

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.

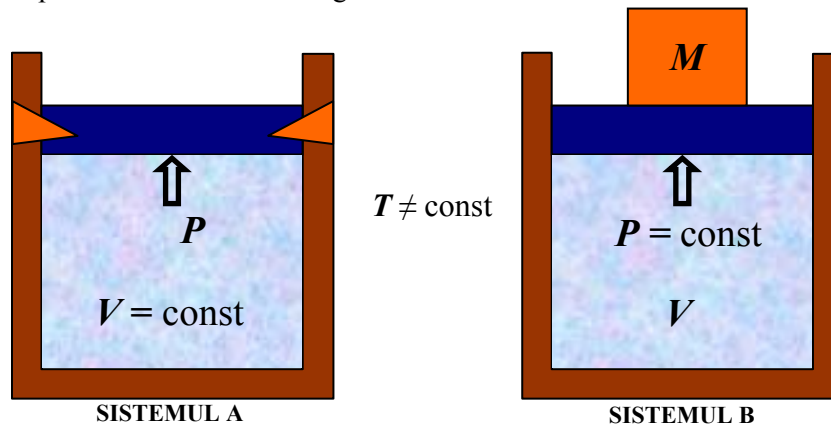


Fig.1. Reprezentarea schematică a două sisteme termodinamice cu temperatura T variabilă: în sistemul A volumul V este un parametru extern, iar presiunea P – intern, iar în sistemul B viceversa, unde M este masa greutății, S – aria suprafeței pistonului, iar h – înălțimea cilindrilor, astfel încât $P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