

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