

RADU PAUL LUNGU

TERMODINAMICA

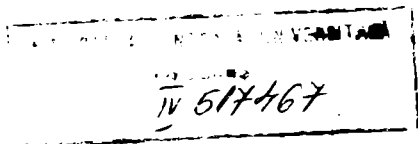
Editura Universității din București

RADU PAUL LUNGU

TERMODINAMICA

Editura Universității din București
2003

Referenți științifici: Prof. dr. Gheorghe Nenciu
Prof. dr. Gheorghe Ciobanu



791/03

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. Bucuresti



C20033822

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

LUNGU, RADU PAUL

**Termodinamica / Radu Paul Lungu - București: Editura
Universității din București, 2003**

400 p.

Bibliografie

ISBN 973-575-756-7

536.7

Introducere

Prezentul manual de termodinamică se adresează studenților Facultății de fizică, secțiile “Fizică tehnologică” și “Fizică” din anul III, fiind scris în urma predării cursului *Termodinamică și Fizică Statistică* timp de peste 10 ani, precum și a seminarului acestui curs timp de peste 15 ani.

În forma prezentă, acest manual include materialul corespunzător primei părți a cursului menționat anterior, adică numai material (predat la curs sau la seminar) care prezintă principalele probleme ale termodinamicii. Pentru partea a doua a cursului, adică fizica statistică, va fi elaborat un volum suplimentar.

Trebuie să se remarce următoarele particularități ale acestui manual.

1) Materialul a fost structurat în 3 părți: prima parte intitulată *Probleme generale* prezintă principiile termodinamicii și cele mai importante consecințe ale acestora:

- teoria reprezentărilor termodinamice,
- proprietățile generale ale coeficienților termodinamici,
- condițiile de echilibru și de stabilitate a echilibrului termodinamic,
- comportarea asimptotică la temperaturi joase a sistemelor termodinamice,
- principalele proprietăți ale tranzițiilor de fază.

În această primă parte autorul a căutat în mod sistematic să adopte o prezentare generală, utilizând minim posibil (la nivelul unui text care se adresează unor studenți de anul III) particularizări simplificatoare; ca urmare, expunerea are avantajul unei coerențe și generalități mai mari în raport cu alte lucrări de același nivel, dar există dezavantajul absenței unor exemple concrete. Singura excepție a fost prezentarea tranzițiilor de fază de ordinul 1, unde s-a utilizat modelul tranziției de tip lichid - gaz, deoarece autorul a considerat că o prezentare exclusiv generală a tranzițiilor de fază ar fi pe de o parte prea dificilă și pe de altă parte un subiect prea vast.

În partea a doua, intitulată *Aplicații*, sunt prezentate cele mai interesante sisteme termodinamice concrete (sau clase de sisteme termodinamice):

- fluidul neutru (cu cazurile particulare gazul ideal și gazul van der Waals),
- radiația termică,
- sistemele elastice,
- sistemele electrizabile și cele magnetizabile,
- soluțiile (incluzând amestecuri de gaze reactante chimic),
- fenomenele superficiale.

Acest material, fără să fie exhaustiv, este necesar pentru a oferi studentului ilustrarea aplicării rezultatelor generale la situații particulare. Dintre toate exemplificările menționate s-a acordat o prezentare deosebit de amănunțită pentru fluidul neutru, care este sistemul termodinamic tipic, fiind în același timp sistemul cu maximă simplitate și totodată sistemul care nu posedă proprietăți “patologice”¹.

¹De fapt, există multe lucrări de termodinamică în care se efectuează majoritatea raționamentelor pe cazul fluidului neutru.

Partea a treia conține probleme speciale sau complementare care au fost considerate "Anexe":

- complemente matematice (se tratează succint și fără rigoare matematică proprietăți ale funcțiilor omogene, ale funcțiilor concav-convexe și ale transformărilor Legendre) necesare pentru înțelegerea unor operații efectuate în textul principal;
- introducerea euristică a mărimilor specifice termodinamicii (temperatura, energia internă și entropia) cu ajutorul axiomaticii termodinamicii clasice;
- prezentarea succintă a principalelor rezultate asupra ciclurilor termodinamice și a mașinilor termice, evidențiind formulările Thomson și Clausius ale Principiului 2;
- discutarea diferitelor posibilități pentru obținerea stării finale de echilibru, pentru un sistem compus care are frontiera internă adiabatică;
- prezentarea succintă a etimologiilor principalilor termeni de origine elină sau latină specifici termodinamicii și care sunt utilizați în acest manual;
- comentarii și recomandări succinte ale autorului asupra principalelor lucrări din literatură care tratează termodinamica.

Trebuie să se sublinieze că materialul din prima parte este în general predat la curs, aproape integral; materialul din partea a doua este prezentat parțial la seminar (se prezintă obligatoriu fluidul neutru și sistemele magnetizabile omogene spațial), iar problemele din anexa de complemente matematice sunt de asemenea prezentate la seminar.

2) Punctul de vedere adoptat de autor pentru prezentarea termodinamicii este varianta *neo-gibbsiană*, care diferă de maniera clasică pentru studiul termodinamicii, atât ca formulare a principiilor, cât și ca metodă de lucru.

Principalele avantaje ale variantei neo-gibbsiene sunt următoarele:

- principiile sunt enunțate astfel încât să poată fi în mod direct transpuse într-o formă matematică;
- se eludează construcția euristică a mărimilor specifice termodinamicii (temperatura, energia internă și entropia), ceea ce permite să se dezvolte formalismul general direct din principii;
- se obțin teorema potențialelor termodinamice și condițiile de stabilitate direct din principii, fără să se efectueze raționamente sofisticate (și artificiale), așa cum se proceda în termodinamica clasică;
- se obține o tratare naturală și coerentă a tranzițiilor de fază.

Pe de altă parte, varianta neo-gibbsiană are unele dezavantaje (în raport cu termodinamica clasică):

- principiile au enunțuri abstracte, fără să se evidențieze semnificații fizice directe;
- aparatul matematic, deși nu este complicat, nu este prezentat în totalitate în lucrările uzuale de analiză matematică (de asemenea, nu este predat la Facultatea de Fizică în anii inferiori), astfel încât este necesară o prezentare explicită a unor probleme complementare;
- mărimile specifice termodinamicii (în special entropia și temperatura) sunt introduse axiomatic, astfel încât este necesar să se deducă ulterior principalele lor proprietăți și să se arate că aceste mărimi coincid cu mărimile similare ale termodinamicii clasice;
- există în acest moment puține lucrări care tratează termodinamica în varianta neo-gibbsiană.

3) Materialul inclus nu a fost (și probabil nici nu va fi) predat integral; în unii ani au fost predate unele capitole cu prețul omiterii altora, dar problemele fundamentale (care constituie majoritatea materialului primei părți a acestui manual) au fost prezentate în fiecare an (modul de prezentare, precum și alegerea chestiunilor de importanță secundară din această primă parte au variat în funcție de subiectivismul autorului).

Partea a doua nu poate fi prezentată integral (la curs sau la seminar) datorită lipsei timpului necesar; de asemenea, dintre anexe, numai capitolul de complemente matematice a fost prezentat la seminar în ultimii ani².

4) Autorul a preferat să includă în acest manual atât materialul de bază, care este predat în fiecare an la curs, cât și material suplimentar, care nu poate fi predat datorită lipsei de timp. Autorul menționează unele motive ale includerii materialului suplimentar, cât și o caracterizare a rolului acestui material.

- În ultimii ani autorul a inclus unele capitole în materialul prezentat la curs sau la seminar și a omis altele, existând fluctuații asupra chestiunilor studiate.
- Manualul se adresează în primul rând studenților foarte bine pregătiți și care doresc să se pregătească în continuare foarte bine³; de aceea au fost incluse toate chestiunile care au fost prezentate în anii trecuți măcar o singură dată.
- Capitolul anexă "Axiomatica clasică" a fost inclus numai pentru a arăta metoda euristică de introducere a temperaturii și a entropiei, suplinind astfel un aparent defect al termodinamicii neo-gibbsiene.
- Capitolul anexă "Cicluri termodinamice" a fost introdus pentru a face legătura cu lucrările clasice și cu prezentarea termodinamicii făcută studenților în anul I.
- Capitolul anexă privind "Sisteme cu frontiere interne adiabatice" a fost inclus pentru a convinge studenții care au un spirit critic pronunțat că este necesară considerarea frontierelor cel puțin diaterme pentru a putea face o discuție termodinamică a condițiilor de echilibru (adică altfel spus, pentru a motiva excluderea frontierelor interne adiabatice din discuția condițiilor de echilibru termodinamic).
- Capitolul de etimologii are un caracter pur informativ, fiind scris pentru a satisface curiozitatea studenților și pentru a evita utilizarea greșită a unor termeni prezenți în acest manual.

5) Materialul prezentat în acest manual, chiar dacă depășește posibilitățile de predare directă, totuși nu epuizează problemele importante ale termodinamicii proceselor de echilibru. Trebuie să se remarce absența multor subiecte, mai ales cele de termodinamică chimică, care au fost omise. Se vor semnala numai unele dintre cele mai importante omisiuni:

- tratarea detaliată a cicluri termodinamice și a mașinilor termice, cu ilustrarea celor mai importante cicluri (s-au prezentat foarte succint principalele rezultate asupra ciclurilor, fără particularizări, iar acestea au fost plasate într-un capitol anexă);
- teoria generală a soluțiilor și a sistemelor multicomponente;
- termodinamica electroliților și a pilelor electrice;
- termodinamica generală a stratului superficial;
- relații termodinamice în domeniul relativist;

²Acest capitol din Anexe trebuie să fie studiat la seminar atâta timp cât nu se studiază la cursurile și seminariile de matematică proprietățile funcțiilor convexe - concave necesare pentru termodinamică.

³Deși în ultimii ani autorul a trebuit să scadă în mod continuu nivelul de exigențe și să adopte un ritm mai lent de predare, totuși autorul crede cu tărie că toți profesorii care pretind că au responsabilitate față de meseria lor trebuie să ofere posibilitatea studenților foarte buni, chiar dacă sunt foarte puțini, să se pregătească la nivelul cel mai înalt posibil, astfel încât aceștia să plece din Facultatea de Fizică a Universității București înarmați cu cunoștințe de fizică teoretică la nivelul celor mai bune universități din străinătate; în consecință, manualul prezent a fost scris în primul rând pentru acești studenți.

- termodinamica sistemelor neomogene;
- termodinamica fero-electricilor și a fero-magneților;
- tratarea detaliată a sistemelor electizabile, magnetizabile și elastice (în curs sunt tratate succint numai cele mai simple situații).

6) Datorită faptului că manualul conține mai mult material decât poate fi predat, pentru a facilita utilizarea de către studenți, capitolele din partea a doua (în care sunt prezentate diferite sisteme particulare) au fost scrise astfel încât să poată fi înțelese în mod independent; de fapt, este necesară cunoașterea primelor 4 capitole din prima parte (sau uneori chiar toate cele 6 capitole), dar din partea a doua nu este necesar decât să se cunoască fluidul neutru, ca sistem termodinamic preliminar. Procedând astfel, autorul a comis în mod voit multe repetiții, iar volumul acestei lucrări a crescut în mod corespunzător, dar pentru student s-a obținut varianta în care se poate studia fiecare dintre sistemele particulare fără să se cunoască prezentările celorlalte sisteme (din partea a doua).

Autorul a procedat la fel și la prezentarea potențialelor termodinamice remarcabile, unde s-au comis în mod voit repetiții; redundanțele au fost făcute pentru ca studentul să poată obține pentru fiecare potențial informația importantă, fără să se facă trimiteri la alte potențiale (bine înțeles, capitolul care conține potențialele termodinamice este foarte mare).

7) Manualul acesta conține material care este prezentat de către autor fie la curs, fie la seminar, dar nu au fost incluse aplicații particulare cum sunt problemele de tip examen (deși la seminar se fac mai multe probleme de acest tip); ca urmare, acest manual trebuie completat cu o *Culegere de probleme de termodinamică*, care va fi elaborată ca un volum suplimentar.

Autorul se simte dator să recunoască principalele surse de inspirație, datorită faptului că o lucrare pedagogică are în mod fortuit un puternic caracter de compilație.

1. În primul rând sunt cursurile studențești Termodinamica al profesorului dr. Gheorghe Ciobanu (litografiat la tipografia Universității București) și Termodinamica al profesorului dr. Gheorghe Nenciu (pe care autorul l-a consultat în forma de manuscris); acestea au influențat în mod apreciabil conținutul acestui manual: primul dintre cursurile menționate a influențat capitolele referitoare la reprezentările termodinamice, coeficienți termodinamici, condiții de echilibru și comportări asimptotice la temperaturi joase, iar influența celui de-al doilea curs a fost importantă la prezentarea principiilor termodinamicii neo-gibbsiene, definirii potențialelor termodinamice ca transformate Legendre generalizate, condițiilor de stabilitate și la completările matematice pentru funcțiile concav-convexe (totuși, există diferențe importante între prezentul manual și cursurile menționate anterior).
2. În al doilea rând, lucrarea lui H. B. Callen *Thermodynamics* care a constituit etapa esențială de trecere la termodinamica neo-gibbsiană.
3. Într-o măsură mult mai mică autorul a fost influențat de lucrările de termodinamică ale lui L. Tisza, R. Kubo, L. D. Landau & E. M. Lifšits, P. T. Landsberg și Ș. Țițeica, care sunt prezentate în capitolul bibliografic.

Autorul dorește să exprime mulțumirile sale profesorului dr. Gheorghe Ciobanu și profesorului dr. Gheorghe Nenciu pentru numeroasele discuții avute de-a lungul mai multor ani asupra diferitelor probleme subtile ale termodinamicii și pentru observațiile critice făcute asupra versiunii preliminare a acestei lucrări; probabil că prezentul curs ar fi fost mult mai modest dacă nu ar fi existat aceste discuții.

Radu Paul Lungu

Noiembrie, 2002
București

Cuprins

Introducere	i
I Probleme generale	1
1 Probleme fundamentale	3
1.1 Noțiuni preliminare	3
1.2 Principiile termodinamicii	7
1.2.1 Axiomatica clasică (prezentare generală, fără detalii)	7
1.2.2 Axiomatica neo-gibbsiană	9
2 Reprezentări termodinamice	15
2.1 Reprezentări termodinamice fundamentale	16
2.1.1 Reprezentarea termodinamică fundamentală entropică	16
2.1.2 Reprezentarea termodinamică fundamentală energetică	19
2.2 Reprezentări termodinamice derivate	27
2.2.1 Observații preliminare	27
2.2.2 Proprietăți generale ale potențialelor termodinamice	28
2.2.3 Potențiale termodinamice remarcabile	38
3 Coeficienți termodinamici	53
3.1 Definiții	53
3.1.1 Capacități calorice sensibile	53
3.1.2 Capacități calorice latente	55
3.1.3 Susceptibilități termodinamice	56
3.1.4 Coeficienți termici pentru parametri de stare netermici	57
3.1.5 Coeficienți termodinamici de tip mixt	58
3.2 Relații remarcabile între coeficienți termodinamici	58
3.2.1 Exprimarea căldurii prin capacități calorice	58
3.2.2 Exprimarea capacităților calorice prin ecuații calorice de stare	59
3.2.3 Relații între coeficienți termici și capacități calorice latente	61
3.2.4 Relațiile Reech și Mayer - Le Chatelier generalizate	62
3.3 Exprimarea coeficienților prin potențiale	66
3.3.1 Exprimarea coeficienților termodinamici prin entalpia generalizată	66
3.3.2 Exprimarea coeficienților termodinamici prin potențialele naturale	69
4 Condiții de echilibru	71
4.1 Condițiile de echilibru pentru sisteme izolate	71
4.1.1 Formularea problemei	71
4.1.2 Deducerea condițiilor de echilibru explicite	72
4.1.3 Sensul evoluției spre starea de echilibru	73
4.1.4 Cazuri particulare remarcabile	74
4.2 Condiții de echilibru cu rezervoare	77
4.2.1 Definirea fizică a unui rezervor termodinamic	77
4.2.2 Modelarea matematică a rezervorului	79
4.2.3 Teorema potențialelor termodinamice	81

4.3	Stabilitatea echilibrului termodinamic	85
4.3.1	Formularea condițiilor de stabilitate	86
4.3.2	Consecințe ale condițiilor de stabilitate asupra coeficienților	89
4.3.3	Principiul Le Chatelier	92
5	Comportarea asimptotică la temperaturi joase	97
5.1	Principiul III al termodinamicii clasice (Planck - Nernst)	97
5.2	Comportarea capacităților calorice	101
5.3	Comportarea derivatelor isoterme ale entropiei	103
6	Tranziții de fază	107
6.1	Faze ale unui sistem termodinamic	107
6.1.1	Tipuri de faze termodinamice	107
6.1.2	Regula fazelor a lui Gibbs	108
6.2	Tranziții de fază	112
6.2.1	Caracteristici generale	112
6.2.2	Tranziții de fază de ordinul 1	115
6.2.3	Tranziții de fază de ordinul 2	135
II	Aplicații	149
7	Fluidul neutru	151
7.1	Proprietăți generale ale fluidelor neutre	151
7.1.1	Definiții	151
7.1.2	Reprezentarea termodinamică fundamentală energetică	152
7.1.3	Potențiale termodinamice remarcabile	155
7.1.4	Coeficienți termodinamici	163
7.1.5	Proprietăți specifice ale reprezentării energiei libere	166
7.1.6	Proprietăți specifice ale reprezentării entalpiei libere	169
7.1.7	Procese termodinamice cuasi-statice	172
7.2	Gazul ideal clasic	186
7.2.1	Informații empirice și rezultate fundamentale	186
7.2.2	Gazul ideal clasic cu capacitate calorică isocoră constantă	188
7.3	Gazul van der Waals	193
7.3.1	Ecuția de stare van der Waals	193
7.3.2	Potențiale termodinamice	195
7.3.3	Coeficienți termodinamici	198
7.3.4	Procese termodinamice	199
8	Radiația termică	203
8.1	Noțiuni fundamentale	203
8.2	Deducerea ecuației termodinamice fundamentale	207
8.3	Potențiale termodinamice	209
8.4	Coeficienți și procese termodinamice	210
8.5	Descompunerea spectrală a radiației termice	212
9	Sisteme deformabile elastice	217
9.1	Descrierea mecanică a mediilor deformabile	217
9.1.1	Tensorul deformațiilor	217
9.1.2	Tensorul tensiunilor	218
9.1.3	Lucrul de deformare al forțelor elastice	219
9.2	Termodinamica solidului elastic	220
9.2.1	Potențiale termodinamice	221
9.2.2	Coeficienți termodinamici	222
9.2.3	Determinarea parțială a potențialelor din ecuația de stare elastică	227
9.3	Sisteme elastice isotrope și omogene	230
9.3.1	Construcția potențialului termodinamic	230

9.3.2	Ecuatiile elastice de stare	232
9.3.3	Deformații isoterme particulare	235
9.3.4	Coeficienți și procese termodinamice	238
9.4	Termodinamica barei elastice	240
9.4.1	Definiții și informații empirice	240
9.4.2	Potențiale termodinamice și ecuații de stare	242
9.4.3	Coeficienți termodinamici	244
9.4.4	Procese termodinamice	246
10	Sisteme electrizabile și magnetizabile	247
10.1	Sisteme electrizabile	247
10.1.1	Rezultate generale electrodinamice	247
10.1.2	Potențiale termodinamice	252
10.1.3	Coeficienți și procese termodinamice	257
10.2	Sisteme magnetizabile	262
10.2.1	Rezultate generale electrodinamice	262
10.2.2	Potențiale termodinamice	267
10.2.3	Coeficienți și procese termodinamice	272
10.2.4	Tranziția de fază supraconductoare	277
11	Soluții	283
11.1	Definiții	283
11.2	Amestecuri de gaze ideale	284
11.2.1	Potențialul Gibbs al amestecului de gaze ideale	284
11.2.2	Potențialele chimice ale componentelor	285
11.2.3	Condiția de echilibru față de reacții chimice	286
11.3	Soluții diluate	287
11.3.1	Probleme generale	287
11.3.2	Potențialul Gibbs pentru o soluție diluată	288
11.3.3	Legile termodinamice ale soluțiilor diluate	291
12	Stratul superficial	301
12.1	Noțiuni generale	301
12.2	Termodinamica stratului superficial	301
12.2.1	Reprezentarea energie liberă	303
12.2.2	Formula Laplace	304
12.3	Formarea picăturilor lichide	305
12.3.1	Ecuatiile echilibrului picăturii	306
12.3.2	Discuția stabilității picăturii	307
12.3.3	Modelul de picătură cu impurități	309
12.3.4	Comentarii și interpretări	311
III	Anexe	313
A	Complemente matematice	315
A.1	Forme diferențiale	315
A.1.1	Diferențiale totale exacte	316
A.1.2	Forme Pfaff	317
A.2	Jacobieni și funcții implicite	318
A.3	Funcții omogene	319
A.3.1	Funcții omogene simple	319
A.3.2	Funcții omogene generalizate	322
A.4	Funcții concave și convexe	322
A.4.1	Definiții	323
A.4.2	Proprietăți generale	323
A.4.3	Funcții concave/convexe și omogene de gradul 1	329

A.5	Transformări Legendre	333
A.5.1	Transformări Legendre simple	333
A.5.2	Transformări Legendre multiple	336
B	Axiomatica clasică	343
B.1	Postulatul 1	343
B.2	Principiul 0	343
B.3	Postulatul 2	346
B.4	Principiul 1	347
B.5	Principiul 2	349
B.6	Principiul 3	356
C	Cicluri termodinamice și mașini termice	357
C.1	Principiul lucrului extremal	357
C.2	Mașini termice	359
C.2.1	Mașina monotermă	361
C.2.2	Mașina bitermă	362
C.2.3	Cicluri politerme	367
D	Echilibrul cu constrângeri interne adiabatic	371
E	Etimologia unor termeni termodinamici	375
F	Referințe Bibliografice	381
	Lista principalelor notații	387

Partea I

Probleme generale

Capitolul 1

Probleme fundamentale

1.1 Noțiuni preliminare

În această secțiune preliminară vor fi prezentate noțiuni fundamentale necesare pentru formularea principiilor și metodelor termodinamicii.

