



**UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

**Facultatea de Fizică și Inginerie  
Catedra Fizica Teoretică**

**Florentin PALADI**

**TERMODINAMICA ȘI  
FIZICA STATISTICĂ**

**PARTEA I. TERMODINAMICA**

**CURS DE FIZICĂ TEORETICĂ**

Aprobat de Consiliul  
Profesoral al Facultății de  
Fizică și Inginerie și de  
Consiliul Calității al USM

CEP USM  
Chișinău – 2013

CZU

Recomandat de Catedra Fizica Teoretică și de Senatul USM  
(proces-verbal nr.6 din 26.02.2013)

Recenzent – *Ion GERU*, dr.habil., prof.univ., m.-cor. AȘM

**DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII**

Paladi, Florentin

Termodinamica și fizica statistică. Partea I: Termodinamica. Curs de fizică teoretică / Florentin Paladi: Univ. de Stat din Moldova. Facultatea de Fizică și Inginerie. Catedra Fizica Teoretică. – Ch.: CEP USM, 2013. – 135 p.

Bibliogr. 131-132 (32 tit.)

ISBN

50 ex.

ISBN

© Florentin Paladi, 2013

© USM, 2013

## CUPRINS

Introducere .....	5
<b>1. Axiomatica termodinamicii.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Parametrii termodinamici.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2. Ecuații de stare.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3. Gazul perfect .....</b>	<b>13</b>
<b>1.3.1. Gazul perfect clasic.....</b>	<b>14</b>
<b>1.3.1.1. Distribuția Maxwell-Boltzmann .....</b>	<b>15</b>
<b>1.3.1.2. Ecuația termică de stare.....</b>	<b>18</b>
<b>1.3.2. Amestecuri de gaze perfecte.....</b>	<b>20</b>
<b>1.3.3. Gaze perfecte cuantice.....</b>	<b>22</b>
<b>1.3.3.1. Gazul Bose .....</b>	<b>23</b>
<b>1.3.3.2. Gazul Fermi.....</b>	<b>25</b>
<b>1.4. Principiile termodinamicii.....</b>	<b>28</b>
<b>1.4.1. Principiul întâi al termodinamicii .....</b>	<b>28</b>
<b>1.4.2. Aplicații ale principiului întâi al termodinamicii         la gazele perfecte: capacități termice ale gazelor .....</b>	<b>31</b>
<b>1.4.3. Principiul al doilea al termodinamicii.....</b>	<b>34</b>
<b>1.4.4. Principiul al treilea al termodinamicii. Teorema         Nernst.....</b>	<b>37</b>
<b>1.5. Entropia .....</b>	<b>38</b>
<b>1.5.1. Entropie termodinamică .....</b>	<b>38</b>
<b>1.5.2. Entropie statistică .....</b>	<b>39</b>
<b>1.5.3. Entropie informațională.....</b>	<b>40</b>
<b>1.6. Potențiale termodinamice.....</b>	<b>42</b>
<b>1.7. Ecuațiile fundamentale generalizate .....</b>	<b>47</b>

<b>1.8. Relațiile Maxwell</b> .....	49
<b>1.9. Efectul Joule-Thompson</b> .....	53
<b>1.10. Lucrul maxim. Ciclul Carnot. Randamentul motoarelor</b> .....	55
<b>1.11. Termodinamica mediilor magnetice și a dielectricilor</b> .....	60
<b>1.12. Tranziții de fază</b> .....	62
<b>1.12.1. Tranziții de ordinul întâi și doi</b> .....	62
<b>1.12.2. Teoria Landau a tranzițiilor de fază</b> .....	64
<b>1.12.3. Spațiul fazic. Stări staționare. Stabilitatea soluțiilor staționare</b> .....	64
<b>1.13. Fluctuații. Distribuția Gauss pentru un set de variabile</b> .....	71
<b>1.14. Gazul semiperfect și gazul real</b> .....	73
<b>1.15. Termodinamica proceselor ireversibile</b> .....	74
<b>2. Probleme rezolvate</b> .....	76
<b>2.1. Principiile termodinamicii și ecuații de stare</b> .....	76
<b>2.2. Metoda funcțiilor caracteristice</b> .....	88
<b>2.3. Termodinamica substanțelor dielectrice</b> .....	96
<b>2.4. Termodinamica substanțelor magnetice</b> .....	103
<b>3. Probleme pentru lucrul individual</b> .....	110
<b>Anexa 1. Constante fizice</b> .....	115
<b>Anexa 2. Relații între unele unități</b> .....	116
<b>Anexa 3. Distribuția Gauss</b> .....	118
<b>Anexa 4. Curriculum la disciplina “Termodinamica”</b> .....	120
<b>Bibliografie</b> .....	131
<b>Indice de termeni</b> .....	133

## Introducere

Termodinamica este o disciplină fundamentală a fizicii, care a căpătat o revigorare puternică la mijlocul secolului al XX-lea, odată cu abordarea studiului proceselor de neechilibru și a existenței multiplelor aplicații nu numai în fizică, dar și departe de granițele ei. Aceste aplicații practice sunt numeroase și variate, de la frigider și încălzire centrală până la energie regenerabilă și prognoză meteorologică.

*Termodinamica* este teoria macroscopică, fenomenologică a căldurii, iar conform unei alte definiții date de Ilya Prigogine, termodinamica mai este știința sistemelor complexe, înțelegându-se prin aceasta sistemele macroscopice formate dintr-un număr foarte mare de constituenți. După cum este cunoscut, corpurile macroscopice conțin un număr de atomi de ordinul  $10^{23}$ – $10^{24}$  (numărul lui Avogadro  $N_A=6.02214129(27)\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , vezi Anexa 1). Termodinamica se ocupă cu studiul macroscopic al fenomenelor de orice natură, în care are loc un transfer de energie sub forma de căldură și lucru mecanic. Numele este derivat din limba greacă (*θερμη* termo=căldură, *δύναμις* dinamica=forță) și a fost creat de lordul Kelvin care a formulat și prima definiție a termodinamicii. Azi termodinamica reprezintă una dintre ramurile fizicii care este cel mai bine structurată logic. Apărută la începutul secolului al XIX-lea din necesitatea practică de a optimiza randamentul motoarelor cu abur, termodinamica a devenit și una dintre disciplinele clasice ale fizicii teoretice. Baza teoretică a termodinamicii o constituie un număr restrâns de principii, care sunt generalizări și abstractizări ale unor fapte experimentale. Caracterul general al acestor principii, care nu conțin ipoteze referitor la natura forțelor implicate sau la structura microscopică a sistemelor studiate, face ca metodele termodinamicii să fie aplicabile unei clase largi de fenomene.

După cum studiul legităților mișcării termice se face pentru un sistem aflat în stare de echilibru, sau pentru un sistem aflat într-o stare de neechilibru, se deosebesc respectiv: *o termodinamică a stărilor de echilibru*, numită simplu *termodinamică*, și *o termodinamică de neechilibru*, sau *termodinamica proceselor ireversibile*. O abordare alternativă a fenomenelor termodinamice aparține *fizicii statistice*.

Pornind de la structura microscopică (molecule și atomi), luând în considerare interacțiunile (forțele) dintre aceste componente și folosind metode statistice (aplicabile sistemelor alcătuite dintr-un număr foarte mare de componente), fizica statistică poate, prin intermediul unor calcule laborioase, să deducă (și prin aceasta să confirme) rezultatele obținute de termodinamică pe cale fenomenologică. Totodată, tratarea în mod separat a termodinamicii și fizicii statistice nu poate fi justificată nici din considerente de ordin general, aici pornind de la domeniul lor de aplicare. În același timp, o expunere integrală a acestui curs în procesul de predare, fără divizare pe părți (fenomenologică și statistică), este dificilă și se referă preponderent la lecțiile practice.

Lucrarea conține trei capitole care cuprind partea teoretică ce sintetizează principalele rezultate ale teoriei termodinamicii și partea aplicativă care însumează un total de 52 probleme rezolvate și propuse pentru lucrul individual. De aproape un sfert de secol studenții Facultății de Fizică și Inginerie a Universității de Stat din Moldova (USM) rezolvă probleme de termodinamică și fizică statistică în baza recomandărilor metodice pentru lecțiile practice ale regretatului profesor universitar Simion Ghifeisman<sup>1,2</sup>, iar la Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași, sub conducerea doamnei profesor dr. Margareta Ignat, a fost publicată cu un deceniu în urmă o exhaustivă culegere de probleme la termodinamică<sup>3</sup>. Cu toate acestea, autorul a sistematizat și expus materialul acestui curs conform actualului curriculum universitar, ținând cont și de alte surse bibliografice [1, 2, 5, 7–32], precum și de propria experiență acumulată în predarea fizicii teoretice. Lucrarea se adresează nu doar studenților și masteranzilor de la Facultatea de Fizică și Inginerie a USM, dar și tuturor celor care au tangență cu domeniul și vor să însușească metodele termodinamicii.

*Florentin Paladi*  
USM, august 2012

---

<sup>1</sup> S.N. Ghifeisman, Iu.Gh. Malcoci, Termodinamica și fizica statistică: Recomandații metodice la lecțiile practice. Partea I. Termodinamica. Chișinău, USM, 1990, 36 p.

<sup>2</sup> S.N. Ghifeisman, Iu.Gh. Malcoci, V.P. Coropceanu, Termodinamica și fizica statistică: Recomandații metodice la lecțiile practice. Partea II. Fizica statistică clasică. Chișinău, USM, 1993, 97 p.

<sup>3</sup> M. Ignat, S. Opreșan, I. Bena, Probleme de termodinamică. Iași, UAIC, 2002, 544 p.

# 1. Axiomatica termodinamicii

## 1.1. Parametrii termodinamici

Porțiunea din spațiu mărginită de o suprafață bine definită, reală sau convențională, compusă din corpuri aflate în interdependență se numește *sistem macroscopic*. Orice sistem macroscopic se caracterizează printr-un șir de *parametri externi* și *interni*. Parametrii externi, cum ar fi volumul sistemului și intensitatea câmpului, pot fi reprezentați prin intermediul acțiunilor din afară asupra sistemului termodinamic, iar cei interni sunt determinați de mișcarea și distribuția în spațiu a particulelor care alcătuiesc sistemul, așa cum ar fi densitatea, presiunea, energia, polarizarea, magnetizarea etc. De notat că unul și același parametru poate să figureze în calitate de parametru extern într-un sistem, precum și intern într-un alt sistem, așa cum este reprezentat schematic în Fig.1.

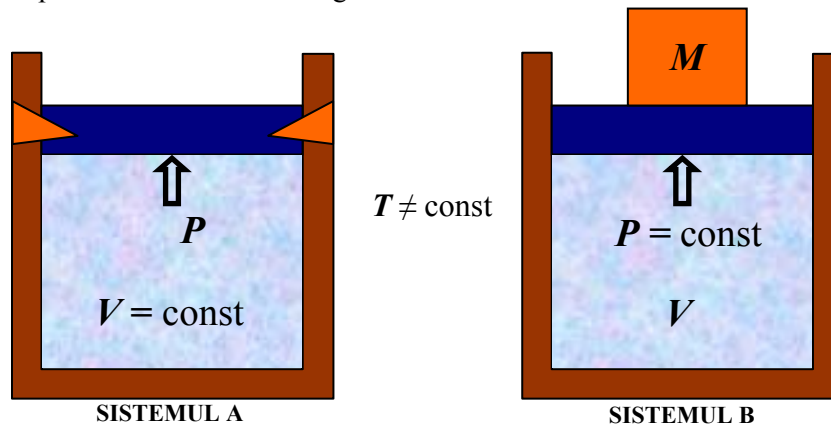


Fig.1. Reprezentarea schematică a două sisteme termodinamice cu temperatura  $T$  variabilă: în sistemul A volumul  $V$  este un parametru extern, iar presiunea  $P$  – intern, iar în sistemul B viceversa, unde  $M$  este masa greutății,  $S$  – aria suprafeței pistonului, iar  $h$  – înălțimea cilindrilor, astfel încât  $P = M \cdot g / S$  și  $V = S \cdot h$ .

Parametrii termodinamici se mai clasifică în *intensivi* și *extensivi*. Primii sunt independenți de numărul de particule în sistem și servesc în calitate de caracteristici generale pentru mișcarea termică a particulelor (temperatura, potențialul chimic), iar parametrii extensivi sunt proporționali cu masa totală sau numărul de particule în sistem (energia internă, entropia). De notat că această clasificare este invariantă la alegerea sistemului. De exemplu, forța termodinamică este întotdeauna un *parametru intensiv*, iar deplasarea este întotdeauna un *parametru extensiv*, rezultând o energie extensivă. Parametrul intensiv (forța) este derivata energiei interne în funcție de parametrul extensiv (deplasare), toate celelalte variabile rămânând constante.

*Temperatura* este un important parametru termodinamic care:

1. Servește în calitate de caracteristică intrinsecă pentru orice sistem aflat în echilibru (similar volumului  $V$  și presiunii  $P$ );
2. Determină echilibrul termodinamic dintre două sisteme aflate în contact termic.

Prin urmare, temperatura reprezintă o mărime fizică cu caracter universal, care exprimă starea mișcării interne a unui sistem termodinamic. Astfel se postulează că, dacă două sisteme izolate adiabatic aflate în echilibru sunt aduse în contact termic, atunci stările lor de echilibru nu vor fi modificate și sistemul total va rămâne în echilibru doar dacă sistemele inițiale posedă aceeași temperatură. Acest postulat se numește *principiul zero al termodinamicii*. O altă formulare a sa este: un sistem termodinamic situat în condiții externe invariabile în timp va atinge, după un timp suficient de lung, o *stare de echilibru termodinamic*. Orice stare de echilibru termodinamic pentru un sistem arbitrar este complet determinată de un set de parametri externi și temperatură, astfel încât se poate afirma că toți parametrii termodinamici interni ai unui sistem aflat în echilibru sunt funcții de parametrii termodinamici externi și temperatura. Unitatea de măsură în Sistemul Internațional (SI) este Kelvinul (K), iar temperatura 0 K este cea numită zero absolut și este punctul în care moleculele și atomii au cea mai mică energie termică (vezi Anexa 2).

Numărul mărimilor fizice care determină univoc starea sistemului în termodinamică depinde de complexitatea lui și de tipul acțiunilor din exterior. De exemplu, gazul ideal în vas se caracterizează prin trei parametri: temperatura  $T$ , presiunea  $P$  și

volumul  $V$ . Orice parte omogenă a unui sistem macroscopic este numită *fază*, iar trecerea substanței dintr-o fază în alta prin modificarea stării sale se numește *transformare* sau *tranziție de fază*, fiind provocată de variația parametrilor care descriu starea sistemului termodinamic. Calitativ, se numește stare a unui sistem (într-un moment dat) totalitatea proprietăților lui (în acel moment). Pentru precizarea cantitativă a acestei noțiuni, se recurge la valorile pe care le au diferite mărimi fizice în starea respectivă. Între mărimile care exprimă proprietăți ale unui sistem există relații cantitative bine determinate; există însă un număr limitat de mărimi fizice independente care caracterizează complet starea sa, alte proprietăți ale sistemului putând fi derivate din acestea. Alegerea mărimilor care să servească drept variabile independente este un pas preliminar necesar în studiul oricărui sistem. În acest context, se mai poate spune că o stare în care proprietățile sistemului (termodinamic) nu variază în timp se numește stare de echilibru (termodinamic). Deși în ultimă instanță toate proprietățile macroscopice își au proveniența în mișcarea lor moleculară, termodinamica reușește să stabilească majoritatea acestor proprietăți fără a face apel la structura și forțele de interacțiune dintre particulele sistemului studiat, rezolvând astfel, cu ajutorul metodelor sale specifice, multe probleme importante din punct de vedere practic.

## 1.2. Ecuații de stare

Între parametrii termodinamici există anumite corelații exprimate prin *ecuațiile de stare*. În caz general, ecuația de stare a sistemului termodinamic are forma  $f(P, V, T, \xi) = 0$ , unde  $\xi$  este un vector al parametrilor sistemului. Astfel, ecuația termodinamică de stare reprezintă din punct de vedere matematic o ecuație ce implică un set complet de parametri fizici măsurabili. În cazul unui sistem termodinamic simplu  $f(P, V, T) = 0$  și orice variabilă depinde de celelalte două. De exemplu,  $P = P(V, T)$ . Diferențiala totală a acestei funcții este

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT. \quad (1.1)$$

Atunci când  $dP=0$ , din ecuația (1.1) obținem corelația dintre derivatele parțiale

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$

sau

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1. \quad (1.2)$$

Ecuația (1.2) reprezintă *ecuația de stare în formă diferențială*.

Cunoașterea ecuației de stare  $f(P, V, T, \xi) = 0$  permite evaluarea unui grup de parametri ai *sistemului microscopic*, cum ar fi coeficienții de compresibilitate, dilatare și presiune:

Coeficientul de compresibilitate izotermă:  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T ;$

Coeficientul izobar de dilatare termică:  $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ;$

Coeficientul izocor al presiunii:  $\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V .$

Fiecărui sistem fizic îi corespunde o anumită ecuație de stare, cea mai simplă fiind *ecuația de stare a gazului ideal*, adică a gazului format din particule individuale aflate în mișcare aleatorie care nu interacționează între ele și dimensiunile cărora sunt neglijate. Aceasta este *ecuația lui Clapeyron-Mendeleev*:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

sau

$$PV = Nk_B T, \quad (1.3)$$

unde  $m$  este masa gazului,  $\mu$  este masa lui molară, constanta universală a gazelor  $R=8.3143 \cdot 10^3 \text{ J kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , astfel încât  $R = k_B N_A$ , unde  $k_B=1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  este constanta Boltzmann, iar numărul de particule în sistem  $N = \frac{m}{\mu} N_A$ . Pentru temperaturi nu prea mici și presiuni nu prea mari parametrii tuturor gazelor satisfac aproximativ ecuația (1.3).

Pentru gazul ideal este valabilă *relația lui Robert Mayer* sau ecuația calorică de stare cunoscută, în care capacitățile termice molare la presiune constantă,  $C_P$ , și la volum constant,  $C_V$ , sunt legate prin formula (pentru detalii și generalizări vezi paragraful 1.4.2):

$$C_P - C_V = R. \quad (1.4)$$

Relația lui Mayer (1.4) este valabilă, indiferent de faptul dacă moleculele au sau nu mișcare de rotație sau vibrație. De asemenea, toate relațiile care descriu procesele termodinamice prin care poate trece o cantitate de gaz ideal sunt valabile indiferent dacă capacitățile termice molare  $C_P$  și  $C_V$  sunt constante sau nu în funcție de parametrii sistemului termodinamic. În practică, la gazele care se comportă asemănător gazului ideal, variația capacităților termice cu presiunea este nesemnificativă. Se folosesc doar tabele care indică variația acestor mărimi cu temperatura, ca urmare comportarea acestora se confundă cu a gazului semiperfect.

Pentru *gazele reale* și *lichide* s-au propus mai multe ecuații termice de stare, printre care figurează și *ecuația van der Waals*, care ține cont de interacțiunea perechilor de molecule într-un volum  $V$  de substanță:

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT,$$

unde numărul de moli  $n = N/N_A$  și constanta

$a = -2\pi N_A^2 \int_d^\infty W_2(r) r^2 dr$  care caracterizează interacțiunile

moleculare perechi din interiorul substanței (forțele van der Waals), iar  $b = \frac{2}{3} N_A \pi d^3$  reprezintă volumul moleculelor într-un mol de gaz sau lichid. Aici  $W_2(r)$  este potențialul de interacțiune și  $d$  este diametrul atomilor sau moleculelor. Această ecuație a fost obținută de Johannes Diderik van der Waals în anul 1873, care apoi a primit Premiul Nobel în 1910 pentru “munca sa la ecuația de stare pentru gaze și lichide”. Aceste două constante,  $a$  și  $b$ , se exprimă în termenii valorilor critice (în punctul de tranziție) ale presiunii  $P_{cr}$ , volumului  $V_{cr}$  și temperaturii  $T_{cr}$ , pentru lichidul van der Waals folosindu-se relațiile [1]:

$$P_{cr} = \frac{a}{27b^2}, \quad V_{cr} = 3nb, \quad T_{cr} = \frac{8a}{27Rb}.$$

*Ecuația lichidului sau solidului izotrop și omogen*

$$V = V_0 \left( 1 + \alpha_p^0 (T - T_0) - \kappa_T^0 (P - P_0) \right),$$

unde  $V_0 = V(T_0, P_0)$  corespunde unei stări inițiale arbitrare, iar

coeficientul izobar de dilatare termică  $\alpha_p^0 = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P=P_0}$  și

coeficientul de compresibilitate izotermă  $\kappa_T^0 = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T=T_0}$ .

În finalul acestui paragraf putem concluziona că ecuațiile termodinamicii reflectă fapte experimentale, prin urmare și termodinamica reprezintă o teorie fenomenologică. Mai mult ca atât, termodinamica clasică este teoria stărilor de echilibru, adică a stărilor  $X = (P, V, T)$  cu valori independente de timp ale parametrilor  $P$ ,  $V$  și  $T$ , iar noțiunea de “dinamică” poate fi înțeleasă doar în sensul “cum un parametru termodinamic variază odată cu schimbarea altui parametru în două stări de echilibru succesive ale sistemului”. În acest context, se numește *transformare* orice schimbare a stării unui sistem termodinamic. Un interes teoretic deosebit îl provoacă transformările care conduc de la o stare inițială de echilibru la o stare finală de

echilibru, trecând printr-o înșiruire continuă de stări intermediare de echilibru. Întrucât orice schimbare de stare se desfășoară într-un timp finit, astfel de transformări nu pot fi realizate riguros în realitate. Dar, conform principiului zero al termodinamicii, dacă transformarea se produce suficient de lent, ea se poate apropia oricât de mult de acest model ideal. Astfel de transformări se numesc *quasistatice*, pentru a indica faptul că ele sunt o înșiruire de stări de echilibru; dacă este posibilă transformarea în care aceeași succesivitate de stări să fie parcursă în sens invers, ele se numesc *reversibile*. O transformare se numește *ciclică*, dacă starea finală coincide cu starea inițială.

### 1.3. Gazul perfect

*Gazul perfect* este un model teoretic de gaz, format din “molecule” de dimensiune neglijabilă și fără forțe intermoleculare. Conceptul de gaz perfect este folosit în cadrul fizicii atomice și moleculare, ca o idealizare a stării gazoase a substanțelor, și se pretează la analiza cu mijloacele mecanicii statistice. Gazul perfect nu are viscozitate, proprietățile sale nu depind de presiune sau temperatură și nu se lichefiază. Comportarea gazului perfect este foarte asemănătoare cu a gazului ideal, care însă este definit diferit de gazul perfect și a cărui capacitate termică la volum constant poate fi dependentă de  $T$  și/sau  $P$ . Această asemănare duce la identificarea acestor două noțiuni, mai ales că din punctul de vedere al aplicațiilor tehnice faptul că sunt definite diferit este insignifiant.

Literatura de specialitate deosebește trei tipuri ale modelului gazului perfect: *gazul Boltzmann*, *gazul Bose* și *gazul Fermi*. Aceste modele sunt particularizate și tratate diferit, fie în cadrul fizicii statistice clasice, fie în cadrul fizicii statistice cuantice. Prin aplicarea asupra acestor modele a metodelor *statisticii Maxwell-Boltzmann*, *Bose-Einstein* sau *Fermi-Dirac*, se regăsesc legile termodinamicii și se pot explica o serie de proprietăți fizice ale materiei.

Modelul gazului perfect postulează următoarele despre structura și dinamica particulelor gazului perfect:

1. Gazul perfect constă dintr-un număr foarte mare de particule, identice, cu aceeași masă  $m_0$ , numite convențional în

continuare molecule. Numărul acestor molecule într-un volum de dimensiuni microscopice este suficient de mare pentru a permite folosirea metodelor de analiză statistică.

2. Volumul fiecărei molecule este considerat așa de mic încât ele pot fi idealizate ca puncte materiale.
3. Mișcarea fiecărei molecule are loc în conformitate cu legile mecanicii newtoniene. În ansamblu moleculele au o mișcare dezordonată, neexistând nicio direcție privilegiată.
4. Între molecule au loc ciocniri perfect elastice. Procesul propriu-zis de interacțiune între molecule în timpul ciocnirii este ignorat. Între ciocniri (relativ rare datorită dimensiunilor lor foarte mici) se consideră că molecula are o mișcare rectilinie uniformă.

Postulatele de mai sus sunt îndeplinite relativ bine de gazele aflate la presiuni mici. Datele experimentale arată buna concordanță cu realitatea la presiuni sub  $5 \times 10^6$  Pa și temperaturi mult superioare celei critice.

### 1.3.1. Gazul perfect clasic

Un *gaz perfect clasic*, numit și *gaz Boltzmann*, este un model al gazului la care sunt îndeplinite postulatele gazului perfect și mișcarea moleculelor punctuale se supune exclusiv legilor mecanicii newtoniene. Pornind de la legile dinamicii care guvernează mișcarea moleculelor, prin folosirea unor metode matematice de mediere statistică a parametrilor cinematici și dinamici (viteză, impuls, forță, energie cinetică etc.) ai moleculelor, se deduc legile termodinamicii gazului ideal. Studiul gazului perfect clasic a fost dezvoltat de către Ludwig Boltzmann în cadrul teoriei cinetice a gazelor. Relațiile matematice pe care această teorie o stabilește explică în mare măsură legătura dintre parametrii macroscopici (presiune, temperatură, energie internă etc.) ai unui sistem termodinamic format dintr-un gaz ideal și parametrii microscopici ai constituenților gazului (masa moleculei, viteza medie, energia cinetică medie etc.)

### 1.3.1.1. Distribuția Maxwell-Boltzmann

Există diferite expresii matematice pentru *distribuția Maxwell-Boltzmann*. Astfel, pentru a descrie distribuția a  $N$  particule în stări cu energii diferite, vom considera  $N_i$  numărul de particule aflate în starea cu energia  $\varepsilon_i$ , astfel încât:

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\varepsilon_i/k_B T}, \quad (1.5)$$

unde  $Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$  este *suma statistică*, iar sumarea are loc după toate microstările sistemului.

Ecuția (1.5), scrisă în reprezentarea impulsului  $\vec{p} = [p_x, p_y, p_z]$ , dat fiind relația dintre energia cinetică și impulsul particulei cu masa  $m_0$ , are forma:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2}{2m_0 k_B T}},$$

iar distribuția  $N_i/N$  este proporțională cu funcția densității de probabilitate  $f_{\vec{p}}$  pentru a observa o moleculă cu aceste valori ale componentelor impulsului, astfel încât:

$$f_{\vec{p}}(p_x, p_y, p_z) = \frac{c}{Z} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_0 k_B T}}. \quad (1.6)$$

Constanta de normare  $c$  din (1.6) poate fi determinată ținându-se cont de faptul că integrala acestei ecuații după toate valorile  $p_x$ ,  $p_y$  și  $p_z$  trebuie să fie 1, adică probabilitatea unei molecule de a avea un oarecare impuls, astfel încât  $c = \frac{Z}{(2\pi m_0 k_B T)^{3/2}}$ . Prin urmare,

$$f_{\vec{p}}(p_x, p_y, p_z) = \left( \frac{1}{2\pi m_0 k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_0 k_B T}} \quad (1.7)$$

$$\equiv \left( \frac{1}{2\pi m_0 k_B T} \right)^{3/2} f_{\vec{p}}(p_x) f_{\vec{p}}(p_y) f_{\vec{p}}(p_z)$$

Ținând cont de exprimarea densității de probabilitate a vitezei  $f_{\vec{v}}$  prin cea pentru impuls,  $f_{\vec{v}} d^3 v = f_{\vec{p}} \left( \frac{d\vec{p}}{d\vec{v}} \right)^3 d^3 v$ , și  $\vec{p} = m\vec{v}$ , obținem din (1.7):

$$f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_0(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}}, \quad (1.8)$$

care este *distribuția Maxwell-Boltzmann a vitezelor moleculelor unui gaz perfect*. Probabilitatea determinării particulei cu valoarea vitezei într-un interval infinitesimal  $[dv_x, dv_y, dv_z]$  în vecinătatea vitezei  $\vec{v} = [v_x, v_y, v_z]$  este definită, ținând cont de distribuția (1.8), ca  $f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ . Similar cazului impulsului, variabilele  $v_x$ ,  $v_y$  și  $v_z$  posedă distribuții independente, astfel încât  $f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z) = f_{\vec{v}}(v_x) f_{\vec{v}}(v_y) f_{\vec{v}}(v_z)$ , unde distribuția într-o singură direcție este

$$f_{\vec{v}}(v_i) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m_0 v_i^2}{2k_B T}}. \quad (1.9)$$

Comparând (1.8) și (1.9) cu funcția  $f(x; \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$  a distribuției Gauss (vezi și problema din Anexa 3), obținem valoarea medie  $\mu_{\bar{v}} = \mu_{v_i} = 0$  și dispersia  $\sigma_{v_i} = \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}}$ ,  $\sigma_{\bar{v}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}}$ .

Pentru modulul vitezei moleculelor  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ , intervalul de viteze se reprezintă în coordonate sferice  $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\varphi dv d\theta d\varphi$ , unde  $\varphi = [0, 2\pi]$  și  $\theta = [0, \pi]$ . Funcția densității de probabilitate pentru viteză

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m_0}{k_B T}\right)^3 v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}} \quad (1.10)$$

este denumită distribuția lui Maxwell pentru vitezele moleculelor în echilibru termic cu parametrul de distribuție  $a = \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}}$ .

