

Termodinamică*

Dan H. Constantinescu

2010-09-03

Termodinamica se ocupă cu studiul microscopic al fenomenelor *termice* și *mecanice*, adică al fenomenelor care au loc cu schimb de căldură și producere de lucru mecanic. Numele este derivat din limba greacă (*therme* = căldură, *dynamis* = putere); în germană mai poartă și numele de *Wärmelehre* (teoria căldurii). Născută la începutul secolului al XIX-lea din necesitatea practică de a optimiza randamentul motoarelor cu abur, termodinamica a devenit una din disciplinele clasice ale fizicii teoretice. Baza teoretică a termodinamicii o constituie un număr restrâns de *principii*, care sunt generalizări și abstracțizări 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. Câteva exemple, alese oarecum la întâmplare: proprietățile fluidelor și ale soluțiilor, echilibrul stărilor de agregare, polarizarea dielectrică și magnetizarea, radiația termică. Aplicațiile practice sunt și ele numeroase și variate, de la frigider și încălzire centrală la energie regenerabilă și prognoză meteorologică.

O abordare alternativă a fenomenelor termodinamice o reprezintă *mecanica statistică*. 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), mecanica statistică poate, cu prețul unor calcule laborioase, să deducă (și prin aceasta să confirme) rezultatele obținute de termodinamică pe cale fenomenologică.

*Text preliminar pentru o nouă versiune a articolului *Termodinamică* din Wikipedia în limba română. Acest material poate fi utilizat în condițiile stabilite de oricare dintre licențele Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported (CC BY-SA 3.0) și GNU Free Documentation License (GFDL).

Stări și transformări

Pentru orice disciplină a fizicii, obiectul de studiu este un *sistem*. În contextul termodinamicii acesta va fi un *sistem termodinamic*: o porțiune finită, precis delimitată, din realitatea materială, care poate include atât *substanță* cât și *radiație*. Delimitarea conceptuală a unui sistem de lumea înconjurătoare nu exclude, ci în general presupune, *interacțiunea* acestor două elemente; în cazul termodinamicii, această interacțiune se manifestă sub forma de fenomene termice și mecanice.

Calitativ, se numește *stare* a unui sistem (la un moment dat) totalitatea proprietăților lui (la 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.

O stare în care proprietățile sistemului (termodinamic) nu variază în timp se numește *stare de echilibru* (termodinamic).

Principiul zero al termodinamicii

Pentru ca un sistem să se afle în *echilibru termodinamic* este necesar (dar în general nu și suficient) ca lumea înconjurătoare cu care se află în contact să ofere condiții neschimbate în timp. Următoarea constatare, de natură experimentală, este numită uneori *principiul zero al termodinamicii*:¹

Un sistem termodinamic situat în condiții externe invariabile în timp va atinge, după un timp suficient de lung, o stare de echilibru termodinamic.

Se numește *transformare* orice schimbare a stării unui sistem. Un interes teoretic deosebit îl prezintă 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 petrece într-un timp finit, astfel de transformări nu pot fi realizate, riguros, în realitate. Dar, conform principiului zero al termodinamicii, dacă transformarea se

¹Pentru a preîntâmpina neînțelegeri, este util a semnala că, în formulări alternative ale teoriei, denumirea *principiul zero al termodinamicii* se referă la ceea ce în acest articol se numește *principiul tranzitivității echilibrului termic*.

produce suficient de lent, ea se poate apropia oricât de mult de acest model ideal. Astfel de transformări se numesc *cvasistatice*, pentru a indica faptul că ele sunt o înșiruire de stări de echilibru; dacă este posibilă transformarea în care aceeași înșiruire de stări să fie parcursă în sens invers ele se numesc *reversibile*. O transformare se numește *ciclică* dacă starea finală coincide cu starea inițială.

