (gradientul) de temperatură $[^{\circ}C]$.

Entalpia H a sistemului termodinamic definit de motorul termic, este o mărime de stare cu caracter energetic reprezintă suma dintre energia internă a sistemului termodinamic considerat și lucrul mecanic de dislocare *Kamerling* (1909):

$$H = U + p \cdot V \quad [J] \Rightarrow h = i = u + p \cdot v \quad [J/kg] \quad (7)$$

unde: h reprezintă entalpia specifică.

Energia sistemului termodinamic între starea inițială 1 și starea finală 2 reprezintă suma energiilor cinetică și potențială (externă) și energia internă, respectiv:

$$E_1 = U_1 + \frac{mw_1^2}{2} + mgh_1 \Rightarrow E_2 = U_2 + \frac{mw_2^2}{2} + mgh_2 \Rightarrow \quad (8)$$

$$\Rightarrow Q_{12} - L_{12} = U_2 - U_1 + m \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + mg(h_2 - h_1) \Rightarrow \quad (9)$$

$$\Rightarrow q_{12} - l_{12} = u_2 - u_1 + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(h_2 - h_1) \Rightarrow \quad (10)$$

$$\Rightarrow dq = dl + du + wdw + gdh = du + pdv + wdw + gdh \Rightarrow \quad (11)$$

$$\Rightarrow dq = du + dl = du + pdv \quad (12)$$

Ultima ecuație reprezintă expresia matematică a primului principiu al termodinamicii în formă diferențială. Ecuațiile calorice de stare pentru căldura specifică ce caracterizează sistemul termodinamic descris de motorul diesel al locomotivei în funcție de energia u , presiunea p , volumul V , temperatura T , raportate la entalpia h , lucrul mecanic L și entropia S , au următoarele expresii matematice:

$$u = u(T, v) \Rightarrow h = h(T, p) \Rightarrow \quad (13)$$

$$\Rightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad \text{și} \quad dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp \Rightarrow \quad (14)$$

$$\Rightarrow dq = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv \quad \text{și} \quad dq = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp \Rightarrow \quad (15)$$

$$\Rightarrow c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad \text{și} \quad c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (16)$$

unde: $p_0 = 101325$ [Pa] este presiunea unui [kmol] de gaz perfect (ideal); $t_0 = 0$ $[^{\circ}C]$ reprezintă temperatura unui [kmol] de gaz perfect (ideal); V_0 este volumul unui [kmol] de gaz perfect (ideal); $V_0 = V_{\mu 0} = 22,4$ $[m^3/kmol]$; $T_0 = -273,15$ K; m reprezintă masa amestecului carburant (considerat fluid gazos).

Pentru starea normală fizică, constanta gazului perfect (ideal) este:

$$R = p_0 \cdot V_0 \cong 8314,41 \text{ [J/Kmol} \cdot \text{K]} \quad (17)$$

Ecuatia *Clapeyron - Mendeleev* pentru un [kmol] de gaz perfect (ideal):

$$p \cdot V_\mu = R \cdot T \Rightarrow R = C_p - C_v \quad (18)$$

Din ecuația *Clapeyron - Mendeleev* se deduce inductiv, ecuația *Robert - Mayer*:

$$K = R/\mu \text{ [J/kg} \cdot \text{K]} \Rightarrow \rho = m/V \text{ [kg/m}^3\text{]} \Rightarrow v = 1/\rho = V/m \text{ [m}^3\text{/kg]} \quad (19)$$

Expresia ecuației generale de stare este:

$$p = \rho \cdot K \cdot T \Rightarrow p \cdot v = K \cdot T \quad (20)$$

unde: K = reprezintă constanta specifică a gazului; $v = m/\mu$ reprezintă numărul de moli de gaz; μ reprezintă masa molară; ρ reprezintă densitatea gazului; v reprezintă volumul specific al gazului; C_p [J/K] reprezintă capacitatea calorică masică la volum constant; C_v [J/K] reprezintă capacitatea calorică masică la presiune constantă;

Capacitatea calorică reprezintă produsul dintre masă și căldura specifică și are expresia:

$$C = m \cdot c \quad (21)$$

Într-un ciclu reversibil variația entropiei dS , respectiv integrala *Claussius* sunt nule și reprezintă expresia matematică a celui de-al doilea principiu al termodinamicii, care este de forma:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow ds = \frac{dq}{T} \Rightarrow dS = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (22)$$

În cazul proceselor ireversibile, cu cât variația de entropie este mai mare decât valoarea integralei *Claussius* cu atât gradul de ireversibilitate al procesului este mai ridicat. Variațiile căldurii dq , ale lucrului mecanic exterior, lucrului mecanic tehnic (denumit util) dl_t , ale lucrului mecanic *Kamerling* $p \cdot V$ de dislocare, a energiei interne du , ale entalpiei dq și ale entropiei ds , în cazul transformărilor termodinamice, precum și expresia matematică a teoremei *Carnot*, se determină pornind de la legea *Charles* pentru transformarea izocoră, adică $V = ct$. și atunci:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{p}{T} = ct \Rightarrow dq = du + pdV \Rightarrow dq = du = C_v dT \Rightarrow \quad (23)$$

$$\Rightarrow dl = pdV \Rightarrow l_{12} = p(V_1 - V_2) = 0 \Rightarrow dl_t = -Vdp \Rightarrow l_{t12} = -V \cdot (p_2 - p_1) = V \cdot (p_1 - p_2) \Rightarrow \quad (24)$$

unde: dq este expresia căldurii; dl reprezintă lucrul mecanic exterior; dl_t este lucrul mecanic tehnic (util); dh este entalpia sistemului;