Deși din relația (1.10) obținem distribuția vitezelor moleculelor sau, cu alte cuvinte, fracțiunea de timp în care molecula posedă o oarecare viteză, deseori este necesar să se calculeze așa mărimi ca viteza medie  $\bar{v}$ , viteza cea mai probabilă  $v_p$  și viteza relativă  $u = v/v_p$ . Pentru a calcula cea mai probabilă viteză, se rezolvă ecuația  $\frac{df(v)}{dv} = 0$ , astfel încât

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (1.11)$$

Pentru molecula de azot  $N_2$  la temperatura camerei ( $T=300$  K), din (1.11) se obține  $v_p=422$  m/s (vezi masa atomului de azot în Anexa 1).

Viteza  $\bar{v}$  reprezintă media matematică după distribuția lui Maxwell  $f(v)$  definită de (1.10). Prin urmare,

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_p. \quad (1.12)$$

Comparând (1.11) și (1.12),  $\bar{v} > v_p \approx 0.886\bar{v}$ .

Ținând cont de reprezentarea impulsului prin energie,  $p^2 = 2m_0\varepsilon$ , și de distribuția lui Maxwell (1.10), se poate scrie funcția de distribuție după energie:

$$f_\varepsilon d\varepsilon = f_p \left( \frac{dp}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon = 2\sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \left( \frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon,$$

iar distribuția energiei raportate unui grad de libertate,  $\varepsilon'$ , este

$$f_{\varepsilon'} d\varepsilon' = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\pi k_B T}} e^{-\frac{\varepsilon'}{k_B T}} d\varepsilon',$$

deoarece energia este uniform distribuită

între toate cele trei grade de libertate. În condiții de echilibru, această distribuție este valabilă pentru orice număr de grade de libertate.

### 1.3.1.2. Ecuația termică de stare

Pentru a determina *ecuația termică de stare a gazului perfect*, vom considera un număr mare  $N$  de molecule aflate într-o incintă cubică cu latura  $l$ , cu pereți perfect elastici, în care sunt îndeplinite premisele de mai sus. Macroscopic, sistemul este în echilibru termodinamic la temperatura  $T$ . Microscopic, este într-o stare staționară. Conform *legii lui Pascal*, presiunea este aceeași pe toate fețele cubului. Energia  $E$  a sistemului este constantă, iar energia  $\varepsilon_i$  a unei molecule variază aleatoriu în urma ciocnirilor, însă statistic energia sa medie este

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} = \frac{m_0 \bar{v}^2}{2},$$

unde  $\sqrt{\bar{v}^2}$  este *viteza medie pătratică a moleculelor*. Energia totală a sistemului va fi

$$E = \frac{m_0}{2} \sum_{i=1}^N v_i^2,$$

de unde se obține expresia vitezei medii pătratice:

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}}.$$

Considerând că  $N/6$  din molecule lovesc un perete, fiind reflectate, deci fiecare îi cedează un impuls  $2m_0\sqrt{\bar{v}^2}$ . La nivel macroscopic suma impulsurilor cedate este egală cu o forță  $F$ , care acționează un timp  $\Delta t$ , aplicând pe perete o presiune  $P$ :

$$F\Delta t = Pl^2\Delta t = \frac{N}{6} 2m_0\sqrt{\bar{v}^2}.$$

Timpul  $\Delta t$  care corespunde timpului de parcurgere de către o moleculă a laturii cubului este  $\Delta t = \frac{l}{\sqrt{\bar{v}^2}}$ , de unde  $Pl^2 \frac{l}{\sqrt{\bar{v}^2}} = \frac{N}{6} 2m_0\sqrt{\bar{v}^2}$

sau, ținând cont de volumul cubului  $V = l^3$ , se obține:

$$PV = \frac{1}{3} Nm_0\bar{v}^2 = \frac{2}{3} N\bar{\epsilon}, \quad (1.13)$$

care este forma microscopică a ecuației termice de stare a gazului perfect. Există și demonstrații mai riguroase pentru ecuația (1.13), la fel ca și pentru expresia (1.5), care însă includ mai multe noțiuni din fizica statistică și depășesc cadrul acestui curs de termodinamică.

*Interpretarea statistică a temperaturii*, sau dependența temperaturii de viteza medie pătratică, poate fi obținută comparând ecuația (1.13) cu ecuația termică de stare a gazului ideal (1.3):

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}},$$

iar energia sistemului devine

$$E = N \frac{m_0 \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (1.14)$$

În teoria gazului perfect fiecare moleculă considerată punctiformă se poate mișca în trei direcții corespunzătoare celor trei dimensiuni ale spațiului, deci are  $i=3$  grade de libertate. Dacă se generalizează numărul gradelor de libertate  $i$ , atunci expresia *energiei interne* pentru un mol de gaz perfect este  $U = \frac{i}{2} N_A k_B T = \frac{i}{2} RT$  și teoria poate fi extinsă pentru molecule care nu sunt considerate punctiforme, de exemplu cele biatomice, reprezentate ca niște haltere. În acest caz, molecula, în afară de cele trei posibilități de translație, are și trei posibilități de rotație, însă cea din jurul axei care unește cei doi atomi nu este percepută drept schimbare de poziție, astfel că se consideră că molecula biatomică are  $i=5$  grade de libertate, iar energia moleculelor se repartizează uniform pe aceste grade de libertate.

În limitele în care este admisibil modelul gazului perfect, temperatura este direct proporțională cu energia cinetică medie a unei molecule, respectiv cu energia sistemului, energie care depinde numai de temperatură, conform relației (1.14). Modelul gazului perfect clasic nu ține cont de efecte relativiste sau de caracterul cuantic al particulelor constituente. Acest aspect limitează aplicabilitatea modelului, în sensul că rezultatele teoriei cinetice a gazului ideal nu mai sunt în concordanță cu observațiile empirice pentru domenii de temperaturi foarte joase sau foarte înalte și nici pentru presiuni foarte mari. De asemenea, modelul nu poate fi aplicat sistemelor de particule la care efectele cuantice sunt semnificative (electroni, fotoni etc.).

### 1.3.2. Amestecuri de gaze perfecte

În practică, agenții termici gazoși sunt amestecuri în diverse proporții ale unor specii diferite de gaze; de exemplu, aerul atmosferic, gazele de ardere, gazul de furnal. În anumite condiții fizice de temperatură și presiune amestecurile de gaze au un comportament

foarte apropiat de cel al gazului perfect. Termodinamica studiază *amestecurile de gaze perfecte* în ipoteza că între componenți nu există reacții chimice, prin urmare compoziția amestecului este considerată constantă. Amestecurile de gaze perfecte se pot defini diferit în baza a două ipoteze:

- Componentele amestecului sunt răspândite în întregul volum, adică fiecare gaz ocupă același volum și are aceeași temperatură ca și amestecul, dar presiunile parțiale ale componentelor sunt diferite.
- Gazele componente se consideră separate prin intermediul unor pereți nepermeabili imaginari, fiecare având aceeași presiune și temperatură ca și amestecul, dar volumele parțiale ale componentelor sunt diferite.

Cele două ipoteze conduc la aceleași rezultate, legătura dintre parametrul amestecului și cel al componentelor este dat în condițiile primei ipoteze de *legea lui Dalton*, care afirmă că într-un amestec de gaze fiecare gaz ce intră în componența amestecului se răspândește uniform în întregul volum ocupat de amestec, iar presiunea totală este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente, adică  $P = \sum_k P_k$ . În ipoteza a doua, legătura este dată de *legea lui Amagat*, conform căreia volumul ocupat de un amestec de gaz este egal cu suma volumelor parțiale ocupate de gazele componente, considerate la presiunea și temperatura amestecului, adică  $V = \sum_k V_k$ .

Verificarea acestor legi se face folosind forma microscopică a ecuației de stare (1.6). Fie dat un amestec de  $i$  gaze perfecte care ocupă volumul  $V$ , având fiecare  $N_k$  ( $k=1,2,\dots,i$ ) molecule de energie cinetică medie  $\varepsilon_k$ , aflate la temperatura  $T$ . Folosind forma microscopică a ecuației respective de stare, rezultă că presiunea totală exercitată de amestecul de gaze perfecte este

$$PV = \sum_{k=1}^i \frac{2}{3} N_k \bar{\varepsilon}_k,$$

iar pentru presiunea parțială a componentei  $k$  putem, prin urmare, scrie

$$P_k = \frac{1}{V} \frac{2}{3} N_k \bar{\varepsilon}_k.$$

Înlocuind expresia presiunii parțiale în relația presiunii totale, se obține  $P = \sum_{k=1}^i P_k$ , adică un amestec de gaze perfecte respectă legea lui Dalton.

Similar legii lui Dalton, pentru a verifica legea lui Amagat se consideră un amestec de  $i$  gaze perfecte care ocupă fiecare un volum  $V_k$  ( $k=1,2,\dots,i$ ), având  $N_k$  molecule de energie cinetică medie  $\varepsilon_k$ , aflate la aceeași temperatură  $T$  și presiune  $P$ . Folosind forma microscopică (1.6) a ecuației de stare, rezultă că volumul total ocupat de amestecul de gaze perfecte iarăși este

$$PV = \sum_{k=1}^i \frac{2}{3} N_k \bar{\varepsilon}_k,$$

iar volumul parțial al componentei  $k$  este

$$V_k = \frac{1}{P} \frac{2}{3} N_k \bar{\varepsilon}_k$$

și, înlocuind expresia volumului parțial în relația volumului total, rezultă  $V = \sum_{k=1}^i V_k$ , adică un amestec de gaze perfecte respectă și legea lui Amagat.

### 1.3.3. Gaze perfecte cuantice

Statisticile Bose-Einstein și Fermi-Dirac se aplică atunci când efectele cuantice sunt importante, iar particulele care alcătuiesc sistemul sunt indistincte. Efectele cuantice apar atunci când concentrația de particule satisface condiția  $\frac{N}{V} \geq n_q$ , unde  $n_q$  este așa-numita *concentrație cuantică*, pentru care distanța dintre particule devine egală cu lungimea de undă de Broglie.

Statistica Bose-Einstein a fost introdusă pentru fotoni în anul 1924 de către Satyendra Nath Bose și generalizată pentru atomi de Albert Einstein în 1924–1925.

Bazele statisticii Fermi-Dirac au fost publicate pentru prima dată în anul 1926 de către Enrico Fermi și Paul Dirac.

### 1.3.3.1. Gazul Bose

Un gaz perfect Bose este format din particule cu spinii întregi, numite *bosoni*, aflate în stare de echilibru termodinamic și care se supun legilor statisticii Bose-Einstein din cadrul fizicii statistice cuantice. Bosonii sunt responsabili de interacțiunea nucleară slabă. Din clasa bosonilor fac parte fotonii și mezonii (particule subatomice, cu sarcină pozitivă sau negativă, având o viață foarte scurtă și o masă de aproximativ 200 de ori mai mare decât cea a unui electron). Mezonii se obțin artificial în acceleratoare de particule.

Un exemplu remarcabil reprezintă *bosonul Higgs*, numit așa după fizicianul scoțian Peter Higgs, care l-a prezis a exista încă în anul 1964. Bosonul Higgs este supranumit “particula lui Dumnezeu”, este o particulă elementară ipotetică din familia bosonilor despre care se crede că face parte din mecanismul care conferă masă celorlalte particule elementare, inclusiv Universului, și singura particulă care este prezisă de teoria particulelor elementare și interacțiunilor dintre ele (Modelul Standard). Particula aceasta este caracterizată doar de masa sa de repaus, toate celelalte numere cuantice fiind zero. De aproape jumătate de secol, bosonul Higgs a fost căutat experimental cu acceleratoare de particule tot mai performante, inclusiv acceleratorul de particule de la CERN (din franceză – *Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire*), care cuprinde un tunel subteran cu lungimea de 29 de kilometri și se află la granița franco-elvețiană. Aici fizicienii au reușit să recreeze condițiile care au existat la o fracțiune de secundă după Big Bang (Marea Explozie în urmă cu 14 miliarde de ani) și au descoperit, la 4 iulie 2012, existența bozonului Higgs: circa 133 mase de repaus ale protonului. “Am ajuns la o piatră de hotar în încercarea noastră de a înțelege natura”, a spus Rolf-Dieter Heuer, directorul general al CERN din Elveția, adăugând:

“Descoperirea acestei particule deschide drumul către studii avansate, iar acest lucru ne poate lămuri în legătură cu mai multe mistere ale Universului.”<sup>1</sup>

Gazul perfect Bose în statistica cuantică este considerat ca fiind format din molecule punctiforme, iar energia lui se reduce astfel la forma translațională. Fie dat un număr de nivele energetice indexate cu  $i$ . Fiecare nivel are energia  $\varepsilon_i$  și conține  $n_i$  particule. Vom presupune, că orice nivel conține un număr distinct  $g_i$  de subnivele, toate posedând aceeași energie. De exemplu, două particule pot avea diferite impulsuri, prin urmare diferă între ele după impulsuri, însă, totodată, pot poseda aceleași valori ale energiei. Mărimea dată  $g_i$ , asociată cu nivelul  $i$ , se numește *degenerarea nivelului energetic*. Orice număr de bosoni pot ocupa același subnivel, iar *funcția de distribuție Bose-Einstein*  $N(\varepsilon)$  scrisă în forma diferențială este

$$dN = \frac{dg}{Be^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1}, \quad (1.15)$$

unde degenerarea depinde de valoarea factorului  $1/B$ , care pentru cele mai multe gaze este proporțional cu  $10^{-5}$  la temperatura și presiunea ordinară. În general, degenerarea gazului este mai pronunțată pentru particule de masă mică, la temperaturi joase și la volume mici, adică la presiuni ridicate, astfel încât abaterile lor de la comportarea ideală datorată degenerării sunt cu mult mai mici decât abaterile datorate forțelor intermoleculare și deci nu pot fi ușor observate. Prin urmare, efectul degenerării poate fi mai lesne observat în cazul heliului care are o pondere moleculară redusă, punct de fierbere coborât (4.2 K, vezi Anexa 2). La presiunea atmosferică, pentru heliu rezultă  $\frac{1}{B} = 0.134$ , valoare suficient de mare pentru ca abaterea de la comportarea clasică să fie sesizabilă.

Presiunea și energia unui gaz Bose sunt mai mici decât ale unui gaz perfect clasic (Maxwell-Boltzmann), la aceeași temperatură și același volum. Aceste proprietăți pot fi observate direct din expresia

---

<sup>1</sup> DER SPIEGEL, nr.28, 9 iulie 2012, <http://www.spiegel.de>

explicită a *ecuației de stare a gazului Bose*, care este o consecință a formei particulare a funcției de distribuție (1.15):

$$P = \frac{RT}{V} \left( 1 - \frac{1}{2^{5/2} B} - \frac{1}{3^{5/2} B^2} - \frac{1}{4^{5/2} B^3} - \dots \right).$$

Pentru nivele de energie ridicate, unitatea din (1.15) poate fi neglijată în comparație cu  $Be^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}$  și numărul moleculelor cu energii cuprinse într-un domeniu este identic cu cel rezultat din distribuția clasică (vezi expresia (1.5)). Pentru stări de energii mai joase, prezența termenului  $-1$  la numitorul funcției de distribuție (1.15) mărește numărul de molecule din gazul Bose pentru același domeniu energetic față de cazul clasic.

Cel mai important efect al statisticii Bose-Einstein în cazul gazului perfect constă în suprapopularea nivelelor cu energii joase. La temperaturi foarte scăzute și presiuni mari are loc o degenerare extremă a gazului în urma căruia se produce o condensare a gazului care nu se datorează acțiunii forțelor intermoleculare, fenomen cunoscut sub denumirea de *condensare Einstein*, iar gazul aflat într-o asemenea stare energetică se numește *condensatul lui Einstein*. Fenomenul condensării Bose-Einstein, prezis în 1925, a fost observat experimental abia în anul 1995, pentru un gaz format din atomi de rubidiu răcit până la temperatura de 170 nK, de către Eric Cornell, Carl Wieman și Wolfgang Ketterle, care în 2001 au devenit laureați ai Premiului Nobel în Fizică.

### 1.3.3.2. Gazul Fermi

Un gaz perfect Fermi este un gaz format din particule numite *fermioni*, caracterizate prin aceea că au spinii semîntregi și satisfac *principiul Pauli* (nu pot exista doi fermioni în aceeași stare cuantică), aflate în stare de echilibru termodinamic și care se supun legilor statisticii Fermi-Dirac din cadrul fizicii statistice cuantice. Cele mai cunoscute particule din clasa fermionilor sunt electronii.

*Funcția de distribuție Fermi-Dirac* pentru un sistem de fermioni se poate scrie sub forma:

$$dN = \frac{dg}{Be^{\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1}. \quad (1.16)$$

Observăm că relația (1.16) se deosebește de funcția de distribuție Bose-Einstein (1.15) doar prin semnul unității de la numitor.

*Ecuatia termică de stare a gazului perfect Fermi* în cazul degenerării slabe are forma

$$P = \frac{RT}{V} \left( 1 + \frac{1}{2^{5/2} B} - \frac{1}{3^{5/2} B^2} + \frac{1}{4^{5/2} B^3} - \dots \right),$$

unde, la fel ca și în cazul gazului Bose, presiunea gazului Fermi diferă de cea a gazului perfect clasic, deviațiile de la comportarea față de aceasta sunt de același ordin de mărime ca și ale gazului perfect Bose. Din acest motiv nu pot fi observate decât la gaze formate din particule ușoare, cum ar fi gazul electronic și gazul izotopic de heliu.

La temperaturi extrem de joase, constanta  $B$  devine subunitară, astfel că are loc o degenerare extremă a gazului. În acest caz, forma ecuației de stare scrisă pentru degenerarea slabă nu mai este valabilă, obținerea ei pe cale teoretică fiind dificilă. Un rezultat foarte important al statisticii Fermi-Dirac se obține pentru cazul limită al temperaturii zero absolut. Pentru  $T=0$  K, valoarea constantei  $B$  este foarte mică sau zero, astfel că factorul  $1/B \rightarrow \infty$ . Spre deosebire de gazul perfect clasic și gazul Bose, care pentru  $T=0$  au energia gazului nul  $E_0=0$ , gazul Fermi dispune de energie apreciabilă la această temperatură. Energia gazului la zero absolut este dată de relația

$$E_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F. \quad (1.17)$$

Energia  $\epsilon_F$  se numește *energie Fermi*. Această energie reprezintă energia celui mai înalt nivel energetic completat la temperatura zero absolut, pentru un sistem dat, compus din  $N$  fermioni. Din (1.17) putem obține energia unui singur fermion la zero absolut:

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F.$$

Aplicând aparatul matematic propriu statisticii cuantice, se deduc energia gazului perfect, ecuația de stare termică, respectiv expresia oricărui alt parametru de stare macroscopic. Distribuțiile cuantice concordă bine cu distribuția lui Maxwell în domeniul clasic (adică pentru densități mici ale gazului) și concordă cu experiența acolo unde distribuția clasică nu mai este valabilă. Datorită acestui aspect, după cum deja a fost menționat, se remarcă în principal trei variante de gaz perfect. Primul model este cel clasic, sau gazul perfect Maxwell-Boltzmann, și două gaze perfecte cuantice: gazul Bose și gazul Fermi. Pentru fiecare din aceste modele, postulatele enunțate în paragraful 1.3 sunt valabile, diferența dintre ele constând în distribuția vitezelor particulelor asociate. Modelele cuantice au un grad mare de generalitate în sensul că, prin trecerea la limită pentru cazul clasic, ele se reduc la modelul gazului perfect clasic.

Verificarea experimentală a concordanței dintre premisele gazului perfect și comportamentul gazelor reale a fost făcută printr-o serie de experiențe din domeniul fizicii moleculare. Astfel, o primă verificare calitativă directă a mișcării rectilinii și a existenței haosului molecular (a mișcării termice) a fost realizată în 1911 de către Louis Dunoyer prin experimentul care îi poartă numele. O dovadă indirectă a mișcării complet dezordonate a moleculelor unui gaz aflat în stare de echilibru termic o constituie mișcarea browniană cunoscută încă din 1827 și explicată din punct de vedere cantitativ de către Albert Einstein în 1905 prin efectul ciocnirilor întâmplătoare dintre moleculele unui fluid. În 1920, Otto Stern realizează un experiment pentru determinarea vitezei moleculelor care a permis, pe lângă determinarea cantitativă a vitezei medii, și o apreciere calitativă a distribuției moleculelor după viteză. La propunerea lui Stern, în 1927, J.L.Costa, H.D.Smith și K.T.Compton efectuează un alt experiment prin care se confirmă valabilitatea legii de distribuție a lui Maxwell. Dezvoltarea tehnicii și ingineriei sistemelor de măsurare a făcut posibil, în 1955, ca R.C.Miller și P.Kusch să reia ideea lui O.Stern și să facă o verificare experimentală de înaltă precizie a valabilității distribuției lui Maxwell. Rezultatele acestor experiențe au arătat că

teoria cinetico-moleculară a gazului perfect în forma elaborată de R.Clausius, J.C.Maxwell și L.Boltzmann descriu cu precizie foarte bună comportamentul gazelor reale în anumite condiții fizice. Cu toate că distribuția lui Maxwell a vitezelor moleculelor unui gaz perfect concordă remarcabil cu constatările experimentale făcute pentru condiții fizice obișnuite, ea nu mai este valabilă la densități mari (ceea ce corespunde fie unor presiuni mari, fie unor temperaturi extrem de scăzute), când ipotezele teoriei cinetice clasice nu mai sunt valabile. Pentru aceste domenii, descrierea comportamentului gazului se poate face folosind distribuțiile de viteză bazate pe principiile mecanicii cuantice, adică distribuțiile Bose-Einstein și Fermi-Dirac.

## 1.4. Principiile termodinamicii

Descrierea termodinamică a proceselor se bazează pe două principii, care generalizează nemijlocit datele experimentale. Aceste principii permit să introducem două *funcții de stare* determinate univoc de parametrii sistemului: energia internă  $U$  și entropia  $S$ .

### 1.4.1. Principiul întâi al termodinamicii

O serie de experimente esențiale pentru fundamentarea teoretică a termodinamicii au fost efectuate asupra unor sisteme separate de lumea înconjurătoare printr-un *înveliș adiabatic*. Un asemenea înveliș are însușirea că, odată aplicat unui sistem aflat în echilibru termodinamic, starea acestui sistem poate fi schimbată numai prin efectuarea unui lucru mecanic de către forțe acționând din exterior asupra sistemului. O transformare a unui sistem închis în înveliș adiabatic se numește *transformare adiabatică*.

Sinteza rezultatelor experimentelor amintite constituie formularea clasică a **principiului întâi al termodinamicii: în orice transformare adiabatică a unui sistem, lucrul mecanic efectuat de forțele exterioare depinde numai de starea inițială și de starea finală a sistemului.**

Conform principiului întâi al termodinamicii, există o funcție univocă de stare  $U$ , numită *energie internă*, egală cu diferența dintre

energia totală a sistemului și energia cinetică de mișcare a sistemului ca un tot întreg și energia ei potențială în câmpul exterior. Astfel, **energia internă** a sistemului termodinamic reprezintă **energia cinetică a particulelor care formează sistemul plus energia potențială de interacțiune dintre ele**. Primul principiu al termodinamicii a fost o formă precursoră legii conservării energiei la procesele în care intervine mișcarea termică a materiei. Acest principiu a fost enunțat pentru prima dată de către R.J. Mayer în 1842. La baza enunțului său a stat observația experimentală că lucrul mecanic se poate transforma în căldură și invers. Transformarea directă a căldurii în lucru mecanic se realizează prin intermediul *mașinilor termice*. Dacă se consideră un sistem adiabatic, adică între sistem și mediul înconjurător să nu aibă loc schimb de căldură, atunci starea unui astfel de sistem se poate schimba prin efectuarea unui lucru mecanic asupra sa de către mediul înconjurător și invers.

**Prima lege a termodinamicii** se formulează în modul următor: **la trecerea sistemului din starea inițială în cea finală variația energiei interne  $dU$  este egală cu diferența dintre cantitatea de căldură  $dQ$  comunicată sistemului și lucrul  $dW$  efectuat de sistem:**

$$dQ = dU + dW, \quad (1.18)$$

unde notațiile  $dW$  și  $dQ$  pentru cantitățile elementare de lucru și căldură sunt folosite pentru a indica că ele nu sunt diferențiale totale ( $d$  este așa-zisa *diferențială neexactă*).  $dU$ , dimpotrivă, este o diferențială totală pentru care

$$\oint dU = 0.$$

Condițiile de existență a unei diferențiale totale arbitrare  $dZ = Xdx + Ydy$  constau, după cum se știe, în egalitatea derivatelor mixte de ordinul doi:

$$\left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y.$$

Fie  $A$  este o *forță generalizată*, racordată parametrului extern  $a$ , care în cazul unui echilibru termodinamic este funcție de parametrul

externi și temperatură. La o schimbare infinit de mică a parametrului  $a$ , *lucrul elementar efectuat de sistem* este

$$dW = A \cdot da,$$

iar la variația a  $n$  parametri externi se obține:

$$dW = \sum_i A_i da_i .$$

În cazul particular *de dilatare cvasistatică* a sistemului împotriva forțelor de comprimare uniformă izotropă, *lucrul elementar* este

$$dW = P \cdot dV, \quad (1.19)$$

unde  $P$  este presiunea gazului sau a lichidului, iar  $dV$  este creșterea volumului sistemului respectiv.

Un alt caz particular îl constituie *lucrul elementar efectuat la variația intensității câmpului electric*  $\vec{E}$  într-un mediu dielectric, ca rezultat al mișcării sarcinilor electrice care generează acest câmp:

$$dW = -\frac{1}{4\pi} (\vec{E}, d\vec{D}), \quad (1.20)$$

unde  $\vec{D}$  este vectorul inducției electrice.

În cadrul calculelor se face următoarea convenție: căldura  $dQ$  este pozitivă dacă este primită de sistem din exterior și negativă dacă este cedată de sistem exteriorului; lucrul mecanic  $dW$  este pozitiv, dacă este efectuat de sistem asupra exteriorului, și negativ, dacă este efectuat de exterior asupra sistemului. Această convenție este, ca orice convenție, arbitrară și în locul ei poate fi aleasă alta, însă forma descrisă permite ca la mașinile termice mărimile care definesc *randamentul termic* să aibă valori pozitive (vezi paragrafele 1.4.3 și 1.10).

O consecință a principiului întâi al termodinamicii este aceea că este imposibil să funcționeze un *perpetuum mobile de speța întâi*, prin perpetuum mobile de speța întâi înțelegându-se un sistem termodinamic capabil să furnizeze un lucru mecanic exteriorului, fără a primi o energie echivalentă sub formă de căldură din exterior. Să

considerăm în acest scop un sistem ce suferă o transformare ciclică, adică o transformare în care starea finală coincide cu starea inițială. Energia internă fiind o mărime de stare, variația ei într-o astfel de transformare este nulă, ceea ce conduce la  $dQ = dW$ , fapt care, în conformitate cu convenția stabilită, impune ca sistemul să primească căldura din exterior pentru a putea efectua lucrul mecanic asupra acestuia.

### 1.4.2. Aplicații ale principiului întâi al termodinamicii la gazele perfecte: capacități termice ale gazelor

Se numește *capacitate termică*  $c$  a unui sistem într-un anumit proces considerat și la o anumită temperatură căldura necesară pentru a ridica cu un grad temperatura sistemului, fără schimbarea stării de agregare:

$$c = \lim_{t \rightarrow t_0} \frac{\Delta Q}{t - t_0} = \frac{dQ}{dT}. \quad (1.21)$$

Unitatea de măsură a lui  $c$  în Sistemul Internațional de unități este J/K.

Capacitatea termică raportată la unitatea de masă dintr-o substanță omogenă se numește *capacitate termică masică*, iar cea raportată la unitatea de volum – *capacitate termică volumică*. Vechea denumire de *căldură specifică* este ambiguă și nu poate fi recomandată. Obținem:

$$C = \frac{c}{m} \quad [ \text{J} / (\text{kg} \cdot \text{K}) ]$$

și, respectiv,

$$C = \frac{c}{V} \quad [ \text{J} / (\text{m}^3 \cdot \text{K}) ].$$

*Capacitatea termică kilomolară*, folosită mai ales la gaze, reprezintă capacitatea termică a unui kilomol de gaz și se măsoară în J/(kmol·K). Deoarece cantitatea de căldură nu este o funcție de stare,

valoarea capacității termice va depinde de felul transformărilor prin care trece sistemul.

În fizică cele mai folosite sunt *capacitățile termice molare* la volum constant ( $C_V$ ) și la presiune constantă ( $C_P$ ), care se definesc prin cantitatea de căldură necesară încălzirii cu un grad a unui mol de gaz când se menține constant volumul  $V$  și, respectiv, presiunea  $P$ .

