

unde V_μ 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 (CH_3Cl , 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 *procese 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.