Variația de energie internă du este exprimată de ecuația următoare:

$$du = C_v dT = q_{12} \Rightarrow dq = dh - Vdp \Rightarrow dh = dq + Vdp = C_v \cdot (T_2 - T_1) + V \cdot (p_2 - p_1) \quad (25)$$

Conform legii *Guy - Lussac* pentru transformarea izobară, adică $P = ct$. $\Rightarrow$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow dq = dh - Vdp = dh = C_p dT \Rightarrow \quad (26)$$

$$\Rightarrow dl = pdV \Rightarrow l_{12} = \int_1^2 pdV = p \cdot (V_2 - V_1) \Rightarrow dl_t = -Vdp \Rightarrow l_{t12} = 0 \Rightarrow \quad (27)$$

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{p}{T} = ct \Rightarrow dq = du + pdV \Rightarrow dq = du = C_v dT \Rightarrow \quad (28)$$

Variația de energie internă du este exprimată de ecuația următoare:

$$dq = du + pdV \Rightarrow du = dq - pdV = C_p \cdot (T_2 - T_1) - p(V_2 - V_1) \quad (29)$$

Expresia entalpiei dh este:
 $dq = dh - Vdp \Rightarrow h_2 - h_1 = C_p \cdot (T_2 - T_1)$ (30)

Conform legii *Boyle - Mariote* pentru transformarea izotermă, adică:
 $T = ct. \Rightarrow p \cdot V = ct. \Rightarrow dq = du + pdV = C_v dT + pdV \Rightarrow dq = pdV \Rightarrow$ (31)

$$\Rightarrow dq = dh - Vdp = C_p dt - Vdp \Rightarrow dq = -Vdp \Rightarrow q_{12} = \int_1^2 pdV \Rightarrow$$
 (32)

$$\Rightarrow p_1 V_1 = pV \Rightarrow p = \frac{p_1 V_1}{V} \Rightarrow$$
 (33)

$$\Rightarrow q_{12} = \int_1^2 p_1 V_1 \cdot \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = RT_1 \ln \frac{p_1}{p_2}$$
 (34)

Variația de energie internă du este exprimată de ecuația următoare:
 $du = C_v dT \Rightarrow u_2 - u_1 = 0$ (35)

Expresia entalpiei dh este:
 $dh = C_p dT = 0$ (36)

Transformarea adiabată presupune transformări în cadrul proceselor termodinamice fără schimb de căldură cu exteriorul, respectiv: $dq=0$, adică: prin destinderea adiabatică, vaporii supraîncălziți se transformă în vapori saturați umezi iar fluidul lichid saturat supus unei destinderi adiabate se vaporizează transformându-se în vapori saturați umezi, iar transformările adiabatice reversibile sunt caracterizate printr-o entropie constantă și notând $k=C_p/C_v$, denumit în continuare exponentul adiabetic, atunci sunt adevărate următoarele:

$$\Rightarrow dq = du + pdV = 0 \Rightarrow C_v dT = -pdV \Rightarrow dq = dh - Vdp = 0 \Rightarrow C_p dt = Vdp \Rightarrow$$
 (37)

Dar: $k = C_p/C_v$ și $\ln pV^k = ct \Rightarrow$ (38)

$$\Rightarrow pV = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V} \Rightarrow pV^k = ct \Rightarrow TV^{k-1} = ct \text{ sau } \frac{T^k}{p^{k-1}} = ct$$
 (39)

Expresia căldurii dq este:
 $dq = 0 \Rightarrow q_{12} = ct$ (40)

Expresia lucrului mecanic exterior dl este:
 $dl = pdV \Rightarrow l_{12} = \int_1^2 pdV \Rightarrow$ (41)

$$\Rightarrow p_1 V_1^k = pV^k \Rightarrow p = \frac{p_1 V_1^k}{V^k} \Rightarrow l_{12} = \int_1^2 \frac{p_1 V_1^k}{V^k} dV = \frac{p_1 V_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \Rightarrow$$
 (42)

$$\Rightarrow l_{12} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{k-1} \Rightarrow dl_t = -Vdp \Rightarrow l_{12} = -\int_1^2 \frac{p_1 V_1^2}{V^k} dV \Rightarrow$$
 (43)

$$\Rightarrow \Rightarrow I_{112} = \frac{k}{k-1} p_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \Rightarrow I_{112} = \frac{k}{k-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \Rightarrow \quad (44)$$