Energia internă a unui gaz este, în general, o funcție atât de  $T$ , cât și de  $V$ , și prin urmare:

$$dU(T, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (1.22)$$

Dacă se consideră o transformare la volum constant  $dV=0$ , din (1.19) rezultă  $dW=P \cdot dV=0$ , astfel înțat din (1.18) și (1.22) se obține:

$$(dQ)_V = dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (1.23)$$

Conform definiției (1.21) și egalității (1.23), capacitatea termică la volum constant va fi

$$c_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.24)$$

În mod analog, capacitatea termică molară la presiune constantă este dată de relația:

$$c_P = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.25)$$

Din relațiile (1.24) și (1.25) rezultă legătura generală dintre capacitățile termice la volum și presiune constantă:

$$c_P - c_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.26)$$

Pentru gazul ideal, conform *legii lui Joule*, energia internă depinde numai de temperatură  $U = U(T)$ . Aceasta se explică prin

aceea, că volumul ocupat de molecule și interacțiunile dintre ele pot fi neglijate. Cu alte cuvinte, energia gazului ideal, care se găsește la temperatură constantă, nu depinde de volumul pe care îl ocupă. Ca urmare, ținând cont și de ecuația de stare scrisă pentru un mol de gaz ideal  $PV=RT$ , se obține:

$$C_P - C_V = P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R.$$

și astfel din (1.26) se demonstrează formula cunoscută sub denumirea de *relația lui Mayer* (1.4).

Dacă se ține cont de expresia generalizată a energiei interne pentru  $n$  moli de gaz perfect care derivă din (1.14), unde  $i$  este numărul gradelor de libertate, atunci:

$$c_V = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{i}{2} Nk_B T \right) \right]_V = \frac{i}{2} Nk_B = \frac{i}{2} nR \quad (1.27)$$

și, mai ținând cont de relația lui Mayer scrisă pentru întregul sistem, se obține:

$$c_P = c_V + nR = \frac{i+2}{2} nR. \quad (1.28)$$

Un rol important în descrierea comportării gazelor îl joacă raportul dintre  $c_P$  și  $c_V$ , definite de relațiile (1.27) și, respectiv, (1.28), care este denumit *indicele adiabatic*:

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (1.29)$$

Indicele adiabatic din (1.29) are următoarele valori pentru gazele perfecte:

- Gaze monoatomice:  $\gamma=5/3=1.66$  (He, Ne, Ar, Kr, ...);
- Gaze biatomice:  $\gamma=7/5=1.4$  ( $N_2$ ,  $O_2$ , ...);
- Gaze tri- sau poliatomice:  $\gamma=4/3=1.33$  ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , ...).

Aceste valori nu sunt, în general, în concordanță cu măsurătorile efectuate asupra gazelor reale.

Din cele prezentate rezultă că  $c_P$ ,  $c_V$  și  $\gamma$  nu depind de temperatură în cazul gazului perfect, care poate fi considerat un caz particular al gazului ideal, deoarece:

- Respectă ecuația de stare a gazului ideal (ecuația lui Clapeyron-Mendeleev);
- Respectă relația lui Mayer (ca și gazul ideal);
- Capacitățile termice și indicele adiabatic nu depind de temperatură sau presiune (spre deosebire de gazul ideal).

### 1.4.3. Principiul al doilea al termodinamicii

*Principiul al doilea al termodinamicii* precizează condițiile în care are loc transformarea energiei termice în energie mecanică. El are un caracter calitativ, arată sensul în care se produc spontan transformările, fără să se refere la cantitățile de energie schimbate. El este o particularizare a principiului general al schimburilor de energie, conform căruia transformările spontane de energie se realizează de la potențialul mai înalt spre potențialul mai scăzut. Cel de-al doilea principiu al termodinamicii reprezintă o generalizare a rezultatelor experimentale legate de funcționarea mașinilor termice, iar descoperirea sa a fost legată de îmbunătățirea mașinilor termice.

Dacă principiul întâi al termodinamicii a fost un precursor al legii conservării energiei în domeniu proceselor termice, cel de al doilea principiu al termodinamicii a fost formulat ca o lege specifică proceselor termice. Astfel, principiul întâi al termodinamicii pune în evidență echivalența cantitativă dintre căldură și lucrul mecanic, însă el nu face nicio referire la direcția de desfășurare a proceselor termodinamice. Se spune că un *proces* de trecere dintr-o stare inițială  $1$  într-o stare finală  $2$  este *reversibil*, dacă este posibilă revenirea în starea inițială  $1$ , astfel încât la această stare a sistemului considerat și starea sistemelor înconjurătoare să fie identică cu starea lor inițială. Dacă la revenirea sistemului considerat în starea inițială  $1$ , starea sistemelor înconjurătoare diferă de starea lor inițială, atunci *procesul* este *irreversibil*.

Există câteva formulări ale principiului al doilea al termodinamicii.

În formularea inițială a lui Sadi Carnot (1824), se cunosc două teoreme bazate pe studiul randamentului mașinilor termice care funcționează după un ciclu format din două izoterme și două adiabate:

**Teorema I.** Randamentul unei mașini termice reversibile depinde numai de temperatura sursei calde și a sursei reci și nu depinde de natura substanței de lucru.

**Teorema II.** Randamentul unei mașini termice ireversibile este întotdeauna mai mic decât randamentul unei mașini termice care funcționează reversibil între aceleași limite de temperatură.

Dacă ambele mașini, atât cea reversibilă, cât și cea ireversibilă, primesc de la sursa caldă aceeași cantitate de caldura  $Q$  și cedează sursei reci cantitatea de căldură  $Q_0$ , respectiv  $Q'_0$ , rezultă că randamentul mașinii reversibile va fi

$$\eta = \frac{Q - |Q_0|}{Q} = \frac{T - T_0}{T} = 1 - \frac{T_0}{T},$$

iar al mașinii ireversibile este

$$\eta' = \frac{Q - |Q'_0|}{Q} < \frac{Q - |Q_0|}{Q}.$$

Cele două teoreme ale lui Carnot pot fi scrise sub forma

$$\frac{Q - |Q'_0|}{Q} \leq \frac{T - T_0}{T}.$$

Semnul egal se referă la ciclul reversibil, iar semnul “<” – la cel ireversibil.

În formularea lui William Thomson (lord Kelvin, 1851), este imposibilă construirea unui *perpetuum mobile de speța a doua* (adică a unei mașini termice care ar transforma periodic, fără compensație, căldura unui corp oarecare în lucru mecanic). Cu alte cuvinte, este imposibil ca o mașină termică să funcționeze numai cu o singură sursă termică. Din principiul al doilea al termodinamicii rezultă că, dacă lucrul mecanic se poate transforma integral în căldură, inversul nu este posibil. Din această cauză fenomenele naturale sunt ireversibile și

decurg într-un singur sens. De această formulare este legat cunoscutul *paradox al demonului lui Maxwell*, așa cum este reprezentat schematic în Fig.2. Cu alte cuvinte, fizicianul James Clerk Maxwell a propus un

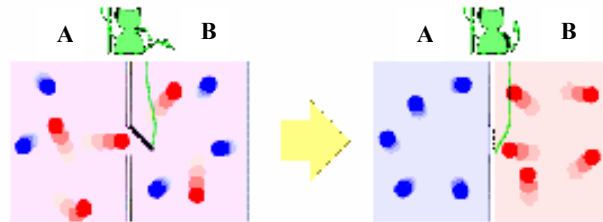


Fig.2. Reprezentarea schematică a paradoxului demonului lui Maxwell.

container imaginar divizat în două părți, **A** și **B**. Ambele părți sunt umplute cu același gaz la temperaturi egale. Un demon imaginar deschide orificiul dintre **A** și **B** doar pentru a redirecționa moleculele cu viteze mai mari decât viteza medie pe ansamblu în volumul **B**, iar pe cele cu viteze mai mici decât media – în **A**. Ca rezultat, viteza medie a moleculelor în **B** va crește, iar în **A** – va scăde. Dat fiind faptul că viteza moleculară medie corespunde temperaturii (vezi ecuația (1.14)), atunci temperatura crește spontan în **B** și scade în **A**, contrar principiului al doilea al termodinamicii.

În *formularea lui Rudolf Clausius* (1854), într-un proces arbitrar, căldura trece de la sine doar de la corpurile cu temperatură mai mare la corpurile cu temperatură mai mică. Cu alte cuvinte, fără cheltuială de lucru mecanic este imposibil să se treacă căldură de la un corp mai rece la un corp mai cald.

În *formularea lui Constantin Caratheodory* (1909), în orice vecinătate a unei stări arbitrare a unui sistem termodinamic în stare de echilibru există stări care nu pot fi atinse prin procese adiabatice. Formularea lui Caratheodory sugerează existența unei funcții de stare a cărei valoare este constantă pentru transformările adiabatice reversibile. Această funcție de stare se numește *entropie empirică* sau *termodinamică*, fiind legată de considerații geometrice în formularea matematicianului Caratheodory, și este notată cu  $S$ . Entropia

termodinamică se modifică în toate procesele care au loc cu schimb de căldură.

*Legea a doua a termodinamicii* stabilește existența încă a unei funcții univoce de stare – entropia  $S$ . Variația entropiei  $dS$  la trecerea reversibilă a sistemului dintr-o stare în alta este egală cu raportul cantității de căldură  $\delta Q$ , transmisă sistemului, la temperatura  $T$ :

$$dS = \delta Q / T . \quad (1.30)$$

În ecuația (1.30) mărimea  $1/T$  este, astfel, factorul integral al expresiei diferențiale pentru  $\delta Q$ . Dacă un sistem închis descrie un proces reversibil, entropia sa nu variază. La descrierea unui proces ireversibil entropia sistemului închis crește. Creșterea entropiei reflectă o tendință bine determinată în natură: căldura se transmite întotdeauna de la un corp mai cald la un corp mai rece, energia mecanică se transformă în căldură etc. Mai detaliat entropia se va studia în paragraful 1.5.

#### 1.4.4. Principiul al treilea al termodinamicii. Teorema Nernst

*Al treilea principiu al termodinamicii* a fost formulat mai întâi de către Walther Nernst în 1906 și a fost denumit *teorema Nernst*, iar apoi a fost reformulat de către Max Planck. Principiul al treilea nu conține funcții de stare, dar el face ca funcțiile de stare să poată fi determinate numeric și, deci, să poată fi utilizate în practică. **Principiul al treilea al termodinamicii** se referă la modul cum se comportă entropia unui sistem în vecinătatea temperaturii de zero absolut: **când temperatura absolută a unui sistem tinde către zero, entropia sa tinde către o constantă universală, finită, care, pentru sistemele pure condensate, poate fi egală cu zero.** Matematic teorema Nernst se exprimă ca  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ .

Astfel, pentru  $T \rightarrow 0$ , la  $V$  sau  $P$  constant, se obține din (1.21) și (1.30) pentru capacitatea termică  $c$ :

$$c = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} T \frac{dS}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dS}{d \ln T} \rightarrow 0,$$

deoarece  $\lim_{T \rightarrow 0} (\ln T) \rightarrow -\infty$ . La fel se poate demonstra că și

$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_P - c_V}{c_P} \rightarrow 0$ , care tinde către zero mai lent decât diferența de la

numărător  $c_P - c_V$ .

## 1.5. Entropia

Există trei formulări ale entropiei (din limba greacă  $\epsilon\nu\tau\rho\pi\acute{\alpha}$ ): *termodinamică*, *statistică* și *informațională*.

### 1.5.1. Entropie termodinamică

În termodinamică, entropia este o măsură a cât de aproape de echilibrul termodinamic este un sistem termodinamic. Noțiunea a fost introdusă de Rudolf Clausius în 1865. Este o funcție macroscopică de stare caracterizată prin relația:

$$S_A = \int_{A_0}^A \frac{dQ_{rev}}{T},$$

unde  $dQ_{rev}$  este cantitatea de căldură schimbată cu exteriorul într-o transformare reversibilă, între starea  $A$  la care se referă entropia  $S_A$  și starea de referință  $A_0$ , iar  $T$  este temperatura absolută la care are loc transformarea.

*Diferența de entropie* între două stări  $A$  și  $F$  este

$$S_F - S_A = \int_A^F \frac{dQ_{rev}}{T}.$$

*Entropia masică* este raportul dintre entropia unui corp omogen și masa acestuia.

## 1.5.2. Entropie statistică

Entropia statistică este o noțiune introdusă de Ludwig Boltzmann în 1872 și definită de formula

$$S_B = k_B \ln \Omega. \quad (1.31)$$

Pentru a defini (1.31), se consideră un sistem macroscopic cu o anumită macrostare, iar microstările corespunzătoare se numerează cu  $1, 2, \dots, i, \dots$ , în total fiind  $\Omega$  microstări; probabilitatea ca sistemul să se afle în starea  $i$  este  $w_i$ . Deoarece nu se precizează condițiile concrete în care se află sistemul, valorile probabilităților  $w_i$  nu se cunosc; singurul lucru cunoscut este *condiția de normare*  $\sum_i w_i = 1$ .

Întrucât din (1.31) întotdeauna  $S \geq 0$ , atunci  $S_{\text{echilibru}} \geq S_{\text{neechilibru}}$ , adică entropia unui sistem haotic este mai mare decât a unui sistem ordonat. Echilibrul se stabilește în urma interacțiunii dintre părțile componente ale sistemului. În baza *legii creșterii entropiei*, formulată de Rudolf Clausius în 1865, într-un sistem izolat în stare de neechilibru procesele evoluează dintr-o stare cu entropie mai mică într-o stare cu entropie mai mare.

În locul sistemului dat se mai poate considera un ansamblu format dintr-un număr mare de sisteme identice  $n$ , fiecare având aceleași probabilități  $w_i$  de a se afla în microstarea  $i$ . Numărul de microstări ale ansamblului corespunzător situației în care  $n_1$  sisteme se află în starea 1,  $n_2$  sisteme se află în starea 2 etc., adică *ponderea statistică*  $\Omega_n$  este

$$\Omega_n = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_i! \dots} = \frac{n!}{\prod_i n_i!}. \quad (1.32)$$

Cu alte cuvinte,  $\Omega_n$  reprezintă numărul de moduri în care se poate realiza distribuția particulară  $(n_1, n_2, \dots)$ .

Conform definiției lui Boltzmann (1.31), rezultă că entropia ansamblului considerat anterior cu ponderea statistică (1.32) este dată de expresia

$$S_n = k_B \ln \Omega_n = k_B \ln \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_i! \dots} = k_B \left( \ln n! - \sum_i \ln n_i! \right).$$

Folosind *formula lui Stirling*  $\ln n! = n \ln n - n + O(\ln(n))$ , precum și relațiile  $\sum_i n_i = n$  și  $S_n = nS$  (entropia este o mărime aditivă), expresia lui Boltzmann (1.31) coincide cu formula lui Gibbs (1878) pentru entropia  $S$  atunci când toate probabilitățile  $w_i$  sunt egale:

$$S = -k_B \sum_i w_i \ln w_i. \quad (1.33)$$

În acest context, *ipoteza fundamentală a termodinamicii statistice* sau *postulatul fundamental în fizica statistică* reflectă faptul că ocuparea oricărei microstări se presupune a fi la fel de probabilă (de exemplu,  $w_i = 1/\Omega$ , deoarece  $\Omega$  este numărul de microstări). Această ipoteză este, de obicei, justificată pentru un sistem izolat aflat în echilibru. În termodinamică, un astfel de sistem este unul în care volumul, numărul de molecule și energia internă sunt constante, numit și *ansamblu microcanonic*.

### 1.5.3. Entropie informațională

Conceptul a fost introdus de Claude Shannon în lucrarea sa din 1948 “O teorie matematică a comunicației”. În teoria informației, *entropia Shannon*, sau *entropia informațională*, măsoară incertitudinea asociată cu o variabilă aleatorie. Această măsură indică și cantitatea de informație conținută într-un mesaj, exprimată, de obicei, în biți sau în biți pe simbol. Când este exprimată în biți, ea reprezintă lungimea minimă pe care trebuie să o aibă un mesaj pentru a comunica informația. Ea mai reprezintă și o limită absolută a celei mai bune compresii fără pierderi aplicabilă unor date comunicate: tratând un mesaj ca pe o serie de simboluri, cea mai scurtă reprezentare posibilă a mesajului are lungimea egală cu entropia Shannon în biți pe simbol înmulțită cu numărul de simboluri din mesajul original. Un șir lung de caractere repetate au entropia 0, deoarece fiecare caracter este previzibil. Entropia unui text în limba

engleză este de la 1.0 până la 1.5 biți pe literă. Echivalent, entropia Shannon măsoară media de conținut informațional pe care receptorul o pierde atunci când nu cunoaște valoarea variabilei aleatorii.

Entropia  $S_H$  a unei variabile discrete  $X$  cu valorile  $\{x_1, \dots, x_n\}$  și funcția de probabilitate  $w(x_i)$  se definește:

$$S_H(X) = -\sum_{i=1}^n w(x_i) \log_2 w(x_i). \quad (1.34)$$

De exemplu, să presupunem evenimentul aruncării unui zar cu 6 fețe. Valorile variabilei  $X$  sunt  $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ , iar probabilitățile obținerii oricărei valori sunt egale. Aplicând (1.34), entropia este

$$S_H(X) = -\sum_{i=1}^6 (1/6) \log_2 (1/6) = -6 \cdot (1/6) \log_2 (1/6) = 2.58.$$

### ***Proprietăți:***

#### 1. Aditivitate

Logaritmul este folosit în calculul entropiei pentru a permite adunarea incertitudinii unor variabile independente. De exemplu, considerând  $X$  și  $Y$  două evenimente independente, distribuite uniform, cu  $n$  și, respectiv,  $m$  posibile rezultate, atunci perechea  $(X, Y)$  va avea  $m \cdot n$  rezultate echiprobabile  $\{x_i y_j: i=1, \dots, n; j=1, \dots, m\}$ . Entropia perechii  $(X, Y)$  se calculează:

$$S_H(X, Y) = [\log_2(n \cdot m) = \log_2(n) + \log_2(m)] = S_H(X) + S_H(Y).$$

Astfel, entropia perechii este egală cu suma entropiei celor două evenimente luate separat. Proprietatea aditivității implică faptul că entropia se menține constantă indiferent dacă mulțimea rezultatelor/procesul este privită ca întreg sau ca sumă a unor submulțimi/procese.

#### 2. Schimbarea de bază

Entropia poate fi calculată folosind diferite baze ale logaritmului. Înmulțirea logaritmilor are proprietatea  $\log_a(n) = \log_a(b) \cdot \log_b(n)$ .

Prin urmare, entropia calculată în baza  $a$  va fi egală cu  $\log_a(2)$  înmulțit cu entropia calculată cu logaritm în baza 2.

### 3. Continuitate

Entropia este o funcție continuă. Unei modificări infinitezimale a probabilităților corespunde o modificare asemănătoare a entropiei.

### 4. Simetrie

Valoarea entropiei rămâne neschimbată, dacă se schimbă ordinea variabilelor  $x_i$ :

$$S_H(x_1, x_2, \dots) = S_H(x_2, x_1, \dots).$$

### 5. Maximum

Entropia, incertitudinea atinge o valoare maximă, dacă evenimentele sunt echiprobabile:

$$S_H^n(x_1, \dots, x_n) \leq S_H^n\left(\frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n}\right).$$

Entropia crește cu numărul posibil de rezultate, astfel încât

$$S_H^n\left(\underbrace{\frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n}}_n\right) < S_H^{n+1}\left(\underbrace{\frac{1}{n+1}, \dots, \frac{1}{n+1}}_{n+1}\right)$$

pentru evenimente independente și echiprobabile. În cazul “stării pure”  $w(x_i)=1$  și  $(S_H)_{\min}=0$ , deci cunoaștem totul despre starea sistemului.

## 1.6. Potențiale termodinamice

*Metoda potențialelor termodinamice* se bazează pe principiul întâi al termodinamicii (vezi paragraful 1.4.1), care în condiții cvasistatice de transformare poate fi scris:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.35)$$

și permite să introducem pentru sistem în diferite condiții anumite funcții de stare, numite *potențiale termodinamice*. Variația potențialelor termodinamice la schimbarea stării sistemului reprezintă diferențiale totale. Potențialele termodinamice și derivatele lor determină pe deplin proprietățile termodinamice ale oricărui sistem.

Din ecuația (1.35) rezultă

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (1.36)$$

Scriem relațiile pentru celelalte potențiale termodinamice:

*Entalpia:*  $H = U + PV, \quad dH = TdS + VdP,$

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S. \quad (1.37)$$

*Energia liberă:*

$$F = U - TS, \quad dF = -SdT - PdV,$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (1.38)$$

*Potențialul lui Gibbs:*

$$\Phi = F + PV, \quad d\Phi = -SdT + VdP,$$

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T. \quad (1.39)$$

Pentru sistemele cu un număr variabil de particule la diferențialele potențialelor termodinamice este necesar să se adauge termenul  $\mu dN$ , unde  $N$  este numărul de particule care alcătuiesc sistemul, iar  $\mu$  este *potențialul chimic* al corpului. Multe probleme de termodinamică se rezolvă folosind relațiile (1.35)–(1.39).

Astfel, termodinamica de echilibru își construiește axiomatica pornind de la două legi fundamentale și patru principii de bază pe care le extrage din experiment. Acestea din urmă, fiind denumite și

principiul temperaturii, principiul energiei, principiul entropiei și teorema lui Nernst, sunt sintetizate în ecuația fundamentală a termodinamicii – *ecuația Gibbs*:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \quad (1.40)$$

scrisă aici pentru cazul sistemelor simple a căror stare este complet caracterizată prin parametrii  $S$ ,  $V$  și  $N$ . Pe baza relației (1.40) și a consecințelor ce decurg imediat din ea, se construiește metoda de lucru cea mai importantă, metoda potențialelor termodinamice sau a funcțiilor caracteristice. Se numește *funcție caracteristică* a sistemului termodinamic acea funcție de stare care, exprimată în variabilele ei naturale, face posibilă determinarea tuturor proprietăților termodinamice ale sistemului studiat prin operații algebrice sau de derivare. Funcțiile caracteristice se mai numesc și potențiale termodinamice, întrucât ele posedă proprietăți extremale în starea de echilibru. Un prim exemplu în această direcție îl constituie energia internă  $U$  pentru care, după cum se vede din (1.40),  $S$ ,  $V$  și  $N$  reprezintă variabilele ei naturale. În aceste condiții, proprietățile termodinamice ale sistemului (temperatura, presiunea, capacitatea calorică, coeficienții termodinamici de dilatare, compresibilitate etc.) decurg imediat din (1.40) prin derivări succesive.

În termodinamică, *un potențial termodinamic este o funcție de stare (funcție caracteristică) a unui sistem fizic sau chimic și are dimensiunile unei energii*. Diferitele tipuri de potențiale exprimă capacitatea energetică a sistemului în timpul unei transformări, în funcție de condițiile în care ea are loc. Cele patru potențiale uzuale sunt următoarele:

Tabelul 1. Potențiale termodinamice

Denumire	Simbol	Variabile	Funcție	Diferențiala totală
<i>energie internă</i>	$U$	$S, V, N_i$		$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$
<i>entalpie</i>	$H$ sau $I$	$S, P, N_i$	$H = U + PV$	$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$
<i>energie liberă sau</i>	$F$ sau	$T, V, N_i$	$F = U - TS$	$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$

<i>energie liberă Helmholtz</i>	$A$			
<i>entalpie liberă sau energie liberă (potențial) Gibbs</i>	$\Phi$ sau $G$	$T, P, N_i$	$\Phi = F + PV$	$d\Phi = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$

unde  $T$  este temperatura,  $S$  este entropia,  $P$  este presiunea,  $V$  este volumul,  $\mu_i$  este potențialul chimic al particulei de tip  $i$ , iar  $N_i$  este numărul de particule de tip  $i$  în sistem. De obicei, parametrii  $N_i$  sunt ignorați în sistemele monocomponent (cu o singură substanță) unde compoziția nu se modifică.

Potențialele termodinamice sunt folosite la calculul echilibrului reacțiilor chimice sau la măsurarea proprietăților substanțelor folosind reacțiile chimice. Reacțiile chimice au, de obicei, loc în condiții simple, ca presiune și temperatură constantă, sau volum și entropie constantă, iar când aceste condiții sunt îndeplinite se aplică potențialul termodinamic corespunzător. Ca și în mecanică, potențialul sistemului va tinde să scadă, iar la echilibru, în acele condiții, potențialul va atinge valori minime. Ca urmare, potențialele termodinamice pot caracteriza starea energetică a unui sistem în condițiile date. În particular, dacă entropia  $S$  și parametrii (de exemplu, volumul  $V$ ) unui sistem închis sunt menținuți constanți, energia internă  $U$  scade și atinge valoarea minimă la echilibru. Aceasta provine din primul și al doilea principiu al termodinamicii și se numește principiul energiei minime. Din acest principiu rezultă următoarele:

- Dacă temperatura  $T$  și parametrii unui sistem închis sunt menținuți constanți, energia liberă Helmholtz  $F$  scade și atinge valoarea minimă la echilibru.
- Dacă presiunea  $P$  și parametrii unui sistem închis sunt menținuți constanți, entalpia  $H$  scade și atinge valoarea minimă la echilibru.

- Dacă temperatura  $T$ , presiunea  $P$  și parametrii unui sistem închis sunt menținuți constanți, energia liberă Gibbs  $\Phi$  scade și atinge valoarea minimă la echilibru.

Teoria potențialelor termodinamice nu este completă fără a lua în considerare numărul particulelor din sistem ca parametru similar cu alte mărimi extensive, cum sunt volumul sau entropia. Este cunoscut că variabilele menținute constante în transformări sunt numite parametri ai potențialului respectiv. Parametrii sunt importanți, deoarece, dacă un potențial termodinamic poate fi exprimat ca o funcție de parametri săi, toate proprietățile termodinamice ale sistemului pot fi determinate prin ecuații cu derivate parțiale ale potențialului respectiv în funcție de parametri, lucru care nu este valabil pentru alte variabile. Invers, dacă un potențial termodinamic nu va fi exprimat în funcție de parametri, nu va reflecta toate proprietățile termodinamice ale sistemului. În acest context, *parametri conjugați* sunt numite mărimile al căror produs are dimensiunea energiei sau se măsoară în unități de energie. Aceste mărimi pot fi denumite „forțe” generalizate și „deplasări” generalizate prin analogie cu sistemele mecanice. De exemplu, în perechea  $P \cdot V$ , presiunea  $P$  corespunde unei forțe generalizate: diferența de presiune  $dP$  determină o variație de volum  $dV$ , iar produsul acestora este energia cedată de sistem prin lucrul forței. Similar, diferența de temperatură determină variația entropiei, iar produsul acestora este energia cedată de sistem prin transfer termic. Forța termodinamică este întotdeauna un parametru intensiv, iar deplasarea este întotdeauna un parametru extensiv, rezultând o energie extensivă. Parametrul intensiv (forța) este derivata energiei interne în funcție de parametrul extensiv (deplasare), toate celelalte variabile rămânând constante.

Numărul particulelor este, la fel ca volumul sau entropia, un parametru de „deplasare” într-o pereche de parametri conjugați. Componenta forței generalizate este în acest caz potențialul chimic. Acesta poate fi considerat ca o forță care determină schimbul de particule cu exteriorul sau între faze. De exemplu, dacă un sistem conține lichid și vapori, potențialul chimic al lichidului determină trecerea moleculelor din lichid în stare gazoasă (evaporare), iar potențialul chimic al stării gazoase determină trecerea moleculelor din

starea gazoasă în lichid (condensare). Când aceste potențiale devin egale, se atinge echilibrul.

## 1.7. Ecuatiile fundamentale generalizate

Relațiile potențialelor termodinamice pot fi derivate, obținându-se un set de ecuații fundamentale în concordanță cu principiile întâi (vezi p.1.4.1) și al doilea (vezi p.1.4.3) ale termodinamicii. Din primul principiu al termodinamicii orice variație infinitesimală a energiei interne  $U$  a unui sistem poate fi scrisă ca suma căldurii care intră în sistem și a lucrului mecanic efectuat de sistem asupra mediului (1.18), fără a adăuga noi particule (masă) sistemului,  $dQ = dU + dW$ , astfel încât  $dU = dQ - dW + \sum_i \mu_i dN_i$ ,

unde  $dQ$  este variația căldurii din sistem, iar  $dW$  este lucrul mecanic efectuat de sistem,  $\mu_i$  este potențialul chimic al particulei de tip  $i$ , iar  $N_i$  este numărul particulelor de tip  $i$  în sistem.  $dQ$  și  $dW$  nu sunt diferențiale totale. Micile variații ale acestor variabile sunt, de obicei, reprezentate prin  $d$  sau  $\delta$  în loc de  $d$ . Cu ajutorul celui de al doilea principiu al termodinamicii se poate exprima variația energiei interne ca funcții de stare și derivatele lor, adică  $dQ \leq TdS$  și  $dW = PdV$ , unde egalitățile sunt valabile pentru procese reversibile (vezi (1.40)).

Aceasta conduce la expresiile diferențiale ale celor patru potențiale:

$$dU \leq TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (1.41)$$

$$dH \leq TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (1.42)$$

$$dF \leq -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (1.43)$$

$$d\Phi \leq -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (1.44)$$

Infinitesimalele din partea dreaptă a fiecărei relații (1.41)–(1.44) sunt în funcție de parametrii potențialului din partea stângă. Relațiile de mai sus ilustrează faptul că atunci când parametrii

potențialului sunt menținuți constanți, valoarea potențialului descrește ireversibil, apropiindu-se de o valoare constantă, minimă, la echilibru.