Termodinamica se poate defini drept capitolul fizicii teoretice care studiază proprietățile fizice ale sistemelor macroscopice, fără să considere structura microscopică a acestor sisteme, fiind bazată pe un sistem de postulate (macroscopice); de fapt, termodinamica stabilește relații între mărimile macroscopice caracteristice ale sistemului.

Prin metoda sa de lucru, termodinamica este în relație atât cu rezultatele empirice, cât și cu fizica statistică.

Pe baza tipurilor de sisteme și de fenomene specifice, uzual se face următoarea clasificare:

- 1) *termodinamica proceselor de echilibru*, care va fi studiată în acest curs,
- 2) *termodinamica proceselor de neechilibru (irreversibile)*, care este obiectul unui alt curs.

În continuare se vor prezenta succint noțiuni termodinamice fundamentale: sisteme termodinamice, stări termodinamice, parametri de stare, procese termodinamice și frontiere termodinamice.

Sisteme termodinamice

Sistemul termodinamic este un sistem macroscopic, finit; se va nota în continuare sistemul termodinamic prin simbolul \mathfrak{S} și va fi reprezentat convențional prin imagini de tipul celei din figura 1.1.

Mediul extern (al unui sistem termodinamic) este atunci constituit din totalitatea sistemelor exterioare sistemului studiat.

De asemenea, *frontiera* (unui sistem termodinamic) este suprafața separatoare dintre sistemul studiat și mediul extern, care pe figura 1.1 este reprezentată cu simbolul Σ .

Este important să se evidențieze anumite clasificări ale sistemelor termodinamice.

1) După subsistemele componente:

- *sistem simplu* - nu conține subsisteme;
- *sistem compus* - este format din subsisteme.

Un sistem compus se notează simbolic în forma:

$$\mathfrak{S}^{(ab)} = \mathfrak{S}^{(a)} \bigcup_{\Sigma_{ab}} \mathfrak{S}^{(b)}$$

unde $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$ sunt subsistemele componente ale sistemului compus $\mathfrak{S}^{(ab)}$, iar Σ_{ab} este frontiera internă (dintre $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$) care permite eventuale interacții între cele 2 subsisteme. Deasemenea, sistemul compus este ilustrat conform figurii 1.2.

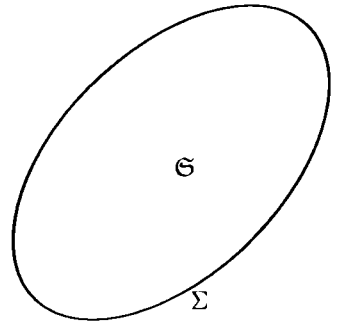
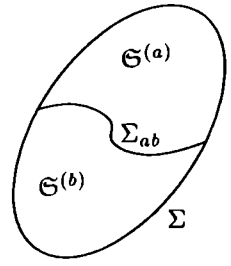


Figura 1.1: Figurarea unui sistem termodinamic.

- 2) După posibile variații spațiale ale unor proprietăți:
- *sistem omogen* – este un sistem simplu care are aceleași proprietăți în toate punctele din spațiul pe care îl ocupă;
 - *sistem heterogen* – este format din subsisteme omogene (deci este un sistem compus), care au proprietăți discontinue la frontierele interne [subsistemele componente sunt numite *faze* ale sistemului];
 - *sistem neomogen* – are proprietăți care variază continuu în spațiu.



- 3) După posibile interacții cu mediul extern:

- *sistem izolat* – nu are interacții cu sisteme externe (condiția se realizează dacă frontiera sa Σ este absolut impermeabilă);
- *sistem neizolat* – are interacții cu sistemele externe, frontiera sa Σ având anumite permeabilități (în limbajul utilizat în termodinamică permeabilitățile frontierei externe a sistemului implică *contacte termodinamice* corespondente).

Figura 1.2: Figurarea unui sistem termodinamic compus.

Starea sistemului termodinamic

Starea sistemului termodinamic este situația în care se află sistemul termodinamic și este caracterizată prin valorile unui set finit de mărimi macroscopice (aceast set se numește *informație termodinamică maximală*).

Se observă că starea sistemului termodinamic este dependentă atât de condițiile externe, cât și de proprietăți intrinseci ale sistemului.

Se poate face o clasificare a stărilor termodinamice:

- *stări de echilibru* – sunt stări caracterizate prin mărimi atemporale;
- *stări de echilibru împiedicat* – sunt stări ale unui sistem compus care are frontiere interne parțial impermeabile (altfel spus, sistemul are *constrângeri*);
inițial: frontierele interne sunt impermeabile (eventual numai parțial), iar subsistemele componente sunt fiecare în câte o stare de echilibru termodinamic;
ulterior: frontierele interne pierd impermeabilitățile (parțial sau total) astfel că subsistemele ajung să fie în stări de ne-echilibru.
- *stări de ne-echilibru* – sunt stări caracterizate prin mărimi variabile în timp;
- *stări de echilibru incomplet* – corespund situației când sistemul are echilibru local, dar starea globală este o stare de ne-echilibru.

Parametri de stare

Parametri de stare – sunt mărimi macroscopice care definesc starea sistemului termodinamic.

Există 2 metode de clasificare a parametrilor de stare.

Prima metodă, utilizată în termodinamica tradițională, consideră 2 tipuri de parametri:

- *parametri externi* – definiți complet de către condițiile externe;
- *parametri interni* – determinați de proprietăți intrinseci ale sistemului.

Această clasificare este neconvenabilă (deși este sugestivă), pentru că distincția între parametri externi și parametri interni este dependentă de definiția sistemului termodinamic studiat și a mediului extern; astfel, prin redefinirea sistemului, un parametru inițial extern poate deveni parametru intern. În plus, clasificarea nu oferă proprietăți matematice speciale.

A doua metodă, utilizată în termodinamica neo-gibbsiană, consideră alte 2 tipuri de parametri:

- *parametri extensivi* – sunt mărimi proporționale cu “extensia” sistemului (pentru sisteme omogene aceste mărimi devin proporționale cu cantitatea de substanță); în consecință, parametrii extensivi au *proprietatea de aditivitate* pentru un sistem compus:

$$\mathfrak{E}^{(ab)} = \mathfrak{E}^{(a)} \cup \mathfrak{E}^{(b)} \implies A^{(ab)} = A^{(a)} + A^{(b)}$$

adică, mărimea pentru sistemul compus este egală cu suma mărimilor corespunzătoare pentru sistemele componente.

- *parametri intensivi* – sunt mărimi independente de “extensia” sistemului, deci nu au proprietatea de aditivitate pentru un sistem compus.

Această metodă de clasificare a parametrilor de stare este univocă și neambiguă, iar pe de altă parte, va fi avantajoasă pentru evidențierea unor proprietăți matematice importante.

Este important să se evidențieze următoarele observații asupra parametrilor de stare:

- Parametrii extensivi se pot defini în orice stare a sistemului termodinamic, dar parametrii intensivi au sens (se pot defini) numai în stări de echilibru (local sau global); în plus, pentru sistemele omogene parametrii intensivi sunt constanți spațial.
- Există relații între parametri de stare ai unui sistem termodinamic (de fapt, unul dintre obiectivele principale ale termodinamicii este tocmai stabilirea unor relații între parametri de stare, cunoscând alte relații).
- Parametrii de stare se grupează în perechi formate dintr-un parametru extensiv și un parametru intensiv; parametrii unei perechi se numesc *conjugăți*, iar fiecare pereche determină un *grad de libertate termodinamic* al sistemului.
- Un sistem termodinamic aflat într-o stare de echilibru este caracterizat complet de un număr mic de parametri de stare independenți; numărul de parametri independenți, necesari pentru caracterizarea completă a unei stări de echilibru termodinamic se numește *varianța sistemului* și este egal cu numărul de grade de libertate termodinamice ale sistemului.

Sunt prezentate fără demonstrație principalele perechi de parametri de stare:

Numele gradului	Parametrul extensiv	Parametrul intensiv
termic	entropia \mathcal{S}	temperatura T
volumic	volumul V	presiunea \mathfrak{P}
chimic	numărul de particule N	potențialul chimic μ
superficial	aria suprafeței \mathcal{A}	coeficientul de tensiune superficială γ
electric	momentul electric dipolar \mathcal{P}	intensitatea câmpului electric \mathcal{E}
magnetic	momentul magnetic dipolar \mathcal{M}	intensitatea inducției magnetice \mathcal{B}

Procese termodinamice

Proces termodinamic – este succesiunea stărilor unui sistem termodinamic, care este aflat în evoluție.

Se pot face mai multe tipuri de clasificări ale proceselor termodinamice:

a) după stările extreme:

- *proces deschis* – starea inițială este diferită de starea finală,
- *proces ciclic* – starea inițială coincide cu starea finală;

b) după posibilitatea procesului invers:

- *proces reversibil* – când este posibilă evoluția inversă a sistemului prin aceleași stări intermediare,
- *proces irreversibil* – când procesul invers este imposibil;

c) după natura stărilor intermediare:

- *proces cuasi-static (proces de echilibru)* – procesul continuu constituit dintr-o succesiune de stări de echilibru,
- *proces nestatic* – este constituit din stări de ne-echilibru.

Termodinamica proceselor și stărilor de echilibru utilizează în mod sistematic noțiunea de *proces cuasi-static*; de aceea, este necesar să se facă următoarele observații:

- procesul cuasi-static este o succesiune de procese infinitezimale,
- procesul cuasi-static se poate realiza numai în prezența interacției sistemului studiat cu un sistem extern,
- procesul cuasi-static este o idealizare, pentru că în sensul strict, acest tip de proces nu include evoluția (se obține din setul stărilor de echilibru, iar sistemul aflat într-o stare de echilibru nu evoluează; atunci, stările infinitezimal vecine nu rezultă din evoluția sistemului, ci sunt stări independente),
- procesul cuasi-static este aproximat printr-un proces real care evoluează foarte lent (criteriul de evoluție lentă este $\Delta t \gg \tau$, unde τ este timpul de relaxare al sistemului, iar Δt este timpul caracteristic al procesului – adică, timpul în care mărimile fizice caracteristice ale sistemului se modifică apreciabil).

Frontiere și tipuri de izolări, respectiv contacte

Frontiera sistemului termodinamic (care separă sistemul de mediul exterior) este caracterizată de *tipul de permeabilitate* față de parametrii extensivi (adică, față de energia transferată între sistem și mediul extern).

Dacă frontiera Σ este permeabilă la transferul parametrului extensiv X_j , atunci se va utiliza notația simbolică: $\Sigma = X_j$ -perm.

Exemple remarcabile de frontiere permeabile sunt următoarele:

- frontieră *diatermă*, implică transfer de energie termică [se va arăta ulterior că frontiera este S -perm (se transferă căldură)];
- frontieră *mobilă* (V -perm), care implică transfer de energie mecanică;
- frontieră *permeabilă chimic* (N -perm), care implică transfer de substanță;
- frontieră *semi-permeabilă chimic* (N_j -perm), care implică transfer de substanță numai pentru o specie chimică;
- frontieră *adiabatică*, este o frontieră impermeabilă la transfer de energie termică.

Relativ la permeabilitățile frontierelor, se poate observa că:

- este posibil ca o frontieră să aibă permeabilitate multiplă (ex. diatermă și chimică),
- există permeabilități incompatibile (ex. adiabatică și chimică) și respectiv există permeabilități simultan obligatorii (ex. chimică și diatermă).

Se pot face clasificări pentru tipurile de *izolări* ale sistemului termodinamic:

- *sistem izolat termodinamic* – are frontiera absolut impermeabilă,
- *sistem închis* – are frontiera impermeabilă chimic,
- *sistem izolat termic* (sau altfel spus *sistem izolat adiabatic*) – are frontiera adiabatică.

Dintre contactele termice (tipurile de interacții ale sistemelor termodinamice, sau altfel spus, tipuri de permeabilități ale frontierelor) sunt remarcabile cele 2 cazuri extreme:

- *contact adiabatic* – este o interacție realizată exclusiv prin variația parametrilor extensivi ne-termici (energia transferată în aceste condiții este numită *lucru*);
- *contact termic* – este o interacție în condiția când toți parametrii extensivi netermici sunt constanți (energia transferată în aceste condiții este numită *căldură*).

Relativ la aceste cazuri extreme, se definește *relația de echilibru termic între stări termodinamice* prin situația când sisteme aflate în contact termic, au stări de echilibru termodinamic comun.

1.2 Principiile termodinamicii

Principiile termodinamicii sunt un set de axiome (sau postulate) bazate pe rezultate experimentale și pe raționamente de plauzibilitate; totuși, principiile (și postulatele) termodinamicii sunt deductibile în cadrul mecanicii statistice (devin teoreme demonstrabile).

Există mai multe formulări ale principiilor și postulatelor termodinamicii, care deși diferă aparent, totuși sunt logic echivalente (însă în unele cazuri, demonstrarea echivalenței necesită un efort intelectual considerabil).

Dintre formulările principiilor termodinamicii cele mai importante sunt:

1. *axiomatica clasică* (Clausius, Boltzmann, Planck);
2. *axiomatica neo-gibbsiană* (Gibbs, Callen, Tisza).

Se va prezenta inițial succint axiomatica clasică, pentru raportare la metoda tradițională de abordare a termodinamicii, iar apoi se va discuta în mod detaliat axiomatica neo-gibbsiană, care este metoda modernă de abordare a termodinamicii.

1.2.1 Axiomatica clasică (prezentare generală, fără detalii)

Axiomatica clasică este fundamentată pe un sistem format din 4 principii și 2 postulate din care rezultă, prin raționamente, întregul edificiu logic al termodinamicii.

Postulatul 1 are două părți:

- a) Un sistem termodinamic izolat are stări de echilibru.
- b) Un sistem termodinamic izolat și aflat inițial într-o stare de ne-echilibru, evoluează ireversibil către o stare de echilibru.

Postulatul 1 asigură existența stărilor de echilibru pentru sistemele termodinamice.

Principiul 0 : Relația de echilibru termic are proprietatea de tranzitivitate.

Ca o consecință directă a acestui principiu (deși raționamentele nu sunt banale) rezultă existența unei mărimi specific termică (ne-definită în afara termodinamicii) numită *temperatura empirică* θ , care are proprietățile:

- este o mărime scalară,
- este o mărime intensivă,
- are valori egale pentru sisteme aflate la echilibru termic.

Postulatul 2 : Stare de echilibru a unui sistem termodinamic este complet caracterizată de setul parametrilor extensivi netermici independenți $\{X_1, \dots, X_r\}$ împreună cu temperatura empirică θ .

Ca o consecință a Postulatului 2 se obține că restul parametrilor de stare (la echilibru termic) sunt funcții de mărimile anterioare: $\{\theta, X_1, \dots, X_r\}$ (aceste expresii sunt uzual numite *ecuații de stare*).

Principiul 1 (formularea Born) are două părți:

a) Lucrul efectuat de un sistem termodinamic în procese adiabatice dintre 2 stări de echilibru (fixate) este independent de proces.

Lucrul adiabetic este energia transferată prin variația parametrilor extensivi netermici, în condiții de frontieră adiabetică (adică contact termic).

Consecința acestui Principiu este existența unei mărimi de stare extensive specifică termodinamicii, dar cu analog mecanic, numită *energie internă* U , a cărei variație între două stări este egală cu lucrul adiabetic efectuat între aceste stări:

$$\Delta U = \mathcal{L}^{(\text{ad})} . \quad (1.1)$$

Combinând Principiul 2 cu Postulatul 2 se obține că energia internă este funcție de parametrii netermici extensivi independenți și de temperatura empirică:

$$U = U(\theta, X_1, \dots, X_r) ,$$

(care este numită *ecuația calorică de stare*).

b) Pentru un proces arbitrar (non-adiabetic) se definește cantitatea de căldură, schimbată de sistem în procesul considerat, prin relația:

$$Q = \Delta U - \mathcal{L} , \quad (1.2)$$

adică este diferența dintre variația de energie internă (între stările extreme) și lucrul efectuat.

Principiul 2 (formularea Carathéodory - Boltzmann) are două părți:

a) În vecinătatea oricărei stări de echilibru termodinamic există stări inaccesibile prin procese adiabatice și cuasi-stactice.

Deși există alte variante pentru enunțarea Principiului 2 care par mai intuitive (în primul rând formulările R. Clausius și W. Thomson – lord Kelvin), totuși varianta Carathéodory este mai avantajoasă pentru deducerea principalelor consecințe în cazul proceselor de echilibru; astfel, din Principiul 2 rezultă existența unei mărimi specifice termodinamicii (care nu poate fi definită în afara termodinamicii) numită *entropia empirică* σ , care este o mărime extensivă.

Utilizând proprietățile formelor Pfaff, se pot introduce *temperatura absolută* T și *entropia absolută* S .

b) Entropia unui sistem izolat este o mărime nedescrescătoare; dacă sistemul efectuează un proces ireversibil, atunci entropia sistemului crește.