Lucru mecanic

O stare de echilibru *meccanic* a unui sistem cu n grade de libertate este caracterizată complet de valorile pe care le au *variabilele de poziție*

$$x = (x_1, \dots, x_n), \quad (1)$$

variabilele de forță corespunzătoare fiind funcții cunoscute de precedentele:

$$X_i = X_i(x_1, \dots, x_n), \quad i = 1, \dots, n. \quad (2)$$

O transformare în care configurația sistemului este modificată sub acțiunea forțelor are loc cu producere de lucru mecanic.² Lucrul mecanic elementar efectuat de aceste forțe pentru modificări infinitezimale ale pozițiilor

$$dx = (dx_1, \dots, dx_n) \quad (3)$$

este

$$\delta L = \sum_{i=1}^n X_i dx_i. \quad (4)$$

Lucrul mecanic produs într-o transformare finită de la starea inițială $a = (a_1, \dots, a_n)$ la starea finală $b = (b_1, \dots, b_n)$ trecând prin stări intermediare înșiruite de-a lungul curbei continue C în spațiul variabilelor de poziție (x_1, \dots, x_n) este

$$L_C = \int_C \sum_{i=1}^n X_i dx_i, \quad (5)$$

unde integrala curbilinie este calculată urmând curba C în sensul de la a spre b .

²Prin convenție, în acest articol variabilele de forță reprezintă forțele exercitate de lumea externă asupra sistemului, deci lucrul mecanic este cel efectuat de lumea externă asupra sistemului. În convenția opusă semnul forțelor și al lucrului mecanic ar fi inversate.

Principiul întâi al termodinamicii

Energie internă

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 de 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 unei teoreme fundamentale din geometria diferențială, rezultă că lucrul mecanic L_C produs într-o transformare adiabatică de la o stare inițială a la o stare finală b este independent de stările intermediare (curba C) și există o funcție $U(x)$ astfel încât $U(b) - U(a) = L_C$. Funcția

$$U = U(x_1, \dots, x_n) \quad (6)$$

este o *funcție de stare* a sistemului care se numește *energie internă*. Ea este definită până la o constantă aditivă, care poate fi fixată alegând ca origine o stare de referință pornind de la care orice stare a sistemului să poată fi obținută printr-o transformare adiabatică.

Cantitate de căldură

Într-o transformare *diatermică* (neadiabatică) lucrul mecanic depinde, în general, de stările intermediare, iar $U(b) - U(a) \neq L_C$. Mărimea definită prin relația

$$Q_C = U(b) - U(a) - L_C \quad (7)$$

se numește *cantitatea de căldură* transferată sistemului (primită sau cedată) în cursul transformării. Rearanjând termenii, se poate scrie

$$U(b) - U(a) = L_C + Q_C, \quad (8)$$

ceea ce, în cazul unei transformări infinitezimale, devine ³

$$dU = \delta L + \delta Q. \quad (9)$$

Relațiile (8) și (9) sunt expresii matematice ale *principiului întâi al termodinamicii* în forma sa generală:

Pentru orice sistem termodinamic există o funcție de stare numită energie internă. În orice transformare prin care trece sistemul, variația energiei interne este egală cu suma dintre lucrul mecanic efectuat asupra sistemului și cantitatea de căldură transferată către sistem.

Așadar, lucrul mecanic și cantitatea de căldură sunt *forme ale schimbului de energie* între un sistem și lumea înconjurătoare.

Măsurarea cantității de căldură face obiectul *calorimetriei*. Metodele calorimetrice deduc cantitatea de căldură schimbată cu exteriorul de un sistem oarecare comparând starea sa finală cu cea inițială. Deoarece însă cantitatea de căldură schimbată depinde în general de stările intermediare, măsurătoarea poate fi univocă numai dacă procesul de măsurare e specificat în mai mult detaliu. În măsurători calorimetrice *la variabile de poziție constante*, lucrul mecanic efectuat de sistem este nul și cantitatea de căldură schimbată este egală cu variația energiei sale interne U . Aceasta este o *funcție de stare* și variația ei este unic determinată de stările inițială și finală ale sistemului. În măsurători calorimetrice *la variabile de forță constante*, cantitatea de căldură schimbată se dovedește a fi egală cu variația unei alte funcții de stare, numită *entalpie*, care este legată de energie prin relația:

$$H = U - \sum_{i=1}^n X_i x_i. \quad (10)$$

Temperatură (empirică)

Existența schimbului de căldură arată că starea unui sistem termodinamic nu este complet caracterizată de variabilele mecanice $x = (x_1, \dots, x_n)$; principiul întâi al termodinamicii indică existența unei noi variabile de stare, energia internă, măsurabilă prin metode calorimetrice. În practică este preferată o altă variabilă, care exprimă cantitativ senzațiile familiare de „cald” și „rece”. Este vorba despre *temperatură*, care poate fi definită empiric pe baza unui experiment numit *contact termic*.