Variația de energie internă du este exprimată de ecuația următoare:

$$\Rightarrow dq = du + pdV \Rightarrow u_2 - u_1 = -pdV = -I_{112} \Rightarrow \quad (45)$$

$$\Rightarrow dq = dh - Vdp = 0 \Rightarrow dh = -Vdp = -dl_t \Rightarrow h_2 - h_1 = -I_{112} \quad (46)$$

Se reține că procesul termodinamic ireversibil cu salt de entropie, în decursul căruia agentul termic schimbă energie sub formă de căldură și lucru mecanic cu exteriorul, poartă numele de transformare politropă (generală) și cunoaște următoarea expresie:

$$p \cdot V^n = \text{ct.} \Rightarrow n = \frac{C_p - C_n}{C_v - C_n} \quad (47)$$

unde: dq reprezintă expresia căldurii și se determină astfel:

$$dq = du + pdV \Rightarrow q_{12} = C_v (T_2 - T_1) - \frac{R}{n-1} (T_2 - T_1) \Rightarrow q_{12} = C_v \frac{n-k}{n-1} (T_2 - T_1) \Rightarrow \quad (48)$$

$$\Rightarrow I_{12} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \Rightarrow I_{1,2} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1} \Rightarrow \quad (49)$$

$$\Rightarrow I_{112} = \frac{n}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = n I_{12} \Rightarrow dq = du + pdV \Rightarrow du = dq - pdV \Rightarrow \quad (50)$$

$$\Rightarrow u_2 - u_1 = C_n (T_2 - T_1) - \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1} \Rightarrow dq = dh - Vdp \Rightarrow dh = dq + Vdp \Rightarrow \Rightarrow \quad (51)$$

$$\Rightarrow \Rightarrow h_2 - h_1 = C_n (T_2 - T_1) - \frac{n}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad (52)$$

În cazul comprimării adiabatică reversibile (izoentropică) a gazului reprezentat de agentul termic supus procesului termodinamic de ardere în mașina termică (considerată motorul termic de tracțiune al unei locomotive), lucrul mecanic produs în ciclu este obținut prin diferența cantităților de căldură Q_1 și Q_2 :

$$Q_{1-2} = Q_1 = v \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \Rightarrow L_{2-3} = C_v \cdot (T_1 - T_2) \Rightarrow \quad (53)$$

$$\Rightarrow Q_{3-4} = Q_2 = v \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \Rightarrow L_{4-1} = C_v \cdot (T_2 - T_1) = -C_v \cdot (T_2 - T_1) = -L_{2-3} \Rightarrow \quad (54)$$

$$\Rightarrow L = Q_1 - |Q_2| = Q_1 + Q_2 \Rightarrow \eta_c = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \quad (55)$$

$$\Rightarrow \eta_c = 1 + \frac{v \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}}{v \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}} \Rightarrow = 1 + \frac{T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}}{T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}} \Rightarrow \quad (56)$$

$$\Rightarrow T_1 \cdot V_2^{k-1} = T_2 \cdot V_3^{k-1} \Rightarrow T_1 \cdot V_1^{k-1} = T_2 \cdot V_4^{k-1} \quad (57)$$

Ultima ecuație reprezintă expresia matematică a teoremei *Carnot* conform căreia, randamentul unui motor termic *Carnot* reversibil, depinde numai de temperaturile celor două surse și nu depinde de natura gazului care efectuează procesul termodinamic ciclic, iar randamentul termic η_c devine nul dacă $T_2 = T_1$, adică transformarea căldurii în lucru mecanic nu este posibilă dacă nu există o diferență de temperatură între sursa caldă și sursa rece, acest randament fiind întotdeauna subunitar, respectiv randamentul mașinii termice ireversibile care funcționează schimbând căldură cu aceleași surse ca mașina *Carnot*, este întotdeauna mai mic decât randamentul mașinii termice *Carnot*, deoarece ireversibilitatea diminuează randamentul de conversie a căldurii în lucru mecanic, coroborat cu degradarea energiei interne a sistemului termodinamic considerat.

Dacă variația ΔF a mărimii termodinamice oarecare F între două stări arbitrare (1) și (2) nu depinde de stările intermediare respectiv de drumul parcurs ci numai de stările inițială și finală, atunci F este o funcție de stare. Pe cale de consecință, pentru variația mărimii termodinamice F , expresia matematică în forma unei diferențiale totale exacte este:

$$\Delta F_S = F_2 - F_1 = \int_{(1)}^{(2)} dF_S \Rightarrow dF_S = \left(\frac{\partial F_S}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F_S}{\partial y} \right)_x dy \quad (58)$$

$$\text{unde: } \frac{\partial^2 F_S}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F_S}{\partial y \partial x} \quad (59)$$

În eventualitatea că mărimea termodinamică oarecare F considerată, participă într-un proces termodinamic de natură ciclică, atunci este îndeplinită și condiția:

$$\oint_{\Gamma} dF_S = 0 \quad (60)$$

unde: Γ reprezintă conturul domeniului descris de ciclul termodinamic referențial.