Principiul 3 (formularea Planck) : Entropia oricărui sistem termodinamic tinde către valoarea nulă atunci când temperatura tinde către zero:

$$S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 . \quad (1.3)$$

Există de asemenea o formulare mai slabă a Principiului 3, datorată lui W. H. Nernst: *Variația entropiei oricărui sistem termodinamic tinde către valoarea nulă, când temperatura tinde către zero, în condiția în care parametrii de stare extensivi netermici au valori constante arbitrare:*

$$\lim_{T \rightarrow 0} \delta S = 0 .$$

Axiomatica clasică, deși are avantaje euristice (permite introducerea naturală a mărimilor specifice termodinamicii T , U , S), conduce însă la o metodă greoaie pentru construirea formalismului general al termodinamicii proceselor de echilibru. Din acest motiv nu se va utiliza în continuare axiomatica clasică.

1.2.2 Axiomatica neo-gibbsiană

Axiomatica neo-gibbsiană, inițiată de J. W. Gibbs la sfârșitul secolului al XIX-lea și dezvoltată de H. B. Callen împreună cu L. Tisza în perioada 1960-1965, este constituită din 3 grupuri de postulate.

P 1 a) Un sistem termodinamic are stări de echilibru care sunt complet caracterizate de energia internă U și de setul parametrilor extensivi netermici independenți $\{X_1, \dots, X_r\}$.

Se observă că informația maximală asupra unei stări de echilibru termodinamic este dată de setul: $\mathbf{X} \stackrel{\text{def}}{=} \{X_0 = U, X_1, \dots, X_r\}$, astfel încât varianța sistemului (numărul gradelor de libertate termodinamice) este $r + 1$.

b) În cazul unui sistem termodinamic izolat, parametrii extensivi caracteristici stărilor de echilibru $\mathbf{X} = \{X_0 = U, X_1, \dots, X_r\}$ sunt mărimi conservative.

P 2 a) Un sistem termodinamic este caracterizat în orice stare de echilibru printr-o mărime specifică termodinamicii, numită *entropie* (S), care este o funcție univocă de parametrii de stare independenți:

$$S = S(U, X_1, \dots, X_r) \equiv S(\mathbf{X}) . \quad (1.4)$$

Expresia entropiei ca funcție de parametrii de stare extensivi independenți este numită *ecuația termodinamică fundamentală entropică* și constituie informația termodinamică totală asupra sistemului.

b) Entropia în stările de echilibru are următoarele proprietăți matematice:

1. este o funcție nenegativă $S \geq 0$,
2. este o funcție diferențiabilă de ordinul 2 (cel puțin), cu posibile discontinuități ale derivatelor,
3. pentru un sistem compus, este o funcție aditivă pe subsisteme.

c) Dacă un sistem termodinamic este compus, izolat și aflat inițial într-o stare de echilibru împiedicat (frontierele interne sunt total impermeabile, iar subsistemele se află în stări de echilibru), atunci, după înlăturarea unor constrângeri interne (frontierele interne devin parțial sau total permeabile, dar cel puțin devin diaterme), starea de echilibru final corespunde valorii maxime a entropiei $S = \max$ (compatibilă cu condițiile externe și cu impermeabilitățile finale ale frontierelor interne).

P 3 a) Energia internă are o valoare limită inferioară dependentă de parametrii extensivi netermici (pentru orice sistem termodinamic):

$$U \geq U_0(X_1, \dots, X_r) .$$

b) Entropia are următoarele comportări asimptotice în raport cu energia internă, în condițiile când parametrii extensivi netermici sunt fixați:

$$\lim_{U \searrow U_0} S(U, \{X\}) = 0 , \quad (1.5a)$$

$$\lim_{U \searrow U_0} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\{X\}} = +\infty . \quad (1.5b)$$

c) Dacă energia internă este nemărginită superior (este cazul unui *sistem termodinamic normal*), atunci entropia satisface condiția:

$$\lim_{U \nearrow +\infty} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\{X\}} = 0 . \quad (1.6)$$

Observații și consecințe fundamentale ale axiomelor neo-gibbsiene

P 1: Entropia se poate defini în orice stare a unui sistem termodinamic, (atât stări de echilibru, cât și stări de ne-echilibru), dar stările de ne-echilibru au caracterizări foarte complexe astfel încât entropia necesită informații mult mai detaliate; dar această complicare a problemei este neinteresantă pentru termodinamica proceselor de echilibru.

P 2 b): Exprimarea matematică a aditivității entropiei unui sistem compus:

$$\mathfrak{S}^{(ab)} = \mathfrak{S}^{(a)} \cup \mathfrak{S}^{(b)} \implies \mathcal{S}^{(ab)}(\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)}) = \mathcal{S}^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)}) + \mathcal{S}^{(b)}(\mathbf{X}^{(b)}), \quad (1.7)$$

unde subsistemul $\mathfrak{S}^{(a)}$ are setul parametrilor extensivi $\mathbf{X}^{(a)}$ și entropia sa $\mathcal{S}^{(a)}$ este funcția de acești parametri (notată cu aceeași literă): $\mathcal{S}^{(a)} = \mathcal{S}^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)})$; pentru celălalt subsistem $\mathfrak{S}^{(b)}$, precum și pentru sistemul compus $\mathfrak{S}^{(ab)}$, s-au utilizat notații similare.

Rezultatul anterior conduce la următoarea teoremă:

Teorema 1.1 *Pentru un sistem termodinamic omogen entropia (ca ecuație termodinamică fundamentală) este funcție omogenă de gradul 1 în raport cu variabilele sale naturale (parametri extensivi); adică este valabilă egalitatea următoare (pentru λ un număr real și pozitiv arbitrar):*

$$\mathcal{S}(\lambda U, \lambda X_1, \dots, \lambda X_r) = \lambda \mathcal{S}(U, X_1, \dots, X_r), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (1.8)$$

Demonstrație:

- Se consideră $\mathfrak{S}^{(a)}$, $\mathfrak{S}^{(b)}$, ca fiind sisteme de același tip (sisteme similare), iar sistemul compus $\mathfrak{S}^{(ab)}$ ca fiind izolat. Atunci, pe de o parte, sistemele au aceleași grade de libertate termodinamice, iar condițiile de conservare (scrise în formă vectorială) sunt: $\mathbf{X}^{(ab)} = \mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)}$. Pe de altă parte, în stări de echilibru termodinamic entropiile celor 3 sisteme sunt descrise prin același tip de funcții, astfel încât: $\mathcal{S}^{(a)} = \mathcal{S}(\mathbf{X}^{(a)})$, $\mathcal{S}^{(b)} = \mathcal{S}(\mathbf{X}^{(b)})$, $\mathcal{S}^{(ab)} = \mathcal{S}(\mathbf{X}^{(ab)})$. Aplicând proprietatea de aditivitate (1.7), se obține: $\mathcal{S}(\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)}) = \mathcal{S}(\mathbf{X}^{(a)}) + \mathcal{S}(\mathbf{X}^{(b)})$.
- Se generalizează rezultatul precedent pentru n sisteme identice (se consideră că sistemul omogen este divizat mental în părți egale):

$$\mathfrak{S}_n = \bigcup_{j=1}^n \mathfrak{S}_1^{(j)} \implies \begin{cases} \mathbf{X}_n = n \mathbf{X}_1 \\ \mathcal{S}_n = n \mathcal{S}_1 \end{cases}$$

iar proprietatea de aditivitate devine:

$$\mathcal{S}(n\mathbf{X}_1) = n \mathcal{S}(\mathbf{X}_1).$$

- Se utilizează rezultatul anterior pentru 2 sisteme similare: \mathfrak{S}' sistem format din n' sisteme identice \mathfrak{S}_1 (pentru care sunt valabile egalitățile: $\mathbf{X}' = n' \mathbf{X}_1$ și $\mathcal{S}' = n' \mathcal{S}_1$) și \mathfrak{S}'' sistem format din n'' sisteme identice \mathfrak{S}_1 (pentru care sunt valabile egalitățile analoge: $\mathbf{X}'' = n'' \mathbf{X}_1$ și respectiv $\mathcal{S}'' = n'' \mathcal{S}_1$). Combinând rezultatele anterioare se obține:

$$\mathbf{X}' = n' \cdot \frac{1}{n''} \mathbf{X}'', \quad \mathcal{S}' = \mathcal{S}(n' \cdot \frac{1}{n''} \mathbf{X}'') = n' \cdot \frac{1}{n''} \mathcal{S}(\mathbf{X}'').$$

Cum sistemele utilizate sunt arbitrare, iar orice număr real se poate considera ca limita unui șir de numere raționale (rapoarte de numere întregi: $n'/n'' \rightarrow \lambda \in \mathbb{R}$), se obține în final egalitatea

$$\mathcal{S}(\lambda \mathbf{X}) = \lambda \mathcal{S}(\mathbf{X}),$$

care este proprietatea de definiție a unei funcții omogene de gradul 1. □

P 2 c) (Explicitare matematică):

- Se consideră în starea inițială 2 subsisteme $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$ separate printr-o frontieră impermeabilă și aflate fiecare în câte o stare de echilibru termodinamic (adică situația corespunde la o stare de echilibru împiedicat); entropiile subsistemelor sunt $\mathcal{S}^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)})$ și respectiv $\mathcal{S}^{(b)}(\mathbf{X}^{(b)})$.

- Se înlătură unele impermeabilități ale frontierei dintre subsisteme (Σ_{ab}), dar cu condiția ca frontiera să devină cel puțin diatermă¹.

După ce frontiera a devenit permeabilă, subsistemele alcătuiesc sistemul compus

$$\mathfrak{S}^{(ab)} = \mathfrak{S}^{(a)} \bigcup_{\Sigma_{ab}} \mathfrak{S}^{(b)}.$$

Parametrii extensivi ai gradelor de libertate față de care frontiera este permeabilă se conservă numai pentru sistemul total, datorită faptului că frontiera permite transportul acestor parametri de la un subsistem la altul, dar sistemul total este izolat (s-au notat aceste grade de libertate cu indicii 0 – pentru gradul termic și $\{1, \dots, m\}$ – pentru m grade netermice)

$$X_j^{(a)} + X_j^{(b)} = X_j^{(ab)}, \quad (j = 0, 1, \dots, m).$$

Pentru gradele de libertate față de care frontiera este impermeabilă (notate cu indicii $m = 1, \dots, r$, fiind toate grade netermice) se conservă separat parametrii extensivi ai fiecărui subsistem

$$X_i^{(a)} = \text{const.} \quad \& \quad X_i^{(b)} = \text{const.}, \quad (i = m + 1, \dots, r).$$

Starea finală se determină din condiția ca entropia sistemului total să ajungă la valoarea maximă posibilă, deci se obține inegalitatea

$$\mathcal{S}^{(ab)} \geq \mathcal{S}^{(a)} + \mathcal{S}^{(b)}. \quad (1.9)$$

Rezultatul anterior are drept consecință următoarea teoremă:

Teorema 1.2 $\mathcal{S}(\mathbf{X})$ este o funcție concavă.

Demonstrație:

- Prin definiție, o funcție $F(x_1, \dots, x_n)$ este o concavă dacă satisface următoarea inegalitate (pentru toate punctele din domeniul său de definiție și pentru parametrul $\alpha \in [0, 1]$ arbitrar):

$$\alpha F(x'_1, \dots, x'_n) + (1 - \alpha)F(x''_1, \dots, x''_n) \leq F(\alpha x'_1 + (1 - \alpha)x''_1, \dots, \alpha x'_n + (1 - \alpha)x''_n).$$

- Pentru demonstrarea teoremei sunt necesare următoarele proprietăți ale funcțiilor concave²:

Lema A.7 Dacă $F(x_1, \dots, x_n)$ este o funcție omogenă de gradul 1, atunci următoarele afirmații sunt echivalente:

a) $F(x_1, \dots, x_n)$ satisface condiția

$$F(x_1, \dots, x_n) = \sup_{\substack{x'_j + x''_j = x_j \\ (j=1, \dots, n)}} [F(x'_1, \dots, x'_n) + F(x''_1, \dots, x''_n)],$$

b) $F(x_1, \dots, x_n)$ este o funcție concavă.

Lema A.8 Dacă funcțiile $F(x_1, \dots, x_m; y_1, \dots, y_n)$ și $G(x_1, \dots, x_m; z_1, \dots, z_p)$ sunt concave și omogene cu gradul 1, iar cu acestea se definește funcția

$$\begin{aligned} H(x_1, \dots, x_m; y_1, \dots, y_n; z_1, \dots, z_p) \\ = \sup_{\substack{x'_j + x''_j = x_j \\ (j=1, \dots, n)}} [F(x'_1, \dots, x'_m; y_1, \dots, y_n) + G(x''_1, \dots, x''_m; z_1, \dots, z_p)], \end{aligned}$$

atunci această ultimă funcție este concavă și omogenă de gradul 1.

¹În cazul când frontiera nu are permeabilitate termică problema determinării stării finale a sistemului compus nu este o problemă bine formulată și nu poate fi rezolvată numai cu metodele termodinamicii. De aceea în toate raționamentele ulterioare se va considera că frontierele permeabile sunt cel puțin diaterme.

²În Anexa A, Secțiunea A.4 se face o prezentare sumară a funcțiilor concave și se dau demonstrațiile lemelor utilizate în acest capitol.

- Se consideră inițial cazul particular când subsistemele $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$ sunt similare, iar frontiera Σ_{ab} devine în final total permeabilă. Atunci inegalitatea (1.9) devine:

$$S(\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)}) \geq S(\mathbf{X}^{(a)}) + S(\mathbf{X}^{(b)}) ;$$

datorită faptului că starea finală implică valoarea maximă a entropiei și că toate gradele de libertate termodinamice sunt permeabile prin frontiera dintre subsisteme, entropia stărilor de echilibru (ca ecuație termodinamică fundamentală) satisface condiția:

$$S(\mathbf{X}) = \sup_{\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)}} [S(\mathbf{X}^{(a)}) + S(\mathbf{X}^{(b)})].$$

Condiția anterioară este proprietatea care asigură că $S(\mathbf{X})$ este funcție concavă, conform **Lemei A.7**.

- Se consideră cazul general, când $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$ sunt sisteme arbitrare (posibil nesimilare), iar frontiera internă este permeabilă la parametrii (X_0, \dots, X_m) [notația convențională pentru această frontieră este $\Sigma_{ab} = (X_0, \dots, X_m) - \text{perm}$].

Este convenabil să se utilizeze notații vectoriale (condensate) pentru parametrii de stare extensivi implicați în această problemă:

$\mathbf{X} \equiv (X_0, \dots, X_m)$ este setul parametrilor extensivi permeabili prin frontiera Σ [acești vectori vor avea indicele superior corespunzător subsistemului (a) sau (b) , adică se va nota $\mathbf{X}^{(a)} \equiv (X_0^{(a)}, \dots, X_m^{(a)})$ și $\mathbf{X}^{(b)} \equiv (X_0^{(b)}, \dots, X_m^{(b)})$];

$\mathbf{Z}^{(a)} \equiv (X_{m+1}^{(a)}, \dots, X_{r'}^{(a)})$ și $\mathbf{Z}^{(b)} \equiv (X_{m+1}^{(b)}, \dots, X_{r''}^{(b)})$ sunt seturile parametrilor care sunt impermeabili prin frontiera Σ (corespunzători celor două subsisteme).

Atunci, inegalitatea (1.9) devine:

$$S^{(ab)}(\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)}; \mathbf{Z}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)}) \geq S^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)}; \mathbf{Z}^{(a)}) + S^{(b)}(\mathbf{X}^{(b)}; \mathbf{Z}^{(b)});$$

datorită faptului că în starea de echilibru final entropia sistemului compus este maximă, corespunzător constrângerilor rămase, rezultă că inegalitatea anterioară devine

$$S^{(ab)}(\mathbf{X}^{(ab)}; \mathbf{Z}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)}) = \sup_{\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)} = \mathbf{X}^{(ab)}} [S^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)}; \mathbf{Z}^{(a)}) + S^{(b)}(\mathbf{X}^{(b)}; \mathbf{Z}^{(b)})] .$$

În final, pe baza egalității anterioare utilizată împreună cu **Lema A.8** se asigură că funcția $S^{(ab)}(\mathbf{X}^{(ab)}; \mathbf{Z}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)})$ este omogenă de gradul 1 și concavă. \square

Se observă că Principiul entropiei maxime este echivalent cu proprietatea de concavitate a entropiei stărilor de echilibru.

Conform rezultatelor anterioare, se poate reformula setul de axiome **P 2** într-un mod mai concis:

P 2': Stările de echilibru termodinamic (ale oricărui sistem termodinamic) sunt complet caracterizate de entropie $S = S(X_0 = \mathcal{U}, X_1, \dots, X_r)$, care are proprietățile următoare:

1. $S(\mathbf{X}) \geq 0$,
2. $S(\mathbf{X})$ este o funcție diferențiabilă de ordin cel puțin 2,
3. $S(\mathbf{X})$ este o funcție aditivă pe subsisteme (pentru un sistem compus), iar când sistemul este omogen devine o funcție omogenă de ordinul 1,
4. $S(\mathbf{X})$ este o funcție concavă.

P 3: Se poate arăta că este echivalent cu Principiul 3 (Nernst-Planck) al "termodinamicii clasice":

Se "definește" *temperatura termodinamică* prin relația

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}} \right)_{\{X\}} = \frac{1}{T} (\mathcal{U}, \{X\}), \quad (1.10)$$

se va arăta ulterior că T este *temperatura termodinamică absolută*³.

³În Capitolul 5 se vor discuta în mod detaliat consecințele directe ale Postulatului 3.

Utilizând definiția anterioară pentru temperatură, se poate exprima axioma P 3 b) în formă "intuitivă":

$$\lim_{U \searrow U_0} \frac{1}{T} (U, \{X\}) = +\infty \implies T \xrightarrow{U \searrow U_0} 0,$$

de unde rezultă Principiul 3 al termodinamicii (Nernst-Planck):

$$\left\{ \begin{array}{l} S \xrightarrow{U \searrow U_0} 0 \\ T \xrightarrow{U \searrow U_0} 0 \end{array} \right. \implies S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0.$$

Deasemenea, se obține din axioma P 3 c):

$$\lim_{U \nearrow \infty} \frac{1}{T} (U, \{X\}) = 0 \implies T \xrightarrow{U \rightarrow \infty} +\infty,$$

adică, pentru un sistem termodinamic normal temperatura este funcție crescătoare în raport cu energia internă.

Din rezultatele anterioare se obține o teoremă importantă, datorată lui G. Nenciu:

Teorema 1.3 Dacă sistemul are un parametru extensiv X_j nemărginit superior, pentru orice valori ale celorlalți parametri extensivi, atunci

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{\{X\}'} \geq 0, \quad (1.11)$$

în ipoteza că $(\partial S / \partial X_j)_{\{X\}'}$ este o funcție continuă.

Demonstrație:

- $S(X_j, \{X\}')$ este o funcție concavă (în raport cu toate variabilele sale); atunci, conform proprietăților generale ale funcțiilor concave⁴ $S(X_j, \{X\}')$ este o funcție concavă numai în raport cu variabila X_j (când celelalte variabile sunt fixate) și deci are derivata secundă negativă

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_j^2} \right)_{\{X\}'} \leq 0 \implies \left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{\{X\}'} = \text{funcție descrescătoare}(X_j).$$

Graficul funcției $S(X_j, \{X\}')$ este (în raport numai cu variabila X_j) are 2 posibilități, arătate în figura 1.3.