Relațiile prezentate mai sus pot fi folosite pentru obținerea formelor diferențiale ale unor parametri termodinamici. Dacă se notează cu  $\Psi$  un potențial termodinamic oarecare, atunci ecuațiile de mai sus capătă forma generalizată:

$$d\Psi = \sum_i x_i dy_i ,$$

unde  $x_i$  și  $y_i$  sunt perechi de parametri conjugați, iar  $y_i$  sunt parametrii potențialului  $\Psi$ . Prin derivare, rezultă la procesele reversibile:

$$x_j = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial y_j} \right)_{\{y_i \neq j\}} , \quad (1.45)$$

unde  $\{y_i \neq j\}$  este setul de parametri ai potențialului  $\Psi$ , cu excepția lui  $y_j$ . Se obțin expresiile diferiților parametri termodinamici în funcție de derivatele potențialelor și de parametrii lor. Aceste ecuații sunt cunoscute ca *ecuații de stare* pentru că leagă parametrii termodinamici ai stării (vezi și p.1.2). Folosind (1.45) la expresiile pentru potențialele  $U$ ,  $H$ ,  $F$  și  $\Phi$ , se obține:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N_i} , \quad (1.46)$$

$$-P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_i} , \quad (1.47)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N_i} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_{T, N_i} , \quad (1.48)$$

$$-S = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{P, N_i} = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_i} , \quad (1.49)$$

$$\mu_j = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial N_j} \right)_{x, y, N_i \neq j} , \quad (1.50)$$

unde, în ultima ecuație din setul de formule (1.46)–(1.50),  $\Psi$  este oricare din potențialele termodinamice  $U$ ,  $H$ ,  $F$  și  $\Phi$ , iar  $x$ ,  $y$ ,  $N_i \neq j$  este

setul de parametri ai acestor potențiale, cu excepția lui  $N_j$ . Folosind toate potențialele, se obțin și alte ecuații de stare, ca:

$$-N_j = \left( \frac{\partial U[\mu_j]}{\partial \mu_j} \right)_{S,V,N_i \neq j} = \left( \frac{\partial H[\mu_j]}{\partial \mu_j} \right)_{S,P,N_i \neq j} = \left( \frac{\partial F[\mu_j]}{\partial \mu_j} \right)_{T,V,N_i \neq j} = \left( \frac{\partial \Phi[\mu_j]}{\partial \mu_j} \right)_{T,P,N_i \neq j}.$$

Prin urmare, toate informațiile termodinamice despre sistem pot fi cunoscute și ecuațiile fundamentale ale oricărui potențial pot fi găsite pe baza ecuațiilor de stare. După cum se vede din (1.41)–(1.44), derivatele de ordinul întâi ale potențialelor termodinamice în raport cu variabilele naturale furnizează mărimi fundamentale ale sistemului, cum ar fi entropia, temperatura, potențialul chimic, în timp ce derivatele de ordinul doi sunt legate de coeficienții termodinamici, mărimi care, de regulă, sunt măsurabile experimental. Aceștia din urmă sunt reprezentați de expresii de forma  $(\partial x / \partial y)_z$ , unde  $x, y, z$  pot fi  $P, V, T, S$  sau funcții simple de acestea (de exemplu,  $c_P, c_V, \kappa_T, \alpha_P, \beta_V$  etc). Un șir de relații remarcabile, numite relațiile Maxwell, se obțin din (1.41)–(1.44) impunând condițiile de diferențială totală exactă pentru  $dU, dH, dF$  și  $d\Phi$ , așa cum este explicat în paragraful următor.

## 1.8. Relațiile Maxwell

Fie  $\{x_i, y_i\}$  reprezintă o pereche de parametri conjugați, iar  $y_i$  este un parametru al unui potențial generalizat  $\Psi$ . Se aplică derivarea secundă a ecuațiilor de stare (1.46)–(1.49) conform relațiilor următoare:

$$\left( \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial y_k} \right)_{\{y_i \neq k\}} \right)_{\{x_i \neq j\}} = \left( \frac{\partial}{\partial y_k} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \right)_{\{x_i \neq j\}} \right)_{\{y_i \neq k\}},$$

astfel încât pentru potențialele termodinamice  $U, H, F$  și  $\Phi$  se obțin *relațiile Maxwell*, numite după fizicianul James Clerk Maxwell:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N_i} = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,N_i} \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}, \quad (1.51)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N_i} \equiv \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}, \quad (1.52)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N_i} \equiv -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}, \quad (1.53)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N_i} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_i} \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P}. \quad (1.54)$$

Pentru ecuațiile de stare (1.50) care conțin potențial generalizat  $\Psi$  se obțin relațiile:

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial S}\right)_{V,N_i \neq j} = \left(\frac{\partial T}{\partial N_j}\right)_{V,S,N_i \neq j} \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N_j},$$

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{S,N_i \neq j} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{S,P,N_i \neq j} \equiv \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial N_j},$$

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial V}\right)_{T,N_i \neq j} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_i \neq j} \equiv \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N_j},$$

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{P,N_i \neq j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{P,T,N_i \neq j} \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial N_j},$$

iar relația dintre numărul corespunzător de particule și potențialul chimic este

$$\left(\frac{\partial N_j}{\partial N_k}\right)_{S,V,\mu_j,N_i \neq j,k} = -\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \mu_j}\right)_{S,V,N_i \neq j}.$$

Este interesant de studiat comportarea relațiilor Maxwell atunci când temperatura  $T \rightarrow 0$ . Astfel, conform teoremei Nernst (vezi p.1.4.4), când temperatura absolută a unui sistem tinde către zero, entropia sa tinde către o constantă universală, finită, care, pentru sistemele pure condensate, poate fi egală cu zero. Drept consecință, pentru relațiile (1.53) și (1.54) putem scrie:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_i} \Big|_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N_i} \rightarrow 0,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, N_i} \Big|_{T \rightarrow 0} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N_i} \rightarrow 0.$$

De asemenea, deducerea *relației Gibbs-Duhem* (numită astfel după Josiah Gibbs și Pierre Duhem) din ecuațiile de stare termodinamice este imediată. În așa fel, energia liberă Gibbs ( $\Phi$  sau  $G$ ) la echilibrul chimic poate fi dezvoltată ca

$$dG(T, P, N_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P, N_j \neq i} dN_i. \quad (1.55)$$

Substituind în (1.55) relațiile (1.48) și (1.49) și ținând cont de expresia potențialului chimic (1.50), această ecuație devine:

$$dG(T, P, N_i) = VdP - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i. \quad (1.56)$$

Potențialul chimic este identic cu energia liberă molară Gibbs, ca urmare  $G = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i$  și  $dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i$ , iar prin scădere cu (1.56) se obține relația Gibbs-Duhem:

$$\sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = VdP - SdT. \quad (1.57)$$

Relația Gibbs-Duhem (1.57) este o relație între parametri intensivi ai sistemului. Prin urmare, pentru un sistem simplu cu  $n$  componente, vor fi  $n+1$  parametri independenți, sau grade de libertate. De exemplu, un sistem simplu cu o singură componentă va avea două grade de libertate și va fi definită de doar doi parametri, de exemplu, presiunea și volumul.

Relațiile de mai sus sunt utile în termodinamica chimică și indică direcția în care reacția va avea loc. Valorile depind de condițiile de reacție, iar variațiile de potențial la echilibru sunt zero. Cel mai des reacțiile chimice au loc la presiune și temperatură constantă, astfel că

potențialul energiei libere Gibbs (1.39) este cel mai folosit la studiul reacțiilor chimice.

Potențialele deja menționate pot fi generalizate la cazurile când sistemul termodinamic considerat se află într-un câmp extern (de exemplu electric sau magnetic) sau când pentru caracterizarea stării sunt necesari parametri termodinamici suplimentari, dacă sistemul nu este simplu. Cu ajutorul *transformărilor Legendre* pot fi obținute și alte potențiale termodinamice pe baza regulii  $\Psi = U + \sum x_i y_i$  cu

parametrul extensiv  $x_i$  (coordonată termodinamică generalizată) și parametrul intensiv corespunzător  $y_i$  (forța termodinamică generalizată conjugată).

La stabilirea relațiilor dintre derivatele mărimilor termodinamice deseori se utilizează *Jacobianul transformării*.

Jacobianul  $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$  se numește determinantul

$$J = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}, \quad (1.58)$$

în așa fel ca

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(p, q)} \cdot \frac{\partial(p, q)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} \quad (1.59)$$

și, de asemenea, ținând seama că orice derivată parțială se poate scrie ca un Jacobian:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)}. \quad (1.60)$$

*Observație.* Precizarea noțiunilor de entropie absolută  $S$  și temperatură absolută  $T$  se face prin intermediul *condiției de etalonare*:

$$J = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1,$$

impusă la trecerea de la coordonatele  $P, V$  la coordonatele  $\tau, \sigma$  (unde  $\tau$  este temperatura empirică, iar  $\sigma$  este entropia empirică).

## 1.9. Efectul Joule-Thompson

Efectul Joule-Thompson (1845) constă în variația temperaturii unui gaz real la scăderea adiabatică a presiunii prin traversarea unui orificiu îngust sau a unui perete poros.

Procesul Joule-Thomson este ireversibil: peretele poros se opune puternic, iar entalpia gazului  $H=U+PV$  se conservă, astfel încât pentru două stări diferite  $H_1=H_2$  și  $U_2-U_1=P_1V_1-P_2V_2$ , reprezentând relația pentru lucrul efectuat.

Coeficientul Joule-Thomson (Kelvin) este definit

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H, \text{ astfel folosind proprietățile Jacobianului (1.58)–}$$

(1.60) se obține:

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, T)} \Big/ \frac{\partial(P, H)}{\partial(P, T)} \\ &= - \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \Big/ \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = - \left( T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \right) \Big/ T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \\ &= - \left( -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \right) \Big/ c_p = \frac{1}{c_p} \left( T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right) \\ &= \frac{V}{c_p} (\alpha_p T - 1), \end{aligned}$$

unde  $\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  este coeficientul izobar de dilatare termică

(vezi p.1.2).

Dependența de temperatură a coeficientului  $\mu_{JT}$  pentru diferite gaze la presiune atmosferică este reprezentată în Fig.3. Pentru un mol de gaz ideal,  $V=RT/P$ , astfel încât  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} = \frac{V}{T}$  și  $\mu_{JT}^{id} = 0$ . Prin urmare, efectul Joule-Thomson se datorește anume faptului că gazele

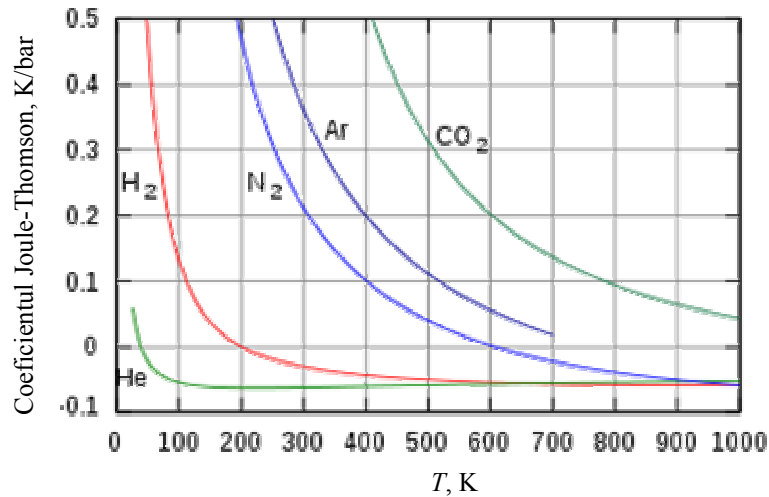


Fig.3. Coeficientul Joule-Thomson pentru diferite gaze la presiune atmosferică.

nu sunt ideale. Pentru gazele reale caracterizate de ecuația lui van der Waals, se obține:

$$\begin{aligned} \mu_{JT}^{vW} &= \frac{1}{c_p} \left( T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right) = \frac{1}{c_p} \left( -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - V \right) \\ &= -\frac{\lambda}{c_p} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \end{aligned}$$

unde

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad \lambda = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V-b)^2},$$

iar deoarece  $\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T < 0$  și  $c_p > 0$ , atunci semnul coeficientului

Joule-Thomson coincide cu semnul lui  $\lambda$ , adică  $sign \mu_{JT}^{vW} = sign \lambda$ . Pentru  $\lambda=0$  există un efect deosebit – punct de inversie, pentru care

temperatura de inversie este  $T_i = \frac{2a}{Rb}$ , astfel încât  $\lambda < 0$  pentru  $T > T_i$  și

$\lambda > 0$  pentru  $T < T_i$ . Când coeficientul de dilatare al gazului real e mai mare decât al gazelor perfecte, are loc scăderea temperaturii gazului ( $O_2$ ,  $N_2$ , aer); în caz contrar se produce o creștere a temperaturii gazului ( $He$ ,  $H_2$ ). Pentru gazele cu densitate mare există puncte de inversie inferior și superior [1].

Acest efect este utilizat în tehnică pentru obținerea temperaturilor foarte joase și pentru lichefierea gazelor prin *procedeele* Linde (1895).

### 1.10. Lucrul maxim. Ciclul Carnot. Randamentul motoarelor

Ciclul Carnot a fost propus în anul 1820 de inginerul francez Nicolas Léonard Sadi Carnot în scopul îmbunătățirii randamentului motoarelor termice. Este un ciclu teoretic reversibil, alcătuit din două

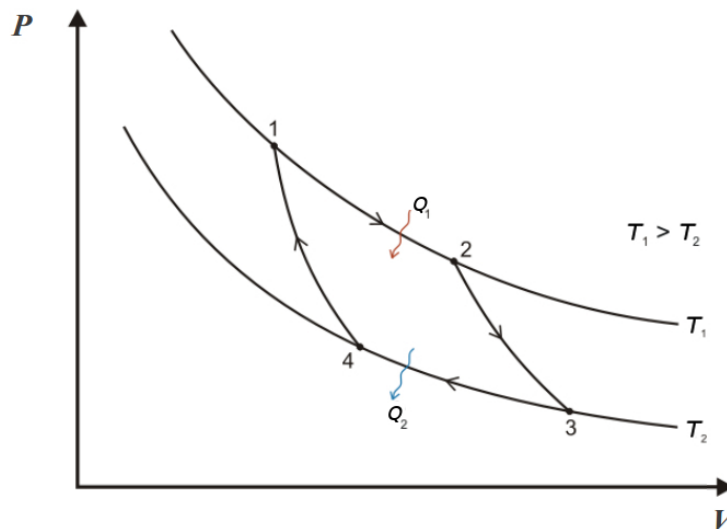


Fig.4. Reprezentarea în diagrama  $P$ - $V$  a ciclului Carnot.

transformări adiabatice și două transformări izoterme. Motorul imaginat de Carnot folosea drept agent termic gazul ideal prin transformările căruia se obține lucrul mecanic. Este un ciclu efectuat de o „mașină Carnot” unită la două surse de căldură de temperaturi diferite („sursa caldă” și „sursa rece”). Ca orice ciclu termodinamic, și ciclul Carnot poate fi parcurs în sens orar, fiind în acest caz un ciclu motor, sau în sens antiorar (trigonometric), fiind în acest caz un ciclu generator. În cele ce urmează va fi descris ciclul Carnot motor reprezentat grafic în Figurile 4 și 5 în două diagrame diferite,  $P-V$  și  $T-S$ .

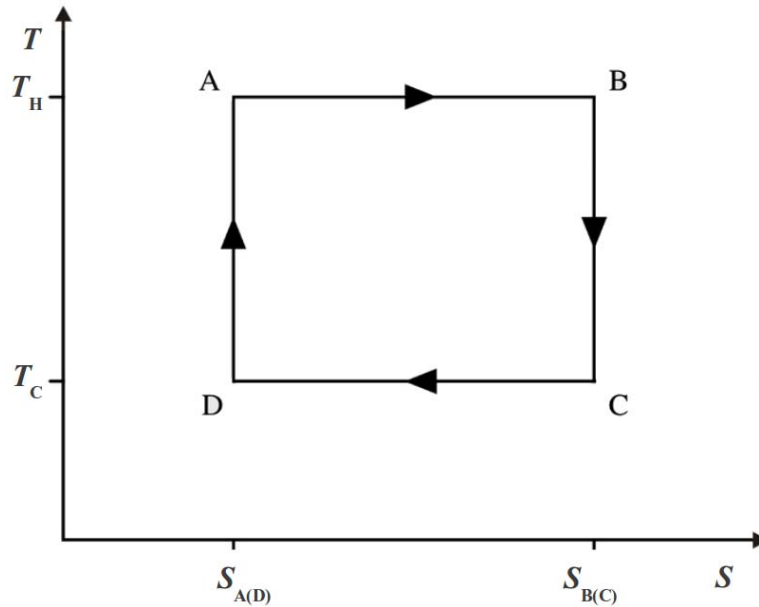


Fig.5. Reprezentarea în diagrama  $T-S$  a ciclului Carnot.

Este un ciclu în patru transformări:

1. **Destindere izotermă** reversibilă a gazului la temperatura sursei calde,  $T$  (în Fig. 4 -  $T_1$ , iar în Fig. 5 -  $T_H$ ). În această transformare (A-B în diagrama  $T-S$ ) destinderea gazului este determinată de absorbția de căldură la temperatură constantă

de la sursa caldă, iar gazul efectuează un lucru mecanic asupra mediului. Cantitatea de căldură absorbită de la sursa caldă este notată cu  $Q$ .

2. **Destindere adiabatică** reversibilă (izoentropică) a gazului. În această transformare (B-C în diagrama  $T$ - $S$ ) gazul continuă să se destindă efectuând un lucru mecanic asupra mediului. Deoarece transformarea e adiabatică (fără schimb de căldură), prin destindere gazul se răcește până la temperatura sursei reci,  $T_0$  (în Fig.4 -  $T_2$ , iar în Fig.5 -  $T_C$ ).
3. **Comprimare izotermă** reversibilă a gazului la temperatura sursei reci,  $T_0$ . În această transformare (C-D în diagrama  $T$ - $S$ ) mediul efectuează un lucru mecanic asupra gazului, determinând evacuarea căldurii din gaz la temperatura sursei reci. Cantitatea de căldură evacuată la sursa rece este  $Q_0$ .
4. **Comprimare adiabatică** reversibilă (izoentropică) a gazului. În această transformare (D-A în diagrama  $T$ - $S$ ) mediul continuă să efectueze un lucru mecanic asupra gazului. Deoarece transformarea e adiabatică (fără schimb de căldură), prin comprimare gazul se încălzește până la temperatura sursei calde.

Există mai multe metode de stabilire a *randamentului termic* al ciclului Carnot. Pe vremea lui Sadi Carnot nu exista noțiunea de entropie. Actual cea mai simplă metodă pornește de la diagrama temperatură-entropie ( $T$ - $S$ ). După cum se observă din Fig.5, expresiile căldurilor schimbate cu sursele sunt:

$$Q = T(S_B - S_A), \quad |Q_0| = T_0(S_C - S_D).$$

Deoarece  $S_B - S_A = S_C - S_D = \Delta S$ , expresiile căldurilor schimbate devin  $Q = T\Delta S$  și  $|Q_0| = T_0\Delta S$ . Fie  $L$  suma lucrurilor mecanice efectuate în cursul celor patru transformări ale ciclului, adică lucrul mecanic util al ciclului. Din primul principiu al termodinamicii rezultă  $L = Q - |Q_0|$ , iar randamentul termic al ciclului, prin definiție, este

$$\eta \equiv \frac{L}{Q} = \frac{Q - |Q_0|}{Q} = 1 - \frac{|Q_0|}{Q} = 1 - \frac{T_0 \Delta S}{T \Delta S} = 1 - \frac{T_0}{T}. \quad (1.61)$$

De remarcat că expresia randamentului termic (1.61) al ciclului Carnot nu limitează valoarea acestui randament. Mărirea randamentului termic al ciclului Carnot se poate face fie ridicând temperatura sursei calde, fie coborând temperatura sursei reci. Temperatura sursei calde poate fi ridicată mult (sute de milioane de grade în cazul reacțiilor de fuziune nucleară), însă limitarea practică este dată de temperaturile la care rezistă materialele din care este făcută o mașină termică. Temperatura sursei reci poate fi coborâtă până aproape de zero absolut, însă din punct de vedere energetic coborârea temperaturii sursei reci sub temperatura mediului ambiant

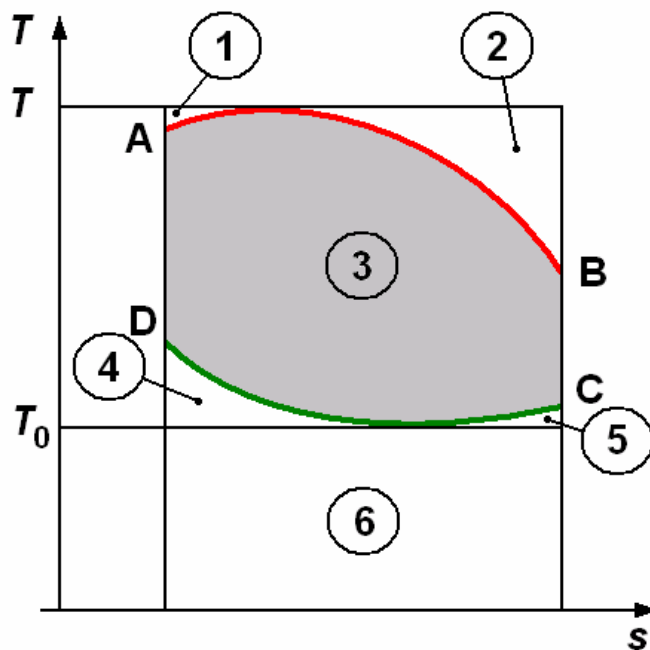


Fig.6. Comparație în diagrama  $T$ - $S$  a unui ciclu oarecare cu un ciclu Carnot.

este inefficientă, deoarece pentru aceasta se consumă mai multă energie decât se obține prin ameliorarea randamentului termic al ciclului.

Ciclul Carnot are cel mai mare randament termic posibil la transformarea căldurii în lucru mecanic la ciclul motor, respectiv transferă o cantitate maximă de căldură pentru un lucru mecanic dat în cazul ciclului generator. Se poate demonstra matematic acest fapt, însă în cele ce urmează se va explica fenomenul intuitiv. Fie un ciclu oarecare în diagrama  $T-S$  (Fig. 6) unde lucrul mecanic al ciclului este zona gri (zona 3), căldura primită de la sursa caldă este suprafața de sub curba A-B până la axa  $S$  (zonele 3, 4, 5 și 6), iar căldura cedată sursei reci este suprafața de sub curba C-D până la axa  $S$  (zonele 4, 5 și 6). Oricare ar fi forma ciclului, el poate fi circumscris de un dreptunghi. Acest dreptunghi reprezintă lucrul mecanic al ciclului Carnot care acționează între aceleași temperaturi ale sursei calde, respectiv sursei reci. Zonele 4 și 5 evident diminuează zona gri față de dreptunghi, fără a avea influență asupra zonei de sub curba A-B, deci micșorează lucrul mecanic fără a diminua căldura primită de la sursa caldă, ca urmare randamentul termic al ciclului scade. Zonele 1 și 2 diminuează cu aceeași suprafață zona gri și, deci, căldura primită de la sursa caldă într-un ciclu Carnot, însă zona gri fiind mai mică decât cea de sub curba A-B, rezultă ca lucrul mecanic se diminuează relativ mai mult decât căldura primită, deci și în acest caz randamentul termic scade. Randamentul termic este maxim când zonele 1, 2, 4 și 5 sunt nule, adică tocmai în cazul ciclului Carnot.

Deoarece ciclul Carnot are un randament termic maxim, o altă formulare este: *nu există mașină termică care să aibă un randament termic mai mare decât o mașină Carnot lucrând între aceleași limite de temperaturi*. În practică, randamentul unui mașini termice nu poate atinge nici măcar randamentul termic al ciclului Carnot, deoarece transformările din acest ciclu sunt considerate reversibile, un ideal imposibil de atins conform celui de al doilea principiu al termodinamicii. În plus, în stadiul actual al tehnicii este practic imposibilă realizarea transformărilor izoterme cu o viteză suficientă pentru aplicațiile practice, iar inerentele pierderi prin frecare, oricât ar fi ele de mici, împiedică realizarea transformărilor izoentropice.

Astfel, randamentul motorului ireversibil este  $\eta < 1 - \frac{T_0}{T}$ . Studiul ciclului Carnot mai permite, printre altele, definirea temperaturii termodinamice absolute. Dacă parcurgerea ciclului este reversibilă, din expresia randamentului ciclului Carnot (1.61) rezultă că raportul  $|Q_0|/Q$  rămâne constant și independent de natura substanței de lucru, dacă mașina lucrează între aceleași temperaturi  $T$  și  $T_0$ .

### 1.11. Termodinamica mediilor magnetice și a dielectricilor

Relațiile termodinamice pentru substanțele magnetice în câmp magnetic sunt identice în forma lor finală cu relațiile analogice pentru substanțele dielectrice în câmp electric. Modul de deducere a lor, însă, se deosebește esențial.

*Lucrul elementar* la magnetizarea unei unități de volum al substanței magnetice se determina din formula

$$dW = -\frac{1}{4\pi} (\vec{H}, d\vec{B}), \quad (1.62)$$

care este similară relației (1.20) scrisă pentru lucrul elementar efectuat la variația intensității câmpului electric  $\vec{E}$  într-un mediu dielectric. Aici  $\vec{H}$  este intensitatea câmpului magnetic, iar  $\vec{B}$  este inducția.

Prin analogie cu termodinamica sistemelor simple, se poate construi o termodinamică a dielectricilor și magneticilor (neferomagnetici). Pentru aceasta, se ține seama în (1.40) de lucrul mecanic care apare în prezența câmpului extern respectiv. Astfel, limitând ilustrarea la câmpul electric  $\vec{E}$  (formulele corespunzătoare referitoare la câmpul magnetic pot fi transcrise direct pe baza înlocuirilor  $\vec{E} \rightarrow \vec{H}, \vec{D} \rightarrow \vec{B}, \vec{P} \rightarrow \vec{M}, \varepsilon \rightarrow \mu$ ), diferențiala energiei interne a unității de volum a unui dielectric,  $u$ , va avea expresia

$$du = Tds + \zeta d\rho + \vec{E} \cdot d\vec{D}, \quad (1.63)$$

unde  $\vec{D}$  este inducția electrică,  $\vec{P}$  – polarizarea,  $\vec{M}$  – magnetizarea,  $\varepsilon$  – permitivitatea electrică,  $\mu$  – permeabilitatea magnetică,  $s$  este entropia unității de volum,  $\zeta = \mu/m$  este potențialul chimic al unității de masă,  $m$  – masa unei particule, iar  $\rho = N \cdot m/V$ .

În funcție de condițiile concrete ale problemei, care precizează ce parte a energiei electrice a sistemului polarizat este utilizată în situația dată, în locul lui  $u$  se pot folosi alte potențiale termodinamice, deductibile printr-o *transformare Legendre*, cum ar fi, de exemplu

$$u_1 = u - \vec{E} \cdot \vec{D}, \quad (1.64)$$

pentru care

$$du_1 = Tds + \zeta d\rho - \vec{D} \cdot d\vec{E}, \quad (1.65)$$

și care se utilizează atunci când sarcina totală a sistemului rămâne invariabilă, dar variază în schimb intensitatea câmpului electric,  $\vec{E}$ .

Dacă detașăm din  $u$  contribuția energiei “proprie” a câmpului electric, avem

$$u_2 = u - \frac{\varepsilon_0 E^2}{2}, \quad (1.66)$$

unde  $\varepsilon_0$  este permitivitatea electrică a vidului, și, ținând seama că  $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ , cu ajutorul ecuației (1.63), se obține

$$du_2 = Tds + \zeta d\rho + \vec{E} \cdot d\vec{P}. \quad (1.67)$$

De asemenea, se mai poate alege

$$u_3 = u_2 - \vec{P} \cdot \vec{E}, \quad (1.68)$$

ceea ce dă imediat

$$du_3 = Tds + \zeta d\rho - \vec{P} \cdot d\vec{E}. \quad (1.69)$$

Celelalte potențiale termodinamice ale sistemului se obțin extinzând relațiile generale (1.37)–(1.39) cu ajutorul egalităților (1.63)–(1.69).

## 1.12. Tranziții de fază

### 1.12.1. Tranziții de ordinul întâi și doi

Trecerea substanței dintr-o fază în alta, provocată de variația parametrilor care descriu starea sistemului, se numește *tranziție de fază*. Dacă în tranziția respectivă este prezentă o căldură de tranziție și un lucru mecanic ( $Q = Tds \neq 0$ ;  $W = -P\Delta v \neq 0$ ), se spune că ea este o *tranziție de ordinul întâi*. Ca exemple sunt toate trecerile de la o stare de agregare la alta sau tranziția metalelor din starea normală în starea supraconductoare ( $n \rightarrow sc$ ) în prezența câmpului magnetic etc. O altă categorie de tranziții de fază, numită *tranziții de ordinul al doilea*, sunt cele lipsite de lucrul mecanic și căldura de transformare, dar în care variază în salt mărimi legate de proprietățile de simetrie ale sistemului, cum ar fi: compresibilitatea, capacitatea calorică, coeficientul de dilatare în volum etc. Exemple de astfel de transformări sunt: tranziția He din stare normală în stare superfluidă, transformarea  $n \rightarrow sc$  în absența câmpului magnetic, tranzițiile ordine-deordine în aliajele binare etc. Ținând seama de ecuația Gibbs-Duhem (1.57), se obține:

$$d\mu = v dP - s dT,$$

de unde rezultă imediat că

$$s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T,$$
$$c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P,$$
$$\alpha_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T},$$
$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T.$$

În consecință, Ehrenfest distinge cele două categorii de tranziții de fază de mai sus luând drept criteriu ordinul derivatei potențialului chimic  $\mu$  care variază în mod discontinuu în tranziția respectivă [6]. Astfel, transformarea în care primele derivate ale potențialului chimic  $\mu$  (sau ale entalpiei libere  $\Phi$ ), în raport cu temperatura și presiunea, suferă salt, se numește transformare de fază de ordinul întâi. În aceste condiții

$$\mu_1 = \mu_2, \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P \neq \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P, \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T \neq \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T,$$

unde  $\mu_1$  și  $\mu_2$  sunt potențialele chimice ale celor două faze. Dacă transformarea este de ordinul doi, atunci

$$\mu_1 = \mu_2, \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P, \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T,$$

dar derivatele de ordinul doi ale potențialului chimic sunt diferite în faze diferite.