De asemenea, dacă valoarea F_{12} a mărimii termodinamice oarecare F între două stări (1) și (2) depinde de stările intermediare, atunci mărimea F_p este o funcție de proces, iar dF_p nu este o diferențială totală exactă și se notează $\bar{d}F_p$, atunci funcția de proces F_p este descrisă de ecuația:

$$F_{12} = \int_{(1)}^{(2)} \bar{d}F_p \quad (619)$$

Totodată, este îndeplinită și condiția:

$$\oint_{\Gamma} \bar{d}F_p \neq 0 \quad (60)$$

Conform Postulatului I al principiului general al termodinamicii (principiul inerției termodinamice), dacă un sistem termodinamic este perturbat la un moment dat și apoi este izolat adiabatic atunci, după încetarea perturbației, sistemul evoluează spontan (de la sine), întotdeauna, către o stare de echilibru termodinamic, iar timpul după care este atinsă această stare de echilibru termodinamic se numește timp de relaxare, în condițiile în care un sistem termodinamic nu poate părăsi starea de echilibru astfel atinsă fără a se produce o nouă intervenție exterioară (o altă perturbație).

Conform Postulatului II al principiului zero al termodinamicii, adică echilibrul termodinamic are proprietatea de tranzitivitate în sensul că dacă două sisteme termodinamice A și B sunt, fiecare, separat, în echilibru termodinamic cu sistemul C, atunci sistemele A și B sunt în echilibru termodinamic și dacă mai multe stări de echilibru ale sistemului A, notate $SA_{11}, SA_{21}, SA_{31}, \dots, SA_{n1}$, sunt în echilibru termic cu o stare a sistemului B, notată SB_1 , atunci

stările s_{Ai1} (unde $i = 1, 2, \dots, n$) sunt în echilibru termic între ele și formează o submulțime izotermă $\{s_{Aij}\}$ a stărilor sistemului A. De asemenea, Fiecărei submulțimi de acest fel i se asociază un număr numit temperatură empirică θ , care are aceeași valoare pentru toate elementele (stările termodinamice) care sunt conținute de acea submulțime izotermă. De asemenea, corpul termometric sau termometrul este un sistem termodinamic aflat în echilibru termodinamic cu toate elementele unei submulțimi izoterme, iar mărimea termometrică M_T este o mărime fizică asociată unei proprietăți măsurabile a corpului termometric, proprietate care variază cu temperatura în mod semnificativ și reproductibil. Dacă $\theta(M_T)$ o mărime termometrică care variază liniar cu temperatura, atunci:

$$\theta(M_T) = cM_T \Rightarrow \theta_0 = \theta(M_{T,0}) = cM_{T,0} \Rightarrow \theta(M_T) = \frac{\theta_0}{M_{T,0}} \cdot M_T \quad (62)$$

unde: c este o constantă și o izotermă de referință.

Conform Principiului Zero al termodinamicii, toți parametri interni (de forță) A_i sunt funcții de parametrii externi (de poziție) a_i și de temperatură T , expresia matematică pentru forma generală a ecuației de stare, are forma:

$$A_i = A_i(a_i, T) \Rightarrow p = p(V, T) \quad (63)$$

unde: ultima relație reprezintă ecuația termică de stare pentru un sistem termodinamic simplu definit de presiunea p , volum V și temperatura T .

În mod similar, ecuația calorică de stare care reprezintă dependența energiei interne a sistemului termodinamic de parametrii externi și de temperatură, are expresia următoare:

$$U = U(a_i, T) \quad (64)$$

Energia internă U este o funcție de stare care reprezintă energia totală a unui sistem termodinamic măsurată în referențialul inercial al centrului de masă și cuprinde energia corespunzătoare tuturor formelor de mișcare și de interacțiune dintre particulele sistemului considerat, fiind compusă energia mișcărilor de translație și de rotație a moleculelor, energia de oscilație a atomilor în molecule, energia de mișcare a electronilor în atomi etc.

Dacă se consideră că sistemul termodinamic este unul simplu, asociat camerei de ardere a gazului aproximat cu amestecul carburant din capul pistonului unui motor termic de tracțiune cu aprindere prin compresie de tipul celui considerat, din dotarea unei locomotive diesel electrice date, atunci la deplasarea elementară dx a pistonului (având aria S a secțiunii transversale) în sensul comprimării gazului, forța externă efectuează un lucru mecanic elementar a cărui expresie matematică este de forma următoare:

$$\bar{d}L_{ext} = F_{ext} dx \cos 0 = p_e S dx = p_e dV \quad (65)$$

unde: p_e reprezintă presiunea exercitată din exterior asupra pistonului.

Dacă procesul termodinamic este reversibil și infinitezimal, atunci, considerând că presiunea p exercitată de gaz asupra pistonului este egală cu presiunea exercitată din exterior asupra pistonului, respectiv:

$$p = p_e \Rightarrow \bar{d}L = -\bar{d}L_{ext} = -pdV \quad (66)$$

unde: $\bar{d}L$ reprezintă lucrul mecanic elementar efectuat de gaz.