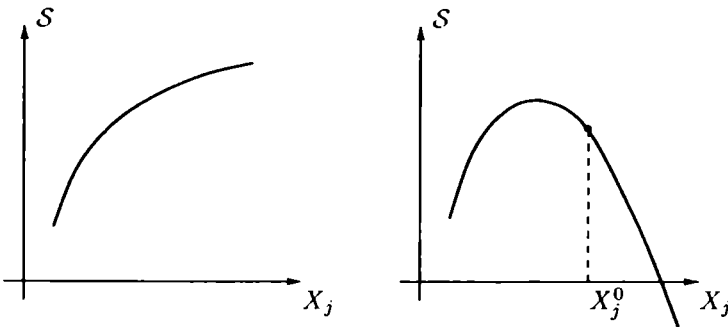


Figura 1.3: Variantele graficului funcției.

- Se consideră *ab absurdum* că este valabilă varianta a doua⁵. Atunci, există o valoare X_j^0 din domeniul unde derivata primă este negativă: $(\partial S / \partial X_j)_{\{X\}'}|_{X_j^0} = -a < 0$; datorită faptului că $(\partial S / \partial X_j)_{\{X\}'}$ este o funcție descrescătoare în raport cu X_j , rezultă

⁴În Anexa A, secțiunea A.4 sunt prezentate proprietățile funcțiilor concave.

⁵În discuția prezentă se consideră în mod implicit că setul parametrilor neinteresanți $\{X\}'$ este menținut constant, iar mărimile "constante" care apar sunt de fapt dependente de acest set.

inegalitatea $(\partial S / \partial X_j)_{\{X\}'} \big|_{X_j > X_j^0} < -a$. Se poate obține valoare funcției $S(X_j, \{X\}')$ pentru o valoare $X_j > X_j^0$ prin integrarea parțială în raport cu X_j a derivatei prime:

$$\begin{aligned} S(X_j, \{X\}') \big|_{X_j > X_j^0} &= S(X_j^0, \{X\}') + \int_{X_j^0}^{X_j} \left(\frac{\partial S}{\partial X_j'} \right)_{\{X\}'} dX_j' \\ &< S(X_j^0, \{X\}') - a(X_j - X_j^0), \end{aligned}$$

unde ultimul termen s-a obținut majorând integrala conform inegalității de mai sus. Ultimul rezultat conduce la următoarea comportare asimptotică a entropiei:

$$S(X_j, \{X\}') \xrightarrow{X_j \rightarrow \infty} -\infty,$$

care este o absurditate, pentru că entropia trebuie să fie pozitivă, conform axiomelor **P 2**; prin urmare, ipoteza utilizată este falsă și astfel este adevărată varianta 1. \square

Teorema anterioară are 2 particularizări remarcabile:

i. "Sistemul termodinamic normal" (definit la axioma **P 3 c**), pagina 9) are energia internă nemărginită superior [$U_0 \leq U \leq \infty$]; atunci, conform teoremei se obține

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\{X\}'} \geq 0,$$

sau prin utilizarea definiției temperaturii termodinamice absolute (1.10) rezultă următoarea concluzie: *sistemele termodinamice normale au numai temperaturi pozitive*. Trebuie remarcat însă că există sisteme anormale, care au energia mărginită superior⁶; pentru aceste sisteme sunt posibile temperaturi negative.

ii. Pentru sistemele de tip *gaz* volumul este o mărime nemărginită superior; atunci, se consideră $X_j = V$ și din teoremă rezultă

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{X\}'} \geq 0.$$

Se va arăta ulterior că pentru stări cu temperaturi pozitive, ultimul rezultat conduce la concluzia că sistemele respective au numai *presiuni pozitive*.

Prin utilizarea rezultatelor anterioare, se obține că entropia pentru sisteme normale are următoarea comportare ca funcție de energia internă (U) și la parametrii extensivi netermici ($\{X_1, \dots, X_r\}$) fixați:

- 1) $S(U, \{X\}) \geq 0$,
 $S(U, \{X\}) =$ funcție concavă,
 $S(U, \{X\}) \xrightarrow{U \rightarrow U_0} 0$;
- 2) $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\{X\}'} \geq 0$,
 $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\{X\}'} =$ funcție descrescătoare;
- 3) $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\{X\}'} \xrightarrow{U \rightarrow U_0} +\infty$,
 $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\{X\}'} \xrightarrow{U \rightarrow \infty} 0$.

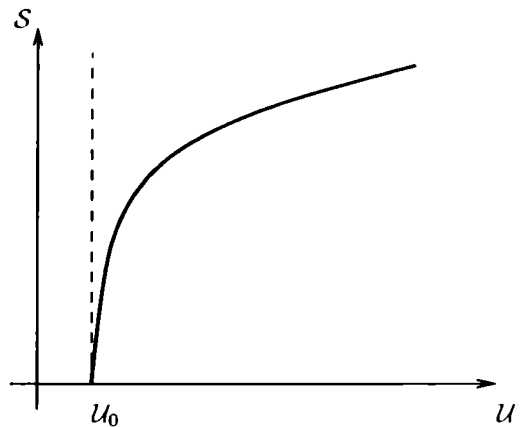


Figura 1.4: Comportarea entropiei unui sistem termodinamic normal.

În figura 1.4 este ilustrată grafic comportarea entropiei sistemelor normale, care a fost specificată anterior.

⁶Sistemele de acest tip au o comportare microscopică esențial cuantică; un exemplu tipic este sistemul de spini magnetici.

Capitolul 2

Reprezentări termodinamice

Reprezentarea termodinamică este una dintre modalitățile de descriere completă a stărilor de echilibru termodinamic, prin utilizarea unui set de parametri de stare ca variabile.

Sunt importante următoarele observații asupra reprezentărilor termodinamice:

- numărul de variabile pentru orice reprezentare este egal cu *varianța* sistemului ($r + 1$), adică este necesar un parametru de stare termic și r parametri de stare netermici;
- pe fiecare grad de libertate termodinamic variabila aleasă este fie parametrul extensiv, fie parametrul intensiv conjugat;
- pentru orice sistem termodinamic sunt posibile mai multe reprezentări termodinamice, care oferă descrieri echivalente ale stărilor de echilibru termodinamic.

Se pot face clasificări ale tipurilor de reprezentări termodinamice, în funcție de parametrii de stare aleși ca variabile:

1. reprezentări *entropice* – când se utilizează parametrii de stare entropici, cum s-a procedat în capitolul precedent când au fost discutate axiomele termodinamicii neo-gibbsiene;
2. reprezentări *energetice* – când se utilizează parametrii de stare energetici, cum se procedează în discuțiile asupra principiilor termodinamicii clasice.

Pe de altă parte, atât reprezentările entropice, cât și reprezentările energetice sunt de 2 tipuri fiecare:

- reprezentări *fundamentale* – când toate variabilele sunt numai parametri de stare extensivi (aceste reprezentări se obțin direct din principiile termodinamicii);
- reprezentări *derivate* – când pentru o parte a gradelor de libertate termodinamice se utilizează ca variabile parametrii de stare intensivi, iar pentru restul gradelor de libertate termodinamice ale sistemului studiat se utilizează ca variabile parametrii de stare extensivi (aceste reprezentări termodinamice rezultă din reprezentările fundamentale, prin efectuări de transformări Legendre).

Este important de remarcat că reprezentările termodinamice entropice sunt direct deducibile din axiomele termodinamicii neo-gibbsiene și sunt mai convenabile pentru efectuarea unor raționamente generale, după cum se va vedea la discuțiile privind stabilirea condițiilor de echilibru termodinamic. Pe de altă parte, reprezentările termodinamice energetice, deși indirect legate de axiomele termodinamicii neo-gibbsiene, au avantajul corelării directe cu limbajul în care sunt formulate informațiile empirice asupra sistemului studiat, cât și informațiile furnizate de alte capitole ale fizicii (mecanica, electrodinamica, teoria elasticității, etc.), astfel încât aceste reprezentări sunt necesare pentru definirea celor mai importante mărimi asociate proceselor termodinamice (coeficienții termodinamici).

Se vor prezenta inițial cele două reprezentări termodinamice fundamentale (entropică și energetică), iar apoi se vor discuta reprezentările termodinamice derivate și potențialele termodinamice corespunzătoare.

2.1 Reprezentări termodinamice fundamentale

2.1.1 Reprezentarea termodinamică fundamentală entropică

Reprezentarea termodinamică fundamentală entropică este reprezentarea termodinamică utilizată pentru formularea axiomelor termodinamicii neo-gibbsiene. Este necesar să se înceapă studiul reprezentărilor termodinamice cu această reprezentare datorită faptului că celelalte reprezentări (atât cele entropice derivate, cât și reprezentările energetice) se construiesc pornind din această reprezentare.

A. Ecuația termodinamică fundamentală entropică

Conform primului grup de axiome neo-gibbsiene **P 1**, starea de echilibru a unui sistem termodinamic este complet determinată prin cunoașterea energiei interne $\mathcal{U} \equiv X_0$ și a setului de parametri de stare netermici independenți $\{X_1, \dots, X_r\}$; aceste mărimi constituie setul de variabile ale reprezentării termodinamice fundamentale entropice.

Conform celui de al doilea grup de axiome neo-gibbsiene **P 2** există o funcție caracteristică pentru stările de echilibru numită *ecuația termodinamică fundamentală entropică* având expresia (1.4)

$$S = S(\mathcal{U}, X_1, \dots, X_r) \equiv S(\mathbf{X}).$$

Această funcție conține toată informația termodinamică asupra sistemului studiat, dar nu este determinabilă prin metode pur termodinamice.

B. Forma diferențială termodinamică fundamentală entropică

Se efectuează diferențierea formală a ecuației termodinamice fundamentale entropice:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}} \right)_{\{X\}} d\mathcal{U} + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{\mathcal{U}, \{X\}} dX_j.$$

Prin definiție, *parametrii de stare intensivi entropici* sunt derivatele entropiei, ca ecuație termodinamică fundamentală, în raport cu parametrii de stare extensivi; astfel, *parametrul intensiv entropic termic* este (formal)

$$F_0 = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}} \right)_{\{X\}}, \quad (2.1a)$$

și *parametrii intensivi entropici netermici* sunt (formal)

$$F_j = \left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{\mathcal{U}, \{X\}}, \quad (j = 1, \dots, r). \quad (2.1b)$$

Utilizând definițiile anterioare, diferențiala entropiei se rescrie astfel:

$$dS = F_0 d\mathcal{U} + \sum_{j=1}^r F_j dX_j \equiv \sum_{i=0}^r F_i dX_i, \quad (2.2)$$

numită *forma diferențială termodinamică fundamentală entropică*.

Relativ la rezultatele prezentate anterior, sunt necesare următoarele observații:

– conform teoriei matematice a transformărilor Legendre¹ parametrii intensivi sunt mărimile conjugate parametrilor extensivi prin entropie (ca ecuație termodinamică fundamentală) considerată ca funcție caracteristică, conform definițiilor (A.45);

– semnificația fizică a parametrilor de stare intensivi entropici nu se poate stabili în mod direct, ci va fi obținută prin intermediul relațiilor acestor parametri cu parametrii de stare intensivi energetici, care sunt corelabili direct de mărimi fizice observabile direct;

– pentru a obține o imagine coerentă asupra edificiului logic al termodinamicii este convenabil să se evidențieze în continuare consecințele matematice cele mai importante ale definițiilor anterioare amânând discuția semnificației fizice a mărimilor implicate.

¹Transformările Legendre sunt discutate detaliat în Secțiunea A.5 din Anexa A.

C. Consecințe ale proprietății de concavitate

Conform teoremei 1.2 (care este o consecință directă a axiomelor **P 2**) *entropia, ca ecuație termodinamică fundamentală* $S(\mathcal{U}, \{X\}) \equiv S(\mathbf{X})$, este o funcție *concavă* în raport cu de toate variabilele sale (parametri de stare extensivi).

Datorită proprietății de concavitate, [în conformitate cu Lema A.7, expresia (A.40)] este valabil *Principiul de maxim al entropiei*

$$S(\mathbf{X}) = \sup_{\mathbf{X}' + \mathbf{X}'' = \mathbf{X}} [S(\mathbf{X}') + S(\mathbf{X}'')] . \quad (2.3)$$

Există implicații suplimentare ale concavității entropiei, dar acestea sunt legate de interpretarea fizică a parametrilor de stare intensivi entropici, astfel că vor fi evidențiate ulterior.

D. Consecințe ale proprietății de omogenitate

Conform teoremei 1.1 (care este o consecință directă a axiomelor **P 2**) *entropia, ca ecuație termodinamică fundamentală* $S(\mathcal{U}, \{X\}) \equiv S(\mathbf{X})$, este o funcție *omogenă de gradul 1* în raport cu toate variabilele sale (acestea sunt parametri de stare extensivi), adică satisface condiția (1.8)

$$S(\lambda \mathcal{U}, \lambda X_1, \dots, \lambda X_r) = \lambda S(\mathcal{U}, X_1, \dots, X_r) , \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+ .$$

care exprimă caracterul de mărime extensivă a entropiei.

Se vor prezenta principalele consecințe ale proprietății de omogenitate ale entropiei ca ecuație termodinamică fundamentală²:

D.1 Relația Euler entropică se obține prin particularizarea relației generale (A.26b):

$$S = \sum_{i=0}^r \frac{\partial S}{\partial X_i} X_i = \sum_{i=0}^r F_i X_i , \quad (2.4)$$

D.2 Ecuația Gibbs – Duhem entropică are forma

$$\sum_{i=0}^r X_i dF_i = 0 , \quad (2.5)$$

și se obține combinând forma diferențială fundamentală (2.2) cu rezultatul diferențierii formale a relației Euler

$$dS = d\left(\sum_{i=0}^r F_i X_i\right) = \sum_{i=0}^r F_i dX_i + \sum_{i=0}^r X_i dF_i .$$

D.3 Formula de reducere se obține prin particularizarea relației (A.26d):

$$S(X_0, \dots, X_{r-1}, X_r) = X_r S\left(\frac{X_0}{X_r}, \dots, \frac{X_{r-1}}{X_r}, 1\right) \equiv X_r s(x_0 = u, x_1, \dots, x_{r-1}) , \quad (2.6)$$

unde s-a ales ca variabilă de reducere X_r (care este un parametru extensiv netermic), parametrii extensivi reduși sunt $x_i \equiv X_i/X_r$, ($i = 0, 1, \dots, r-1$), iar $s(u, x_1, \dots, x_{r-1})$ este ecuația termodinamică fundamentală entropică redusă.

E. Ecuații de stare

Ecuațiile de stare ale reprezentării termodinamice fundamentale (entropice)³ sunt expresiile parametrilor de stare intensivi entropici ca funcții de parametri de stare extensivi.

Se vor prezenta principalele proprietăți ale ecuațiilor de stare ale reprezentării termodinamice fundamentale entropice.

²Funcțiile omogene sunt discutate din punct de vedere matematic în Secțiunea A.3 din Anexa A.

³Se va arăta ulterior că definiția este analoagă în cazul reprezentării termodinamice fundamentale energetice.

E.1 Deducerea din ecuația fundamentală este bazată pe faptul că forma diferențială termodinamică fundamentală entropică exprimă o diferențială totală exactă; atunci, conform cu relațiile (A.2) – (A.3), rezultă că ecuațiile de stare se obțin prin derivarea ecuației termodinamice fundamentale în raport cu parametrii de stare extensivi conjugați⁴:

$$F_i(\mathbf{X}) = \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{\{X\}}, \quad (i = 0, 1, \dots, r). \quad (2.7)$$

Se observă că setul celor $r + 1$ ecuații de stare este echivalent cu ecuația termodinamică fundamentală:

- cunoscând ecuația termodinamică fundamentală, se obțin prin derivări cele $r + 1$ ecuații de stare;
- cunoscând cele $r + 1$ ecuații de stare, se obține ecuația termodinamică fundamentală utilizând relația Euler.

E.2 Relațiile Maxwell sunt o altă consecință a faptului că forma diferențială termodinamică fundamentală este o diferențială totală exactă; atunci funcțiile coeficienți ale formei diferențiale satisfac relații de tipul (A.4), care sunt consecințe ale lemei Schwartz (independența derivatelor mixte față de ordinea de derivare). Adaptând relațiile (A.4) la forma diferențială (2.2) rezultă *relațiile Maxwell pentru reprezentarea termodinamică fundamentală entropică*:

$$\frac{\partial F_i}{\partial X_k} = \frac{\partial F_k}{\partial X_i}, \quad (i, k = 0, 1, \dots, r). \quad (2.8)$$

E.3 Proprietățile de omogenitate sunt bazate pe faptul că $S(\mathbf{X})$ este o funcție omogenă de gradul 1 și ecuațiile de stare (expresiile parametrilor de stare intensivi) se pot obține prin derivările ecuației termodinamice fundamentale entropice, conform relațiilor (2.7); atunci, utilizând proprietatea (A.26c) rezultă că *ecuațiile de stare ale reprezentării termodinamice fundamentale entropice* $F_i(\mathbf{X})$ sunt *funcții omogene de gradul 0*.

Proprietatea de omogenitate evidențiată anterior a ecuațiilor de stare are următoarele consecințe importante, care se obțin prin particularizarea relațiilor (A.25):

- Relația de definiție a omogenității simple de gradul 0

$$F_i(\lambda X_0, \dots, \lambda X_r) = F_i(X_0, \dots, X_r), \quad (i = 0, \dots, r), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (2.9)$$

- Formula de reducere (față de variabila X_r)

$$F_i(X_0, \dots, X_{r-1}, X_r) = F_i(x_0, \dots, x_{r-1}), \quad (i = 0, \dots, r), \quad (2.10)$$

unde s-au utilizat variabilele reduse definite la prezentarea relației (2.6). Formulele de reducere (2.10) arată că parametrii de stare intensivi depind numai de r variabile, care sunt parametrii de stare extensivi reduși; atunci, prin eliminarea celor r parametri extensivi reduși din $(r + 1)$ ecuații, se obține o relație între parametrii de stare intensivi

$$g(F_0, F_1, \dots, F_r) = 0, \quad (2.11)$$

care arată că setul tuturor parametrilor de stare intensivi *nu este un set independent*.

- Relațiile Euler

$$\sum_{i=0}^r X_i \frac{\partial F_k}{\partial X_i} = 0, \quad (k = 0, \dots, r). \quad (2.12)$$

- Forma diferențială redusă se obține pe baza rezultatelor anterioare:

– se efectuează reducerile ecuației termodinamice fundamentale entropice, conform relației (2.6), și ale ecuațiilor de stare ale reprezentării termodinamice fundamentale entropice, conform relațiilor (2.10);

⁴ Afirmația este echivalentă cu relațiile de definiție ale parametrilor de stare intensivi entropici (2.1)

- se exprimă parametrii de stare entropici prin derivatele ecuației termodinamice fundamentale entropice reduse (utilizând rezultatele anterioare)

$$F_i = \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{\{X\}'} = \left(\frac{\partial (X_r s)}{\partial (X_r x_i)} \right)_{\{x\}', X_r} = \left(\frac{\partial s}{\partial x_i} \right)_{\{x\}'}, \quad (i = 1, \dots, r-1); \quad (2.13)$$

- se efectuează diferențierea formală a ecuației termodinamice fundamentale entropice reduse și se utilizează relațiile anterioare, astfel că rezultă echivalentul în formă redusă a formei diferențiale fundamentale

$$ds = \sum_{i=0}^{r-1} F_i dx_i. \quad (2.14)$$

2.1.2 Reprezentarea termodinamică fundamentală energetică

Reprezentarea termodinamică fundamentală energetică este reprezentarea termodinamică utilizată pentru formularea principiilor termodinamicii clasice. Deși din punctul de vedere al axiomelor termodinamicii neo-gibbsiene această reprezentare (după cum se va prezenta în continuare) este dedusă din reprezentarea termodinamică fundamentală entropică, totuși aceasta prezintă o importanță principală, datorită faptului că oferă posibilitatea interpretării fizice directe pentru parametrii de stare intensivi.