Ecuatiile fundamentale ale tranzițiilor de fază sunt:

$$\text{Relația Clapeyron-Clausius: } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\lambda}{T\Delta v} \quad (1.70)$$

pentru tranziții de ordinul întâi și

$$\text{Relațiile Ehrenfest: } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \alpha_P}{\Delta \kappa_T} = \frac{\Delta c_P}{T v \Delta \alpha_P} \quad (1.71)$$

pentru tranzițiile de ordinul doi. Aici  $\lambda = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)$  este coeficientul de

dilatate liniară, iar coeficientul izobar de dilatare termică  $\alpha_P$  și cel de compresibilitate izotermă  $\kappa_T$  sunt definiți mai sus și la pag.10. După cum se vede, (1.70) și (1.71) exprimă panta curbei de echilibru dintre cele două faze în funcție de mărimile care variază în salt în transformarea respectivă.

### 1.12.2. Teoria Landau a tranzițiilor de fază

Un principiu alternativ de clasificare a tranzițiilor de fază a fost adoptat inițial de către Landau și extins apoi de Ghinsburg pornind de la observația că în multe transformări de fază are loc o rupere de simetrie a sistemului. În aceste condiții, printre parametrii care descriu starea termodinamică a sistemului se include un *parametru de ordine*,  $\eta$  (ce poate fi scalar, vector, tensor, număr complex etc.), cu valoare nulă în starea simetrică (de regulă caracteristică pentru temperaturi  $T > T_{cr}$ , unde  $T_{cr}$  este *temperatura critică* la care are loc tranziția) și diferită de zero în starea nesimetrică, adică pentru  $T < T_{cr}$ . Pentru descrierea cantitativă a comportării sistemului în apropierea punctului tranziției, potențialul termodinamic adecvat problemei, fie de exemplu  $\Phi$ , se dezvoltă în serie după puterile lui  $\eta$ :

$$\Phi(T, P, \eta) = \Phi_0(T, P) + \sum_i \alpha_i(T, P) \eta^i, \quad (1.72)$$

în care coeficienții  $\alpha_i(T, P)$  sunt funcții definite pozitiv, slab dependente de temperatură și presiune. Impunând condiția de minim a funcției din (1.72) în punctul de tranziție (astfel ca minimumul să se realizeze dacă  $T \geq T_{cr}$  doar pentru  $\eta=0$ , iar când  $T < T_{cr}$  doar pentru  $\eta > 0$ ), se pot calcula în continuare proprietăți importante ale sistemului, cum ar fi: valoarea medie a parametrului de ordine, saltul capacităților termice la trecerea prin punctul de tranziție, cel al compresibilității, aportul de căldură etc.

### 1.12.3. Spațiul fazic. Stări staționare. Stabilitatea soluțiilor staționare

Evoluția temporală a sistemelor fizice, guvernate de legi deterministe, se transcrie matematic în ecuații diferențiale de evoluție. În cele ce urmează ne vom referi la sisteme finit dimensionale descrise de *ecuațiile de evoluție* continue

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n; \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_m), \quad (1.73)$$

unde  $x_i$  ( $i = \overline{1, n}$ ) sunt variabile de stare,  $\mu_j$  ( $j = \overline{1, m}$ ) sunt parametri de control, iar  $f_i$  sunt funcții (în general neliniare). Spre deosebire de variabilele de stare,  $x_i$ , *parametrii de control*,  $\mu_j$ , sunt caracteristici intrinseci ale sistemului dinamic (coeficient de vâscozitate, coeficient de difuzie, etc.) sau pot reflecta modalitățile specifice de comunicare între sistem și mediu (gradienți termici, timp de rezidență a unor reactanți în tancul de reacție etc.).

**Definiție 1.** Soluția sistemului (1.73) descrie pozițiile succesive ale unui punct figurativ și determină o traiectorie, numită *traiectorie fazică*.

**Definiție 2.** Spațiul  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  este numit (prin analogie cu fizica statistică) *spațiu fazic*.

**Definiție 3.** În spațiul fazic, punctele pentru care  $f_i(x_1, x_2, \dots, x_n; \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_m) = 0$ , se numesc *puncte singulare*.

**Definiție 4.** Dacă sistemul (1.73) este autonom, adică funcțiile  $f_i$  nu depind explicit de timp, atunci punctele singulare au o poziție fixă în spațiul fazic și se numesc *puncte fixe*.

**Definiție 5.** Mulțimea traiectoriilor fazice netede (care nu conțin puncte singulare), împreună cu punctele singulare, formează *portretul fazic*.

Pentru punctele nesingulare ale spațiului fazic, în condițiile în care câmpul vectorial  $f$  este Lipschitzian, are loc teorema de existență și unicitate a soluțiilor sistemului (1.73). Aceasta sugerează că nu sunt posibile autointersecții ale traiectoriilor fazice. În spațiul fazic mai pot exista obiecte geometrice cu proprietatea remarcabilă de a fi mărginite și, în plus, orice stare a acestui obiect geometric este dusă într-o altă stare, prin aplicația (1.73), a aceluiași obiect. Astfel de obiecte se numesc *varietăți invariante*, iar dimensiunea acestora este întotdeauna mai mică decât dimensiunea spațiului fazic. Punctele fixe sunt varietăți invariante de dimensiunea  $d=0$ . Un alt exemplu de varietate invariantă îl reprezintă curbele închise, care reflectă existența unor soluții periodice, de dimensiune  $d=1$ . În sistemele cu  $n \geq 4$  pot exista

(hiper)suprafețe invariante cu  $d=3, \dots$ . Există și varietăți invariante cu dimensiune neîntreagă, numite *fractali*. Pentru caracterizarea obiectelor fractale se folosește setul (spectrul) dimensiunilor fractale. Din acest set cea mai des folosită măsură este *dimensiunea de capacitate*

$$D_0 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln(1/\varepsilon)}, \quad (1.74)$$

unde  $N(\varepsilon)$  reprezintă numărul de obiecte geometrice regulate (segmente, pătrate, etc.) cu *lungimea caracteristică*  $\varepsilon$ , necesare pentru acoperirea obiectului geometric studiat. De exemplu, *setul Cantor* se obține dintr-un segment de mărime unitate care este divizat în trei părți egale și dintre care se elimină segmentul central. Cu segmentele rămase se procedează în mod similar, așa cum este prezentat în Fig. 7. Conform relației (1.74),  $D_0 = \ln 2/\ln 3 \approx 0.63$ .

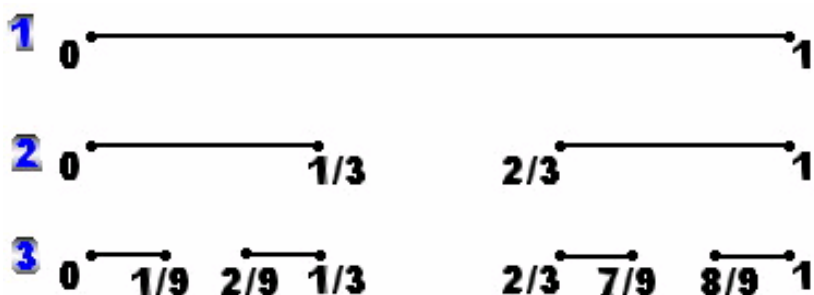


Fig.7. Setul Cantor.

În sistemele fizice reale există în orice moment perturbații ale parametrilor de stare și/sau de control datorită interacțiunii cu mediul exterior. Astfel, parametrii de stare se abat de la valoarea staționară:

$$x_i(t) = x_i^0 + u_i(t), \quad (1.75)$$

unde  $x_i^0$  sunt valorile staționare ale variabilelor de stare  $x_i$ , iar  $u_i(t)$  reprezintă perturbațiile stării staționare.

Fie  $D(\delta(\varepsilon))$  un domeniu din jurul stării staționare  $\mathbf{x}^0$  având dimensiunea caracteristică  $\delta(\varepsilon)$ : de exemplu, se poate considera o sferă centrată pe  $\mathbf{x}^0$  de rază  $\delta(\varepsilon)$ .

**Teoremă.** Se spune că soluția  $\mathbf{x}^0$  este stabilă în sens Lyapunov, dacă pentru o vecinătate  $D(\varepsilon)$  a lui  $\mathbf{x}^0$  există o vecinătate  $D(\delta(\varepsilon))$ , astfel încât orice traiectorie care pleacă din  $D(\delta(\varepsilon))$  nu părăsește vecinătatea  $D(\varepsilon)$ . Soluția  $\mathbf{x}^0$  este instabilă, dacă nu există o vecinătate  $D(\delta(\varepsilon))$  cu proprietatea indicată anterior. Soluția  $\mathbf{x}^0$  este asimptotic stabilă, dacă este stabilă în sens Lyapunov și, în plus, orice traiectorie care se află inițial în  $D(\delta(\varepsilon))$  tinde la  $\mathbf{x}^0$  când  $t \rightarrow \infty$ .

Criteriul de stabilitate Lyapunov, enunțat anterior, se transcrie astfel:  $\mathbf{x}^0$  este o soluție stabilă a sistemului (1.73), dacă pentru orice  $\varepsilon > 0$  există un  $\delta(\varepsilon) > 0$ , astfel încât pentru orice  $\mathbf{x}(t=0)$  cu  $|\mathbf{x}(t=0) - \mathbf{x}^0| < \delta(\varepsilon)$  are loc  $|\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}^0| < \varepsilon$  pentru orice  $t \geq 0$ . Dacă  $\mathbf{x}^0$  este asimptotic stabilă, atunci această stare este numită *atractor*.

Substituind (1.75) în (1.73), rezultă:

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}^0 + \mathbf{u}; \boldsymbol{\mu}) - \mathbf{f}(\mathbf{x}^0; \boldsymbol{\mu}). \quad (1.76)$$

Considerând că funcția dată se poate dezvolta în seria Taylor în jurul soluției staționare  $\mathbf{x}^0$ , se obține

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} \approx \left( \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \right)_{\mathbf{x}^0} \mathbf{u} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x} \partial \mathbf{x}} \right)_{\mathbf{x}^0} \mathbf{u}\mathbf{u} + \dots,$$

unde  $J = (\partial \mathbf{f} / \partial \mathbf{x})_{\mathbf{x}^0}$  este matricea Jacobian asociată câmpului

vectorial  $\mathbf{f}$ , iar  $h_{ijk} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f_i}{\partial x_j \partial x_k} \right)_{\mathbf{x}^0}$  este prima contribuție neliniară la

ecuația (1.76).

*Teorema Hartman-Grobman* definește corespondența dintre stabilitatea soluției staționare a sistemului neliniar (1.73) și a celui liniarizat:

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} \approx J\mathbf{u}. \quad (1.77)$$

Prin urmare, dacă soluția  $\mathbf{u}=0$  a sistemului liniarizat (1.77) este asimptotic stabilă, atunci și soluția  $\mathbf{x}^0$  a sistemului neliniar (1.73) este asimptotic stabilă. Totodată, dacă soluția  $\mathbf{u}=0$  a sistemului liniarizat (1.77) este instabilă, atunci soluția staționară  $\mathbf{x}^0$  a sistemului neliniar (1.73) este tot instabilă. Teorema nu poate preciza tipul de stabilitate pentru soluția staționară  $\mathbf{x}^0$ , dacă soluția  $\mathbf{u}=0$  a sistemului liniarizat (1.77) este doar stabilă (nu și asimptotic stabilă).

Fie dată perturbația  $\mathbf{u}(t)$  în forma particulară  $\mathbf{u}(t) = \mathbf{a}e^{\omega t}$ , care, fiind înlocuită în (1.77), rezultă în expresia  $J\mathbf{a} = \omega\mathbf{a}$  sau  $J_{ik}a_k = \omega a_i$ , care este ecuația vectorilor și valorilor proprii asociată problemei liniare (1.77). Se obține că, dacă  $\text{Re}(\omega) < 0$ , atunci  $|\mathbf{u}|$  descrește exponențial, adică starea staționară  $\mathbf{x}^0$  a sistemului neliniar (1.73) este asimptotic stabilă. În cazul în care  $\text{Re}(\omega) > 0$ , perturbația  $\mathbf{u}(t)$  crește exponențial în timp și, prin urmare, starea staționară  $\mathbf{x}^0$  este instabilă. Cele două domenii sunt separate de condiția de stabilitate marginală  $\text{Re}(\omega) = 0$ . Vectorii proprii  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n$  sunt folosiți pentru diagonalizarea matricei Jacobian. Astfel, fie dată matricea  $A = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n]$  formată cu vectorii proprii (coloană). Se efectuează schimbarea de variabilă  $\mathbf{u}(t) = A\mathbf{v}(t)$ , care, fiind înlocuită în (1.77), rezultă în  $\dot{\mathbf{v}} = A^{-1}JA\mathbf{v} = D\mathbf{v}$ , unde matricea  $D$  are forma diagonală ( $D_{ij} = \omega_i \delta_{ij}$ ) cu  $\delta_{ij}$ -simbolul Kronecker. Prin urmare, sistemul liniarizat (1.77) în noile variabile se reduce la o formă canonică (ecuații decuplate), adică  $dv_i/dt = \omega_i v_i$ ,  $i = \overline{1, n}$ .

Vom analiza în continuare criteriile de stabilitate pentru cazurile particulare:

### I. Sisteme dinamice unidimensionale

*Ecuația de evoluție este*

$$\frac{dx}{dt} = f(x; \boldsymbol{\mu}),$$

care, prin liniarizare, conduce la

$$\frac{du}{dt} = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{x^0} u,$$

unde  $x^0$  este soluția ecuației  $f(x^0; \boldsymbol{\mu}) = 0$ . Valoarea proprie, asociată stării staționare  $x^0$ , este  $\omega = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{x^0} \in \Re$ . Deoarece  $\omega \in \Re$ , atunci există două cazuri:  $\omega < 0$ , starea staționară este asimptotic stabilă, și  $\omega > 0$ , caz în care starea staționară este instabilă.

## II. Sisteme bidimensionale

Ecuțiile liniarizate (1.77) se scriu

$$\begin{aligned} \dot{u}_1 &= j_{11}u_1 + j_{12}u_2 \\ \dot{u}_2 &= j_{21}u_1 + j_{22}u_2 \end{aligned} \quad (1.78)$$

unde  $j_{pq} = \left( \frac{\partial f_p}{\partial x_q} \right)_{x^0}$ , iar  $x^0$  este soluția staționară. Considerând pentru (1.78) o soluție de forma  $\mathbf{u}(t) = \mathbf{a}e^{\omega t}$ , se obține:

$$\begin{aligned} (j_{11} - \omega_i)a_{i1} + j_{12}a_{i2} &= 0 \\ j_{21}a_{i1} + (j_{22} - \omega_i)a_{i2} &= 0 \end{aligned}$$

unde  $i = \overline{1,2}$ , iar  $a_{ij}$  sunt componentele  $j$  ale vectorului propriu asociat valorii proprii  $\omega_i$ . Ecuația caracteristică corespunzătoare este

$$\omega_i^2 - \text{Tr}J\omega_i + \det J = 0, \quad (1.79)$$

în care  $\text{Tr}J$  și  $\det J$  sunt trasa și, respectiv, determinantul matricei Jacobian. Valorile proprii, soluții ale ecuației seculare (1.79), sunt

$$\omega_{1,2} = \frac{\text{Tr}J \pm \sqrt{\Delta}}{2}, \quad (1.80)$$

unde  $\Delta = (\text{Tr}J)^2 - 4 \det J$ . În planul  $(\text{Tr}J, \det J)$  curba  $\Delta=0$  este o parabolă, care separă planul respectiv în șase regiuni:

*Regiunea 1* este caracterizată prin  $\text{Tr}J > 0$ ,  $\det J > 0$  și  $\Delta < 0$ . Conform relației (1.80),  $\text{Re}(\omega_{1,2}) = \text{Tr}J/2 > 0$ . Prin urmare, starea staționară este instabilă. Perturbația este amplificată în timp, iar creșterea este oscilatorie cu pulsația caracteristică  $\sqrt{|\Delta|}/2$ .

*Regiunea 2* a portretului fazic este caracterizată prin  $\text{Tr}J > 0$ ,  $\det J > 0$  și  $\Delta > 0$ . Astfel, starea staționară este instabilă, întrucât ambele valori proprii sunt reale și pozitive  $\sqrt{\Delta} = \sqrt{(\text{Tr}J)^2 - 4 \det J} < \text{Tr}J$ .

*Regiunea 3* este caracterizată prin  $\text{Tr}J > 0$ ,  $\det J < 0$  (cadrantul IV) și  $\Delta > 0$ , ceea ce arată că starea staționară este instabilă întrucât ambele rădăcini ale ecuației caracteristice sunt reale, însă posedă semne contrare  $\omega_1 \omega_2 = \det J < 0$ . Vectorii proprii asociați celor două valori proprii determină direcțiile stabilă, respectiv, instabilă, ale planului fazic. Punctul fix se găsește la intersecția acestor separatoare.

*Regiunea 4* a portretului fazic este caracterizată prin  $\text{Tr}J < 0$ ,  $\det J < 0$  (cadrantul III) și  $\Delta > 0$ , ceea ce arată iarăși că starea staționară este instabilă întrucât soluțiile au semne contrare (ca în *regiunea 3* se obține portretul fazic corespunzător unui punct șa).

*Regiunea 5* este caracterizată prin  $\text{Tr}J < 0$ ,  $\det J > 0$  și  $\Delta > 0$ . Starea staționară este asimptotic stabilă, întrucât  $\sqrt{\Delta} < |\text{Tr}J|$  și, prin urmare,  $\omega_{1,2} < 0$ .

*Regiunea 6* este caracterizată prin  $\text{Tr}J < 0$ ,  $\det J > 0$  și  $\Delta < 0$ , ceea ce arată că starea staționară este stabilă, întrucât  $\text{Re}(\omega_{1,2}) < 0$ .

### III. Trei sau mai multe variabile

Ecuția seculară pentru cazul  $n$ -dimensional este

$$\omega^n + p_{n-1}\omega^{n-1} + \dots + p_1\omega + p_0 = 0, \quad (1.81)$$

unde coeficienții  $p_i$  depind de elementele matricei Jacobian. În studiul stabilității stărilor staționare prin metoda liniarizării ecuațiilor de evoluție, pentru cazul  $n$ -dimensional, se poate folosi *criteriul Routh-Hurwitz*. Conform acestui criteriu, condițiile necesară și suficientă pentru ca toate rădăcinile polinomului (1.81) să aibă partea reală negativă sunt

$$D_0 = a_0 > 0, \quad D_1 = a_1 > 0, \quad D_2 = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 \\ a_3 & a_2 \end{vmatrix} > 0,$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 \\ a_5 & a_4 & a_3 \end{vmatrix}, \dots, \quad D_n = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & \dots & 0 \\ a_3 & a_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ a_{2n-1} & a_{2n-2} & \dots & a_n \end{vmatrix} > 0.$$

Studii ale tranzițiilor de fază în prezența unei stări intermediare metastabile, precum și analiza bifurcațională și de stabilitate la tranzițiile de fază de ordinul întâi în prezența unei stări intermediare instabile a fost efectuată în lucrările [31, 32].

### 1.13. Fluctuații. Distribuția Gauss pentru un set de variabile

Fie  $w(x_1, x_2, \dots, x_n)$  este probabilitatea de realizare a fluctuației în sistem, unde  $x_i$  ( $i = \overline{1, n}$ ) sunt variabile de stare. Atunci

$$w(x_1, x_2, \dots, x_n) = C e^{-\frac{\beta_{ik} x_i x_k}{2}},$$

în conformitate cu Anexa 3, iar constanta  $C$  se determină din condiția de normare  $\int W(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = 1$ ; sumarea în formulă are loc după indicii care se repetă. Diagonalizăm relația  $x_i = a_{il} x'_l$ , astfel încât:

$$\beta_{ik} x_i x_k = \beta_{ik} a_{il} x'_l a_{km} x'_m = \delta_{lm} x'_l x'_m = x_i'^2, \quad \beta_{ik} a_{il} a_{km} = \delta_{lm},$$

$$\det(\beta_{ik} a_{il} a_{km}) = J(\delta_{lm}) = 1$$

și 
$$\int W(x'_1, x'_2, \dots, x'_n) J dx'_1 \dots dx'_n = 1,$$

unde Jacobianul de transformare este  $J = \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x'_1, x'_2, \dots, x'_n)}$ . Prin

urmare:

$$J = \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x'_1, x'_2, \dots, x'_n)} = \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = \det(a_{ik}).$$

În noile variabile  $x'_i$  ( $i = \overline{1, n}$ ) se obține:

$$\int W(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = C \int e^{-\frac{x_i'^2}{2}} J dx'_1 \dots dx'_n = C \det(a_{ik}) \cdot (\sqrt{2\pi})^n = 1$$

Avem  $\det(\beta_{ik}) [\det(a_{ik})]^2 = 1$ ; prin urmare,  $\det(a_{ik}) = \frac{1}{\sqrt{\det(\beta_{ik})}}$ .

Am obținut distribuția Gauss pentru un set de variabile:

$$W(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\sqrt{\det(\beta_{ik})}}{(\sqrt{2\pi})^n} e^{-\frac{\beta_{ik} x_i x_k}{2}}. \quad (1.82)$$

Vom nota în (1.82)  $X_i \equiv \beta_{ik} x_k$ . Atunci  $\frac{dS}{k_B} = -X_i dx_i$  și  $X_i$  pot fi

considerate forțe termodinamice generalizate, deoarece  $X_i dx_i$  reprezintă diferențiala entropiei.  $X_i$  și  $x_i$  sunt variabile canonic conjugate:

$$\frac{dS}{k_B} = -X_k dx_k = -\beta_{ki} x_i dx_k = -x_i d(\beta_{ik} x_k) = -x_i dX_i.$$

Pentru valoarea medie există următoarele proprietăți:

$$\overline{x_i X_i} = 1, \quad \overline{x_i X_k} = \delta_{ik}, \quad \overline{X_i X_k} = \beta_{ik}, \quad \overline{x_i x_k} = \beta_{ik}^{-1},$$

unde pentru matricea inversă  $\beta_{ik}^{-1}\beta_{ik} = 1$ , iar din expresia pentru o singură variabilă  $\overline{x^2} = \frac{1}{\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x) dx$  rezultă sensul fizic al lui  $\beta$ .

### 1.14. Gazul semiperfect și gazul real

În afară de modelul gazului perfect (vezi paragraful 1.3) și modelul gazului ideal, în fizică și tehnică se mai folosesc modelele *gazului semiperfect*. Prin definiție, un gaz semiperfect este un caz particular al gazului ideal, în care capacitățile termice  $C_P$ ,  $C_V$  și indicele adiabatic  $\gamma$  depind numai de temperatură, dar nu și de presiune (spre deosebire de gazul ideal). În practică (în special pentru nevoile calculului numeric) capacitățile termice molare se aproximează cu polinoame în funcție de temperatură:

$$C_V = a + bT + cT^2 + \dots, \quad (1.83)$$

iar pentru intervale anumite de temperatură adesea este suficientă aproximarea expresiei (1.83) cu o funcție liniară  $C_V = a + bT$ . Folosirea modelului gazului semiperfect în loc de cel al gazului perfect mărește de mai multe ori volumul calculelor la simulările numerice.

Cât privește *gazul real*, acesta este o expresie prin care în termodinamică se precizează explicit că modelul matematic se referă la gaze ale căror comportare nu poate fi descrisă satisfăcător de legile gazului ideal, perfect sau semiperfect. Această abatere se datorează acțiunii forțelor intermoleculare și volumului propriu al moleculelor, elemente neglijate sau presupuse neglijabile de modelul gazului ideal. Abaterea de la comportamentul gazului ideal se poate exprima cantitativ prin coeficientul denumit *factor de compresibilitate*

$$Z = \frac{PV_\mu}{RT} = 1 + \frac{B}{V_\mu} + \frac{C}{V_\mu^2} + \frac{D}{V_\mu^3} + \dots, \quad (1.84)$$

unde  $V_\mu$  este volumul molar al gazului, iar coeficienții de la numărătorul relației (1.84) se numesc *coeficienți viriali* și sunt funcții de temperatură. Coeficienții viriali indică interacțiunile între diversele grupuri de molecule. Astfel, coeficientul  $B$  indică interacțiunile dintre perechile de molecule,  $C$  – dintre grupuri de trei molecule etc. Deoarece interacțiunile dintre un număr mai mare de molecule sunt rare, *ecuația virială* de mai sus este, de obicei, trunchiată după al treilea termen. Prin definiție, pentru gazul ideal  $Z_i=1$ .

În general, valoarea factorului de compresibilitate crește cu presiunea și scade cu temperatura: la presiune înaltă moleculele se ciocnesc mai des, iar la temperatură scăzută ele se mișcă mai încet. Aceasta face ca efectul forțelor intermoleculare să fie sesizabil. De exemplu, clorura de metil ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ , clormetan), care are o moleculă polară, având, ca urmare, forțe intermoleculare semnificative, are la presiunea de 10 atm și temperatura de 100 °C un factor de compresibilitate determinat experimental de  $Z=0.9152$ . Pentru aer, care are molecule mici și nepolare, factorul de compresibilitate în condiții asemănătoare este  $Z=1.0025 \approx Z_i$ . Astfel, modelele teoretice (ecuațiile de stare) ale gazelor reale iau în considerare, de la caz la caz: fenomenele de compresibilitate, variația capacităților termice masice cu parametrii sistemului termodinamic, forțele van der Waals, transformările termodinamice în condiții de nonechilibru termodinamic, aspecte ale disocierii moleculare și ale echilibrului reacțiilor chimice etc. Una dintre principalele aplicații este determinarea exactă a cantităților de gaz natural livrate, unde este obligatoriu să fie luat în considerare factorul de compresibilitate, iar metodele oficiale de calcul ale factorului de compresibilitate al gazului natural pe baza ecuației viriale trunchiate sunt standardizate.

## 1.15. Termodinamica proceselor ireversibile

Apariția, în jurul anilor 50 ai secolului trecut, a termodinamicii de nonechilibru (sau a proceselor ireversibile) reprezintă un pas crucial în dezvoltarea termodinamicii, aceasta devenind teoria fenomenologică macroscopică a evoluției sistemelor complexe, a dezvoltării structurilor coerente spațio-temporale și, în

general, a comportării sistemelor mari în care se desfășoară *procesele ireversibile*.

Postulatele fundamentale ale termodinamicii proceselor ireversibile sunt:

- Postulatul echilibrului local și al valabilității locale a ecuației fundamentale a termodinamicii de echilibru:

$$Tds = du + Pdv - \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i, \quad (1.85)$$

relația (1.85) fiind scrisă pentru o unitate de volum a unui sistem  $c$ -componente;

- Postulatul valabilității locale a principiului al doilea al termodinamicii de echilibru.

Pentru sistemele care pot fi tratate ca medii continue, termodinamica de neechilibru este o teorie de câmp. Descrierea evoluției mărimilor de câmp caracteristice sistemului se realizează prin intermediul *ecuațiilor de bilanț*, care reprezintă generalizări ale ecuațiilor de conservare din mecanica mediilor continue, prin includerea unor elemente (mărimi) specifice termodinamicii. În particular, modelul de mediu cel mai frecvent utilizat în termodinamica de neechilibru este un sistem hidro-termodinamic multicomponent, cu reacții chimice, vâscos, neizoterm.

Clarificarea semnificației relațiilor termodinamicii de neechilibru depășește, însă, cadrul acestui curs, dar cititorul ar putea consulta suplimentar lucrările de referință [6, 24–26] din lista bibliografică.

## 2. Probleme rezolvate

În continuare vom analiza problemele de bază propuse pentru rezolvare în timpul lecțiilor practice [3].

### 2.1. Principiile termodinamicii și ecuații de stare

**Problema 1.** Folosind prima lege a termodinamicii, să se determine legătura dintre capacitățile termice ale sistemului  $c_p$  și  $c_v$ .