Dacă procesul termodinamic este reversibil și finit, atunci:

$$L_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (67)$$

Lucrul mecanic depinde de stările intermediare prin care trece sistemul și este funcție de proces, iar lucrul mecanic elementar efectuat de gaz $\bar{d}L$ nu este o funcție diferențială totală exactă. Prin convenție, lucrul mecanic primit de sistemul termodinamic este pozitiv, iar lucrul

mecanic efectuat (cedat) este negativ. De asemenea, lucrul mecanic L reprezintă o formă a schimbului de energie dintre sistemele termodinamice în cazul în care variază parametrii de poziție (denumiți externi) și pe cale de consecință, lucrul mecanic implică o mișcare ordonată (macroscopică) a constituenților sistemului. Totodată, căldura Q este o formă a schimbului de energie dintre sistemele termodinamice fără variația parametrilor de poziție (externi), acest schimb de energie făcându-se prin conducție și convecție (adică prin contact direct între corpuri) sau prin radiație termică (adică prin intermediul radiațiilor electromagnetice). Deoarece căldura implică o mișcare dezordonată (microscopică) a constituenților sistemului, prin convenție, se consideră că este pozitivă căldura primită de sistemul termodinamic, iar căldura cedată de sistemul termodinamic este negativă. Deși atât lucrul mecanic cât și căldura au dimensiuni de energie (ambele având aceeași unitate de măsură [J], nici lucrul mecanic și nici căldura nu sunt forme de energie, ci doar forme ale schimbului de energie dintre sistemele termodinamice.

Conform Principiului I al termodinamicii, energia internă a unui sistem termodinamic este o funcție de stare, adică variația ei între două stări de echilibru nu depinde de stările intermediare prin care trece sistemul și se exprimă matematic prin ecuația următoare:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (68)$$

Conform legii transformării și conservării energiei în procesele termodinamice, variația energiei interne a unui sistem termodinamic între două stări de echilibru este egală cu suma algebrică dintre lucrul mecanic și căldura schimbate de sistem cu exteriorul. Astfel, pentru un proces termodinamic elementar (infinitesimal):

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}L \quad (69)$$

Pentru un proces termodinamic finit:

$$\Delta U = Q + L \quad (70)$$

Dacă procesul termodinamic considerat este ciclic, atunci:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -L \Rightarrow L < 0 \Rightarrow Q > 0 \quad (71)$$

În acest caz, sistemul termodinamic nu poate efectua în mod ciclic lucru mecanic dacă nu primește căldură, iar un dispozitiv care ar realiza aceasta ar fi un perpetuum mobile de speța I și nu se poate construi un perpetuum mobile de speța I.

Dacă un sistem termodinamic este izolat mecanic (adică nu schimbă lucru mecanic cu exteriorul), atunci căldura depinde numai de stările inițială și finală, fără să devină funcție de stare și:

$$\bar{d}L = 0 \Rightarrow dU = \bar{d}Q \Rightarrow \Delta U = \int_{(1)}^{(2)} \bar{d}Q = Q_{12} \quad (72)$$

Dacă un sistem termodinamic este izolat adiabatic (adică nu schimbă căldură cu exteriorul), atunci lucrul mecanic depinde numai de stările inițială și finală și de asemenea, lucrul mecanic nu devine funcție de stare și:

$$\bar{d}Q = 0 \Rightarrow dU = \bar{d}L \Rightarrow \Delta U = \int_{(1)}^{(2)} \bar{d}L = L_{12} \quad (73)$$

Dacă C [J/K] este capacitatea calorică, C_μ [J/(kmol·K)] reprezintă căldura molară și c [J/(kg·K)] este căldura specifică, atunci:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT} \quad \text{Dar:} \quad C_\mu = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\nu} \cdot \frac{Q}{\Delta T} \right) = \frac{1}{\nu} \frac{dQ}{dT} \Rightarrow \quad (74)$$

$$\Rightarrow c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{\Delta T} \right) = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} \Rightarrow \quad (75)$$

$$\text{unde: } C = \nu C_{\mu} = m c \quad \text{și} \quad C_{\mu} = \mu c \quad \text{iar: } \mu = \nu / m \Rightarrow \quad (76)$$

$$\Rightarrow dU = \bar{d}Q + \bar{d}L \Rightarrow \bar{d}Q = dU - \bar{d}L \Rightarrow \quad (77)$$

$$\Rightarrow U(T, a_i) = \bar{d}Q = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i \right] da_i + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT \Rightarrow \quad (78)$$

$$\Rightarrow C = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i \right] \frac{da_i}{dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \Rightarrow \quad (79)$$

unde: ν este numărul de moli (adică, reprezintă cantitatea de substanță); $\mu = \nu / m$ reprezintă masa molară, iar m este masa gazului).