A. Ecuația termodinamică fundamentală energetică

Pentru simplificarea discuției se vor considera numai sisteme termodinamice *normale* (în sensul în care acest tip de sisteme au fost definite prin axioma **P 3** la pagina 9), adică având energia internă nemărginită superior; atunci, conform consecințelor teoremei 1.3 (prezentate la pagina 14), entropia ca ecuație termodinamică fundamentală $S(\mathcal{U}, \{X\})$ este o funcție monoton crescătoare în raport cu energia internă \mathcal{U}

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}} \right)_{\{X\}} > 0.$$

În cazul considerat este posibilă inversarea ecuației termodinamice fundamentale entropice în raport cu energia internă:

$$S(\mathcal{U}, \{X\}) \rightarrow \mathcal{U}(S, \{X\}),$$

iar această inversare are soluție unică⁵.

Inversa ecuației termodinamice fundamentale entropice în raport cu energia internă

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}(S, X_1, \dots, X_r) \equiv \mathcal{U}(\mathbf{Y}), \quad (2.15)$$

este numită *ecuația termodinamică fundamentală energetică*, iar variabilele acestei ecuații sunt numite *parametrii de stare extensivi energetici*.

Pentru exprimări succinte, se va utiliza o notație condensată pentru parametrii de stare extensivi energetici:

$$Y_0 = S, \quad (2.16a)$$

$$Y_j = X_j, \quad (j = 1, \dots, r). \quad (2.16b)$$

Este necesar să se evidențieze următoarele proprietăți.

⁵În cazul unui sistem termodinamic *anomal*, când energia internă este mărginită superior, entropia ca ecuație termodinamică fundamentală este o funcție monotonă în raport cu energia internă numai pe subintervale, astfel încât discuția care se va face pentru *sistemul termodinamic simplu* trebuie efectuată în mod separat pe fiecare subinterval de monotonie al entropiei; este important de remarcat că rezultatele, care vor fi evidențiate pentru sistemele termodinamice *normale*, se repetă pentru fiecare subinterval de monotonie al entropiei ca funcție de energia internă în cazul sistemelor *anomale*.

- Pe gradul de libertate termic parametrul de stare extensiv energetic $Y_0 \equiv S$ este diferit de parametrul de stare extensiv entropic $X_0 \equiv U$, dar pe gradele de libertate netermice parametrii de stare extensivi entropici și parametrii de stare extensivi energetici sunt identici $Y_j = X_j$, ($j = 1, \dots, r$).
- Reprezentările termodinamice fundamentale entropică și energetică oferă descrieri echivalente pentru stărilor de echilibru ale sistemului termodinamic studiat.
- Ecuația termodinamică fundamentală energetică $U(S, \{X\})$ conține întreaga informație termodinamică asupra sistemului, iar aceasta este echivalentă cu informația termodinamică asupra sistemului conținută în ecuația termodinamică fundamentală entropică.
- $U(S, \{X\})$ este o funcție diferențiabilă cel puțin de ordinul 2 în raport cu toate variabilele, deoarece inversa unei funcții diferențiabile este de asemenea o funcție diferențiabilă.

B. Forma diferențială termodinamică fundamentală energetică

Se efectuează diferențierea formală a ecuației termodinamice fundamentale energetice:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{X\}} dS + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{S, \{X\}'} dX_j.$$

Prin definiție, *parametrii de stare intensivi energetici* sunt derivatele energiei interne, ca ecuație termodinamică fundamentală, în raport cu parametrii de stare extensivi; astfel, *parametrul intensiv energetic termic* este (formal)

$$P_0 = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{X\}}, \quad (2.17a)$$

și *parametrii intensivi energetici netermici* sunt (formal)

$$P_j = \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{S, \{X\}'} , \quad (j = 1, \dots, r). \quad (2.17b)$$

Utilizând definițiile anterioare, diferențiala energiei interne se rescrie în forma următoare:

$$dU = P_0 dS + \sum_{j=1}^r P_j dX_j \equiv \sum_{i=0}^r P_i dY_i, \quad (2.18)$$

numită *forma diferențială termodinamică fundamentală energetică*.

Se observă că definițiile și relațiile anterioare au similitudini formale cu cele prezentate anterior la reprezentarea termodinamică fundamentală entropică; în particular, la fel ca în cazul entropic, parametrii intensivi sunt mărimile conjugate parametrilor extensivi prin energia internă (ca ecuație termodinamică fundamentală), aceasta fiind considerată o funcție caracteristică, conform definițiilor (A.45).

Căldura și lucrul: forma diferențială (2.18) arată că există 2 posibilități de variație a energiei interne, care corespund la tipuri diferite de interacții ale sistemului termodinamic studiat cu sisteme externe în procese cuasi-statice (din acestea se obține semnificația fizică a parametrilor de stare intensivi energetici):

a) variație a energiei interne prin variație de entropie, fără variația parametrilor de stare extensivi netermici, care este numită *căldură*;

b) variație a energiei interne prin variații ale parametrilor de stare extensivi netermici, fără variația entropiei, care este numită *lucru*.

a) Conform clasificării anterioare, căldura infinezimală δQ este primul termen din forma diferențială termodinamică fundamentală energetică:

$$\delta Q = dU \Big|_{\{X\}=\text{const.}} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{X\}} dS ;$$

prin comparație cu relația dintre căldura infinezimală și variația infinezimală de entropie din termodinamica clasică, se definește formal *temperatura* prin expresia

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{X\}} . \quad (2.19)$$

Asupra definiției temperaturii sunt importante următoarele observații:

- temperatura a fost definită prin intermediul cantității de căldură infinezimală, astfel încât să se obțină relația clasică

$$\delta Q = T dS , \quad (2.20)$$

iar ulterior (la studiul condițiilor de echilibru termodinamic) se va arăta că mărimea T exprimă proprietatea de tranzitivitate a echilibrului termic (de asemenea se va arăta că este o mărime intensivă), astfel încât se identifică cu temperatura din termodinamica clasică;

- comparând definițiile temperaturii (2.20) și ale parametrilor de stare intensivi energetici (2.17), rezultă că parametrul de stare intensiv termic energetic este temperatura

$$P_0 = T ,$$

obținându-se astfel semnificația fizică a acestui parametru intensiv de stare.

b) Conform aceleiași clasificări pentru variațiile de energie internă, lucrul infinezimal este suma ultimilor termeni din forma diferențială termodinamică fundamentală energetică:

$$\delta \mathcal{L} = dU \Big|_{S=\text{const.}} = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{S,\{X\}} dX_j \equiv \sum_{j=1}^r \delta \mathcal{L}_j ;$$

unde $\delta \mathcal{L}_j$ este lucrul infinezimal pe gradul de libertate netermic "j". Conform definiției formale (2.17b), derivatele energiei interne (ca ecuație termodinamică fundamentală) în raport cu parametrii de stare extensivi netermici sunt parametrii de stare intensivi netermici (conjuțați energetic parametrilor extensivi aleși pentru derivare); atunci, înlocuind derivata energiei interne $(\partial U / \partial X_j)_{S,\{X\}}$ prin parametrul intensiv energetic P_j care este conjugat parametrului extensiv netermic X_j , se obține expresia lucrului infinezimal pe gradul netermic "j" în forma:

$$\delta \mathcal{L}_j = P_j dX_j . \quad (2.21)$$

Sunt importante următoarele observații asupra parametrilor de stare intensivi netermici:

- acești parametri au fost inițial definiți în mod formal prin relațiile (2.17b), dar din expresiile lucrurilor infinezimale (2.21) rezultă posibilitatea determinării netermodinamice a acestor parametri intensivi (se deduce expresia lucrului infinezimal pe gradul netermic considerat utilizând metode ale diferitelor capitole ale fizicii teoretice – mecanica, electrodinamica, teoria elasticității, etc. – iar apoi cu ajutorul relației (2.21) se identifică parametrul intensiv corespunzător gradului netermic considerat)⁶;
- produsul parametrilor conjugăți în raport cu energia, pe oricare dintre gradele de libertate netermice $\{P_i, X_i\}$, au dimensiunea fizică egală cu a energiei

$$[P_i] [X_i] = [U] .$$

⁶În subsecțiunea următoare se vor prezenta expresiile principalelor forme particulare de lucru.

În concluzie, se vor prezenta unele observații generale importante.

- Prin utilizarea expresiilor (2.20) și (2.21) pentru căldura și lucrul infinitezimale, forma diferențială termodinamică fundamentală energetică (2.18) devine

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L},$$

care este expresia Principiului 1 al termodinamicii clasice (pentru un proces cuasi-static infinitezimal).

- Datorită faptului că forma diferențială a energiei interne (2.18)

$$dU(S, \{X\}) = T dS + \sum_{j=1}^r P_j dX_j$$

este o diferențială totală exactă, rezultă că lucrul și căldura infinitezimale $\delta \mathcal{L}$, δQ sunt ambele forme Pfaff.

Relația (2.20) se poate rescrie în forma

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q,$$

care arată următoarea proprietate: *căldura infinitezimală este o formă Pfaff olonomă*, având ca factor integrant inversul temperaturii $1/T$ (spre deosebire de căldură, lucrul infinitezimal este o formă Pfaff neolonomă).

- Pe baza definițiilor temperaturii (2.19) și ale parametrilor de stare intensivi entropici (2.1) și în plus utilizând formulele funcțiilor implicite (A.20), (A.21), se pot determina relațiile între parametri intensivi entropici și energetici

$$F_0 = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\{X\}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{X\}}} = \frac{1}{T}, \quad (2.22a)$$

$$F_j = \left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{U, \{X\}'} = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{S, \{X\}'}}{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{X\}}} = - \frac{P_j}{T}, \quad (j = 1, \dots, r). \quad (2.22b)$$

Din relațiile anterioare se obține semnificația fizică a acestor parametri de stare intensivi entropici; expresiile parametrilor de stare intensivi netermici entropici arată că acestea nu sunt mărimi simple direct măsurabile, spre deosebire de parametrii energetici corespunzători.

Cazuri particulare remarcabile de lucru: se vor prezenta fără demonstrații expresiile lucrurilor infinitezimale remarcabile, din care rezultă (în fiecare situație) parametrii de stare entensiv și intensiv⁷.

1) Lucrul *volumic* (de presiune)

$$\delta \mathcal{L}_V = - \mathfrak{P} dV \implies \begin{cases} X_V = V \text{ (volumul)}, \\ P_V = -\mathfrak{P} \text{ (presiunea)}. \end{cases}$$

2) Lucrul *superficial*

$$\delta \mathcal{L}_A = \gamma dA \implies \begin{cases} X_A = A \text{ (aria suprafeței)}, \\ P_A = \gamma \text{ (coeficientul de tensiune superficială)}. \end{cases}$$

⁷Deducerile expresiilor diferitelor forme de lucru nu sunt probleme de termodinamică, ci implică alte capitole ale fizicii teoretice: mecanica, electrodinamica, teoria elasticității, etc.

3) Lucrul *chimic*

$$\delta \mathcal{L}_N = \mu dN \implies \begin{cases} X_N = N & (\text{numărul de particule}), \\ P_N = \mu & (\text{potențialul chimic}). \end{cases}$$

4) Lucrul *de translație*

$$\delta \mathcal{L}_{tr} = \mathbf{v} \cdot d\mathbf{P} \implies \begin{cases} X_{tr} = \mathbf{P} & (\text{impulsul total}), \\ P_{tr} = \mathbf{v} & (\text{viteza Centrului de Masă}). \end{cases}$$

5) Lucrul *de rotație*

$$\delta \mathcal{L}_{rot} = \boldsymbol{\omega} \cdot d\mathbf{L} \implies \begin{cases} X_{rot} = \mathbf{L} & (\text{momentul cinetic total}), \\ P_{rot} = \boldsymbol{\omega} & (\text{viteza unghiulară}). \end{cases}$$

6) Lucrul *electric*

$$\delta \mathcal{L}_{el} = \Delta\Phi \cdot dq \implies \begin{cases} X_{el} = q & (\text{sacina electrică}), \\ P_{el} = \Delta\Phi & (\text{diferența de potențial electrostatic}). \end{cases}$$

7) Lucrul *electro-magnetic*

în cazul general un sistem termodinamic electrizabil și/sau magnetizabil este neomogen, astfel încât este necesar să se facă raționamente pe porțiuni spațiale foarte mici, adică să se utilizeze densități volumice ale mărimilor extensive (lucrul și parametrul de stare extensiv)⁸;

$$\frac{\delta(\delta \mathcal{L}_e)}{\delta V} = \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot d\mathcal{D} \implies \begin{cases} \mathbf{x}_e \equiv \frac{\delta X_e}{\delta V} = \mathcal{D} & (\text{intensitatea inducției electrice}), \\ P_e = \boldsymbol{\mathcal{E}} & (\text{intensitatea câmpului electric}); \end{cases}$$

$$\frac{\delta(\delta \mathcal{L}_m)}{\delta V} = \boldsymbol{\mathcal{H}} \cdot d\mathcal{B} \implies \begin{cases} \mathbf{x}_m \equiv \frac{\delta X_m}{\delta V} = \mathcal{B} & (\text{intensitatea inducției magnetice}), \\ P_m = \boldsymbol{\mathcal{H}} & (\text{intensitatea câmpului magnetic}). \end{cases}$$

Pentru sistemul total lucrul electro-magnetic infinitesimal se obține prin integrarea densității volumice de lucru pe volumul sistemului:

$$\delta \mathcal{L}_{em} = \int_V d^3\mathbf{r} [\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r}) \cdot d\mathcal{D}(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\mathcal{H}}(\mathbf{r}) \cdot d\mathcal{B}(\mathbf{r})] ;$$

în cazul particular când sistemul este omogen și câmpurile electic și cel magnetic sunt omogene, se efectuează direct integrarea spațială, rezultând expresia

$$\delta \mathcal{L}_{em} = V [\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot d\mathcal{D} + \boldsymbol{\mathcal{H}} \cdot d\mathcal{B}] .$$

8) Lucrul *elastic* (de deformare)

în cazul general un sistem termodinamic deformabil este neomogen, astfel încât este necesar să se facă raționamente pe porțiuni spațiale foarte mici, adică să se utilizeze densități volumice ale mărimilor extensive (lucrul și parametrul de stare extensiv), la fel ca în cazul electro-magnetic;

$$\frac{\delta(\delta \mathcal{L}_d)}{\delta V} = \sum_{i,j}^{x,y,z} t_{ij} \cdot d\epsilon_{ij} \equiv \hat{\mathbf{t}} : d\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \implies \begin{cases} x_d \equiv \frac{\delta X_d}{\delta V} = \hat{\boldsymbol{\epsilon}} & (\text{tensorul deformărilor}), \\ P_d = \hat{\mathbf{t}} & (\text{tensorul tensiunilor}). \end{cases}$$

În cazul cel mai simplu când se consideră o bară elastică unidimensională și se neglijează deformațiile transversale, se obține pentru lucrul elastic expresia

$$\delta \mathcal{L}_{el} = -X dl \implies \begin{cases} X_{el} = l & (\text{lungimea barei}), \\ P_{el} = -X & (\text{coordonata forței elastice}). \end{cases}$$

⁸În tabelul de la pagina 5, în care se prezintă exemple de parametri de stare extensivi împreună cu conjugății lor intensivi, apar pentru gradele de libertate electro-magnetice alte mărimi; această aparentă contradicție este destul de subtilă și este discutată în Capitolul 10.

C. Consecințe ale proprietății de concavitate

S-a arătat anterior că entropia, având calitatea de ecuație termodinamică fundamentală $S(U, \{X\}) \equiv S(\mathbf{X})$, este o funcție *concavă* în raport cu toate variabilele sale (parametri de stare extensivi); pe de altă parte, în cazul sistemelor termodinamice normale s-a arătat că entropia este o funcție monoton crescătoare de energia internă, iar energia internă (ca ecuație termodinamică fundamentală) este inversa entropiei. Atunci se poate utiliza un rezultat important din teoria funcțiilor concav-convexe⁹: *Inversa unei funcții concave și monoton crescătoare este o funcție convexă și rezultă că energia internă ca ecuație termodinamică fundamentală este o funcție convexă în raport cu toate variabilele sale, care sunt parametri de stare extensivi, adică $U(S, \{X\}) \equiv U(\mathbf{Y})$ satisface inegalitatea (A.32b):*

$$\begin{aligned} & \alpha U(S', X'_1, \dots, X'_r) + (1 - \alpha) U(S'', X''_1, \dots, X''_r) \\ & \geq U(\alpha S' + (1 - \alpha) S'', \alpha X'_1 + (1 - \alpha) X''_1, \dots, \alpha X'_r + (1 - \alpha) X''_r) . \end{aligned}$$

Datorită proprietății de convexitate, [în conformitate cu Lema A.10, expresia (A.42)] este valabil *Principiul de minim al energiei*

$$U(\mathbf{Y}) = \inf_{\mathbf{Y}' + \mathbf{Y}'' = \mathbf{Y}} [U(\mathbf{Y}') + U(\mathbf{Y}'')] . \quad (2.23)$$

Anterior, la prezentarea generală a reprezentării termodinamice fundamentale entropice, s-a afirmat că există implicații suplimentare ale concavității entropiei, dar că acestea sunt legate de interpretarea fizică a parametrilor de stare intensivi entropici, astfel că aceste implicații au fost amânate. După determinarea semnificației parametrilor de stare intensivi entropici prin relațiile (2.22), se poate relua discuția consecințelor teoremei 1.3 de la pagina 14:

- Prima consecință se referă la cazul sistemelor normale, când rezulta inegalitatea

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\{X\}} \geq 0;$$

dar conform relației (2.22a), inegalitatea anterioară implică $T \geq 0$, adică *sistemele termodinamice normale au numai temperaturi pozitive*.

- A doua consecință se referă la sistemele de tip *gaz* pentru care volumul este o mărime nemărginită superior și atunci s-a obținut inegalitatea

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{X\}} \geq 0,$$

dar conform relației (2.22b) și faptului că parametrul intensiv volumic este $P_V = - \mathfrak{P}$ rezultă că inegalitatea anterioară se rescrie în forma

$$\frac{\mathfrak{P}}{T} \geq 0.$$

Atunci pentru stări cu temperaturi pozitive, ultimul rezultat conduce la concluzia că sistemele respective au numai *presiuni pozitive*.

D. Consecințe ale proprietății de omogenitate

Anterior s-a arătat că entropia, având calitatea de ecuație termodinamică fundamentală $S(U, \{X\}) \equiv S(\mathbf{X})$, este o funcție *omogenă de gradul 1* în raport cu toate variabilele sale (parametri de stare extensivi); pe de altă parte, în cazul sistemelor termodinamice normale s-a arătat că entropia este o funcție monoton crescătoare de energia internă și energia internă (ca ecuație termodinamică fundamentală) este inversa entropiei. Atunci se poate utiliza un rezultat important din teoria funcțiilor omogene¹⁰: *Dacă $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de*

⁹ Acest rezultat este prezentat în Anexa A sub forma Lemei A.6

¹⁰ Acest rezultat este prezentat în Anexa A sub forma Lema A.2

gradul 1 și este de asemenea o funcție inversabilă în raport cu una dintre variabilele sale, atunci inversa acesteia este, de asemenea, o funcție omogenă de gradul 1. Pe baza afirmațiilor anterioare rezultă că energia internă, ca ecuație termodinamică fundamentală este o funcție omogenă de gradul 1 în raport cu toate variabilele sale (parametri de stare extensivi), adică satisface condiția

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_r) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_r), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+,$$

care exprimă caracterul de mărime extensivă a energiei interne.