³Variațiile infinitezimale sunt indicate prin simbolul d pentru mărimi care se referă la o *stare* (când sunt satisfăcute condițiile teoremei de integrabilitate) și prin δ pentru mărimi care se referă la o *transformare* (când, în general, aceste condiții nu sunt satisfăcute).

Fie două sisteme, reunite într-un singur sistem, acesta fiind izolat de exterior printr-un înveliș adiabatic. Cele două subsisteme sunt însă separate printr-o interfață *diatermă* (neadiabatică). Variabilele de poziție ale ambelor subsisteme sunt fixate. În aceste condiții nu există schimb de lucru mecanic nici cu exteriorul, nici între subsisteme; nu există schimb de căldură cu exteriorul, dar subsistemele pot schimba căldură între ele. Se zice că cele două subsisteme se află în contact termic; iar dacă s-a stabilit, conform principiului zero al termodinamicii, echilibrul termodinamic, se zice că cele două subsisteme se află în *echilibru termic*.

S-a dovedit în mod empiric corectitudinea următorului enunț, numit *principiul tranzitivității echilibrului termic*:

Dacă sistemul A este în echilibru termic cu sistemul B și sistemul B este în echilibru termic cu sistemul C, atunci sistemul A este în echilibru termic cu sistemul C.

Din aceste considerații rezultă pe cale deductivă că, pentru orice sistem aflat în echilibru termic, există o funcție

$$\theta = \theta(x_1, \dots, x_n, U) \quad (11)$$

care, pentru valori fixate ale variabilelor de poziție, este o *funcție monoton crescătoare* de energia internă; se spune că relația (11) definește o *scară de temperatură* pentru sistem. Temperatura empirică astfel definită nu este univocă: relația $\theta' = \phi(\theta)$, unde $\phi(t)$ este o funcție monoton crescătoare de argumentul său, face trecerea de la o scară de temperatură θ la altă scară de temperatură posibilă θ' .

Două sisteme aflate în echilibru termic au temperaturi egale. Acest fapt stă la baza *termometriei*, care se ocupă cu măsurarea temperaturilor. Într-o măsurătoare de temperatură, corpul a cărui temperatură urmează a fi măsurată și instrumentul de măsură sunt puse în contact termic și se așteaptă un timp suficient pentru ca ele să ajungă în echilibru termic. Este necesar ca primul să aibă o masă suficient de mare ca temperatura sa să nu fie modificată apreciabil în cursul transferului de căldură care duce la stabilirea echilibrului termic (un sistem care satisface acestei condiții se numește *termostat*), pe când al doilea trebuie să-și adapteze temperatura la aceea a primului fără a i-o modifica apreciabil (un astfel de sistem se numește *termometru*).

Ecuatii de stare

Ținând cont de existența unei variabile de stare termică, pe lângă cele mecanice, și alegând ca nouă variabilă temperatura, mai intuitivă și mai ușor

accesibilă măsurătorii decât energia internă, relațiile (2) devin

$$X_i = X_i(\theta, x_1, \dots, x_n), \quad i = 1, \dots, n; \quad (12)$$

ele se numesc ecuații de stare *termice*. Relația (6), completată și ea cu variabila temperatură, devine ecuația de stare *calorică*

$$U = U(\theta, x_1, \dots, x_n). \quad (13)$$

Termodinamica nu poate stabili forma acestor *ecuații de stare* (sau *ecuații caracteristice*), care determină complet proprietățile sistemului în stări de echilibru termodinamic. În aplicații, ele sunt determinate experimental. Mecanica statistică le poate calcula, în principiu, dacă este cunoscută structura microscopică a sistemului.

Principiul al doilea al termodinamicii

Studiul schimbului de căldură între sisteme s-a dezvoltat din necesitatea practică de a îmbunătăți funcționarea mașinilor termice. Din punct de vedere teoretic, o *mașină termică* este un sistem care, într-o *transformare ciclică*, primește căldură și cedează lucru mecanic. În cursul transformării, mașina termică schimbă căldură cu un număr de sisteme numite *surse de căldură*, care se presupune că sunt *termostate* având temperaturi cunoscute. Transformarea se numește *monotermă*, *bitermă* sau *politermă*, după numărul de surse de căldură; sunt imaginabile și transformări în care se schimbă căldură cu o infinitate de surse de căldură ale căror temperaturi variază continuu.