*Rezolvare:* Fie că starea sistemului este dată în funcție de volumul  $V$  și temperatura  $T$ . Energia internă a sistemului în starea de echilibru  $U = U(V, T)$ . Atunci

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2.1)$$

Cantitatea de căldură obținută de sistem în procesul cvasistatic,

$$dQ = dU + P dV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV, \quad (2.2)$$

iar dacă procesul are loc la volum constant, atunci

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT, \quad c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.3)$$

Capacitatea termică la presiune constantă  $c_p$  este

$$c_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (2.4)$$

astfel încât:

$$c_p - c_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.5)$$

Rezultatul obținut îl vom aplica pentru gazul ideal, descris în ecuația de stare (1.3). Conform legii lui Joule (pag.32), energia gazului ideal, care se găsește la temperatură constantă, nu depinde de volumul pe care îl ocupă. Astfel, pentru gazul ideal

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (2.6)$$

Din (1.3) rezultă

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{m R}{\mu P} = \frac{V}{T} \quad (2.7)$$

și, prin urmare, obținem formula (1.4) pentru  $m/\mu$  moli de gaz:

$$c_P - c_V = \frac{m}{\mu} R. \quad (2.8)$$

**Problema 2.** Să se determine entropia a  $n$  moli de gaz ideal (perfect).

*Rezolvare:* Vom folosi expresia pentru diferențiala entropiei (1.30), unde substituim (vezi (2.2))  $dQ = c_V dT + P dV$ . Astfel,

$$dS = \frac{dQ}{T} = c_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T}. \quad (2.9)$$

În funcție de parametrii  $T$  și  $V$  ( $S = S(T, V)$ ), ținând cont de (1.3), reprezentăm  $dS = n \left( C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right)$ . Dacă  $C_V$  este considerată constantă, atunci

$$S = n(C_V \ln T + R \ln V) + S_0, \quad (2.10)$$

unde  $S_0$  este o constantă de integrare.

Din (2.9) rezultă:  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}$ . (2.11)

Dacă examinăm entropia în funcție de parametrii  $T$  și  $P$  ( $S = S(T, P)$ ), atunci, reprezentând ecuația de stare în forma  $V = V(T, P)$ , obținem:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = nR \left(\frac{dT}{P} - \frac{T}{P^2} dP\right),$$

iar din (2.9) rezultă:

$$dS = n \left[ (C_V + R) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \right] \quad (2.12)$$

și 
$$S = n(C_p \ln T - R \ln P) + S_0. \quad (2.13)$$

În mod analogic se determină funcția  $S = S(P, V)$ .

**Problema 3.** Să se afle entropia gazului van der Waals și să se determine ecuația adiabatei lui.

*Rezolvare:* Expresia (2.2) pentru  $dQ$  se va substitui în (1.30).

Se obține:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV. \quad (2.14)$$

Deoarece (2.14) este diferențiala totală, atunci are loc condiția de egalitate a derivatelor mixte de ordinul doi (vezi și p.1.8). Calculând derivatele

$$\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \right\} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right],$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

și egalând relațiile obținute, cu condiția că energia internă  $U$  este funcție de stare, se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (2.15)$$

ca rezultat al aplicării legii a doua a termodinamicii pentru sistemul cercetat.

Din (2.14) urmează:

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV. \quad (2.16)$$

Folosind ecuația van der Waals (vezi pag.11) pentru  $n=1$ , se obține:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

de unde 
$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad (2.17)$$

astfel încât 
$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b}. \quad (2.18)$$

Capacitatea termică  $C_V$ , care se conține în (2.18), depinde doar de  $T$ . Într-adevăr, diferențiind (2.15) după  $T$ , se obține:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \text{ sau } \left( \frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V. \quad (2.19)$$

Conform relației (2.17), pentru gazele reale partea dreaptă a formulei (2.19) este egală cu zero. Definitiv se obține:

$$S = n \left\{ \int C_V \frac{dT}{T} + R \ln(V-b) \right\} + S_0. \quad (2.20)$$

Într-un proces adiabatic  $S = \text{const}$  și

$$\int C_V \frac{dT}{T} + R \ln(V-b) = \text{const}$$

sau 
$$(V-b)^R \exp\left( \int C_V \frac{dT}{T} \right) = \text{const}. \quad (2.21)$$

**Problema 4.** Să se determine energia internă a gazului, care se descrie de ecuația van der Waals.

*Rezolvare:* Înlocuind în formula (2.15) expresia

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (2.22)$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}, \quad (2.23)$$

de unde rezultă:

$$U(V, T) = -\frac{a}{V} + f(T). \quad (2.24)$$

Diferențiind (2.24) după  $T$ , obținem:

$$\frac{df(T)}{dT} = C_V, \quad f(T) = \int C_V dT + const.$$

Astfel,

$$U(V, T) = \int C_V dT - \frac{a}{V} + const. \quad (2.25)$$

**Problema 5.** Să se determine  $c_p - c_v$  în variabilele: a)  $V, T$ ;  
b)  $P, T$ .

*Rezolvare:* a) Înlocuind relația (2.15) în formula generală (2.5), pentru  $c_p - c_v$  se obține:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (2.26)$$

Din ecuația de stare în formă diferențială (1.2) rezultă egalitatea  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ , astfel încât

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (2.27)$$

b) Din ecuația de stare (1.2) avem:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

și

$$c_p - c_v = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 / \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (2.28)$$

**Problema 6.** Să se calculeze  $C_p - C_v$  pentru gazul van der Waals.

*Rezolvare:* Folosind ecuația van der Waals (vezi pag.11) pentru  $n=1$ , se obține:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}. \quad (2.29)$$

Substituind aceste expresii în formula (2.27), se obține:

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTV^3}(V-b)^2}. \quad (2.30)$$

În cazul gazelor rarefiate, descompunând rezultatul obținut în serie după corecțiile lui van der Waals și limitându-ne la termenii mici de ordinul întâi, se poate scrie:

$$C_p - C_v \approx R \left( 1 + \frac{2a}{RTV} \right) \quad (2.31)$$

sau

$$C_p - C_v \approx R \left( 1 + \frac{2aP}{(RT)^2} \right). \quad (2.32)$$

**Problema 7.** Exprimați diferența capacităților termice  $c_p - c_v$  prin coeficienții termici.

*Rezolvare:* Coeficienții termici se determină prin relațiile de la pag.10:

Coeficientul de compresibilitate izotermă:  $\kappa_T = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  ;

Coeficientul izobar de dilatare termică:  $\alpha_p = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  ;

Coeficientul izocor al presiunii:

$$\beta_V = \frac{1}{P_0} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

unde  $V_0$  și  $P_0$  sunt, respectiv, volumul mediu și presiunea medie a sistemului. Din (2.28) se obține:

$$c_P - c_V = \frac{\alpha_P^2 V_0 T}{\kappa_T}. \quad (2.33)$$

**Problema 8.** Poate să se realizeze egalitatea  $c_P = c_V$  pentru apă?

*Rezolvare:* Poate, deoarece pentru apă

$$0 < t < 4^0 C, \quad \alpha_P < 0;$$

$$t = 4^0 C, \quad \alpha_P = 0;$$

$$t > 4^0 C, \quad \alpha_P > 0.$$

**Problema 9.** Arătați că în intervalul de temperatură  $0 < t < 4^0 C$  apa la comprimare adiabetică se răcește, dar nu se încălzește ca restul substanțelor lichide și gazoase.

*Rezolvare:* Folosim prima lege a termodinamicii (2.2), pe care o reprezentăm cu ajutorul formulei (2.15) și coeficienților termici de mai sus în felul următor:

$$dQ = c_V dT + T \frac{\alpha_P}{\kappa_T} dV. \quad (2.34)$$

În cazul procesului adiabetic  $dQ = 0$ , astfel încât  $dT = -\frac{T\alpha_P}{\kappa_T c_V} dV$ .

La comprimare  $dV < 0$  și, deoarece în intervalul  $0 < t < 4^0 C$ ,  $\alpha_P < 0$ , rezultă că  $dT < 0$ .

**Problema 10.** În termodinamică, de rând cu modulul de elasticitate izotermic  $\varepsilon_T = 1/\kappa_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ , se introduce prin analogie modulul de elasticitate adiabetic  $\varepsilon_S = -V(\partial P/\partial V)_S$ . Să se

determine raportul  $\varepsilon_S/\varepsilon_T$  și să se calculeze viteza sunetului în gazul ideal.

*Rezolvare:* Introducând capacitățile termice în ecuația (vezi

$$(2.2)) \quad dQ = dU + P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV, \text{ pentru}$$

procesul adiabatic se obține relația:

$$dT + \frac{\gamma - 1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} dV = 0, \text{ unde } \gamma = \frac{c_P}{c_V}. \quad (2.35)$$

Pentru a scrie această ecuație în variabilele  $P$  și  $V$ , folosim ecuația de stare:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV. \quad (2.36)$$

Substituind relația (2.36) în (2.35), obținem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP = -\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (2.37)$$

$$\text{sau } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P / \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad (2.38)$$

unde a fost folosită ecuația de stare în formă diferențială (1.2).

Astfel,

$$\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \gamma. \quad (2.39)$$

Într-un mediu elastic viteza de propagare a undelor longitudinale  $u = \sqrt{\varepsilon/\rho}$ , unde  $\varepsilon$  este modulul de elasticitate, iar  $\rho$  este densitatea mediului. Răspândirea sunetului în lichid sau gaz constituie un proces adiabatic, deoarece viteza de comprimare și rarefiere a mediului elastic la răspândirea sunetului este atât de mare, încât în timpul perioadei de oscilații nu are loc schimbul de căldură. Astfel,

$$u = \sqrt{\frac{\varepsilon_S}{\rho}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_T \gamma}{\rho}} = \sqrt{-V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \frac{\gamma}{\rho}}. \quad (2.40)$$

Introducând volumul molar  $V = \mu/\rho$ , unde  $\mu$  este masa molară, se obține:

$$u = V \sqrt{-\frac{\gamma}{\mu} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \quad (2.41)$$

În caz particular, pentru un mol de gaz ideal descris de ecuația (1.3), putem scrie:

$$u_{id} = \sqrt{\frac{\gamma R}{\mu}} \cdot T. \quad (2.42)$$

Formula (2.42) stă la baza uneia dintre cele mai exacte metode de determinare a raportului  $c_p/c_v$ .

**Problema 11.** Să se determine viteza unei sonore, care se propagă în gazul real descris de ecuația van der Waals.

*Rezolvare:* Folosind a doua relație din formulele (2.29), din (2.41) rezultă:

$$u = V \sqrt{-\frac{\gamma}{\mu} \cdot \left[ -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \right]} \cong u_{id} \left( 1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{RTV} \right). \quad (2.43)$$

**Problema 12.** Să se arate creșterea entropiei la transmiterea căldurii de la un corp mai cald la altul mai rece. Să se considere că temperaturile corpurilor vor deveni egale, iar capacitățile termice nu depind de temperatură (gaz perfect).

*Rezolvare:* Notăm masa, capacitatea termică specifică și temperatura corpurilor respectiv prin  $m_1, c_1, T_1$  și  $m_2, c_2, T_2$ . Fie  $T_2 \geq T_1$ . Din ecuația bilanțului termic pentru cazul când capacitatea termică nu depinde de temperatură, aflăm temperatura finală

$$T = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}. \quad (2.44)$$

Variația entropiei la transmiterea de căldură este

$$\Delta S = \int_{T_1}^T \frac{dQ_1}{T} + \int_{T_2}^T \frac{dQ_2}{T} = m_1 c_1 \ln \frac{T}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T}{T_2}. \quad (2.45)$$

Introducând parametrul  $x \equiv \frac{T_2}{T_1} \geq 1$  și notând  $m_1 c_1 = C_1$  și

$m_2 c_2 = C_2$ , obținem reprezentarea

$$\Delta S = f(x) = C_1 \ln \frac{C_1 + C_2 x}{C_1 + C_2} + C_2 \ln \frac{C_1/x + C_2}{C_1 + C_2}. \quad (2.46)$$

Când  $T_2 = T_1$ ,  $x=1$  și  $\Delta S = f(1) = 0$ .

Când  $T_2 > T_1$ ,  $x > 1$  și  $f'(x) = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2 x} \left(1 - \frac{1}{x}\right) > 0$ , iar, prin urmare,  $f(x) > f(1) = 0$  și  $\Delta S > 0$ .

**Problema 13.** Două gaze identice perfecte, care constau din același număr de moli  $n$ , dar care au temperaturi diferite  $T_1$  și  $T_2$ , se află în două vase cu volumele  $V_1$  și  $V_2$ . Presiunea  $P=P_1=P_2$ . Vasele sunt apoi reunite. Să se găsească variația entropiei, considerând capacitatea termică constantă.

*Rezolvare:* Până la unirea vaselor, entropia ambelor gaze (egală cu suma entropiilor lor), conform ecuației (2.13) obținute în problema 2, este

$$S_0 = n(C_p \ln T_1 T_2 - 2R \ln P). \quad (2.47)$$

Termenul constant îl omitem. După unirea vaselor, temperatura gazelor se egalează. Alcătuiind ecuația bilanțului termic, aflăm în cazul capacității termice constante temperatura comună a gazelor:

$$T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2). \quad (2.48)$$

Astfel, gazul constă din  $2 \cdot n$  moli și ocupă volumul  $V_1 + V_2 = \frac{nR}{P}(T_1 + T_2)$ , iar presiunea sa rămâne aceeași:

$$P' = 2n \cdot \frac{RT}{V_1 + V_2} = P. \quad (2.49)$$

Entropia gazului, atunci când vasele sunt reunite, este

$$S = 2n \left( C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2} - R \ln P \right). \quad (2.50)$$

Astfel, variația entropiei

$$\Delta S = S - S_0 = n C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0. \quad (2.51)$$

**Problema 14.** Două gaze ideale identice, care au aceeași temperatură  $T$  și același număr de moli, dar sunt la presiuni diferite  $P_1$  și  $P_2$ , se află în două vase. Vasele apoi se reunesc. Să se determine variația entropiei.

*Rezolvare:* Deoarece capacitatea termică a gazului ideal nu poate fi considerată constantă, atunci din formula (2.13) pentru entropie avem

$$S = n(\varphi(T) - R \ln P). \quad (2.52)$$

Termenul constant îl omitem, dat fiind faptul că în problemă se va calcula diferența entropiilor  $\Delta S$ . Până la unirea vaselor, entropia inițială a ambelor gaze este egală cu suma entropiilor lor (vezi proprietatea de aditivitate, pag.41) și se determină din relația

$$S_0 = n(2\varphi(T) - R \ln P_1 P_2). \quad (2.53)$$

După unirea vaselor, temperatura gazelor rămâne aceeași, deoarece se păstrează energia ambelor gaze, însă presiunea se determină din relația:

$$P(V_1 + V_2) = 2nRT, \quad (2.54)$$

de unde rezultă:

$$P = \frac{2P_1 P_2}{P_1 + P_2}, \quad (2.55)$$

iar entropia devine egală cu

$$S = 2n \left[ \varphi(T) - R \ln \frac{2P_1 P_2}{P_1 + P_2} \right] \quad (2.56)$$

și, în final, variația de entropie, ca diferență între (2.56) și (2.53), este

$$\Delta S = nR \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1 P_2} > 0. \quad (2.57)$$

**Problema 15.** Presupunând că între entropia  $S$  și numărul de microstări ale sistemului  $\Omega$  (sau, echivalent, probabilitatea de stare  $W$ ) există careva dependență funcțională (*principiul lui Boltzmann*) și aplicând proprietățile generale ale entropiei și ale probabilității, să se determine relația lui Boltzmann  $S_B = k_B \ln \Omega$  (vezi formula (1.31)).

*Rezolvare:* Conform principiului lui Boltzmann scris pentru probabilitatea de stare  $W$ ,

$$S_B = f(W). \quad (2.58)$$

Dacă însă sistemul constă din două subsisteme, atunci  $S_B^{(1)} = f(W_1)$ ,  $S_B^{(2)} = f(W_2)$  și, în virtutea aditivității entropiei, se obține:

$$S = S_B^{(1)} + S_B^{(2)} = f(W_1) + f(W_2) = f(W). \quad (2.59)$$

Probabilitățile subsistemelor independente  $W_1 W_2 = W$ , de aceea la determinarea funcției  $f(W)$  din (2.59) se obține:

$$f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 W_2). \quad (2.60)$$

Diferențiind ecuația (2.60) în raport cu  $W_1$  și  $W_2$ , putem scrie:

$$f'(W_1) = f'(W_1 W_2) W_2 \text{ și } f'(W_2) = f'(W_1 W_2) W_1, \quad (2.61)$$

de unde, înmulțind (2.61) cu probabilitățile  $W_1$  și  $W_2$ , respectiv, obținem egalitatea părților stângi ale expresiilor date:

$$f'(W_1) W_1 = f'(W_2) W_2 = \text{const} \quad (2.62)$$

și, în final, integrând formula (2.62), pentru fiecare probabilitate separat se obține:

$$f(W) = \text{const} \cdot \ln W. \quad (2.63)$$

Revenind la (2.58) și la numărul de microstări ale sistemului  $\Omega$ , precum și determinând constanta din (2.63) aplicând această ecuație pentru un gaz particular, de exemplu, pentru gazul ideal, se obține relația lui Boltzmann  $S_B = k_B \ln \Omega$ .

## 2.2. Metoda funcțiilor caracteristice

**Problema 16.** Să se demonstreze că

$$c_P - c_V = \left[ V - \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

*Rezolvare:* Din (1.37):

$$\begin{aligned} dQ = TdS &= dH(T, P) - VdP \\ &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Din (2.64) rezultă:

$$c_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (2.65)$$

$$c_V = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P + \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (2.66)$$

Prin urmare, luând diferența dintre (2.65) și (2.66), se obține:

$$c_P - c_V = \left[ V - \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (2.67)$$

**Problema 17.** Să se exprime derivatele entropiei  $(\partial S / \partial V)_T$  și  $(\partial S / \partial P)_T$  prin coeficienții termodinamici (vezi pag.10 și problema 7).

*Rezolvare:* Aplicând relațiile Maxwell (1.53) și (1.54), se obține:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \beta_V \cdot P, \quad (2.68)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha_P \cdot V. \quad (2.69)$$

**Problema 18.** Să se determine în formă generală  $(\partial c_V / \partial V)_T$  și  $(\partial c_P / \partial P)_T$ . Să se calculeze  $(\partial c_V / \partial V)_T$  pentru gazul van der Waals.

*Rezolvare:* Folosind formulele (2.3) și (1.35), se obține:

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (2.70)$$

În mod analogic, din (2.65) și (1.37) rezultă:

$$c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \quad (2.71)$$

Astfel, din (2.70), (2.68) și (2.71), (2.69) se obțin, respectiv, expresiile:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T &= T \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ &= T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \end{aligned} \quad (2.72)$$

și

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T &= T \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\ &= -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \end{aligned} \quad (2.73)$$

Formula (2.72) a mai fost obținută la pag.79 (vezi (2.19)), unde se arată, că pentru gazul van der Waals  $P$  este o funcție liniară de  $T$  (vezi (2.17)) și, prin urmare,  $(\partial c_V / \partial V)_T = 0$ .

**Problema 19.** Să se calculeze pentru un proces adiabatic derivatele  $(\partial T / \partial V)_S$ ,  $(\partial T / \partial P)_S$  și  $(\partial P / \partial V)_S$ .

*Rezolvare:* Folosind proprietățile Jacobianului (1.58) și (2.70), se obține:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \\ &= -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \quad (2.74)$$

sau, ținând cont în (2.74) de relația Maxwell (1.53), avem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (2.75)$$

În mod analogic, din (2.71) se obține:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} \\ &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \quad (2.76)$$

și, folosind consecutiv relația Maxwell (1.54), se obține:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (2.77)$$

În final, pentru  $(\partial P / \partial V)_S$  avem:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S &= \frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} \\
&= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad (2.78) \\
&= \frac{c_P}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \bigg/ \left(\frac{c_V}{T}\right) = \frac{c_P}{c_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T
\end{aligned}$$

unde sunt aplicate (2.70) și (2.71). Formula (2.78) reprezintă relația (2.39) obținută la pag. 83.

**Problema 20.** Să se demonstreze relațiile:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= \frac{1}{c_V} \left[ P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right], \\
\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= \frac{1}{c_P} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right].
\end{aligned}$$

*Rezolvare:* Din proprietățile Jacobianului (1.58) și formula (2.3) avem:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= \frac{\partial(T,U)}{\partial(V,U)} = \frac{\partial(T,U)}{\partial(V,T)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,U)} \\
&= - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = - \frac{1}{c_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T
\end{aligned} \quad (2.79)$$

sau, ținând cont în (2.79) de relația (2.15), se obține:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{c_V} \left[ P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]. \quad (2.80)$$

În continuare vom demonstra relația a doua din enunțul problemei, folosindu-ne și de formula (2.65):

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= \frac{\partial(T,H)}{\partial(P,H)} = \frac{\partial(T,H)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,H)} \\
&= -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T
\end{aligned} \tag{2.81}$$

și, ținând cont de definiția entalpiei (1.37) și relația Maxwell (1.54), se obține expresia finală:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= -\frac{1}{c_p} \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \right] \\
&= -\frac{1}{c_p} \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \\
&= \frac{1}{c_p} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right].
\end{aligned} \tag{2.82}$$

**Problema 21.** Utilizând Jacobianul (1.58), să se exprime diferența capacităților termice  $c_p - c_v$  în variabilele: a)  $V, T$ ; b)  $P, T$  (vezi problema 5, pag. 80).

*Rezolvare:* a) Din (2.71) avem:

$$\begin{aligned}
c_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} = T \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,V)} / \frac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)} \\
&= T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \\
&= T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] \\
&= c_v - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T
\end{aligned} \tag{2.83}$$

unde s-au folosit formulele (2.70) și (1.53).

b) Prin analogie, folosind relațiile (2.71) și (1.54), din (2.70) se obține:

$$\begin{aligned}
 c_V &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \bigg/ \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} \\
 &= T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \bigg/ \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \\
 &= T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \bigg/ \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] \\
 &= c_P + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \bigg/ \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T
 \end{aligned} \tag{2.84}$$

sau

$$c_P - c_V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \bigg/ \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \tag{2.85}$$

La dilatarea izotermă a corpului, presiunea întotdeauna scade, adică derivata  $(\partial P / \partial V)_T$  este întotdeauna negativă. De aici urmează că pentru toate corpurile  $c_P > c_V$ .

**Problema 22.** Se numește temperatură de inversie temperatura  $T_i$ , pentru care efectul Joule-Thomson își schimbă semnul (vezi pag.55). Să se calculeze *temperatura de inversie* a gazele reale caracterizate de ecuația lui van der Waals.

*Rezolvare:* Cunoaștem că efectul diferențial Joule-Thomson este descris de parametrul  $\mu_{JT}$ , numit coeficient Joule-Thomson

(Kelvin), care-i definit  $\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ . Prin urmare, conform relației

(2.82), avem:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right]. \tag{2.86}$$

În cazul gazului van der Waals, diferențind ecuația de stare (vezi detalii la pag.11)

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad (2.87)$$

în raport cu  $T$  la presiune constantă, se obține:

$$-\frac{2a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot (V - b) + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R,$$

de unde

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R(V - b)}{RT - \frac{2a}{V^3}(V - b)^2}. \quad (2.88)$$

Considerând gazul nu prea dens și limitându-ne la termenii liniari în raport cu  $a$  și  $b$ , obținem:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx \frac{V}{T} \left(1 - \frac{b}{V}\right) \left(1 + \frac{2a}{RTV}\right) \approx \frac{V}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV}\right). \quad (2.89)$$

Înlocuind (2.89) în (2.86), se poate scrie

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[ \frac{2a}{RT} - b \right].$$

De aici urmează că variația temperaturii gazului van der Waals la dilatarea adiabatică ireversibilă este condiționată de abaterea lui de la starea ideală. Parametrii  $a$  și  $b$  exercită o influență contrară asupra semnului efectului.

*Temperatura de inversie* se determină din condiția  $\mu_{JT} = 0$ . Astfel,

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (2.90)$$

La această temperatură gazul real se comportă ca cel ideal. Pentru  $T < T_i$  avem  $\mu > 0$  și gazul se răcește, iar pentru  $T > T_i$  avem  $\mu < 0$  și gazul se încălzește.

**Problema 23.** La temperaturi joase, după legea lui Debye, capacitatea termică  $c_V$  a cristalelor este proporțională cubului temperaturii absolute  $c_V = \alpha T^3$  (coeficientul  $\alpha$  depinde de natura și volumul corpului). Să se demonstreze că diferența  $c_P - c_V$  pentru cristale, când  $T \rightarrow 0$ , este proporțională cu temperatura la puterea a șaptea..

*Rezolvare:* Înlocuind în ecuația (2.26) formulele (2.68) și (2.69), obținem

$$c_P - c_V = -T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (2.91)$$

Pentru a determina dependența derivatelor  $(\partial S / \partial V)_T$  și  $(\partial S / \partial P)_T$  de temperatură, determinăm energia liberă a cristalului la temperaturi joase. Deoarece

$$c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \alpha T^3, \quad (2.92)$$

dependența energiei interne de temperatură se determină de formula

$$U = \alpha \int T^3 dT = \frac{\alpha}{4} T^4.$$

Pentru a determina energia liberă, ținem cont de faptul că

$$U = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_V.$$

și 
$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT = -\frac{\alpha}{12} T^4.$$

Astfel,  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{3}T^3$ , de unde rezultă că  $(\partial S / \partial V)_T \sim T^3$ ,  
 $(\partial S / \partial P)_T \sim T^3$  și, prin urmare,  $c_P - c_V \sim T^7$ .

### 2.3. Termodinamica substanțelor dielectrice

**Problema 24.** Să se scrie prima lege a termodinamicii pentru o unitate de volum a dielectricului, introdus în câmp electric exterior constant (de exemplu între plăcile unui condensator), presupunând pentru simplitate că vectorii  $\vec{E}$  și  $\vec{D}$  sunt paraleli în orice punct, iar volumul specific este constant.

*Rezolvare:* Conform relației (1.62),  $dW = -\frac{1}{4\pi}(\vec{E}, d\vec{D})$  și

pentru  $\vec{E} \parallel \vec{D}$  lucrul elementar al polarizării electrice pe o unitate de volum a dielectricului izotrop va fi  $-(E/4\pi)dD$ . Neglijind, în dependență de condiția problemei, lucrul de dilatare (comprimare)  $P dV$ , scriem prima lege a termodinamicii în forma

$$dQ = dU_{total} - \frac{E dD}{4\pi}, \quad (2.93)$$

unde  $dQ$  este cantitatea elementară de căldură transmisă corpului,  $U_{total}$  reprezintă densitatea energiei sistemului, care include și energia câmpului electric în vid  $E^2/8\pi$ . Prin urmare,

$$U_{total} = U + \frac{E^2}{8\pi}. \quad (2.94)$$

Introducem polarizarea electrică  $\vec{P}$  conform relației  $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$  (vezi pag. 61). Atunci obținem din (2.93) și (2.94):

$$dQ = dU - E dP. \quad (2.95)$$

Termenul al doilea din partea dreaptă reprezintă lucrul de polarizare în sens propriu pe o unitate de volum al dielectricului izotrop.

**Problema 25.** Presupunând că polarizarea electrică a dielectricului  $\vec{P}$  este cunoscută din experiență ca funcție de câmpul  $\vec{E}$  și temperatura  $T$ , să se determine expresia pentru densitatea energiei interne  $U(\vec{E}, T)$ . Variația volumului specific se neglijează.

*Rezolvare:* Mai întâi vom determina derivata  $(\partial U / \partial E)_V$ . Conform principiului doi al termodinamicii pentru un proces reversibil  $dQ = T dS$ , unde  $S$  este entropia unității de volum cercetate a dielectricului. Folosind ecuația (2.95), obținem

$$TdS = dU - EdP. \quad (2.96)$$

Aici  $dU$  este densitatea energiei interne minus densitatea energiei câmpului electric în vid  $E^2/8\pi$ . Considerând mărimile variabile  $\vec{E}$  și  $T$  independente, se poate reprezenta diferențiala entropiei din (2.96) în forma

$$\begin{aligned} dS = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial E} \right)_T - E \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T \right] dE \\ + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_E - E \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \right] dT \end{aligned} \quad (2.97)$$

Folosind condiția de existență a diferențialei totale  $dS$ , obținem

$$\left( \frac{\partial U}{\partial E} \right)_T = E \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E, \quad (2.98)$$

de unde

$$U(E, T) = \int_0^E \left[ E \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \right] dE + U(0, T), \quad (2.99)$$

unde  $U(0, T)$  este energia dielectricului în lipsa câmpului electric. Aplicând această formulă în cazul particular pentru  $P = \frac{1}{4\pi} [\varepsilon(T) - 1] E$ , unde  $\varepsilon(T)$  este permitivitatea electrică, obținem:

$$U(E, T) = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) + U(0, T). \quad (2.100)$$

Substituind (2.100) în (2.94), energia totală este

$$U_{total} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} \left( 1 + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) + U(0, T). \quad (2.101)$$

Dacă pentru gazul dipolar este adevărată cu aproximație relația  $\varepsilon - 1 = \frac{const}{T}$ , atunci prin substituția acestei expresii în (2.101) se obține:

$$U_{total} = \frac{E^2}{8\pi} + U(0, T), \quad (2.102)$$

adică  $U = U(0, T)$  și densitatea energiei în substanța dielectrică nu depinde de câmp.

**Problema 26.** Să se calculeze efectul termic al polarizării izotermice (la creșterea câmpului de la 0 până la  $E$ ) a unei unități de volum a substanței dielectrice, neglijând variația volumului specific și presupunând că  $P = (\varepsilon(T) - 1)E/(4\pi)$ .