Se vor prezenta principalele consecințe ale proprietății de omogenitate ale energiei interne ca ecuație termodinamică fundamentală, în mod analog tratării făcute la reprezentarea termodinamică fundamentală entropică¹¹.

D.1 Relația Euler energetică se obține prin particularizarea relației generale (A.26b):

$$U = \sum_{i=0}^r \frac{\partial U}{\partial Y_i} Y_i = \sum_{i=0}^r P_i Y_i, \quad (2.24)$$

Se vor rescrie relațiile Euler energetică și entropică (2.4) separând gradul de libertate termic de gradele netermice și exprimând parametrii de stare intensivi entropici prin corespondenții lor energetici, conform relațiilor (2.22):

$$U = T S + \sum_{j=1}^r P_j X_j,$$

$$S = \frac{1}{T} U + \sum_{j=1}^r \frac{-P_j}{T} X_j.$$

D.2 Ecuația Gibbs - Duhem energetică are forma

$$\sum_{i=0}^r Y_i dP_i = 0, \quad (2.25)$$

și se obține combinând forma diferențială fundamentală (2.18) cu rezultatul diferențierii formale a relației Euler

$$dU = d\left(\sum_{i=0}^r P_i Y_i\right) = \sum_{i=0}^r P_i dY_i + \sum_{i=0}^r Y_i dP_i.$$

Se vor rescrie ecuațiile Gibbs - Duhem energetică și entropică (2.5) separând gradul de libertate termic de gradele netermice și exprimând parametrii de stare intensivi entropici prin corespondenții lor energetici, conform relațiilor (2.22):

$$S dT + \sum_{j=1}^r X_j dP_j = 0,$$

$$U d\frac{1}{T} - \sum_{j=1}^r X_j d\frac{P_j}{T} = 0.$$

D.3 Formula de reducere se obține prin particularizarea relației (A.26d):

$$U(Y_0, \dots, Y_{r-1}, Y_r) = Y_r U\left(\frac{Y_0}{Y_r}, \dots, \frac{Y_{r-1}}{Y_r}, 1\right) \equiv Y_r u(y_0 = s, y_1, \dots, y_{r-1}), \quad (2.26)$$

unde s-a ales ca variabilă de reducere $Y_r = X_r$ (este un parametru extensiv netermic), $y_i \equiv Y_i/Y_r$, ($i = 0, 1, \dots, r-1$) sunt parametrii extensivi reduși, iar $u(s, y_1, \dots, y_{r-1})$ este ecuația termodinamică fundamentală energetică redusă.

¹¹ Funcțiile omogene sunt discutate din punct de vedere matematic în Anexa A secțiunea A.3.

E. Ecuații de stare

Ecuațiile de stare ale reprezentării termodinamice fundamentale energetice sunt expresiile parametrilor de stare intensivi energetici ca funcții de parametri de stare extensivi (definiția este analoagă cu cea din cazul reprezentării termodinamice fundamentale entropice).

Se vor prezenta principalele proprietăți ale ecuațiilor de stare ale reprezentării termodinamice fundamentale energetice (în mod similar cu tratarea ecuațiilor de stare entropice corespondente).

E.1 Deducerea din ecuația fundamentală este bazată pe faptul că forma diferențială termodinamică fundamentală energetică exprimă o diferențială totală exactă; atunci, conform cu relațiile (A.2) – (A.3), rezultă că ecuațiile de stare se obțin prin derivarea ecuației termodinamice fundamentale în raport cu parametrii de stare extensivi conjugați¹²:

$$P_i(\mathbf{Y}) = \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i} \right)_{\{\mathbf{Y}\}}, \quad (i = 0, 1, \dots, r). \quad (2.27)$$

Se observă că setul celor $r + 1$ ecuații de stare este echivalent cu ecuația termodinamică fundamentală:

– cunoscând ecuația termodinamică fundamentală, se obțin prin derivări cele $r + 1$ ecuații de stare;

– cunoscând cele $r + 1$ ecuații de stare, se obține ecuația termodinamică fundamentală utilizând relația Euler (2.24).

E.2 Relațiile Maxwell sunt o altă consecință a faptului că forma diferențială termodinamică fundamentală este o diferențială totală exactă; atunci funcțiile coeficienți ale formei diferențiale satisfac relații de tipul (A.4), care sunt consecințe ale lemei Schwartz (independența derivatelor mixte în raport cu ordinea de derivare). Adaptând relațiile (A.4) la forma diferențială (2.18) rezultă *relațiile Maxwell pentru reprezentarea termodinamică fundamentală energetică*:

$$\frac{\partial P_i}{\partial Y_k} = \frac{\partial P_k}{\partial Y_i}, \quad (i, k = 0, 1, \dots, r). \quad (2.28)$$

E.3 Proprietățile de omogenitate sunt bazate pe faptul că $U(\mathbf{Y})$ este o funcție omogenă de gradul 1 și ecuațiile de stare (expresiile parametrilor de stare intensivi) se pot obține prin derivările ecuației termodinamice fundamentale energetice, conform relațiilor (2.27); atunci, utilizând proprietatea (A.26c) rezultă că *ecuațiile de stare ale reprezentării termodinamice fundamentale energetice* $P_i(\mathbf{Y})$ sunt *funcții omogene de gradul 0*.

Proprietatea de omogenitate evidențiată anterior a ecuațiilor de stare are următoarele consecințe importante, care se obțin prin particularizarea relațiilor (A.25).

- Relația de definiție a omogenității simple de gradul 0

$$P_i(\lambda Y_0, \dots, \lambda Y_r) = P_i(Y_0, \dots, Y_r), \quad (i = 0, \dots, r), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (2.29)$$

- Formula de reducere (în raport cu variabila Y_r)

$$P_i(Y_0, \dots, Y_{r-1}, Y_r) = P_i(y_0, \dots, y_{r-1}), \quad (i = 0, \dots, r), \quad (2.30)$$

unde s-au utilizat variabilele reduse definite la prezentarea relației (2.26). Formulele de reducere (2.30) arată că parametrul de stare intensivi depind numai de r variabile, care sunt parametrii de stare extensivi reduși; atunci, prin eliminarea celor r parametri extensivi reduși din $(r + 1)$ ecuații, se obține o relație între parametrii de stare intensivi

$$h(P_0, P_1, \dots, P_r) = 0, \quad (2.31)$$

care arată că setul tuturor parametrilor de stare intensivi *nu este un set independent*.

¹² Afirmația este echivalentă cu relațiile de definiție ale parametrilor de stare intensivi energetici (2.17)

- Relațiile Euler

$$\sum_{i=0}^r Y_i \frac{\partial P_k}{\partial Y_i} = 0, \quad (k = 0, \dots, r). \quad (2.32)$$

- Forma diferențială redusă se obține pe baza rezultatelor anterioare:

- se efectuează reducerile ecuației termodinamice fundamentale energetice, conform relației (2.26), și ale ecuațiilor de stare ale reprezentării termodinamice fundamentale energetice, conform relațiilor (2.30);
- se exprimă parametri de stare energetici prin derivatele ecuației termodinamice fundamentale energetice reduse (utilizând rezultatele anterioare)

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i} \right)_{\{Y\}'} = \left(\frac{\partial (Y_r u)}{\partial (Y_r y_i)} \right)_{\{y\}', Y_r} = \left(\frac{\partial u}{\partial y_i} \right)_{\{y\}'}, \quad (i = 1, \dots, r-1); \quad (2.33)$$

- se efectuează diferențierea formală a ecuației termodinamice fundamentale energetice reduse și se utilizează relațiile anterioare, astfel că rezultă echivalentul în formă redusă a formei diferențiale fundamentale

$$du = \sum_{i=0}^{r-1} P_i dy_i. \quad (2.34)$$

E.4 Ecuația calorică de stare are în termodinamica clasică un rol deosebit de important¹³. Dacă se consideră ecuația termodinamică fundamentală energetică $U = U(S, \{X\})$ și ecuația de stare pentru gradul termic $T = T(S, \{X\})$, atunci, prin eliminarea formală a entropiei S din cele două ecuații precedente se obține expresia energiei interne ca funcție de temperatură și de setul parametrilor de stare extensivi netermici

$$U = U(T, \{X\}), \quad (2.35)$$

iar aceasta este numită *ecuația calorică de stare*.

Sunt necesare unele observații asupra acestei ecuații:

- ecuația calorică de stare (din punctul de vedere al reprezentărilor termodinamice standard) este o exprimare a energiei interne U prin variabile *nenaturale*;
- ecuația calorică de stare $U(T, \{X\})$ conține o informație incompletă asupra sistemului termodinamic, spre deosebire de ecuația termodinamică fundamentală energetică $U(S, \{X\})$ care conține întreaga informație termodinamică asupra sistemului;
- în sensul teoriei reprezentărilor termodinamice, se va arăta ulterior că $U(1/T, \{X\})$ este una dintre ecuațiile de stare într-o reprezentare entropică derivată¹⁴.

2.2 Reprezentări termodinamice derivate și potențiale termodinamice

2.2.1 Observații preliminare

Starea de echilibru termodinamic este caracterizată total prin setul complet al celor $r + 1$ parametri de stare independenți. Conform axiomelor termodinamicii neo-gibbsiene, seturile parametrilor de stare caracteristici pentru stările de echilibru termodinamic sunt seturile parametrilor de stare extensivi (entropici sau energetici) cu care se obțin reprezentările termodinamice fundamentale.

Există situații când este mai convenabil să se caracterizeze stările de echilibru termodinamic

- parțial prin parametri de stare intensivi (pe o parte a gradelor de libertate termodinamice),

¹³Dar se va vedea că în edificiul logic al termodinamicii neo-gibbsiene această ecuație are un rol secundar.

¹⁴Se va arăta că reprezentarea cerută este generată de potențialul entropic numit funcția Massieu.

– parțial prin parametri de stare extensivi (pe restul gradelor de libertate termodinamice); un exemplu caracteristic pentru această situație este cazul când există parametri intensivi care sunt direct controlabili (eventual sunt constanți).

În acest caz este necesar să se utilizeze reprezentări mixte:

- o parte din gradele de libertate termodinamice sunt reprezentate prin variabile intensive,
- restul gradelor de libertate termodinamice sunt reprezentate prin variabile extensive.

Datorită faptului că parametrii de stare intensivi sunt definiți prin relații de conjugare a parametrilor de stare extensivi față de ecuația termodinamică fundamentală, operația de schimbare de reprezentare se realizează printr-o transformare Legendre (când se efectuează simultan o transformare parțială de variabile și o transformare a ecuației termodinamice fundamentale).

2.2.2 Proprietăți generale ale potențialelor termodinamice

Se vor prezenta principalele proprietăți ale potențialelor termodinamice entropice și energetice pe baza proprietăților generale ale transformărilor Legendre¹⁵.

A. Potențiale termodinamice entropice

Se consideră cunoscută ecuația termodinamică fundamentală entropică

$$S(U, X_1, \dots, X_r) \equiv S(\mathbf{X}),$$

care are următoarele proprietăți generale:

- este o funcție *diferențiabilă* în raport cu toate variabilele sale \mathbf{X} ;
- este o funcție *concavă* în raport cu toate variabilele sale \mathbf{X} ;
- este o funcție *omogenă* simplă de gradul 1 în raport cu toate variabilele sale \mathbf{X} ;
- permite deducerea *ecuațiilor de stare* prin derivări în raport cu variabilele sale

$$F_j(\mathbf{X}) = \frac{\partial S(\mathbf{X})}{\partial X_j}, \quad (j = 0, 1, \dots, r).$$

A.1 Definiția potențialelor termodinamice entropice: *potențialul termodinamic entropic* este transformata Legendre^a a ecuației termodinamice fundamentale în raport cu o parte dintre parametrii de stare extensivi.

Pentru a exprima matematic definiția anterioară se efectuează în prealabil o reordonare a gradelor de libertate termodinamice, care implică permutarea

$$\left(\begin{array}{cccccccc} 0, & 1, & \dots, & n-1, & n, & \dots, & r \\ \pi_1, & \pi_2, & \dots, & \pi_n, & \pi_{n+1}, & \dots, & \pi_{r+1} \end{array} \right)$$

astfel încât gradele care implică transformarea Legendre se află ordonate pe primele poziții; atunci potențialul termodinamic entropic definit ca transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradele de libertate termodinamice $\{\pi_1, \dots, \pi_n\}$ este

$$\begin{aligned} & \bar{S}_{F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_n}}(F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_n}; X_{\pi_{n+1}}, \dots, X_{\pi_{r+1}}) \\ & \stackrel{\text{def}}{=} \sup_{(X_{\pi_1}, \dots, X_{\pi_n})} \left\{ S(X_0, \dots, X_r) - \sum_{i=1}^n F_{\pi_i} X_{\pi_i} \right\}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Este mai convenabil să se utilizeze o notație vectorială pentru diferitele seturi de parametri de stare (analog cu notațiile introduse la pagina 12 și cu notațiile utilizate în Anexa A):

– parametri de stare extensivi pe gradele de libertate termodinamice pe care se efectuează transformarea Legendre

$$\mathbf{X} \stackrel{\text{def}}{=} (X_{\pi_1}, \dots, X_{\pi_n}),$$

¹⁵Transformările Legendre sunt discutate în sensul interesant pentru termodinamică în Secțiunea A.5 din Anexa A.

– parametrii de stare extensivi pe gradele de libertate termodinamice pe care nu se efectuează transformarea Legendre

$$\mathbf{Z} \stackrel{\text{def}}{=} (X_{\pi_{n+1}}, \dots, X_{\pi_{r+1}}),$$

– parametrii de stare intensivi pe gradele de libertate termodinamice pe care se efectuează transformarea Legendre

$$\mathbf{F} \stackrel{\text{def}}{=} (F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_n}).$$

Cu notațiile vectoriale precedente, relația de definiție a potențialului termodinamic entropic (2.36) se rescrie astfel:

$$\bar{S}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{Z}) = \sup_{\mathbf{X}} [S(\mathbf{X}, \mathbf{Z}) - \mathbf{F} \cdot \mathbf{X}]. \quad (2.37)$$

Relativ la definiția anterioară sunt importante următoarele observații.

– Transformarea Legendre implică schimbarea de variabile $(\mathbf{X}, \mathbf{Z}) \rightarrow (\mathbf{F}, \mathbf{Z})$, adică realizează trecerea la o reprezentare termodinamică derivată.

– Potențialul termodinamic $\bar{S}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$ conține toată informația termodinamică asupra sistemului studiat, fiind astfel echivalent cu ecuația termodinamică fundamentală $S(\mathbf{X}, \mathbf{Z})$.

– Pentru explicitarea transformării Legendre se procedează conform metodei generale, expusă în Subsecțiunea A.5.2 din Anexa A; atunci, conform relațiilor (A.53) – (A.54), condițiile de supremizare conduc la soluția explicită

$$\bar{S}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{Z}) = S(\mathbf{X}, \mathbf{Z}) - \mathbf{F} \cdot \mathbf{X} \Big|_{\mathbf{X}=\mathbf{X}^0(\mathbf{F}, \mathbf{Z})}, \quad (2.38)$$

unde $\mathbf{X}^0(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$ este o soluție a sistemului de ecuații

$$\frac{\partial S(\mathbf{X}, \mathbf{Z})}{\partial X_{\pi_i}} = F_{\pi_i}, \quad (i = 1, \dots, n). \quad (2.39)$$

– Relativ la soluțiile sistemului (2.39) se remarcă existența a două tipuri de sisteme termodinamice:

1. sisteme care au ecuația termodinamică fundamentală $S(\mathbf{X})$ o funcție *strict concavă*, și atunci $\mathbf{X}^0(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$ este soluția unică a sistemului (2.39) [această situație corespunde cazului când sistemul termodinamic este o fază termodinamică pură];
2. sisteme care au ecuația termodinamică fundamentală $S(\mathbf{X})$ o funcție *semi-concavă*, și atunci $\mathbf{X}^0(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$ este una dintre soluțiile din setul soluțiilor multiple ale sistemului (2.39) [această situație corespunde cazului când sistemul termodinamic este o coexistență de faze termodinamice].

A.2 Ecuațiile de stare în reprezentarea derivată se obțin dacă se cunoaște expresia potențialului termodinamic (al aceste reprezentări) în variabilele sale naturale.

a) **Forma diferențială a potențialului termodinamic entropic** $\bar{S}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$ definit prin relația (2.36), se obține utilizând direct rezultatele Lemei A.13 din Secțiunea A.5; prin adaptarea relației (A.55) la situația prezentă rezultă¹⁶

$$d\bar{S}_{F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_n}} = - \sum_{i=1}^n X_{\pi_i} dF_{\pi_i} + \sum_{j=n+1}^{r+1} F_{\pi_j} dX_{\pi_j}, \quad (2.40)$$

unde în a doua sumă s-au înlocuit derivatele entropiei prin parametrii de stare intensivi corespunzători, conform ecuațiilor de stare ale reprezentării termodinamice entropice fundamentale (2.1):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_{\pi_j}} \right)_{\{\mathbf{X}\}} = F_{\pi_j}.$$

¹⁶Forma diferențială a potențialului termodinamic ales poate fi obținută fără să se facă apel la rezultatele din Anexa A; se efectuează diferențierea formală a expresiei (2.38) și se face apel la forma diferențială termodinamică fundamentală entropică (2.2), rezultând relația (2.40).

b) Ecuațiile de stare sunt expresiile parametrilor de stare extensivi ai gradelor de libertate termodinamice pe care s-a efectuat transformarea Legendre și expresiile parametrilor de stare intensivi ai gradelor de libertate pe care nu s-a efectuat transformarea Legendre (ambele tipuri de expresii având variabilele reprezentării corespunzătoare potențialului termodinamic ales).

Datorită faptului că forma diferențială (2.40) este o diferențială totală exactă, conform relațiilor (A.3), aceste ecuații de stare se obțin prin derivări ale potențialului termodinamic

$$X_{\pi_i}(F, Z) = - \frac{\partial \bar{S}_F(F, Z)}{\partial F_{\pi_i}}, \quad (i = 1, \dots, n), \quad (2.41a)$$

$$F_{\pi_j}(F, Z) = + \frac{\partial \bar{S}_F(F, Z)}{\partial X_{\pi_j}}, \quad (j = n + 1, \dots, r + 1). \quad (2.41b)$$

c) Relațiile Maxwell sunt expresiile lemei Schwartz (independența derivatelor parțiale mixte în raport cu ordinea de derivare) ilustrate în cazul general prin egalitățile (A.4); adaptând aceste egalități la forma diferențială a potențialului termodinamic (2.40), rezultă 3 tipuri de relații Maxwell: între ecuații de stare din primul grup (pentru gradele de libertate pe care s-a efectuat transformate Legendre), între ecuații de stare din al doilea grup (pentru gradele de libertate pe care nu s-a efectuat transformate Legendre) și între ecuații de stare din ambele grupuri (cazul mixt); prin explicitare se obține sistemul de *relații Maxwell*

$$\frac{\partial X_{\pi_i}}{\partial F_{\pi_k}} = \frac{\partial X_{\pi_k}}{\partial F_{\pi_i}}, \quad (i, k = 1, \dots, n) \quad (2.42a)$$

$$\frac{\partial F_{\pi_j}}{\partial X_{\pi_l}} = \frac{\partial F_{\pi_l}}{\partial X_{\pi_j}}, \quad (j, l = n + 1, \dots, r + 1) \quad (2.42b)$$

$$\frac{\partial X_{\pi_i}}{\partial X_{\pi_j}} = - \frac{\partial F_{\pi_j}}{\partial F_{\pi_i}}, \quad (i = 1, \dots, n; j = n + 1, \dots, r + 1) \quad (2.42c)$$

A.3 Proprietățile de omogenitate ale potențialelor termodinamice sunt determinate de faptul că potențialul termodinamic este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale, care la rândul ei este o funcție omogenă de gradul 1 în raport cu toate variabilele; în Anexa A se demonstrează Lema A.14:

Transformata Legendre a unei funcții omogene de gradul 1 este o funcție omogenă generalizată cu gradul 0 în raport cu variabilele care au fost introduse prin transformarea Legendre și cu gradul 1 în raport cu variabilele care nu au fost modificate de către transformarea Legendre,

a cărei exprimare matematică este condiția (A.56b).