Formularea primară a *principiului al doilea al termodinamicii* este echivalentă cu constatarea experimentală că nu poate exista o mașină termică cu o singură sursă de căldură:

*Într-o transformare ciclică monotermă, independent de natura sistemului, cantitatea de căldură primită de sistem este negativă sau nulă; ea este nulă dacă și numai dacă transformarea este reversibilă.*⁴

Cazul unei transformări ciclice biterme reversibile poate fi redus la precedentul printr-un artificiu: sistemului considerat **A** i se adaugă un al doilea sistem **B**, ambele sisteme fiind supuse unor transformări ciclice reversibile repetate

⁴Lucrul mecanic L și cantitatea de căldură Q schimbate în cursul transformării ciclice sunt legate, conform principiului întâi, prin condiția $L + Q = 0$. Principiul al doilea afirmă că, într-o transformare monotermă, întotdeauna $Q \leq 0$ ($L \geq 0$), posibilitatea $Q = 0$ ($L = 0$) fiind realizată dacă și numai dacă transformarea este reversibilă.

care sunt ajustate astfel ca sistemul rezultat prin reunirea celor două subsisteme să sufere o transformare ciclică monoterma. Concluzia este o formulare modificată a principiului al doilea al termodinamicii:

Într-o transformare ciclică bitermă reversibilă, raportul cantităților de căldură schimbate de sistem cu cele două termostate nu depinde de natura sistemului; el depinde numai de temperaturile celor două termostate.

Notând cu θ_1 și θ_2 temperaturile termostatelor, iar cu Q_1 și Q_2 cantitățile de căldură respective, avem așadar

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -f(\theta_1, \theta_2), \quad (14)$$

unde funcția $f(\theta_1, \theta_2)$ nu depinde de natura sistemului. Mașina termică bitermă reversibilă descrisă poartă numele istoric de *mașină Carnot*, ea funcționând după un *ciclu Carnot*, iar enunțul precedent este echivalent cu *teorema lui Carnot*: randamentul unui ciclu Carnot depinde numai de temperaturile celor două surse de căldură.⁵

Temperatură (termodinamică)

Analiza detaliată a schimbului de căldură în transformări ciclice biterme reversibile și ireversibile arată că funcția $f(\theta_1, \theta_2)$ definită prin relația (14) poate fi factorizată în forma

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)}, \quad (15)$$

unde $\phi = \phi(\theta)$ este o funcție continuă, monoton crescătoare, cu valori strict pozitive și mărginită (nu se poate anula și nu poate deveni infinită) de temperatura θ , definită până la o constantă multiplicativă pozitivă. Ea definește așadar o scară de temperatură. Odată fixat prin convenție factorul multiplicativ, temperatura definită prin relația

$$T = \phi(\theta) \quad (16)$$

se numește *temperatura termodinamică* sau *temperatura absolută* corespunzătoare temperaturii empirice θ .

⁵Dacă lucrul mecanic într-un ciclu Carnot este L , conform principiului întâi al termodinamicii vom avea $L + Q_1 + Q_2 = 0$. Sistemul funcționează ca mașină termică, deci $L < 0$ iar $Q_1 + Q_2 > 0$: mașina primește căldură la una din surse ($Q_1 > 0$) și cedează căldură la cealaltă sursă ($Q_2 < 0$). Randamentul este definit ca raportul dintre lucrul mecanic cedat și cantitatea de căldură primită: $\eta = -\frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$.

Introducând temperaturile absolute T_1 și T_2 ale termostatelor cu care se schimbă cantitățile de căldură Q_1 și Q_2 într-o transformare ciclică bitermă reversibilă, relația (14) poate fi rescrisă ca

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (17)$$

Acest rezultat se generalizează la cazul unei transformări ciclice politerme *reversibile* cu s surse de căldură sub forma

$$\sum_{i=1}^s \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (18)$$

numită *egalitatea lui Clausius*.