Dacă parametrul extern a_i este constant (ex.: volumul), atunci:

$$da_i = 0 \Rightarrow C_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (80)$$

Dacă parametrul intern A_i este constant (ex.: presiunea), atunci:

$$\Rightarrow C_{A_i} = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i \right] \left(\frac{da_i}{dT} \right)_{A_i} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \Rightarrow C_{A_i} = C_{a_i} + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i \right] \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{A_i} \Rightarrow \quad (81)$$

În cazul sistemului termodinamic simplu considerat pentru care $a_i = V$ și $A_i = -p$, atunci:

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (82)$$

În cazul gazului ideal, plecând de la ecuația termică de stare: $p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$ atunci, conform legii *Joule*, energia internă nu depinde de volum și are expresia matematică următoare:

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\nu R}{p} \Rightarrow \quad (83)$$

Continuând raționamentul deductibil în această manieră, rezultă expresia ecuației *Robert Mayer* în cele trei forme și anume:

$$C_p = C_V + \nu R; \quad C_{\mu, p} = C_{\mu, V} + R; \quad c_p = c_V + \frac{R}{\mu} \quad (84)$$

Dacă temperatura este constantă, adică:

$$dT = 0 \Rightarrow \bar{d}Q = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i \right] da_i = \sum_{i=1}^n \lambda_{a_i} da_i \Rightarrow \lambda_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i \quad (85)$$

unde: R reprezintă constanta universală a gazelor ideale, iar λ_{a_i} este căldura latentă asociată parametrului de poziție λ_i și reprezintă căldura schimbată de sistem cu exteriorul la temperatură constantă pentru o variație egală cu unitatea a parametrului a_i , această căldură fiind caracteristică transformărilor de fază.

2. Calculul căldurii specifice a bioxidului de carbon la presiune atmosferică și la temperaturile de 25 °C și 135 °C rezultat din gazele de ardere emise în atmosferă prin galeria de eșapare a locomotivei diesel electrice considerate și a căldurii specifice medii prin calcul integral și prin formula de mediere simplă, coroborat cu analiza comparativă a rezultatelor numerice obținute

Constantele polinomiale pentru CO₂ se iau din tabelele consacrate pentru gaze. Căldura specifică la gaze variază în special cu temperatura și se calculează cu relații polinomiale în funcție de temperatură la presiunea atmosferică constantă. Formula de calcul utilizată are următoarea expresie consacrată:

$$c_p^0 = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (86)$$

Unitățile de măsură utilizate sunt:

$$\langle T \rangle = K \quad \text{și} \quad \langle c_p^0 \rangle = \frac{J}{kg \cdot K} \Rightarrow \overline{c_p^0} = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 \cdot dT \Rightarrow \quad (87)$$

$$\Rightarrow \overline{c_p^0} = \frac{1}{T_2 - T_1} \left[A \cdot (T_2 - T_1) + B \cdot \left(\frac{T_2^2}{2} - \frac{T_1^2}{2} \right) + C \cdot \left(\frac{T_2^3}{3} - \frac{T_1^3}{3} \right) + D \cdot \left(\frac{T_2^4}{4} - \frac{T_1^4}{4} \right) \right] \quad (88)$$

Termenii polinomului de ordin superior în funcție de temperatură au (în ansamblu) o pondere descrescătoare a valorii absolute în calculul căldurii specifice, unde: $\overline{c_p^0}$ reprezintă căldura specifică izobară medie este. O altă relație polinomială de calcul a căldurii specifice a gazelor anorganice la presiunea atmosferică, are avantajul unui domeniu mai larg de temperaturi, dar este de așteptat să rezulte din calcule erori mai mari, având mai puțini coeficienți:

$$c_p^0 = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2} \Rightarrow \quad (89)$$

$$\Rightarrow \overline{c_p^0} = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 \cdot dT = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \left[a \cdot (T_2 - T_1) + b \left(\frac{T_2^2}{2} - \frac{T_1^2}{2} \right) + c \cdot \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (90)$$

De obicei, se procedează la calcularea proprietății fizice din cel puțin două surse și eventual se preferă una dintre aceste surse în funcție de parametrii de lucru și de experiența acumulată, astfel:

$$A \cdot 10^{-2} = 4,89 \Rightarrow A = 489 \Rightarrow B = 1,4651 \Rightarrow \quad (91)$$

$$\Rightarrow C \cdot 10^3 = -0,94565 \Rightarrow C = -0,94565 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \quad (92)$$

$$\Rightarrow D \cdot 10^7 = 2,3023 \Rightarrow D = 2,3023 \cdot 10^{-7} \quad (93)$$

Căldura specifică la 25 °C (298 K) și 1 atmosferă este:

$$c_{p,298,CO_2}^0 = 489 + 1,4651 \cdot 298 + (-0,94565 \cdot 10^{-3}) \cdot 298^2 + (2,3023 \cdot 10^{-7}) \cdot 298^3 \Rightarrow \quad (94)$$

$$\Rightarrow c_{p,298,CO_2}^0 = 489 + 436,60 - 83,98 + 6,09 = 847,72 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)} \Rightarrow \quad (95)$$