Pe baza lemei precedente rezultă că *potențialul termodinamic entropic este o funcție omogenă generalizată cu gradul 0 în raport cu variabilele F (parametri de stare intensivi) și cu gradul 1 în raport cu variabilele Z (parametri de stare extensivi), adică este satisfăcută condiția*

$$\bar{S}_F(F, \lambda Z) = \lambda \bar{S}_F(F, Z), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (2.43)$$

Se vor prezenta principalele consecințe ale proprietății de omogenitate a potențialului termodinamic, care sunt adaptări ale rezultatelor discutate în Secțiunea A.5 din Anexa A.

a) Relația Euler rezultă prin adaptarea relației (A.57) și apoi prin utilizarea ecuației de stare (2.41b) pentru a elimina derivata parțială a potențialului termodinamic:

$$\bar{S}_F = \sum_{j=n+1}^{r+1} \left(\frac{\partial \bar{S}_F}{\partial X_{\pi_j}} \right) X_{\pi_j} = \sum_{j=n+1}^{r+1} F_{\pi_j} X_{\pi_j}, \quad (2.44)$$

(se remarcă sumarea efectuată numai pe gradele de libertate termodinamice pe care nu s-a efectuat transformarea Legendre pentru obținerea potențialului termodinamic).

b) Formula de reducere rezultă prin adaptarea relației (A.58) pentru alegerea ca variabilă de reducere a unui parametru de stare extensiv netermic $X_{\pi_{r+1}}$

$$\begin{aligned} & \bar{S}_{\mathbf{F}}(F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_n}; X_{\pi_{n+1}}, \dots, X_{\pi_r}, X_{\pi_{r+1}}) \\ &= X_{\pi_{r+1}} \cdot \bar{S}_{\mathbf{F}}(F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_n}; \frac{X_{\pi_{n+1}}}{X_{\pi_{r+1}}}, \dots, \frac{X_{\pi_r}}{X_{\pi_{r+1}}}, 1) \\ &= X_{\pi_{r+1}} \cdot \bar{s}_{\mathbf{F}}(F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_n}; x_{\pi_{n+1}}, \dots, x_{\pi_r}). \end{aligned} \quad (2.45)$$

În ultima egalitate apare potențialul termodinamic entropic redus, definit prin relația

$$\bar{s}_{\mathbf{F}}(F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_n}; x_{\pi_{n+1}}, \dots, x_{\pi_r}) \equiv \bar{S}_{\mathbf{F}}(F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_n}; \frac{X_{\pi_{n+1}}}{X_{\pi_{r+1}}}, \dots, \frac{X_{\pi_r}}{X_{\pi_{r+1}}}, 1).$$

c) Transformarea Legendre maximală implică un singur grad de libertate termodinamic netransformat; se alege acest grad de libertate ca fiind ultimul (la fel ca la formula de reducere) și se particularizează rezultatele generale (A.59). Astfel în acest caz relația Euler și formula de reducere devin:

$$\bar{S}_{F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_r}}(F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_r}, X_{\pi_{r+1}}) = F_{\pi_{r+1}} X_{\pi_{r+1}}, \quad (2.46a)$$

$$= X_{\pi_{r+1}} \bar{s}_{F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_r}}(F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_r}); \quad (2.46b)$$

din ultimele două ecuații se obține că potențialul termodinamic redus, care corespunde la o transformare Legendre maximală, este egal cu parametrul de stare intensiv al gradului de libertate termodinamic care nu a fost transformat:

$$\bar{s}_{F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_r}} = F_{\pi_{r+1}}. \quad (2.47)$$

d) Transformata Legendre totală este funcția nulă, rezultat care se poate obține direct din relația Euler: în acest caz în membrul drept al relației (2.44) nu apare nici un termen:

$$\bar{S}_{F_0, F_1, \dots, F_r} \equiv 0. \quad (2.48)$$

Anularea identică a transformatei Legendre totale pentru ecuația termodinamică fundamentală arată că nu există un potențial termodinamic corespunzător unei reprezentări în care să fie utilizate ca variabile numai parametrii de stare intensivi; rezultatul este în concordanță cu relația (2.11), care exprimă faptul că parametrii de stare intensivi nu constituie un set independent, astfel că descrierea stărilor de echilibru termodinamic nu poate fi făcută utilizând numai parametri de stare intensivi (este necesar să existe cel puțin un parametru extensiv).

e) Proprietățile de omogenitate ale ecuațiilor de stare rezultă deoarece s-a arătat că potențialul termodinamic este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu variabilele care sunt parametrii de stare intensivi și este o funcție omogenă generalizată de gradul 1 în raport cu variabilele care sunt parametrii de stare extensivi, iar pe de altă parte ecuațiile de stare ale reprezentării corespunzătoare potențialului termodinamic ales se obțin prin derivări ale potențialului termodinamic în raport cu variabilele sale, conform relațiilor (2.41); atunci, pe baza rezultatelor generale, care sunt prezentate în Subsecțiunea A.3.2, se obțin următoarele proprietăți de omogenitate ale ecuațiilor de stare:

– ecuațiile de stare care reprezintă parametri de stare extensivi $X_{\pi_i}(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$ sunt funcții omogene de gradul 1 în raport cu variabilele reprezentării care sunt parametrii extensivi \mathbf{Z} , considerând variabilele reprezentării care sunt parametrii intensivi \mathbf{F} ca fiind parametri auxiliari, adică sunt satisfăcute relațiile

$$X_{\pi_i}(\mathbf{F}, \lambda \mathbf{Z}) = \lambda X_{\pi_i}(\mathbf{F}, \mathbf{Z}), \quad (i = 1, \dots, n), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+; \quad (2.49)$$

– ecuațiile de stare care reprezintă parametri de stare intensivi $F_{\pi_i}(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$ sunt funcții omogene de gradul 0 în raport cu variabilele reprezentării care sunt parametrii extensivi

\mathbf{Z} , considerând variabilele reprezentării care sunt parametrii intensivi \mathbf{F} ca fiind parametri auxiliari, adică sunt satisfăcute relațiile

$$F_{\pi_j}(\mathbf{F}, \lambda \mathbf{Z}) = F_{\pi_j}(\mathbf{F}, \mathbf{Z}), \quad (j = n + 1, \dots, r + 1), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+; \quad (2.50)$$

– pe baza rezultatelor anterioare se poate deduce forma diferențială a potențialului termodinamic redus printr-o metodă analoagă cu cea utilizată pentru deducerea relației (2.14); în final se obține

$$d\bar{s}_{F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_n}} = - \sum_{i=1}^n x_{\pi_i} dF_{\pi_i} + \sum_{j=n+1}^r F_{\pi_j} dx_{\pi_j}.$$

A.4 Proprietăți de concavitate - convexitate sunt datorate, pe de o parte faptului că entropia, ca ecuație termodinamică fundamentală, $\mathcal{S}(\mathbf{X}, \mathbf{Z})$ este o funcție concavă, iar pe de altă parte deoarece potențialul termodinamic entropic $\bar{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$ este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale. Deducerea proprietăților potențialului termodinamic se bazează pe rezultatele generale asupra proprietăților de convexitate - concavitate ale transformatelor Legendre, care sunt prezentate în Secțiunea A.5 din Anexa A; pentru problema curentă se utilizează Lema A.16:

Dacă $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este o funcție concavă (în raport cu toate variabilele sale), atunci transformata sa Legendre în raport cu primul grup de variabile $\bar{F}_{\xi}(\xi, \mathbf{y})$ este o funcție convexă în raport cu variabilele noi introduse de transformarea Legendre ξ și este o funcție concavă în raport cu variabilele nemodificate de transformarea Legendre \mathbf{y} .

Dacă se adaptează această lemă la situația prezentă, rezultă că *potențialul termodinamic entropic $\bar{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$ este o funcție convexă în raport cu variabilele \mathbf{F} (parametri de stare intensivi) și este o funcție concavă în raport cu variabilele \mathbf{Z} (parametri de stare extensivi).*

A.5 Inversarea transformării Legendre se face pe baza metodei generale de inversare a transformărilor Legendre, prezentate în Secțiunea A.5 din Anexa A, iar această problemă este sintetizată de Lema A.17:

Se consideră $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ o funcție convexă sau concavă și $\bar{F}_{\xi}(\xi, \mathbf{y})$ este transformata Legendre a acestei funcții în raport cu variabilele \mathbf{x} ; se definește funcția $\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ ca fiind opusa transformatei Legendre a funcției $-\bar{F}_{\xi}(\xi, \mathbf{y})$ în raport cu variabilele ξ , adică $\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -(-\bar{F}_{\xi})_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$, atunci ultima transformată Legendre este egală cu funcția inițială: $\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$.

Pe baza lemei precedente se obține următoarea metodă de inversare a unei transformări Legendre din termodinamică:

– se consideră inițial reprezentarea termodinamică fundamentală caracterizată de entropie (ca ecuație termodinamică fundamentală) $\mathcal{S}(\mathbf{X}, \mathbf{Z})$;

– se efectuează transformarea Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradele de libertate ale parametrilor de stare extensivi \mathbf{X} , care are ca efect introducerea potențialului termodinamic $\bar{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$ ca funcție caracteristică pentru reprezentarea termodinamică care are variabilele \mathbf{F} (parametri de stare intensivi) și \mathbf{Z} (parametri de stare extensivi);

– pentru a reveni la reprezentarea termodinamică fundamentală se efectuează transformarea Legendre a opusului potențialului termodinamic anterior $-\bar{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$ în raport cu variabilele \mathbf{F} (care fuseseră introduse de către transformarea Legendre inițială) și se obține opusa ecuației termodinamice fundamentale $-\mathcal{S}(\mathbf{X}, \mathbf{Z})$.

A.6 Ecuația Gibbs - Helmholtz se obține prin exprimarea potențialului termodinamic în forma (2.38), fără să se evidențieze variabilele

$$\bar{\mathcal{S}}_{F_{\pi_1}, \dots, F_{\pi_n}} = \mathcal{S} - \sum_{i=1}^n F_{\pi_i} X_{\pi_i}.$$

În relația anterioară se substituie parametrii de stare extensivi X_{π} , prin derivatele potențialului termodinamic, în conformitate cu ecuațiile de stare (2.41a), astfel că rezultă

$$\bar{S}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{Z}) - \sum_{i=1}^n F_{\pi_i} \frac{\partial \bar{S}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{Z})}{\partial F_{\pi_i}} = S(\mathbf{X}(\mathbf{F}, \mathbf{Z}), \mathbf{Z}), \quad (2.51)$$

care este numită *ecuația Gibbs - Helmholtz entropică* și este din punct de vedere matematic o ecuație cu derivate parțiale pentru potențialul $\bar{S}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{Z})$.

B. Potențiale termodinamice energetice

Se vor prezenta definiția și principalele proprietăți ale potențialelor termodinamice energetice într-o manieră foarte asemănătoare cu prezentarea făcută anterior pentru potențialele termodinamice entropice (datorită faptului că cele două probleme sunt similare).

Se consideră cunoscută ecuația termodinamică fundamentală energetică

$$\mathcal{U}(S, X_1, \dots, X_r) \equiv \mathcal{U}(\mathbf{Y}),$$

care are următoarele proprietăți generale:

- este o funcție *diferențiabilă* în raport cu toate variabilele sale \mathbf{Y} ;
- este o funcție *convexă* în raport cu toate variabilele sale \mathbf{Y} ;
- este o funcție *omogenă* simplă de gradul 1 în raport cu toate variabilele sale \mathbf{Y} ;
- permite deducerea *ecuațiilor de stare* prin derivări în raport cu variabilele sale

$$P_j(\mathbf{Y}) = \frac{\partial \mathcal{U}(\mathbf{Y})}{\partial Y_j}, \quad (j = 0, 1, \dots, r).$$

B.1 Definiția potențialelor termodinamice energetice: *potențialul termodinamic energetic* este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale în raport cu o parte dintre parametrii de stare extensivi.

Pentru a exprima matematic definiția anterioară se efectuează în prealabil o reordonare a gradelor de libertate termodinamice, care implică permutarea

$$\begin{pmatrix} 0, & 1, & \dots, & n-1, & n, & \dots, & r \\ \pi_1, & \pi_2, & \dots, & \pi_n, & \pi_{n+1}, & \dots, & \pi_{r+1} \end{pmatrix}$$

astfel încât gradele care implică transformarea Legendre se află ordonate pe primele poziții; atunci potențialul termodinamic energetic definit ca transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradele de libertate termodinamice $\{\pi_1, \dots, \pi_n\}$ este

$$\begin{aligned} & \bar{\mathcal{U}}_{P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_n}}(P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_n}; Y_{\pi_{n+1}}, \dots, Y_{\pi_{r+1}}) \\ & \stackrel{\text{def}}{=} \inf_{(Y_{\pi_1}, \dots, Y_{\pi_n})} \left\{ \mathcal{U}(Y_0, \dots, Y_r) - \sum_{i=1}^n P_{\pi_i} Y_{\pi_i} \right\}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Este mai convenabil să se utilizeze o notație vectorială pentru diferitele seturi de parametri de stare, analogă cu notația introdusă la discuția entropică corespondentă:

- parametrii de stare extensivi pe gradele de libertate termodinamice pe care se efectuează transformarea Legendre

$$\mathbf{Y} \stackrel{\text{def}}{=} (Y_{\pi_1}, \dots, Y_{\pi_n}),$$

- parametrii de stare extensivi pe gradele de libertate termodinamice pe care nu se efectuează transformarea Legendre

$$\mathbf{W} \stackrel{\text{def}}{=} (Y_{\pi_{n+1}}, \dots, Y_{\pi_{r+1}}),$$

- parametrii de stare extensivi pe gradele de libertate termodinamice pe care se efectuează transformarea Legendre

$$\mathbf{P} \stackrel{\text{def}}{=} (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_n}).$$

Cu notațiile vectoriale precedente, relația de definiție a potențialului termodinamic energetic (2.52) se rescrie astfel:

$$\bar{U}_P(\mathbf{P}, \mathbf{W}) = \inf_{\mathbf{Y}} [\mathcal{U}(\mathbf{Y}, \mathbf{W}) - \mathbf{P} \cdot \mathbf{Y}] . \quad (2.53)$$

Relativ la definiția anterioară sunt importante următoarele observații:

– Transformarea Legendre implică schimbarea de variabile $(\mathbf{Y}, \mathbf{W}) \rightarrow (\mathbf{P}, \mathbf{W})$, adică realizează trecerea la o reprezentare termodinamică derivată.

– Potențialul termodinamic $\bar{U}_P(\mathbf{P}, \mathbf{W})$ conține toată informația termodinamică asupra sistemului studiat, fiind astfel echivalent cu ecuația termodinamică fundamentală $\mathcal{U}(\mathbf{Y}, \mathbf{W})$.

– Pentru explicitarea transformării Legendre se procedează conform metodei generale, expusă în Subsecțiunea A.5.2 din Anexa A; atunci, conform relațiilor (A.53) – (A.54), condițiile de infimizare conduc la soluția explicită

$$\bar{U}_P(\mathbf{P}, \mathbf{W}) = \mathcal{U}(\mathbf{Y}, \mathbf{W}) - \mathbf{P} \cdot \mathbf{Y} \big|_{\mathbf{Y}=\mathbf{Y}^0(\mathbf{P}, \mathbf{W})} , \quad (2.54)$$

unde $\mathbf{Y}^0(\mathbf{P}, \mathbf{W})$ este o soluție a sistemului de ecuații

$$\frac{\partial \mathcal{U}(\mathbf{Y}, \mathbf{W})}{\partial Y_{\pi_i}} = P_{\pi_i} , \quad (i = 1, \dots, n) . \quad (2.55)$$

– Relativ la soluțiile sistemului (2.55) se remarcă existența a două tipuri de sisteme termodinamice:

1. sisteme care au ecuația termodinamică fundamentală $\mathcal{U}(\mathbf{Y})$ o funcție *strict convexă*, și atunci $\mathbf{Y}^0(\mathbf{P}, \mathbf{W})$ este soluția unică a sistemului (2.55) [această situație corespunde cazului când sistemul termodinamic este o fază termodinamică pură];
2. sisteme care au ecuația termodinamică fundamentală $\mathcal{U}(\mathbf{Y})$ o funcție *semi-convexă*, iar atunci $\mathbf{Y}^0(\mathbf{P}, \mathbf{W})$ este una dintre soluțiile din setul soluțiilor multiple ale sistemului (2.55) [această situație corespunde cazului când sistemul termodinamic este o coexistență de faze termodinamice].

B.2 Ecuațiile de stare în reprezentarea derivată se obțin dacă se cunoaște expresia potențialului termodinamic (al aceste reprezentări) în variabilele sale naturale.

a) Forma diferențială a potențialului termodinamic energetic $\bar{U}_P(\mathbf{P}, \mathbf{W})$ este definită prin relația (2.52), care se obține utilizând direct rezultatele Lemei A.13 din Secțiunea A.5; prin adaptarea relației (A.55) la situația prezentă rezultă¹⁷

$$d\bar{U}_{P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_n}} = - \sum_{i=1}^n Y_{\pi_i} dP_{\pi_i} + \sum_{j=n+1}^{r+1} P_{\pi_j} dY_{\pi_j} , \quad (2.56)$$

unde în a doua sumă s-au înlocuit derivatele energiei prin parametrii de stare intensivi corespunzători, conform ecuațiilor de stare ale reprezentării termodinamice energetice fundamentale (2.27):

$$\left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial Y_{\pi_j}} \right)_{\{\mathbf{Y}\}} = P_{\pi_j} .$$

b) Ecuațiile de stare sunt expresiile parametrilor de stare extensivi ai gradelor de libertate termodinamice pe care s-a efectuat transformarea Legendre și expresiile parametrilor de stare intensivi ai gradelor de libertate pe care nu s-a efectuat transformarea Legendre (ambele tipuri de expresii având variabilele reprezentării corespunzătoare potențialului termodinamic ales).

¹⁷ Forma diferențială a potențialului termodinamic ales poate fi obținută fără să se facă apel la rezultatele din Anexa A; se efectuează diferențierea formală a expresiei (2.54) și se face apel la forma diferențială termodinamică fundamentală energetică (2.18), rezultând relația (2.56).