Conform formulării primare a principiului al doilea al termodinamicii, într-o transformare ciclică monotermă ireversibilă cantitatea de căldură primită de sistem este strict negativă. Pe de altă parte, o transformare complexă care conține atât porțiuni reversibile cât și porțiuni ireversibile este, în ansamblu, ireversibilă. Pornind de la aceste constatări se obține pe cale deductivă *inegalitatea lui Clausius* pentru cazul unei transformări ciclice politerme *ireversibile*:

$$\sum_{i=1}^s \frac{Q_i}{T_i} < 0. \quad (19)$$

Entropie

Considerăm acum cazul unei transformări ciclice reversibile care constă dintr-o înșiruire de transformări elementare, în fiecare dintre acestea sistemul schimbând cantitatea de căldură δQ cu un termostat de temperatură T . Reducând „pasul” acestor transformări elementare și crescând numărul lor, se obține la limită o transformare ciclică reversibilă în care se schimbă căldură cu termostate ale căror temperaturi variază continuu. În această limită egalitatea lui Clausius (18) devine

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (20)$$

unde integrala în spațiul variabilelor de stare se calculează de-a lungul unei curbe închise C care conține numai stări de echilibru.

Rezultă atunci din teorema de integrabilitate că există o funcție de stare, definită până la o constantă aditivă, numită *entropie* și notată tradițional cu S , a cărei diferențială totală este

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (21)$$

iar integrala acesteia de la o stare inițială a la o stare finală b este independentă de drumul urmat C și reprezintă variația funcției între starea inițială și starea finală:

$$\int_C \frac{\delta Q}{T} = S(b) - S(a) . \quad (22)$$

Aplicând același raționament în cazul unei transformări ireversibile, se obține, pe baza inegalității lui Clausius (19):

$$\int_C \frac{\delta Q}{T} < S(b) - S(a) . \quad (23)$$

Utilizând noțiunea de entropie, se poate da o formulare generală principiului al doilea al termodinamicii:

Pentru orice sistem termodinamic există o funcție de stare numită entropie. În orice transformare prin care trece sistemul, variația entropiei este mărginită inferior de cantitatea $\int_C \frac{\delta Q}{T}$, unde drumul de integrare este curba C care unește starea inițială cu starea finală, trecând prin stări intermediare în care se schimbă cantități de căldură δQ cu o înșiruire continuă de termostate la temperaturi T . Marginea inferioară este atinsă dacă și numai dacă transformarea este reversibilă.

Stări de echilibru

Potențiale termodinamice

În ecuațiile caracteristice (12) și (13), transcrise acum în scara termodinamică de temperatură,

$$X_i = X_i(T, x_1, \dots, x_n) , \quad i = 1, \dots, n ; \quad (24)$$

$$U = U(T, x_1, \dots, x_n) , \quad (25)$$

variabilele de stare independente sunt temperatura și variabilele de poziție. Dar alegerea variabilelor independente utilizate pentru caracterizarea stărilor de echilibru poate fi schimbată, după necesitățile problemei; acest lucru se realizează în termodinamică printr-o schimbare simultană de variabile independente și de funcție numită *transformare Legendre*. Efectuând o transformare Legendre asupra perechilor de variabile ($T \leftrightarrow S$) sau/și ($X \leftrightarrow x$), se

rearanjează expresia diferențială ⁶

$$dU = X dx + T dS \quad (26)$$

(obținută combinând formulele (9), (4) și (21)) după diferențialele noilor variabile, identificând astfel noua funcție. Această funcție este un *potențial termodinamic*: derivatele ei parțiale furnizează noile ecuații caracteristice (termică și calorice). Potențialele termodinamice utilizate curent sunt enumerate mai jos, împreună cu diferențialele lor totale și ecuațiile caracteristice care derivă din ele. ⁷

Energie internă $U(S, x)$

$$dU = T dS + X dx; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_x = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S = X. \quad (27)$$

Entropie $S(U, x)$

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{X dx}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_x = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_U = -\frac{X}{T}. \quad (28)$$

Entalpie $H(S, X) = U - X x$

$$dH = T dS - x dX; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_X = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial X}\right)_S = -x. \quad (29)$$

Energie liberă $F(T, x) = U - TS$

$$dF = -S dT + X dx; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = X. \quad (30)$$

⁶Pentru simplificarea scrierii, în formulele care urmează indicele variabilelor mecanice $x = (x_1, \dots, x_n)$ și $X = (X_1, \dots, X_n)$ este considerat implicit, iar pentru sumări se folosește notația condensată de produs scalar $X x = \sum_{i=1}^n X_i x_i$.