*Rezolvare:* Ținând cont de primul principiu al termodinamicii (2.95), scris pentru o unitate de volum a dielectricului introdus în câmp electric exterior constant, și considerând variabilele  $E$  și  $T$  independente, pentru  $T = const$ , obținem (vezi (2.96) și (2.97)):

$$dQ = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial E} \right)_T - E \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T \right] dE. \quad (2.103)$$

În (2.103) se substituie expresia (2.98), rezultând în formula generală

$$dQ = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE. \quad (2.104)$$

Vom înlocui în (2.104) derivata  $(\partial P / \partial T)_E$ , calculată pentru  $P = (\varepsilon(T) - 1)E / (4\pi)$ , iar apoi vom integra în limitele de la 0 până la  $E$ . Obținem:

$$dQ = \frac{T}{4\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} E dE \text{ și } Q = \frac{T E^2}{8\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}. \quad (2.105)$$

Observăm în (2.105) că pentru  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} < 0$  substanța dielectrică supusă polarizării izotermice degajă căldură. În caz particular, când  $\varepsilon - 1 = \frac{const}{T}$ , se obține

$$Q = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2 = -\frac{1}{2} P \cdot E. \quad (2.106)$$

**Problema 27.** Să se determine capacitatea termică la volum  $V$  și inducție electrică  $\vec{D}$  constante în funcție de câmpul electric  $\vec{E}$  pentru o unitate de volum a substanței dielectrice.

*Rezolvare:* În conformitate cu principiul întâi al termodinamicii (2.93) și în baza relației (2.101), se obține:

$$U_{total} = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} \left( 1 + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) + U(0, T). \quad (2.107)$$

Pentru inducția electrică  $\vec{D}$  constantă, capacitatea termică este descrisă de relația

$$c_{V,D} = \frac{\partial U_{total}}{\partial T} = \frac{E^2 T}{8\pi} \left[ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} - \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)^2 \right] + c_V, \quad (2.108)$$

unde  $c_V$  este capacitatea termică în lipsa câmpului. Diferența capacităților termice este

$$c_{V,D} - c_V = \frac{E^2 T}{8\pi} \left[ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} - \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)^2 \right]. \quad (2.109)$$

**Problema 28.** Să se calculeze diferența  $c_E - c_D$  dintre capacitățile termice ale substanței dielectrice pentru câmpul electric  $\vec{E}$  constant și inducția  $\vec{D}$  constantă.

*Rezolvare:* Expresia generală pentru diferența capacităților termice este

$$c_A - c_B = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_B \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_A, \quad (2.110)$$

unde  $A$  și  $B$  sunt mărimi conjugate, astfel încât lucrul elementar  $dW = AdB$ .

Notând în formula (2.110)  $B = D$  și  $A = -\frac{E}{4\pi}$ , se obține

$$c_E - c_D = -\frac{T}{4\pi} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_D \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_E. \quad (2.111)$$

Calculând derivatele în (2.111)

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_D = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{D}{\varepsilon} \right)_D = -\frac{E}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \text{ și } \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_E = E \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right),$$

se obține:

$$c_E - c_D = \frac{T E^2}{4\pi \varepsilon} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)^2 > 0, \quad (2.112)$$

de unde rezultă că  $c_E > c_D$ .

**Problema 29.** Să se arate că raportul polarizabilităților electrice ( $\alpha = \partial P / \partial E$ ) al unei substanțe dielectrice polare izotrope la procesele adiabatic și izotermic este egal cu raportul capacității

termice la polarizare constantă către capacitatea termică în câmp constant. Să se demonstreze că  $c_E > c_P$ , dacă  $P = (\varepsilon(T) - 1)E/(4\pi)$ .

*Rezolvare:* Folosind Jacobianul transformării, se obține:

$$\begin{aligned}\alpha_S &= \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_S = \frac{\partial(P, S)}{\partial(E, S)} = \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(E, T)} \frac{\partial(E, T)}{\partial(E, S)} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E = \frac{c_P}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T \bigg/ \left(\frac{c_E}{T}\right) \quad (2.113) \\ &= \alpha_T \frac{c_P}{c_E}\end{aligned}$$

Prin urmare, din (2.113) rezultă:

$$\frac{\alpha_S}{\alpha_T} = \frac{c_P}{c_E}. \quad (2.114)$$

Să calculăm  $c_P - c_E$ :

1. Din formula generală pentru diferența capacităților termice (2.110), notând  $A=-E$  și  $B=P$ , se obține:

$$c_E - c_P = -T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E, \quad (2.115)$$

unde, din condiția problemei,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = 4\pi \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{\varepsilon - 1}\right)_P = -\frac{4\pi P}{(\varepsilon - 1)^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (2.116)$$

$$\text{și} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \frac{E}{4\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}. \quad (2.117)$$

Substituind (2.116) și (2.117) în (2.115), se obține:

$$c_E - c_P = T \frac{4\pi P}{(\varepsilon - 1)^2} \frac{E}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)^2 = \frac{TE^2}{4\pi(\varepsilon - 1)} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)^2 > 0. \quad (2.118)$$

Din (2.118) rezultă că  $c_E > c_P$ , iar din (2.114) avem că și  $\alpha_T > \alpha_S$ .

2. O altă metodă de determinare a diferenței  $c_E - c_P$  este folosind un alt Jacobian de transformare:

$$\begin{aligned}
c_P &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, E)} \frac{\partial(T, E)}{\partial(T, P)} \\
&= T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_E \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T - \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \right] / \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T. \quad (2.119) \\
&= c_E - T \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E / \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T
\end{aligned}$$

Să calculăm în (2.119) derivata  $(\partial S / \partial E)_T$ . Se va introduce funcția de stare analogică energiei libere  $\tilde{F} = F - P \cdot E = U - T \cdot S - P \cdot E$ , astfel încât ținând cont și de (2.96) se obține:

$$\begin{aligned}
d\tilde{F} &= dU - TdS - SdT - PdE - EdP \\
&= TdS + EdP - TdS - SdT - PdE - EdP. \quad (2.120) \\
&= -SdT - PdE
\end{aligned}$$

Din (2.120) avem:

$$S = - \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial T} \right)_E, \quad P = - \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial E} \right)_T, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E, \quad (2.121)$$

astfel încât

$$c_P - c_E = -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T \quad (2.122)$$

și, deoarece raportul polarizabilităților electrice  $\alpha = (\partial P / \partial E)_T > 0$ , se obține din (2.122) că  $c_E > c_P$ , iar această formulă poate fi transformată în continuare ținându-se cont de egalitățile:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = \frac{E}{4\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}, \quad \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}. \quad (2.123)$$

Astfel, substituind (2.123) în (2.122), se obține:

$$c_P - c_E = -\frac{TE^2}{4\pi(\varepsilon - 1)} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)^2 < 0. \quad (2.124)$$

Din (2.124) rezultă iarăși că  $c_E > c_P$  și  $\alpha_T > \alpha_S$ .

## 2.4. Termodinamica substanțelor magnetice

**Problema 30.** Cu ajutorul formulelor din magnetostatică se poate ușor arăta că primul principiu al termodinamicii pentru substanța magnetică, situată în câmp magnetic exterior omogen cu intensitatea  $\vec{H}$  ia forma  $dQ = dU - HdM$ , unde  $\vec{M}$  este magnetizarea (vezi pag. 60).

*Rezolvare:* Această ecuație se referă la substanța magnetică în întregime în cazul când câmpul magnetic cu intensitatea  $\vec{H}$  este omogen,  $M$  este proiecția momentului magnetic rezultat al corpului pe direcția câmpului  $\vec{H}$ , iar  $U$  este energia internă a substanței magnetice (fără energia câmpului în vid).

Dacă  $U$  nu depinde de intensitatea câmpului magnetic  $\vec{H}$ , adică  $U = U(T)$  (valabil pentru gazele paramagnetice), atunci

$$M = f\left(\frac{H}{T}\right) \text{ și diferențiala entropiei este } dS = (dU - HdM)/T.$$

Folosim condiția de existență a diferențialei totale  $dS$  și, prin analogie cu (2.98), obținem ecuația

$$\left( \frac{\partial U}{\partial H} \right)_T = H \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T + T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (2.125)$$

Dacă  $(\partial U / \partial H)_T = 0$ , atunci pentru magnetizare din (2.125) se scrie ecuația

$$H \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T + T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = 0. \quad (2.126)$$

Trecând în această ecuație la variabilele noi  $\xi = H/T$  și  $\eta = H \cdot T$ , avem  $\partial M / \partial \eta = 0$ , de unde rezultă că, într-adevăr,  $M = f(\xi) = f\left(\frac{H}{T}\right)$ .

Forma funcției  $f$  nu poate fi determinată din ecuațiile termodinamicii. Dacă susceptibilitatea magnetică  $\chi$  nu depinde, la temperatura respectivă, de intensitatea câmpului magnetic  $\vec{H}$ , atunci din cele relatate mai sus rezultă *legea lui Curie*

$$M = \text{const} \frac{H}{T}, \quad (2.127)$$

care se realizează pentru *gazele paramagnetice*.

**Problema 31.** Să se arate că pentru substanțele paramagnetice, ce se supun legii lui Curie  $\chi = C/T$ , unde  $\chi$  este susceptibilitatea magnetică și  $C$  este constanta Curie, energia internă nu depinde de magnetizarea  $M$  (sau de intensitatea câmpului magnetic  $H$ ).

*Rezolvare:* Ținând cont de relația generală

$$\left(\frac{\partial U}{\partial B}\right)_T + A = T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_B \quad (2.128)$$

și de formula  $dQ = dU - HdM$ , pentru  $A = -H$ ,  $B = M$  și în cazul substanței magnetice când lucrul elementar  $dW = -HdM$ , se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - H = -T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M. \quad (2.129)$$

Din formula  $M = \chi H$  și legea lui Curie  $\chi = C/T$  avem  $M = CH/T$ , de aceea  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = \frac{M}{C}$  și  $\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = 0$ . Prin urmare, energia internă a substanței paramagnetice care se supune legii lui

Curie nu depinde de magnetizarea  $M$  (sau de intensitatea câmpului magnetic  $H$ ), dar numai de temperatură  $U = U(T)$  și astfel de substanțe paramagnetice se numesc ideale.

**Problema 32.** Să se determine diferența dintre capacitățile termice  $c_M - c_H$ , dacă magnetizarea substanței magnetice este o funcție de intensitatea câmpului magnetic și de temperatură,  $M = M(H, T)$ . Să se calculeze  $c_M - c_H$  pentru substanța paramagnetică ideală.

*Rezolvare:* Capacitățile termice respective se definesc astfel:

$$c_M = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_M, \quad c_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H. \quad (2.130)$$

Cu ajutorul Jacobianului de trecere se obține:

$$\begin{aligned} c_M &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_M = T \frac{\partial(S, M)}{\partial(T, M)} = T \frac{\partial(S, M)}{\partial(T, H)} \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, M)} \\ &= T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T - \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right] / \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T. \quad (2.131) \\ &= T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H - \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H / \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \right] \end{aligned}$$

Pentru a calcula derivata  $(\partial S / \partial H)_T$ , introducem funcția de stare analogică energiei libere  $\tilde{F} = F - H \cdot M = U - T \cdot S - H \cdot M$ , astfel încât ținând cont și de  $dQ = dU - HdM$ , se obține:

$$\begin{aligned} d\tilde{F} &= dU - TdS - SdT - HdM - MdH \\ &= TdS + HdM - TdS - SdT - HdM - MdH. \quad (2.132) \\ &= -SdT - MdH \end{aligned}$$

Din (2.132) avem:

$$S = -\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T}\right)_H, \quad M = -\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial H}\right)_T, \quad (2.133)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T}\right)_H = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \quad (2.134)$$

astfel încât

$$c_M - c_H = -T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2 / \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T. \quad (2.135)$$

Pentru substanțele paramagnetice  $\partial M / \partial H > 0$  și  $c_H > c_M$ . Dacă substanța paramagnetică este ideală, adică  $M = \chi H = CH/T$ , atunci ecuația (2.135) capătă forma  $c_M - c_H = -CH^2/T^2$ .

**Problema 33.** Să se determine raportul susceptibilităților magnetice ( $\chi = \partial M / \partial H$ ) ale substanței magnetice la procesele adiabetic și izotermic. Variația volumului substanței paramagnetice se va neglija.

*Rezolvare:* Pentru procesul adiabetic avem

$$\begin{aligned} \chi_S &= \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S = \frac{\partial(M, S)}{\partial(H, S)} = \frac{\partial(M, S)}{\partial(M, T)} \frac{\partial(M, T)}{\partial(H, T)} \frac{\partial(H, T)}{\partial(H, S)} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{c_M}{T} \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T / \left(\frac{c_H}{T}\right) \\ &= \chi_T \frac{c_M}{c_H}, \end{aligned} \quad (2.136)$$

unde s-au folosit formulele (2.130). Din (2.136) obținem  $\frac{\chi_S}{\chi_T} = \frac{c_M}{c_H}$ .

**Problema 34.** Să se determine ecuația adiabatei pentru substanța paramagnetică ideală.

*Rezolvare:* Formula (2.37) reprezintă ecuația procesului adiabatic în variabilele  $P$  și  $V$ . Drept generalizare a acestei ecuații în cazul mărimilor conjugate  $A$  și  $B$  servește relația

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_B dA = -\frac{c_A}{c_B} \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_A dB. \quad (2.137)$$

Pentru substanța paramagnetică  $A=-H$ ,  $B=M$  și ecuația adiabatei (2.137) capătă forma

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M dH + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H dM = 0, \quad \gamma = \frac{c_H}{c_M}. \quad (2.138)$$

Deoarece pentru substanța paramagnetică ideală  $M = \chi H = CH/T$  și  $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M = \frac{C}{M}$ ,  $\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H = -\frac{CH}{M^2}$ , ecuația diferențială a adiabatei este

$$\frac{dH}{H} = \gamma \frac{dM}{M}. \quad (2.139)$$

Din formula (2.139), presupunând că  $\gamma = c_H/c_M = const$ , după integrare se obține formula

$$HM^{-\gamma} = const. \quad (2.140)$$

**Problema 35.** Substanța magnetică este plasată în câmpul  $\vec{H}$  și se găsește sub presiunea  $P$ . Să se deducă dependența dintre magnetostricțiunea de volum  $(\partial V/\partial H)_P$  (proprietatea materialelor feromagnetice de a-și schimba forma în prezența unui câmp magnetic exterior) și efectul piezomagnetic  $(\partial M/\partial P)_H$  pentru magnetizarea izotermică (reversibilă). Să se calculeze variația relativă a volumului la magnetostricțiune într-un câmp slab, care crește în limitele de la 0 până la  $H$ . A se considera magnetizarea după volum constantă.

*Rezolvare:* Pentru a determina dependența dintre derivate când  $dV \neq 0$ , pornim de la relația  $dQ = dU + PdV - HdM$ , astfel încât se obține:

$$TdS = dU + PdV - HdM. \quad (2.141)$$

Introducem funcția de stare analogică energiei libere Gibbs  $\tilde{\Phi} = F + PV - H \cdot M = U - T \cdot S + P \cdot V - H \cdot M$  (vezi pag. 45). Ținând cont de expresia (2.141), se obține:

$$\begin{aligned} d\tilde{\Phi} &= dU - TdS - SdT + PdV + VdP - HdM - MdH \\ &= TdS - PdV + HdM - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (2.142) \\ &\quad - HdM - MdH = VdP - SdT - MdH \end{aligned}$$

Din (2.142) avem:

$$V = \left( \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial P} \right)_{H,T}, \quad M = - \left( \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial H} \right)_{P,T}, \quad (2.143)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{P,T} = \frac{\partial}{\partial H} \left( \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial P} \right)_{H,T} = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial H} \right)_{P,T} = - \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{H,T}, \quad (2.144)$$

egalitatea (2.144) reflectând condiția de existență a diferențialei totale pentru  $T = const$ . Formula (2.144) determină legătura dintre ambele efecte.

Pentru a calcula variația relativă a volumului la magnetostricțiune, folosim formula  $M = \chi HV$ , unde  $\chi$  este susceptibilitatea magnetică și  $V$  este volumul substanței. Obținem:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_P = - \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_H = -H \left( V \frac{\partial \chi}{\partial P} + \chi \frac{\partial V}{\partial P} \right) \quad (2.145)$$

sau, introducând în (2.145) compresibilitatea izotermică

$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ , se poate scrie

$$\left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_P = -HV \left( \frac{\partial \chi}{\partial P} - \beta \chi \right). \quad (2.146)$$

Separând variabilele și integrând în (2.146), se obține:

$$\ln V \Big|_V^{V+\Delta V} = \frac{H^2}{2} \left( \beta\chi - \frac{\partial\chi}{\partial P} \right), \quad (2.147)$$

care în aproximația  $\Delta V/V \ll 1$  determină rezultatul final

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{H^2}{2} \left( \beta\chi - \frac{\partial\chi}{\partial P} \right).$$

### 3. Probleme pentru lucrul individual

În acest capitol sunt prezentate enunțurile problemelor propuse pentru lucrul individual al studenților, conform curriculumului disciplinei “Termodinamica” (vezi Anexa 4).

3.1. Se dau:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2n^2a}{V^3}$$

cu  $n, R, a, b$  – constante. Să se calculeze  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$  și să se stabilească ecuația termică de stare a substanței respective.

3.2. Să se stabilească ecuația adiabatei unui gaz pentru care se cunoaște:

- Ecuția termică de stare  $P = P_0(1 + \alpha T - \beta V)$  cu  $P_0, \alpha, \beta, C_V$  constante;
- $V = V_0[1 + \alpha(T - T_0)]$  cu  $V_0, \alpha, T_0, C_P$  constante și  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0$ .

3.3. Utilizând proprietățile Jacobienilor să se stabilească:

- Ce valoare are expresia  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$ .
- Cum variază entropia unui sistem la dilatarea acestuia în condiții izobare.

3.4. Un sistem termodinamic simplu este supus unei transformări quasistatice, ale cărei ecuații sunt, respectiv

- $\Phi(P, T) = \text{const}$  (în variabile  $P, T$ );

b)  $\Psi(V, T) = \text{const}$  (în variabile  $V, T$ );

c)  $\Theta(P, V) = \text{const}$  (în variabile  $P, V$ );

Să se determine în fiecare caz capacitatea calorică a sistemului. Să se particularizeze rezultatele obținute pentru un gaz ideal, într-un proces izocor (izobar, izoterm).

3.5. Pentru un sistem descris prin parametrii de stare  $P, V, T$ , folosind ecuația fundamentală a termodinamicii, să se stabilească relațiile:

$$\text{a) } \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P.$$

Să se discute semnificația acestei ecuații, numită și *ecuația energiei*,

alături de  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$ .

$$\text{b) } \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \text{ cu semnificația ei alături de}$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P.$$

$$\text{c) } \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{C_V} \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right].$$

$$\text{d) } \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_P} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] = \frac{T^2}{C_P} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{V}{T} \right) \right]_P.$$

$$\text{e) } \text{Să se arate că, dacă } \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \text{ atunci și } \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0.$$

$$\text{f) } \text{Să se demonstreze că din condițiile } \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ și}$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0 \text{ se poate obține ecuația de stare a gazului ideal.}$$

3.6. Fie un sistem izolat termic, despărțit în două compartimente printr-un perete mobil și conductor din punct de vedere termic, dar care nu permite amestecul gazelor existente. În starea inițială, temperaturile, presiunile și volumele celor două porții de gaz sunt  $T, 3P, 2V$  și  $T, P, V$ , respectiv. După stabilirea echilibrului de determinat:

- a) Care este temperatura de echilibru? Dar presiunea?
- b) Care este variația energiei interne totale? Dar a entropiei?

3.7. O altă metodă de răcire a gazelor, pe lângă metoda Joule-Thomson, este detenta adiabatică reversibilă. Să se stabilească în aceste condiții expresia coeficientului caracteristic procesului  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$  în funcție de mărimi măsurabile experimental. Să se arate că, la detentă, gazul se răcește întotdeauna oricare ar fi forma ecuației sale de stare.

3.8. a) Fie două vase de volum  $V$ , izolate adiabetic, care conțin gaze ideale diferite, menținute în aceleași condiții de temperatură și presiune. Vasele sunt unite printr-un tub prevăzut cu un robinet. Să se arate că în urma procesului de difuzie care are loc prin deschiderea robinetului, entropia sistemului crește,  $\Delta S > 0$ .

b) În cazul când cele două gaze sunt identice, preluând rezultatele de la punctul a) ar trebui ca  $\Delta S > 0$ . În realitate, pentru gaze identice, procesul de difuzie este reversibil (deoarece închiderea robinetului restabilește starea inițială), ceea ce înseamnă că de fapt  $\Delta S = 0$ . Să se arate cum se poate rezolva acest paradox, cunoscut sub numele de *paradoxul lui Gibbs*.

3.9. Fie două gaze ideale identice, aflate în două recipiente separate. Aceste două gaze au:

- a) Același număr de molecule,  $N$ , aceeași temperatură  $T$ , dar presiuni diferite  $P_1$  și, respectiv,  $P_2$ .
- b) Același număr de molecule,  $N$ , aceeași presiune  $P$ , dar temperaturi diferite  $T_1$  și, respectiv,  $T_2$ .

Apoi, cele două recipiente sunt reunite. Să se calculeze variația entropiei  $\Delta S$  la amestecarea celor două mase de gaz, determinându-se domeniul de variație al lui  $\Delta S$  în cele două cazuri.

3.10. Un corp având capacitatea calorică  $C_P$  și temperatura  $T$  este pus în contact termic cu un termostat cu temperatura  $T_0$ . Echilibrul dintre corp și termostat se stabilește la presiune constantă. Să se determine variația totală a entropiei și să se arate că ea este pozitivă indiferent de semnul lui  $(T_0 - T)/T_0$ .

3.11. Un kg de apă la  $0^\circ\text{C}$  este pus în contact cu un rezervor termic având temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Considerând că apa a atins temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , se se determine:

- Cu cât a variat entropia apei?
- Cu cât a variat entropia întregului sistem?
- Cum ar fi putut fi încălzită apa la  $100^\circ\text{C}$  în așa fel ca variația entropiei Universului să fie nulă?

3.12. Un kilomol de gaz ideal suferă o expansiune izotermă reversibilă de la volumul  $V_1$  la  $2V_1$ .

- Care este variația entropiei gazului în aceste condiții?
  - Cu cât variază entropia Universului?
- Presupunând că aceeași dilatare are loc sub forma unei expansiuni libere:
- Care este variația entropiei gazului?
  - Care este variația entropiei Universului?

3.13. Un rezistor electric încălzește 1 kg de apă aflat la presiunea atmosferică de la  $20^\circ\text{C}$  la  $99^\circ\text{C}$ . Să se evalueze:

- Variația energiei interne a apei.
- Variația entropiei apei.
- În ce măsură crește ponderea statistică a stării (numărul stărilor microscopice)?
- Cât este lucrul mecanic maxim rezultat prin utilizarea apei respective drept corp de lucru pentru o mașină termică care funcționează între temperaturile de mai sus.

3.14. O mașină Carnot funcționează ca frigider. Să se explice succesiunea proceselor care alcătuiesc un ciclu complet de operare utilizând diagramele proceselor din:

- a) Planul presiune-volum,  $P$ - $V$ .
- b) Planul entalpie-entropie,  $H$ - $S$ .

Presupunând că frigiderul menționat îngheață apa la  $0^{\circ}\text{C}$  și trimite căldura de la substanța de lucru într-un bazin cu apă având temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ , să se calculeze lucrul mecanic minim necesar pentru a îngheța 3 kg de apă.

3.15. Să se determine funcțiile caracteristice  $U(S, V)$ ,  $H(S, P)$ ,  $F(T, V)$  și  $\Phi(T, P)$  pentru:

- a) Un kilomol de gaz ideal.
- b) Radiația termică de echilibru.

3.16. În condițiile unei tranziții de fază:

a) 1. De ordinul I (caracterizată prin existența unui lucru mecanic și a unei călduri de transformare).

2. De ordinul II (caracterizată prin absența unui lucru mecanic și a unei călduri de transformare, dar în care pot varia în salt  $c_P$ ,  $\kappa_T$ ,  $\alpha_P$ ), să se deducă ecuația curbei de echilibru a celor două faze în coordonate  $(P, T)$ :

- Ecuația Clapeyron-Clausius.
- Ecuația Ehrenfest, în funcție de mărimile care variază discontinuu în transformarea respectivă.

b) Să se arate că ecuațiile Ehrenfest pot fi folosite și pentru descrierea tranzițiilor de fază „ $\lambda$  generalizate”, care sunt caracterizate prin aceea că  $\Delta s = \text{const}$ ,  $\Delta v = \text{const}$  în lungul întregii curbe de tranziție. Să se încerce identificarea unor astfel de tranziții.

3.17. Fazele solidă și lichidă ale heliului ( $^3\text{He}$  sau  $^4\text{He}$ ) pot coexista în echilibru la temperaturi foarte coborâte, densitatea solidului fiind mai mare decât cea a lichidului. Să se stabilească panta curbei de echilibru a celor două faze,  $dP/dT$ , pentru  $T \rightarrow 0\text{ K}$ .

### Anexa 1. Constante fizice

CONSTANTA	SIMBOLUL	VALOAREA
Numărul lui Avogadro	$N_A$	$6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constanta Boltzmann	$k_B$	$1.3805 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constanta universală a gazelor	$R = k_B N_A$	$8.3143 \times 10^3 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $1.9870 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Volumul kilomolar normal al gazului ideal	$V_0$	$22.413 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$
Constanta Planck	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s}$ $1.055 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Unitatea atomică de masă	$u$	$1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Viteza luminii în vid	$c$	$2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Permitivitatea vidului	$\epsilon_0$	$8.8543 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Permeabilitatea vidului	$\mu_0$	$1.2566 \times 10^{-6} \text{ H m}^{-1}$
Viteza sunetului în aer uscat ( $t = 0^\circ\text{C}$ )	$v_s$	$331.36 \text{ m s}^{-1}$
Constanta (nr.) lui Faraday	$F$	$9.6487 \times 10^7 \text{ C kmol}^{-1}$
Sarcina electronului	$e$	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masa de repaus a electronului	$m_e$	$9.1085 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masa de repaus a protonului	$m_p$	$1.6725 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masa de repaus a neutronului	$m_n$	$1.6748 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masa atomului de azot	$m_N$	$2.3258 \times 10^{-26} \text{ kg}$
Magnetonul Bohr-Procopiu	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$	$9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Magnetonul nuclear	$\mu_N = \mu_B \frac{m_e}{m_p}$	$0.505 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$
Constanta Stefan-Boltzmann	$\sigma$	$5.67 \times 10^{-8} \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$

## Anexa 2. Relații între unele unități

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$   
 $1 \text{ N} = 10^5 \text{ dyne}$   
 $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 10^7 \text{ ergi}$   
 $1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg la } 0 \text{ }^\circ\text{C} = 1.33 \times 10^2 \text{ N m}^{-2}$   
 $1 \text{ atm} = 760 \text{ torri} = 1.013 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne cm}^{-2}$   
 $1 \text{ at} = 9.807 \times 10^4 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kgf cm}^{-2}$   
 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N m}^{-2} = 10^6 \text{ dyne cm}^{-2}$   
 $1 \text{ cal} = 4.183 \text{ J}$   
 $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}, 1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}, 1 \text{ GeV} = 10^9 \text{ eV}$

### Formule pentru transformarea temperaturii exprimată în grade Celsius

Convertire din	în	Formulă
Celsius	Fahrenheit	$^\circ\text{F} = ^\circ\text{C} \times 1.8 + 32$
Fahrenheit	Celsius	$^\circ\text{C} = (^\circ\text{F} - 32) / 1.8$
Celsius	Kelvin	$\text{K} = ^\circ\text{C} + 273.15$
Kelvin	Celsius	$^\circ\text{C} = \text{K} - 273.15$

### Exemple de temperaturi în Kelvini

Reacție termonucleară cu carbon	$5 \times 10^8$
Reacție termonucleară cu heliu	$10^8$
Soare în interior	$10^7$
Coroana solară	$10^6$
Nebuloase vizibile	$10^4$
Suprafața Soarelui	$6 \times 10^3$
Punctul de topire al wolframului	$3.6 \times 10^3$
Punctul de topire al plumbului	$6 \times 10^2$
Punctul triplu al apei, $T_3$	273.16
Punctul de înghețare al apei	$2.7 \times 10^2$
Punctul de fierbere al oxigenului (1 atm)	$9 \times 10$
Punctul de fierbere al hidrogenului	(1 atm) $2 \times 10$
Punctul de fierbere al heliului	(1 atm) 4.2

N.B. 1. Numărul de moli în lucrare este notat cu “*n*” pentru a evita interpretări ambigue în notații (de exemplu, “*v*”=“*v Italic*” și “*v*”=“*v Italic*”). De asemenea, această notație se mai întâlnește în unele lucrări internaționale.

2. De obicei se folosesc două scări de temperatură, scara Celsius, cu precădere în țările europene, și scara Fahrenheit, în Statele Unite ale Americii. Acestea se definesc cu ajutorul scării Kelvin care constituie scara fundamentală a temperaturilor în știință și tehnică. Un grad Celsius reprezintă a 1/273.16-a parte din intervalul cuprins între punctul triplu al apei ( $T_3=0.01\text{ }^\circ\text{C}$ ) și punctul de zero absolut ( $-273.15\text{ }^\circ\text{C}$ ), la presiune normală. Raportul de conversiune este  $T(^\circ\text{C})=T(\text{K})-273.15$  și  $T(^\circ\text{F}) = 9/5\times T(\text{K})-459.67$ . De menționat că temperatura de topire a gheții  $T_0=273.15\text{ K}$ .