Reluând calculul căldurii specifice în varianta alternativă:

$$a = 44,14 \quad \text{și} \quad b \cdot 10^3 = 9,04 \Rightarrow b = 9,04 \cdot 10^{-3} \quad \text{respectiv:} \quad (96)$$

$$\Rightarrow c \cdot 10^{-5} = -8,53 \Rightarrow c = -8,53 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \quad (97)$$

$$\Rightarrow c_{p,298,CO_2}^0 = 44,14 + (9,04 \cdot 10^{-3}) \cdot 298 + (-8,53 \cdot 10^{-5}) \cdot \frac{1}{298^2} \Rightarrow \quad (98)$$

$$\Rightarrow c_{p,298,CO_2}^0 = 44,14 + 2,69 - 9,61 \Rightarrow \quad (99)$$

$$\Rightarrow c_{p,298,CO_2}^0 = 37,23 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = \frac{37,23 \text{ J}}{10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{K}} = \frac{37230 \text{ J}}{(M_{CO_2}) \text{ kg} \cdot \text{K}} = \frac{37230 \text{ J}}{44 \text{ kg} \cdot \text{K}} \Rightarrow \quad (100)$$

$$\Rightarrow c_{p,298,CO_2}^0 = 846,1 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \quad (101)$$

Se observă că cele două valori ale căldurii specifice sunt apropiate, iar căldura specifică la 135 °C (408 K) și 1 atmosferă capătă următoarea expresie:

$$c_{p,408,CO_2}^0 = 489 + 1,4651 \cdot 408 + (-0,94565 \cdot 10^{-3}) \cdot 408^2 + (2,3023 \cdot 10^{-7}) \cdot 408^3 \Rightarrow \quad (102)$$

$$\Rightarrow c_{p,408,CO_2}^0 = 489 + 597,76 - 157,42 + 15,64 = 944,98 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \Rightarrow \quad (103)$$

Dacă se recalculează în aceleași condiții, atunci:

$$c_{p,408,CO_2}^0 = 44,14 + (9,04 \cdot 10^{-3}) \cdot 408 + (-8,53 \cdot 10^5) \cdot \frac{1}{408^2} \Rightarrow \quad (104)$$

$$\Rightarrow c_{p,408,CO_2}^0 = 44,14 + 3,69 - 5,12 \Rightarrow \quad (105)$$

$$\Rightarrow c_{p,408,CO_2}^0 = 42,70 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = \frac{42,70 \text{ J}}{10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{K}} = \frac{42700 \text{ J}}{(M_{CO_2}) \text{ kg} \cdot \text{K}} = \frac{42700 \text{ J}}{44 \text{ kg} \cdot \text{K}} \Rightarrow \quad (106)$$

$$\Rightarrow c_{p,408,CO_2}^0 = 970,55 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \Rightarrow \varepsilon = \frac{970,55 - 944,98}{944,98} = 0,027 = 2,7\% \Rightarrow \quad (107)$$

unde: ε reprezintă diferența relativă dintre valorile calculate (luând ca referință cea mai mică valoare).

Căldura specifică medie se obține din relația următoare:

$$\overline{c_{p,CO_2}^0} = \frac{1}{408 - 298} \Rightarrow \quad (108)$$

$$\cdot \left[489 \cdot (408 - 298) + 1,4651 \cdot \left(\frac{408^2}{2} - \frac{298^2}{2} \right) + (-0,94565 \cdot 10^{-3}) \cdot \left(\frac{408^3}{3} - \frac{298^3}{3} \right) + \right. \Rightarrow \quad (109)$$

$$\left. + (2,3023 \cdot 10^{-7}) \cdot \left(\frac{408^4}{4} - \frac{298^4}{4} \right) \right] \Rightarrow \overline{c_{p,CO_2}^0} = 897,76 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \Rightarrow \quad (110)$$

Dacă se mediază aritmetic, atunci rezultă următoarele:

$$\overline{c_{p,CO_2}^0} = \frac{c_{p,298,CO_2}^0 + c_{p,408,CO_2}^0}{2} = \frac{847,72 + 944,98}{2} = 896,35 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \quad (111)$$

Cu toate că rezultatul mediei aritmetice este foarte apropiat de cel al mediei integrale, se recomandă utilizarea mediei integrale care va diferi semnificativ de media aritmetică în cazul unei evoluții puternic neliniare a căldurii specifice în raport cu temperatura.

$$\overline{c_{p,CO_2}^0} = \frac{1}{408 - 298} \cdot \left[44,14 \cdot (408 - 298) + (9,04 \cdot 10^{-3}) \cdot \left(\frac{408^2}{2} - \frac{298^2}{2} \right) + (-8,53 \cdot 10^5) \cdot \right. \Rightarrow \quad (112)$$

$$\left. \cdot \left(-\frac{1}{408} + \frac{1}{298} \right) \right] = 40,32 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = \frac{40,32}{10^{-3} \cdot M_{CO_2}} \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \Rightarrow \quad (113)$$

$$\Rightarrow \overline{c_{p,CO_2}^0} = \frac{40320}{44} J/(kg \cdot K) \Rightarrow \overline{c_{p,CO_2}^0} = 916,26 J/(kg \cdot K) \Rightarrow \quad (114)$$

$$\Rightarrow \overline{c_{p,CO_2}^0} = \frac{846,1 + 970,55}{2} = 908,33 J/(kg \cdot K) \quad (115)$$

Media aritmetică diferă semnificativ mai mult față de media integrală, din cauza neliniarității mai pronunțate a relației de calcul a căldurii specifice.