⁷Efectuând transformarea Legendre doar asupra unora dintre perechile ($X \leftrightarrow x$), se pot defini potențiale termodinamice mixte de tipul energie/entalpie sau energie/entalpie liberă. Rar utilizate în termodinamică dar de interes pentru fizica statistică sunt funcția termodinamică a lui Planck $\Phi(T, x) = -\frac{F}{T}$ și entropia $S = S(H, X)$.

Entalpie liberă $G(T, X) = U - Xx - TS$

$$dG = -S dT - x dX; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_X = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_T = -x. \quad (31)$$

Schimb de căldură

Parametrizările de mai jos ale cantității de căldură schimbată într-o transformare elementară reversibilă definesc proprietăți ale sistemului numite (impropriu) *constante de material*. Ele se determină prin metode calorimetrice și sunt importante în aplicațiile practice.

Capacitatea calorică la variabile x constante (C_x) și căldura latentă la variația variabilei x_i (λ_i) :

$$\delta Q = C_x(T, x) dT + \sum_{i=1}^n \lambda_i(T, x) dx_i, \quad C_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x > 0. \quad (32)$$

Capacitatea calorică la variabile X constante (C_X) și căldura latentă la variația variabilei X_i (λ'_i) :

$$\delta Q = C_X(T, X) dT + \sum_{i=1}^n \lambda'_i(T, X) dX_i, \quad C_X = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_X. \quad (33)$$

Schimb de substanță

Există transformări în care, pe lângă schimb de căldură și lucru mecanic, are loc un schimb de *substanță*. De exemplu, o cantitate de fluid schimbă substanță cu exteriorul în cursul proceselor de *evaporare* și *condensare*. Noțiunea de sistem termodinamic poate fi lărgită, pentru a include astfel de fenomene în care *masele* componentelor sistemului se modifică.

Fie un sistem cu c componente, de mase variabile $M = (M_1, \dots, M_c)$ care se adaugă variabilelor de stare. Alegând ca potențial termodinamic entalpia liberă, aceasta va fi o funcție $G(T, X_1, \dots, X_n, M_1, \dots, M_c)$. Relațiile (31) trebuie completate pentru a ține cont de noile variabile:

$$dG = -S dT - \sum_{i=1}^n x_i dX_i + \sum_{k=1}^c \mu_k dM_k, \quad (34)$$

unde

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{X, \{N_k\}} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial X_i}\right)_{T, \{N_k\}} = -x_i, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial M_j}\right)_{T, X, \{N_{k \neq j}\}} = \mu_j. \quad (35)$$

Funcțiile $\mu = (\mu_1, \dots, \mu_c)$ definite în (35) se numesc *potențiale chimice* ale componentelor respective. În acest formalism masele componentelor apar ca variabile de poziție, potențialele chimice asociate apar ca variabile de forță, iar contribuția schimbului de substanță $\sum_{k=1}^c \mu_k dM_k$ are aspectul unui lucru mecanic. Aplicațiile în *termodinamica chimică* și *chimia fizică* sunt numeroase, la procese ca *tranziții de fază* sau *reacții chimice*.

Transformări ireversibile

Prin definiție, un sistem aflat într-o stare de echilibru va rămâne în această stare un timp indefinit, dacă nu se schimbă condițiile exterioare. Dacă aceste condiții se schimbă, echilibrul va fi perturbat și sistemul va începe o transformare care, după un timp suficient de lung, se va termina într-o nouă stare de echilibru, compatibilă cu noile condiții. Dacă transformarea este ireversibilă, termodinamica nu-i poate descrie desfășurarea, fiindcă stările intermediare nu sunt stări de echilibru. Dacă o stare inițială a , termodinamica poate doar indica unele caracteristici ale stării finale b , compatibilă cu noile condiții de echilibru.

Pentru o transformare ireversibilă *adiabatică* (în care nu se schimbă căldură cu exteriorul), din relația (23) rezultă $S(b) > S(a)$. Starea finală de echilibru este realizată atunci când *entropia* are valoarea *maximă* compatibilă cu noile condiții de echilibru.