### Anexa 3. Distribuția Gauss

Verificați că pentru o variabilă aleatorie gaussiană

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{A.1})$$

valoarea medie și dispersia sunt date de  $\mu$  și  $\sigma$ .

*Rezolvare:* Notăm:

$$E(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dx. \quad (\text{A.2})$$

Se știe că:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 1, \quad (\text{A.3})$$

deci:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dx = \sigma\sqrt{2\pi}. \quad (\text{A.4})$$

Derivând relația anterioară în raport cu parametrul  $\mu$ , obținem:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x-\mu}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dx = 0, \quad (\text{A.5})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dx = \mu \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dx = \mu \sigma\sqrt{2\pi}. \quad (\text{A.6})$$

Rezultă:  $E(x) = \mu.$  (A.7)

Dispersia este dată de

$$E\{(x-\mu)^2\} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dx. \quad (\text{A.8})$$

Integrala se rezolvă prin părți notând  $u = x - \mu$ .

Distribuția Gauss este implimentată în pachetul de programe *Mathematica* ca **NormalDistribution[ $\mu$ , $\sigma$ ]** din

**Statistics`ContinuousDistributions`**, care se activează cu <<**Statistics`**. Pentru distribuția cu  $\mu = 0$  și  $\sigma^2 = 2$  se obțin rezultatele numerice prezentate pe Figurile A.1 și A.2.

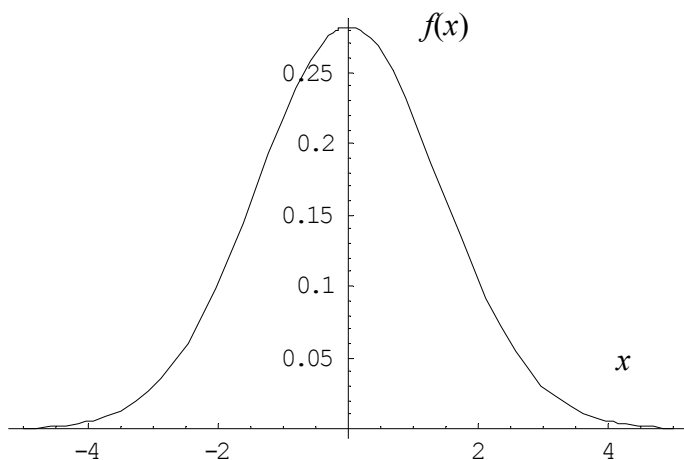


Figura A.1. Funcția densității de probabilitate pentru  $\mu=0$  și  $\sigma^2=2$ .

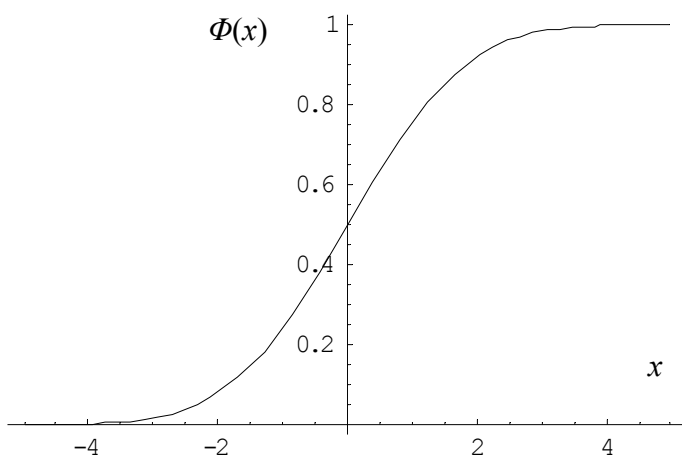


Figura A.2. Funcția cumulativă de distribuție pentru  $\mu=0$  și  $\sigma^2=2$ .

## Anexa 4. Curriculum la disciplina “Termodinamica”

### I. PRELIMINARII

Sunt descrise principiile termodinamicii moderne. Se studiază detaliat comportamentul termodinamic al sistemelor fizice. Se acordă o importanță deosebită comportamentului sistemelor cu multe particule (molecule atomi, etc.). Se cercetează fluctuațiile mărimilor termodinamice. Se specifică comportamentul clasic al sistemelor în termeni de probabilitate. Se studiază entropia și schimbul de energie între diferite subsisteme.

### II. ADMINISTRAREA DISCIPLINEI

Forma de învățământ	Codul disciplinei	Denumirea disciplinei	Responsabil de disciplină	Semestrul	Ore total				Evaluarea	Nr. de credite	
					Total	inclusiv					
						C	S	LI			
cu frecvență la zi	S05O028	Termodinamica	F.Paladi, dr. habil., prof. univ.	5	90	30	30		30	E	4

### UNITĂȚI DE CONȚINUT ȘI REPARTIZAREA ORIENTATIVĂ A ORELOR

Nr. d/o	Unități de conținut	Ore					
		Curs		Seminar		Lucrul individual	
		zi	f/r*	zi	f/r*	zi	f/r*
	<i>Noțiunile de bază ale termodinamicii contemporane</i>	6		6		Se prezinta separat în tabelul de mai jos	
1.	Parametri termodinamici. Parametri conjugați	2		2			
2.	Forme diferențiale. Jacobieni	2		2			
3.	Ecuatii de stare. Coeficienți termodinamici	2		2			
	<i>Sisteme omogene și cvasiomogene</i>	4		4			
1.	Gazul perfect clasic. Amestecuri de gaze perfecte	2		2			
2.	Distribuția Maxwell-Boltzmann. Ecuația termică de stare						
3.	Gaze perfecte cuantice. Funcții termodinamice ale gazelor cuantice. Gazul Bose. Condensarea Bose. Gazul Fermi	2		2			
	<i>Principiile termodinamicii</i>	4		4			
1.	Principiul întâi al termodinamicii	2		2			
2.	Aplicații ale principiului întâi al termodinamicii la gazele perfecte: capacități termice ale gazelor, relația lui Mayer etc.						
3.	Principiul al doilea al termodinamicii						
4.	Principiul al treilea al termodinamicii. Teorema Nernst						
5.	Entropia (termodinamică, statistică, informațională). Legea creșterii entropiei						

<i>Potențiale termodinamice</i>		8		8			
1.	Ecuțiile fundamentale generalizate. Dependența mărimilor termodinamice de numărul de particule	2		2			
2.	Transformări Legendre. Egalități și inegalități termodinamice	2		2			
3.	Relațiile Maxwell. Relația Gibbs-Duhem	2		2			
4.	Termodinamica mediilor magnetice și a dielectricilor	2		2			
<i>Gazul semiperfect și real</i>		4		4			
1.	Ecuțiile de stare ale gazelor reale. Gazul van der Waals	2		2			
2.	Efectul Joule-Thompson. Procedeul Linde	2		2			
3.	Motoare termice. Lucrul maxim. Ciclul Carnot. Randamentul						
<i>Tranziții de fază</i>		2		2			
1.	Tranziții de ordinul întâi și doi. Teoria Landau a tranzițiilor de fază. Relațiile Clapeyron-Clausius și Ehrenfest	2		2			
2.	Spațiul fazic. Stări staționare. Stabilitatea soluțiilor staționare						
<i>Teoria fluctuațiilor</i>		2		2			
1.	Fluctuațiile mărimilor termodinamice. Structuri coerente spațio-temporale. Procese ireversibile	2		2			
2.	Distribuția Gauss pentru un set de variabile						
<i>Lucrul individual</i>							
1.	Parametri interni, externi, intensivi, extensivi, conjugați, de control, de ordine					2	
2.	Entropia și moartea termică a Universului					2	

3.	Capacitatea termică (kilomolară, masică, molară, volumică). Formula lui Mayer					2	
4.	Entropia ca funcție de diferite variabile termodinamice					2	
5.	Procese adiabatice. Ecuația adiabatei					2	
6.	Gazul ideal monoatomic. Grade de libertate. Molecule multiatomare					2	
7.	Funcțiile termodinamice ale gazelor cuantice. Distribuții					2	
8.	Fenomenul condensării Bose-Einstein					2	
9.	Metoda funcțiilor caracteristice. Echilibrul sistemelor termodinamice					2	
10.	Molecule van der Waals. Forțele London - van der Waals și efectul Casimir. Potențialul Lennard-Jones în simulări					2	
11.	Funcțiile termodinamice ale heliului lichid. Superfluiditatea heliului lichid					2	
12.	Termodinamica substanțelor dielectrice și magnetice. Polarizarea dielectrică și magnetizarea					2	
13.	Rolul stării intermediare metastabile în cazul tranzițiilor de fază de ordinul întâi					2	
14.	Tranziții de fază „λ generalizate”					2	
15.	Aplicații practice ale termodinamicii					2	
<b>Total</b>		<b>30</b>		<b>30</b>		<b>30</b>	

### **III. COMPETENȚE**

#### ***Competențe generale:***

- demonstrarea cunoștințelor fundamentale în domeniul termodinamicii și în subdomeniile acesteia;
- propagarea informației, ideilor, problemelor și soluțiilor din domeniul termodinamicii pentru soluționarea altor probleme;
- aplicarea cunoștințelor teoretice în descrierea diferitor stări ale substanței;
- colectarea, interpretarea și analiza datelor relevante din domeniul termodinamicii

#### ***Competențe specifice:***

- formularea și soluționarea problemelor termodinamice în fizica solidului, opticii și fizica atomului și nucleului;
- utilizarea în activitatea profesională a bazelor teoretice ale termodinamicii pentru evidențierea stărilor de bază ale substanței și tranzițiilor de fază de ordinul întâi și doi;
- formularea problemelor de cercetare și elaborarea proiectelor de investigație din domeniul termodinamicii și fizicii statistice

### **IV. OBIECTIVE GENERALE**

#### ***• La nivel de cunoaștere și înțelegere:***

- să determine comportarea mărimilor termodinamice în vecinătatea punctelor de tranziții de fază de ordinul întâi și doi, precum și descrierea acestor fenomene

• *La nivel de aplicare:*

- să aplice teoria corelațiilor temporale și spațiale în studiul coeficienților cinetici și al fluctuațiilor mărimilor fizice;
- să extindă teoria termodinamică în cazul substanțelor dielectrice și magnetice;
- să clasifice fenomenele de echilibru și neechilibru luând în considerație principiile fundamentale ale termodinamicii

• *La nivel de integrare:*

- să stabilească locul termodinamicii în contextul fizicii moderne;
- să elaboreze proiecte de cercetare științifică în domeniul termodinamicii;
- să propună explicații cantitative și calitative în comportamentul sistemelor fizice în funcție de temperatură, presiune și câmp extern aplicat;
- să explice cauza sau lipsa existenței fazelor în sistemele unidimensionale, bidimensionale și  $n$ -dimensionale

**V. OBIECTIVE DE REFERINȚĂ ȘI UNITĂȚI DE CONȚINUT**

Obiectivele de referință	Conținuturi
<b>Subiectul 1. Noțiunile de bază ale termodinamicii contemporane</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- să identifice deosebirea dintre legitățile termodinamice și statistice pentru sisteme fizice;</li> <li>- să definească parametrii termodinamici;</li> <li>- să definească coeficienții termodinamici;</li> <li>- să aplice Jacobieni;</li> <li>- să obțină ecuația de stare a gazului ideal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Parametri termodinamici conjugați;</li> <li>- Forme diferențiale;</li> <li>- Ecuații de stare;</li> <li>- Entropia termodinamică;</li> <li>- Condiția de etalonare;</li> <li>- Coeficienți termodinamici</li> </ul>

<b>Subiectul 2. Sisteme omogene și cvasiomogene</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- să definească gazul perfect clasic și cel cuantic, amestecuri de gaze perfecte;</li> <li>- să utilizeze distribuția Maxwell-Boltzmann;</li> <li>- să obțină ecuația termică de stare;</li> <li>- să realizeze interpretarea statistică a temperaturii;</li> <li>- să definească gazul Bose;</li> <li>- să definească gazul Fermi;</li> <li>- să explice condensarea Bose</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gazul perfect clasic;</li> <li>- Amestecuri de gaze perfecte;</li> <li>- Distribuția Maxwell-Boltzmann;</li> <li>- Ecuația termică de stare;</li> <li>- Gazul Bose;</li> <li>- Condensarea Bose;</li> <li>- Gazul Fermi</li> </ul>
<b>Subiectul 3. Principiile termodinamicii</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- să definească principiile întâi, doi și trei ale termodinamicii;</li> <li>- să aplice principiului întâi al termodinamicii la gazele perfecte;</li> <li>- să definească noțiunea de lucru termodinamic;</li> <li>- să însușească legile fundamentale ale termodinamicii;</li> <li>- să definească entropia termodinamică, statistică și informațională;</li> <li>- să formuleze legea creșterii entropiei;</li> <li>- să argumenteze proprietățile entropiei (aditivitate, schimbarea de bază, continuitate, simetrie, valoare maximă a entropiei și incertitudinea)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prima lege a termodinamicii;</li> <li>- A doua lege a termodinamicii;</li> <li>- Transformare adiabatică;</li> <li>- Energia internă a sistemului termodinamic;</li> <li>- Lucrul termodinamic;</li> <li>- Teorema Nernst;</li> <li>- Ponderea statistică;</li> <li>- Legea creșterii entropiei</li> </ul>

<b>Subiectul 4. Potențiale termodinamice</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- să definească noțiunile de entalpie, energie liberă, potențialul lui Gibbs, potențialul chimic al corpului;</li> <li>- să utilizeze transformările Legendre;</li> <li>- să utilizeze egalitățile și inegalitățile termodinamice la soluționarea problemelor;</li> <li>- să obțină și să aplice relațiile Maxwell;</li> <li>- să obțină și să aplice relația Gibbs-Duhem;</li> <li>- să definească și să aplice potențiale termodinamice ale mediilor magnetice și ale dielectricilor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Metoda potențialelor termodinamice;</li> <li>- Entalpie;</li> <li>- Energia liberă;</li> <li>- Potențialul lui Gibbs;</li> <li>- Potențialul chimic;</li> <li>- Ecuații de stare;</li> <li>- Transformare Legendre;</li> <li>- Relațiile Maxwell;</li> <li>- Relația Gibbs-Duhem;</li> <li>- Lucrul elementar la magnetizare</li> </ul>
<b>Subiectul 5. Gazul semiperfect și gazul real</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- să treacă de la ecuația de stare a gazului ideal la ecuațiile de stare ale gazelor reale;</li> <li>- să explice constantele ecuației van der Waals;</li> <li>- să explice efectul Joule-Thompson;</li> <li>- să definească coeficientul Joule-Thomson folosind proprietățile Jacobianului;</li> <li>- să analizeze dependența de temperatură a coeficientului Joule-Thomson pentru diferite gaze la presiune atmosferică;</li> <li>- să definească cele patru transformări ale ciclului Carnot și randamentul motoarelor termice</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ecuațiile de stare ale gazelor reale;</li> <li>- Gazul van der Waals;</li> <li>- Efectul Joule-Thompson;</li> <li>- Coeficientul Joule-Thomson (Kelvin);</li> <li>- Procedul Linde;</li> <li>- Ciclul Carnot;</li> <li>- Lucrul maxim;</li> <li>- Randamentul motoarelor termice</li> </ul>

<b>Subiectul 6. Tranziții de fază</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- să definească tranzițiile de fază;</li> <li>- să definească ecuațiile fundamentale ale tranzițiilor de fază;</li> <li>- să definească potențialul termodinamic al teoriei Landau-Ghinsburg și temperatura critică la care are loc tranziția;</li> <li>- să obțină și să rezolve ecuații de evoluție pentru cazuri particulare;</li> <li>- să analizeze criteriile de stabilitate pentru diferite sisteme fizice</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tranziții de ordinul întâi;</li> <li>- Tranziții de ordinul al doilea;</li> <li>- Relația Clapeyron-Clausius;</li> <li>- Relațiile Ehrenfest;</li> <li>- Teoria Landau-Ghinsburg;</li> <li>- Ecuații de evoluție;</li> <li>- Spațiu fazic;</li> <li>- Traiectorie fazică;</li> <li>- Puncte singulare și fixe;</li> <li>- Portret fazic;</li> <li>- Criteriul de stabilitate Lyapunov</li> </ul>
<b>Subiectul 7. Teoria fluctuațiilor</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- să aprecieze importanța fluctuațiilor mărimilor termodinamice;</li> <li>- să obțină expresia distribuției Gauss pentru un set de variabile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fluctuațiile mărimilor termodinamice;</li> <li>- Distribuția Gauss;</li> <li>- Fluctuațiile spațiale;</li> <li>- Corelații temporale</li> </ul>

## VI. LUCRUL INDIVIDUAL

<i>Nr.</i>	<i>Produsul preconizat</i>	<i>Strategii de realizare</i>	<i>Criterii de evaluare</i>	<i>Termen de realizare</i>
1.	Parametri interni, externi, intensivi, extensivi, conjugați, de	Studiu: obținerea relațiilor dintre derivatele mărimilor	referat	o săptămână

	control, de ordine	termodinamice. Jacobieni		
2.	Entropia și moartea termică a Universului	Studiu: aplicarea legilor termodinamicii în cosmologie	referat	o săptămână
3.	Capacitatea termică (kilomolară, masică, molară, volumică). Formula lui Mayer	Studiu: definirea capacității termice și deducerea formulei lui Mayer	conspect	o săptămână
4.	Entropia ca funcție de diferite variabile termodinamice	Studiu: deducerea entropiei în funcție de diferite variabile termodinamice	conspect	o săptămână
5.	Procese adiabatice. Ecuația adiabatei	Studiu: procese adiabatice în fizică și tehnică	conspect	o săptămână
6.	Energia internă a gazului ideal monoatomic. Grade de libertate. Molecule multiatomare	Studiu: proprietățile gazului ideal (monoatomic, biatomic, poliatomic)	conspect	o săptămână
7.	Funcțiile termodinamice ale gazelor cuantice. Distribuții	Studiu: distribuțiile Bose-Einstein și Fermi-Dirac	conspect	o săptămână
8.	Fenomenul condensării Bose-Einstein	Studiu: observarea experimentală a fenomenului condensării Bose-Einstein (Eric Cornell, Carl Wieman și Wolfgang Ketterle; 1995)	referat	o săptămână
9.	Metoda funcțiilor caracteristice. Echilibrul sistemelor termodinamice	Studiu: proprietățile termodinamice ale particulelor în interacțiune	conspect	o săptămână

10.	Molecule van der Waals. Forțele London - van der Waals și efectul Casimir. Potențialul Lennard-Jones în simulări	Studiu: particularitățile gazului van der Waals; valorile critice ale presiunii $P_{cr}$ , volumului $V_{cr}$ și temperaturii $T_{cr}$ pentru lichidul van der Waals	conspect	o săptămână
11.	Funcțiile termodinamice ale heliului lichid. Superfluiditatea heliului lichid	Studiu: aprecierea specificului fenomenului de superfluiditate a heliului lichid	conspect	o săptămână
12.	Termodinamica substanțelor dielectrice și magnetice. Polarizarea dielectrică și magnetizarea	Studiu: deducerea funcțiilor caracteristice ale substanțelor dielectrice și magnetice	conspect	o săptămână
13.	Rolul stării intermediare metastabile în cazul tranzițiilor de fază de ordinul întâi	Studiu: calculul contribuției eterogenității și câmpului extern la tranziții de fază de ordinul întâi	conspect	o săptămână
14.	Tranziții de fază „ $\lambda$ generalizate”	Studiu: identificarea tranzițiilor de fază „ $\lambda$ generalizate”	conspect	o săptămână
15.	Aplicații practice ale termodinamicii	Studiu: exemple din fizică și tehnică: frigider, încălzire centrală, energie regenerabilă, prognoză meteorologică etc.	referat	o săptămână

## Bibliografie

1. L.D.Landau, E.M.Lifshitz, *Fizica statistică*. Ed.Tehnică, București, 1988 (ediția lb. rusă 1976).
2. I.P.Buzarov, *Termodinamica*. Ed.Teh., București, 1962 (ediția lb. rusă 1976).
3. S.N.Ghifeisman, Iu.Gh.Malcoci, *Termodinamica și fizica statistică: Recomandații metodice la lecțiile practice. Partea I. Termodinamica*. Chișinău, USM, 1990.
4. S.N.Ghifeisman, Iu.Gh.Malcoci, V.P.Coropceanu, *Termodinamica și fizica statistică: Recomandații metodice la lecțiile practice. Partea II. Fizica statistică clasică*. Chișinău, USM, 1993.
5. Л.Г.Гречко, В.И.Сугаков, О.Ф.Томасевич, А.М.Федорченко, *Сборник задач по теоретической физике*. Высшая школа, Москва, 1984.
6. M.Ignat, S.Oprișan, I.Bena, *Probleme de termodinamică*. Ed.Univ. "Al.I.Cuza" Iași, 2002.
7. M.Ignat, *Întrebări și exerciții de termodinamică și fizică statistică*, Ed.șt. și enciclop., București, 1981.
8. M.Ignat, *Termodinamica*. Ed.Univ. "Al.I.Cuza" Iași, 1982.
9. Șb.Țițeica, *Termodinamica*. Ed.Acad., București, 1982.
10. G.Moisil, *Termodinamica*. Ed.Acad., București, 1988.
11. S.Oprișan, M.Ignat, *Metode numerice aplicate în fizica teoretică (termodinamică și fizică statistică)*. Ed.Univ. "Al.I.Cuza" Iași, 1999.
12. R.Kubo, *Thermodynamics*. North Holland, Amsterdam, 1968 (ediția lb.rusă 1970).
13. I.Rumer, M.Ryvkin, *Thermodynamics, statistical physics and kinetics*. Mir Publishers, Moscow, 1980.
14. E.Fermi, *Termodinamica*. Ed.Științifică, București, 1969.
15. W.Greiner, L.Neise, H.Stocker, *Thermodynamics and statistical mechanics*. Springer, 2000.
16. E.Braun, E.T.Wait, *Programmed problems in thermodynamics*. McGraw-Hill, New-York, 1967.

17. J.A.Cronin, D.F.Greenberg, V.L.Telegdi, *Graduate problems in physics with solutions*. Addison-Wesley, New-York, 1967.
18. А.С.Кондратьев, В.П.Романов, *Задачи по статистической физике*. Наука, Москва, 1992.
19. P.T.Landsberg, *Problems in thermodynamics and statistical physics*. Pion, London, 1971.
20. H.Lumbroso, *Problemes de physique commente*. Masson Ed., Paris, 1972.
21. H.Schilling, *Statistische Physik in beispielen*. Leipzig, 1972.
22. H.J.Smith, J.W.Harris, *Thermodynamics problems in SI units*. McDonald, London, 1970.
23. Yung-Kuo Lim, *Problems and solutions in thermodynamics and statistical mechanics*. World Scientific, New-York, 1990.
24. I.Prigogine, *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*. Interscience Publishers, 1961.
25. S.R.DeGroot, P.Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*. Dover Publications, 1984.
26. D.Jou, J.Casas-Vazquez, G.Lebon, *Extended irreversible thermodynamics*. Springer Verlag, 1996.
27. J.M.Smith, H.van Ness, M.Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (The McGraw-Hill Chemical Engineering Series)*. McGraw-Hill Science, 2004.
28. K.Dill, S.Bromberg, *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience*. Garland Science, 2010.
29. M.J.Moran, H.N.Shapiro, D.D.Boettner, M.B.Bailey, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. Wiley, 2010.
30. T.L.Bergman, A.S.Lavine, F.P.Incropera, D.P.DeWitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Wiley, 2011.
31. F.Paladi, *Effects of asymmetry and external field on phase transitions in the presence of an intermediate metastable state*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2010, 389 (10), p.1986-1992.
32. A.Barsuk, V.Gamurari, G.Gubceac, F.Paladi, *Bifurcation and stability analysis for phase transitions in the presence of an intermediate state: A general solution*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2013, 392 (9), p.1931-1945.

## Indice de termeni

- Amestecuri de gaze*, 20
- Ansamblu microcanonic*, 40
- Atractor*, 67
- Bosoni*, 23
- Bosonul Higgs*, 23
- Cantitatea de căldură*, 29
- Capacitate termică*
  - kilomolară*, 31
  - masică*, 31
  - molară*, 32
  - volumică*, 31
- Căldură specifică*, 31
- Ciclul Carnot*, 55
- Coefficienți*
  - de compresibilitate*, 10
  - de dilatare*, 10, 62, 63
  - Joule-Thomson (Kelvin)*, 53
  - presiune*, 10
  - viriali*, 74
- Condensare Einstein*, 25
- Condiție de etalonare*, 52
- Constante fizice*, 115
- Criteriul Routh-Hurwitz*, 71
- Degenerarea nivelului energetic*, 24
- Diferențială neexactă*, 29
- Dilatare cvasistatică*, 30
- Dimensiune de capacitate*, 66
- Distribuția*
  - Bose-Einstein*, 24
  - Fermi-Dirac*, 25
  - Gauss*, 71, 118
  - Maxwell-Boltzmann*, 15
- Ecuția de stare*
  - a gazului Bose*, 24
  - a gazului Fermi*, 26
  - a gazului ideal*, 10
  - diferențială*, 10
  - lichidului sau solidului izotrop și omogen*, 12
  - termică de stare*, 18
  - van der Waals*, 11
- Ecuția*
  - de evoluție*, 64, 68
  - energiei*, 111
  - Gibbs*, 44
  - virială*, 74
- Ecuții de bilanț*, 75
- Efectul Joule-Thompson*, 53
- Energia*
  - Fermi*, 26
  - internă a gazului*, 20, 28
  - liberă*, 43
- Entalpia*, 43
- Entropia*
  - informațională*, 40
  - statistică*, 39
  - termodinamică*, 36, 38
- Factor de compresibilitate*, 73

*Fază*, 9  
*Fermioni*, 25  
*Forță generalizată*, 29  
*Fractali*, 66  
*Funcții*  
     *caracteristice*, 44  
     *de stare*, 28  
*Gazul*  
     *Boltzmann*, 14  
     *Bose*, 23  
     *Fermi*, 25  
     *ideal*, 10  
     *paramagnetic*, 104  
     *perfect*, 13  
     *perfect clasic*, 14  
     *perfect cuantic*, 22  
     *semiperfect*, 73  
     *real*, 73  
*Indice adiabatic*, 33  
*Îveliș adiabatic*, 28  
*Ipoteza fundamentală a termodinamicii statistice*, 40  
*Jacobianul transformării*, 52, 72  
*Legea a doua a termodinamicii*, 37  
     *creșterii entropiei*, 39  
*Legea lui*  
     *Amagat*, 21  
     *Curie*, 104  
     *Dalton*, 21  
     *Joule*, 32  
     *Pascal*, 18  
*Lucrul elementar efectuat de sistem*, 30, 60  
     *maxim*, 55  
*Lungime caracteristică*, 66  
*Mașini termice*, 29  
*Metoda potențialelor termodinamice*, 42  
*Paradoxul lui Gibbs*, 112  
*Parametri*  
     *conjugați*, 46  
     *de control*, 65  
     *de ordine*, 64  
     *extensivi*, 8  
     *externi*, 7  
     *intensivi*, 8  
     *interni*, 7  
*Perpetuum mobile de speța a doua*, 35  
     *întâi*, 30  
*Ponderea statistică*, 39  
*Portret fazic*, 65  
*Potențiale termodinamice*, 42  
*Potențialul*  
     *chimic*, 43  
     *lui Gibbs*, 43  
*Prima lege a termodinamicii*, 29  
*Principiul termodinamicii*  
     *al doilea*, 34  
     *al treilea*, 37  
     *întâi*, 28  
     *zero*, 8  
*Principiul*  
     *Boltzmann*, 87  
     *Pauli*, 25  
*Procedeul Linde*, 55  
*Procese ireversibile*, 75  
*Puncte*  
     *fixe*, 65  
     *singulare*, 65

*Randamentul termic*, 30, 35, 55  
*Relația*  
     *Clapeyron-Clausius*, 63  
     *Gibbs-Duhem*, 51, 62  
     *lui Mayer*, 11, 33  
*Relațiile*  
     *Ehrenfest*, 63  
     *Maxwell*, 49  
*Setul Cantor*, 66  
*Sistem*  
     *macroscopic*, 7  
     *microscopic*, 10  
*Spațiu fazic*, 65  
*Stabilitate Lyapunov*, 67  
*Stare de echilibru*  
     *termodinamic*, 8  
*Statistica*  
     *Bose-Einstein*, 13  
     *Fermi-Dirac*, 13  
     *Maxwell-Boltzmann*, 13  
*Suma statistică*, 15  
  
*Temperatura*, 8  
     *critică*, 12, 64  
     *de inversie*, 55, 93  
     *interpretarea statistică*, 19  
*Teorema*  
     *Hartman-Grobman*, 67  
     *Nernst*, 37, 50  
*Teoria Landau-Ginzburg*, 64  
*Termodinamica*, 5  
*Traietorie fazică*, 65  
*Transformare*  
     *adiabatică*, 28  
     *ciclică*, 13  
     *cvasistatică*, 13  
     *Legendre*, 52, 61  
     *reversibilă*, 13  
*Tranziție (transformare) de fază*, 9, 46, 62  
*Tranziție de ordinul întâi*, 62  
*Tranziție de ordinul doi*, 62  
*Varietăți invariante*, 65  
*Viteza moleculelor*, 18