4. CONCLUZII

Randamentul unui motor termic *Carnot* reversibil, depinde numai de temperaturile celor două surse și nu depinde de natura gazului care efectuează procesul termodinamic ciclic, iar randamentul termic η_c devine nul dacă $T_2 = T_1$, adică transformarea căldurii în lucru mecanic nu este posibilă dacă nu există o diferență de temperatură între sursa caldă și sursa rece, acest randament fiind întotdeauna subunitar, respectiv randamentul mașinii termice ireversibile care funcționează schimbând căldură cu aceleași surse ca mașina *Carnot*, este întotdeauna mai mic decât randamentul mașinii termice *Carnot*, deoarece ireversibilitatea diminuează randamentul de conversie a căldurii în lucru mecanic, coroborat cu degradarea energiei interne a sistemului termodinamic considerat.

Conform Postulatului I al principiului general al termodinamicii (principiul inerției termodinamice), dacă un sistem termodinamic este perturbat la un moment dat și apoi este izolat adiabatic atunci, după încetarea perturbației, sistemul evoluează spontan (de la sine), întotdeauna, către o stare de echilibru termodinamic, iar timpul după care este atinsă această stare de echilibru termodinamic se numește timp de relaxare, în condițiile în care un sistem termodinamic nu poate părăsi starea de echilibru astfel atinsă fără a se produce o nouă intervenție exterioară (o altă perturbație).

Conform Postulatului II al principiului zero al termodinamicii, adică echilibrul termodinamic are proprietatea de tranzitivitate în sensul că dacă două sisteme termodinamice A și B sunt, fiecare, separat, în echilibru termodinamic cu sistemul C, atunci sistemele A și B sunt în echilibru termodinamic și dacă mai multe stări de echilibru ale sistemului A, notate $SA_{11}, SA_{21}, SA_{31}, \dots, SA_{n1}$, sunt în echilibru termic cu o stare a sistemului B, notată SB_1 , atunci stările SA_{i1} (unde $i = 1, 2, \dots, n$) sunt în echilibru termic între ele și formează o submulțime izotermă $\{SA_{ij}\}$ a stărilor sistemului A. De asemenea, lucrul mecanic depinde de stările intermediare prin care trece sistemul și este funcție de proces, iar lucrul mecanic elementar efectuat de gaz $\bar{d}L$ nu este o funcție diferențială totală exactă și în conformitate cu Principiului Zero al termodinamicii, toți parametri interni (de forță) A_i sunt funcții de parametrii externi (de poziție) a_i și de temperatură T.

Energia internă U este o funcție de stare care reprezintă energia totală a unui sistem termodinamic măsurată în referențialul inerțial al centrului de masă și cuprinde energia corespunzătoare tuturor formelor de mișcare și de interacțiune dintre particulele sistemului considerat, fiind compusă energia mișcărilor de translație și de rotație a moleculelor, energia de oscilație a atomilor în molecule, energia de mișcare a electronilor în atomi. Totodată, lucrul mecanic L reprezintă o formă a schimbului de energie dintre sistemele termodinamice în cazul în care variază parametrii de poziție (denumiți externi) și pe cale de consecință, lucrul mecanic implică o mișcare ordonată (macroscopică) a constituenților sistemului.

Conform Principiului I al termodinamicii, energia internă a unui sistem termodinamic este o funcție de stare, adică variația ei între două stări de echilibru nu depinde de stările

intermediare prin care trece sistemul și în conformitate cu legea transformării și conservării energiei în procesele termodinamice, variația energiei interne a unui sistem termodinamic între două stări de echilibru este egală cu suma algebrică dintre lucrul mecanic și căldura schimbate de sistem cu exteriorul, iar dacă un sistem termodinamic este izolat mecanic (adică nu schimbă lucru mecanic cu exteriorul), atunci căldura depinde numai de stările inițială și finală, fără să devină funcție de stare.

Se mai reține și că dacă un sistem termodinamic este izolat adiabatic (adică nu schimbă căldură cu exteriorul), atunci lucrul mecanic depinde numai de stările inițială și finală și de asemenea, lucrul mecanic nu devine funcție de stare

BIBLIOGRAFIE

- [1] Dumitru George, „*Locomotive Diesel*”, ISBN 978-606-25-0768-1, Editura MatrixRom, București, 2022.
- [2] Dumitru George, „*Termodinamica Locomotivelor*”, ISBN 978-606-25-0922-4, Editura MatrixRom, București, 2024.
- [3] Dumitru George, „*Hidrodinamica Locomotivelor*”, ISBN 978-606-25-0949-1, Editura MatrixRom, București, 2024.
- [4] Dumitru George, „*Atlasul Locomotivelor*”, ISBN 978-606-25-0769-1, Editura MatrixRom, București, 2022.
- [6] Dumitru, G. „*Dinamica Locomotivelor*”, ISBN 978-606-25-0531-6, Editura MatrixRom, București, 2022.
- [7] Dumitru George, „*Mecanica Trenurilor*”, ISBN 978-606-25-0484-7, Editura MatrixRom, București, 2019.