Pentru o transformare ireversibilă *izotermă* (sistemul este tot timpul în contact cu un termostat) în care *variabilele de poziție rămân constante*, inegalitatea precedentă poate fi transcrisă în funcție de *energia liberă* (30) sub forma $F(b) < F(a)$. Starea finală de echilibru se realizează atunci când energia liberă are valoarea *minimă*.

Pentru o transformare ireversibilă *izotermă* în care *variabilele de forță rămân constante* în tot timpul procesului, inegalitatea, transcrisă în funcție de *entalpia liberă* (31), devine $G(b) < G(a)$. Starea finală de echilibru se realizează atunci când entalpia liberă are valoarea *minimă*.

Aceste exemple arată cât de importantă este precizarea condițiilor în care are loc o transformare ireversibilă. Afirmarea „într-un proces ireversibil entropia sistemului crește” induce în eroare. În primul rând, a vorbi despre o „creștere” a entropiei sugerează o continuitate de la starea inițială la starea finală care nu există, fiindcă entropia nu este definită în stările intermediare, care nu sunt stări de echilibru. În al doilea rând, se poate spune că entropia stării finale va fi mai mare decât entropia stării inițiale numai dacă transformarea

este adiabatică. Iar formulări de genul „entropia Universului crește” sunt fundamental greșite, întrucât Universul, care nu poate fi delimitat precis, nu este un sistem termodinamic.

Principiul al treilea al termodinamicii

Din principiul al doilea al termodinamicii rezultă că, în transformări în care variabilele de poziție rămân constante, ca și în transformări în care variabilele de forță rămân constante, entropia este o funcție monoton crescătoare de temperatura absolută. Conform unei teoreme elementare din analiza matematică, atunci când, în cursul unei asemenea transformări, temperatura se apropie de *zero absolut* (valoare pe care nu o poate atinge), entropia va tinde către o valoare finită sau către $-\infty$. Dacă tinde către o valoare finită, aceasta este independentă de celelalte variabile de stare și, întrucât entropia este definită până la o constantă aditivă, ea poate fi aleasă zero prin convenție. Afirmatia că acesta este cazul, pentru orice sistem, constituie *principiul al treilea al termodinamicii*:

Când temperatura tinde către zero absolut, entropia oricărui sistem tinde către zero.

Rezultă de aici comportarea câtorva mărimi termodinamice atunci când temperatura tinde către zero absolut:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_x(T, x) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\partial X(T, x)}{\partial T} = 0; \quad (36)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_X(T, X) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\partial x(T, X)}{\partial T} = 0. \quad (37)$$

Bibliografie

- Șerban Țițeica: *Termodinamica*, Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1982.
- Enrico Fermi: *Thermodynamics*, Dover Publications, 1956, ISBN 978-0-486-60361-2.
- M.W. Zemanski și R.H. Dittman: *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1997, ISBN 0-07-017059-2.

- E.P. Gyftopoulos și G.P. Beretta: *Thermodynamics: Foundations and Applications*, Dover, 2005, ISBN 0-486-43932-1, ISBN 978-0-486-43932-7.
- E.A. Guggenheim: *Thermodynamics: an advanced treatment for chemists and physicists*, North-Holland, 1986, ISBN 0-444-86951-4, ISBN 978-0-444-86951-7.
- P. W. Bridgman: *Nature of Thermodynamics*, Peter Smith, 1978, ISBN 0-8446-0512-3, ISBN 978-0-8446-0512-8.

Resurse Web

- *Heat and Thermodynamics*, Department of Physics and Astronomy, Georgia State University.
- Z.S. Spakovszky: *The first law of Thermodynamics*, Massachusetts Institute of Technology.
- Z.S. Spakovszky: *The second law of Thermodynamics*, Massachusetts Institute of Technology.
- IUPAC Technical Report: *Use of Legendre transforms in chemical thermodynamics*, Pure and Applied Chemistry, Vol. 73, Nr. 8, pp. 1349–1380, 2001.
- *NIST Chemistry WebBook*, National Institute of Standards and Technology.
- *Entropy on the World Wide Web*, Universität Hamburg, Fachbereich Mathematik.
- *Thermodynamics quotes*, Encyclopedia of Human Thermodynamics.