Datorită faptului că forma diferențială (2.56) este o diferențială totală exactă, conform relațiilor (A.3), aceste ecuații de stare se obțin prin derivări ale potențialului termodinamic

$$Y_{\pi_i}(\mathbf{P}, \mathbf{W}) = - \frac{\partial \bar{U}_P(\mathbf{P}, \mathbf{W})}{\partial P_{\pi_i}}, \quad (i = 1, \dots, n), \quad (2.57a)$$

$$P_{\pi_j}(\mathbf{P}, \mathbf{W}) = + \frac{\partial \bar{U}_P(\mathbf{P}, \mathbf{W})}{\partial Y_{\pi_j}}, \quad (j = n + 1, \dots, r + 1). \quad (2.57b)$$

c) Relațiile Maxwell sunt expresiile lemei Schwartz (independența derivatelor parțiale mixte în raport cu ordinea de derivare) ilustrate în cazul general prin egalitățile (A.4); adaptând aceste egalități la forma diferențială a potențialului termodinamic (2.56), rezultă 3 tipuri de relații Maxwell: între ecuații de stare din primul grup (pentru gradele de libertate pe care s-a efectuat transformate Legendre), între ecuații de stare din al doilea grup (pentru gradele de libertate pe care nu s-a efectuat transformate Legendre), și între ecuații de stare din ambele grupuri (cazul mixt); prin explicitare se obține sistemul de *relații Maxwell*

$$\frac{\partial Y_{\pi_i}}{\partial P_{\pi_k}} = \frac{\partial Y_{\pi_k}}{\partial P_{\pi_i}}, \quad (i, k = 1, \dots, n) \quad (2.58a)$$

$$\frac{\partial P_{\pi_j}}{\partial Y_{\pi_l}} = \frac{\partial P_{\pi_l}}{\partial Y_{\pi_j}}, \quad (j, l = n + 1, \dots, r + 1) \quad (2.58b)$$

$$\frac{\partial Y_{\pi_i}}{\partial Y_{\pi_j}} = - \frac{\partial P_{\pi_j}}{\partial P_{\pi_i}}, \quad (i = 1, \dots, n; j = n + 1, \dots, r + 1) \quad (2.58c)$$

B.3 Proprietățile de omogenitate ale potențialelor termodinamice sunt determinate de faptul că potențialul termodinamic este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale, care la rândul ei este o funcție omogenă de gradul 1 în raport cu toate variabilele; în Anexa A se demonstrează Lema A.14:

Transformata Legendre a unei funcții omogene de gradul 1 este o funcție omogenă generalizată cu gradul 0 în raport cu variabilele care au fost introduse prin transformarea Legendre și cu gradul 1 în raport cu variabilele care nu au fost modificate de către transformarea Legendre,

a cărei exprimare matematică este condiția (A.56b).

Pe baza lemei precedente rezultă că *potențialul termodinamic energetic este o funcție omogenă generalizată cu gradul 0 în raport cu variabilele P (parametri de stare intensivi) și cu gradul 1 în raport cu variabilele W (parametri de stare extensivi)*, adică este satisfăcută condiția

$$\bar{U}_P(\mathbf{P}, \lambda \mathbf{W}) = \lambda \bar{U}_P(\mathbf{P}, \mathbf{W}), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (2.59)$$

Se vor prezenta principalele consecințe ale proprietății de omogenitate a potențialului termodinamic, care sunt adaptări ale rezultatelor discutate în Secțiunea A.5 din Anexa A.

a) Relația Euler rezultă prin adaptarea relației (A.57) și apoi prin utilizarea ecuației de stare (2.57b) pentru a elimina derivata parțială a potențialului termodinamic:

$$\bar{U}_P = \sum_{j=n+1}^{r+1} \left(\frac{\partial \bar{U}_P}{\partial Y_{\pi_j}} \right) Y_{\pi_j} = \sum_{j=n+1}^{r+1} P_{\pi_j} Y_{\pi_j}, \quad (2.60)$$

(se remarcă sumarea efectuată numai pe gradele de libertate termodinamice pe care nu s-a efectuat transformarea Legendre pentru obținerea potențialului termodinamic).

b) Formula de reducere rezultă prin adaptarea relației (A.58) pentru alegerea ca variabilă de reducere a unui parametru de stare extensiv netermic $Y_{\pi_{r+1}}$

$$\begin{aligned} & \bar{U}_P(P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_n}; Y_{\pi_{n+1}}, \dots, Y_{\pi_r}, Y_{\pi_{r+1}}) \\ &= Y_{\pi_{r+1}} \cdot \bar{U}_P(P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_n}; \frac{Y_{\pi_{n+1}}}{Y_{\pi_{r+1}}}, \dots, \frac{Y_{\pi_r}}{Y_{\pi_{r+1}}}, 1) \\ &= Y_{\pi_{r+1}} \cdot \bar{u}_P(P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_n}; y_{\pi_{n+1}}, \dots, y_{\pi_r}). \end{aligned} \quad (2.61)$$

În ultima egalitate apare potențialul termodinamic energetic redus, definit prin relația

$$\bar{u}_{\mathbf{P}}(P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_n}; y_{\pi_{n+1}}, \dots, y_{\pi_r}) \equiv \bar{U}_{\mathbf{P}}(P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_n}; \frac{Y_{\pi_{n+1}}}{Y_{\pi_{r+1}}}, \dots, \frac{Y_{\pi_r}}{Y_{\pi_{r+1}}}, 1).$$

c) **Transformarea Legendre maximală** implică un singur grad de libertate termodinamic netransformat; se alege acest grad de libertate ca fiind ultimul (la fel ca la formula de reducere) și se particularizează rezultatele generale (A.59). Astfel în acest caz relația Euler și formula de reducere devin:

$$\bar{U}_{P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_r}}(P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_r}, Y_{\pi_{r+1}}) = P_{\pi_{r+1}} Y_{\pi_{r+1}}, \quad (2.62a)$$

$$= Y_{\pi_{r+1}} \bar{u}_{P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_r}}(P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_r}); \quad (2.62b)$$

din ultimele două ecuații se obține că potențialul termodinamic redus, care corespunde la o transformare Legendre maximală, este egal cu parametrul de stare intensiv al gradului de libertate termodinamic care nu a fost transformat:

$$\bar{u}_{P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_r}} = P_{\pi_{r+1}}. \quad (2.63)$$

d) **Transformata Legendre totală** este funcția nulă, rezultat care se poate obține direct din relația Euler: în acest caz în membrul drept al relației (2.60) nu apare nici un termen:

$$\bar{U}_{P_0, P_1, \dots, P_r} \equiv 0. \quad (2.64)$$

Anularea identică a transformatei Legendre totale pentru ecuația termodinamică fundamentală arată că nu există un potențial termodinamic corespunzător unei reprezentări în care să fie utilizate ca variabile numai parametri de stare intensivi; rezultatul este în concordanță cu relația (2.31), care exprimă faptul că parametri de stare intensivi nu constituie un set independent, astfel că descrierea stărilor de echilibru termodinamic nu poate fi făcută utilizând numai parametri de stare intensivi (este necesar să existe cel puțin un parametru extensiv).

e) **Proprietățile de omogenitate ale ecuațiilor de stare** rezultă deoarece s-a arătat că potențialul termodinamic este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu variabilele care sunt parametri de stare intensivi și este o funcție omogenă generalizată de gradul 1 în raport cu variabilele care sunt parametri de stare extensivi, iar pe de altă parte ecuațiile de stare ale reprezentării corespunzătoare potențialului termodinamic ales se obțin prin derivări ale potențialului termodinamic în raport cu variabilele sale, conform relațiilor (2.57); atunci, pe baza rezultatelor generale, care sunt prezentate în subsecțiunea A.3.2, se obțin următoarele proprietăți de omogenitate ale ecuațiilor de stare:

– ecuațiile de stare care reprezintă parametri de stare extensivi $Y_{\pi_i}(\mathbf{P}, \mathbf{W})$ sunt funcții omogene de gradul 1 în raport cu variabilele reprezentării care sunt parametri extensivi \mathbf{W} , considerând variabilele reprezentării care sunt parametri intensivi \mathbf{P} ca fiind parametri auxiliari, adică sunt satisfăcute relațiile

$$Y_{\pi_i}(\mathbf{P}, \lambda \mathbf{W}) = \lambda Y_{\pi_i}(\mathbf{P}, \mathbf{W}), \quad (i = 1, \dots, n), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+; \quad (2.65)$$

– ecuațiile de stare care reprezintă parametri de stare intensivi $P_{\pi_j}(\mathbf{P}, \mathbf{W})$ sunt funcții omogene de gradul 0 în raport cu variabilele reprezentării care sunt parametri extensivi \mathbf{W} , considerând variabilele reprezentării care sunt parametri intensivi \mathbf{P} ca fiind parametri auxiliari, adică sunt satisfăcute relațiile

$$P_{\pi_j}(\mathbf{P}, \lambda \mathbf{W}) = P_{\pi_j}(\mathbf{P}, \mathbf{W}), \quad (j = n + 1, \dots, r + 1), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+; \quad (2.66)$$

– pe baza rezultatelor anterioare se poate deduce forma diferențială a potențialului termodinamic redus printr-o metodă analogă cu cea utilizată pentru deducerea relației (2.34); în final se obține

$$d \bar{u}_{P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_n}} = - \sum_{i=1}^n y_{\pi_i} dP_{\pi_i} + \sum_{j=n+1}^r P_{\pi_j} dy_{\pi_j}.$$

B.4 Proprietățile de concavitate - convexitate sunt datorate, pe de o parte faptului că energia internă, ca ecuație termodinamică fundamentală, $\mathcal{U}(\mathbf{Y}, \mathbf{W})$ este o funcție convexă, iar pe de altă parte potențialul termodinamic energetic $\bar{U}_{\mathbf{P}}(\mathbf{P}, \mathbf{W})$ este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale. Deducerea proprietăților potențialului termodinamic se bazează pe rezultatele generale asupra proprietăților de convexitate - concavitate ale transformatelor Legendre, care sunt prezentate în Secțiunea A.5 din Anexa A; pentru problema curentă se utilizează Lema A.15:

Dacă $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este o funcție convexă (în raport cu toate variabilele sale), atunci transformata sa Legendre în raport cu primul grup de variabile $\bar{F}_{\xi}(\xi, \mathbf{y})$ este o funcție concavă în raport cu variabilele noi introduse de transformarea Legendre ξ și este o funcție convexă în raport cu variabilele nemodificate de transformarea Legendre \mathbf{y} .

Dacă se adaptează această leamnă la situația prezentă, rezultă că *potențialul termodinamic energetic $\bar{U}_{\mathbf{P}}(\mathbf{P}, \mathbf{W})$ este o funcție concavă în raport cu variabilele \mathbf{P} (parametri de stare intensivi) și este o funcție convexă în raport cu variabilele \mathbf{W} (parametri de stare extensivi).*

B.5 Inversarea transformării Legendre se face pe baza metodei generale de inversare a transformărilor Legendre, prezentată în Secțiunea A.5 din Anexa A, iar această problemă este sintetizată de Lema A.17:

Se consideră $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ o funcție convexă sau concavă și $\bar{F}_{\xi}(\xi, \mathbf{y})$ este transformata Legendre a acestei funcții în raport cu variabilele \mathbf{x} ; se definește funcția $\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ ca fiind opusa transformatei Legendre a funcției $-\bar{F}_{\xi}(\xi, \mathbf{y})$ în raport cu variabilele ξ , adică $\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -(-\bar{F}_{\xi})_{\xi}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$, atunci ultima transformată Legendre este egală cu funcția inițială: $\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$.

Pe baza lemei precedente se obține următoarea metodă de inversare a unei transformări Legendre din termodinamică:

- se consideră inițial reprezentarea termodinamică fundamentală caracterizată de energia internă (ca ecuație termodinamică fundamentală) $\mathcal{U}(\mathbf{Y}, \mathbf{W})$;

- se efectuează transformarea Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradele de libertate ale parametrilor de stare extensivi \mathbf{Y} , care are ca efect introducerea potențialului termodinamic $\bar{U}_{\mathbf{P}}(\mathbf{P}, \mathbf{W})$ ca funcție caracteristică pentru reprezentarea termodinamică care are variabilele \mathbf{P} (parametri de stare intensivi) și \mathbf{W} (parametri de stare extensivi);

- pentru a reveni la reprezentarea termodinamică fundamentală se efectuează transformarea Legendre a opusului potențialului termodinamic anterior $-\bar{U}_{\mathbf{P}}(\mathbf{P}, \mathbf{W})$ în raport cu variabilele \mathbf{P} (care fuseseră introduse de către transformarea Legendre inițială) și se obține opusa ecuației termodinamice fundamentale $-\mathcal{U}(\mathbf{Y}, \mathbf{W})$.

B.6 Ecuația Gibbs - Helmholtz se obține prin exprimarea potențialului termodinamic în forma (2.54), fără să se evidențieze variabilele

$$\bar{U}_{P_1, \dots, P_{\pi_n}} = \mathcal{U} - \sum_{i=1}^n P_{\pi_i} Y_{\pi_i} .$$

În relația anterioară se substituie parametrii de stare extensivi Y_{π_i} prin derivatele potențialului termodinamic, în conformitate cu ecuațiile de stare (2.57a), astfel că rezultă

$$\bar{U}_{\mathbf{P}}(\mathbf{P}, \mathbf{W}) - \sum_{i=1}^n P_{\pi_i} \frac{\partial \bar{U}_{\mathbf{P}}(\mathbf{P}, \mathbf{W})}{\partial P_{\pi_i}} = \mathcal{U}(\mathbf{Y}(\mathbf{P}, \mathbf{W}), \mathbf{W}) , \quad (2.67)$$

care este numită *ecuația Gibbs - Helmholtz energetică* și este din punct de vedere matematic o ecuație cu derivate parțiale pentru potențialul $\bar{U}_{\mathbf{P}}(\mathbf{P}, \mathbf{W})$.

B.7 Relația dintre potențialele termodinamice entropice și energetice: se consideră potențialele termodinamice entropic și energetic corespondente, adică obținute prin transformări Legendre pe aceleași grade de libertate termodinamice. Pentru a obține eventuale corelații între aceste potențiale termodinamice se utilizează relațiile (2.22) și (2.16) dintre parametrii de stare energetici și entropici:

$$\begin{cases} F_0 = \frac{1}{T} & , & X_0 = U \\ F_j = -\frac{P_j}{T} & , & X_j, \quad (j = 1, \dots, r) \end{cases} \quad \begin{cases} P_0 = T & , & Y_0 = S \\ P_j & , & Y_j = X_j, \quad (j = 1, \dots, r) \end{cases}$$

Datorită faptului că parametrii de stare pe gradele de libertate termice sunt corelați diferit în raport cu parametrii de stare pe gradele de libertate netermice, apar 2 situații distincte în funcție de prezența sau absența gradului de libertate termic în setul gradelor de libertate termodinamice pe care se efectuează transformările Legendre corespondente.

– Dacă transformările Legendre nu implică gradul de libertate termic (care este indicat prin "0"), atunci prin utilizarea relațiilor Euler se obțin pentru potențialele termodinamice entropic $\bar{S}_{F_1, \dots, F_n} = S - \sum_{i=1}^n F_i X_i$ și energetic corespondent $\bar{U}_{P_1, \dots, P_n} = U - \sum_{i=1}^n P_i Y_i$ următoarele expresii:

$$\begin{aligned} \bar{S}_{F_1, \dots, F_n} &= \frac{1}{T} U + \sum_{j=n+1}^r \frac{-P_j}{T} X_j = \frac{1}{T} \left(U - \sum_{j=n+1}^r P_j X_j \right), \\ \bar{U}_{P_1, \dots, P_n} &= T S + \sum_{j=n+1}^r P_j X_j; \end{aligned}$$

din compararea ultimelor expresii rezultă că în acest caz potențialele termodinamice corespondente entropic $\bar{S}_{F_1, \dots, F_n}$ și energetic $\bar{U}_{P_1, \dots, P_n}$ nu sunt corelate în mod direct.

– Dacă transformările Legendre implică gradul de libertate termic, atunci potențialele termodinamice entropic $\bar{S}_{F_0, \dots, F_n} = S - (1/T) U - \sum_{i=1}^n F_i X_i$ și energetic corespondent $\bar{U}_{P_0, \dots, P_n} = U - T S - \sum_{i=1}^n P_i Y_i$ au următoarele expresii, în urma utilizării relațiilor Euler:

$$\begin{aligned} \bar{S}_{F_0, \dots, F_n} &= \sum_{j=n+1}^r \frac{-P_j}{T} X_j, \\ \bar{U}_{P_0, \dots, P_n} &= \sum_{j=n+1}^r P_j X_j; \end{aligned}$$

din compararea ultimelor expresii rezultă că în acest caz potențialele termodinamice corespondente entropic $\bar{S}_{F_0, \dots, F_n}$ și energetic $\bar{U}_{P_0, \dots, P_n}$ sunt corelate prin relația¹⁸

$$\bar{S}_{F_0, \dots, F_n} = -\frac{1}{T} \bar{U}_{P_1, \dots, P_n}. \quad (2.68)$$

2.2.3 Potențiale termodinamice remarcabile

Se vor prezenta principalele proprietăți ale unor potențiale termodinamice utilizate frecvent, prin particularizarea directă a rezultatelor generale care au fost discutate anterior. Inițial vor fi prezentate mai detaliat potențialele (sau clasele de potențiale) termodinamice energetice, iar apoi mai succint cele mai importante potențiale termodinamice entropice¹⁹

A. Energia liberă (potențialul Helmholtz)

a) Definiție: energia liberă este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradul de libertate termic

$$\mathcal{F}(T, \{X\}) \equiv \bar{U}_T(T, \{X\}) = \inf_S [U(S, \{X\}) - T S], \quad (2.69)$$

¹⁸Relația dintre aceste potențiale se poate obține mai elegant utilizând Lema A.18, prezentată în Secțiunea A.5 din Anexa A.

¹⁹Potențialele termodinamice entropice sunt mai avantajoase decât cele energetice pentru deducerea proprietăților termodinamice ale unui model de sistem în cadrul fizicii statistice.

sau în formă explicită [conform relațiilor (2.54) – (2.55)]

$$\mathcal{F}(T, \{X\}) = \mathcal{U}(S, \{X\}) - T S \Big|_{S=S^0(T, \{X\})},$$

unde $S^0(T, \{X\})$ este o soluție a ecuației

$$\frac{\partial \mathcal{U}(S, \{X\})}{\partial S} = T.$$

b) Forma diferențială rezultă prin particularizare expresiei (2.56)

$$d\mathcal{F} = -S dT + \sum_{j=1}^r P_j dX_j, \quad (2.70)$$

care arată că reprezentarea energiei libere are variabilele (T, X_1, \dots, X_r) .

Se vor lista principalele consecințe ale formei diferențiale:

– ecuațiile de stare [conform relațiilor (2.57)]

$$S(T, \{X\}) = - \frac{\partial \mathcal{F}(T, \{X\})}{\partial T}, \quad (2.71a)$$

$$P_j(T, \{X\}) = \frac{\partial \mathcal{F}(T, \{X\})}{\partial X_j}, \quad (j = 1, \dots, r); \quad (2.71b)$$

– relațiile Maxwell [particularizate din (2.58)]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{T, \{X\}} = - \left(\frac{\partial P_j}{\partial T} \right)_{\{X\}}, \quad (j = 1, \dots, r), \quad (2.72a)$$

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j} \right)_{T, \{X\}} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial X_i} \right)_{T, \{X\}}, \quad (i, j = 1, \dots, r). \quad (2.72b)$$

c) Proprietățile de omogenitate sunt datorate faptului că energia liberă este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu temperatura și de gradul 1 în raport cu parametrii de stare extensivi netermici, adică satisface condiția [care este particularizarea condiției (2.59)]

$$\mathcal{F}(T, \lambda X_1, \dots, \lambda X_r) = \lambda \mathcal{F}(T, X_1, \dots, X_r), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (2.73)$$

Se vor lista principalele consecințe ale proprietăților de omogenitate pentru energia liberă [obținute prin particularizarea relațiilor (2.60) – (2.66)]:

– relația Euler

$$\mathcal{F} = \sum_{j=1}^r P_j X_j, \quad (2.74)$$

adică energia liberă este egală cu suma produselor parametrilor de stare netermici conjugați energetic;

– formula de reducere

$$\mathcal{F}(T, X_1, \dots, X_{r-1}, X_r) = X_r f(T, x_1, \dots, x_{r-1}), \quad (2.75)$$

unde $f \equiv \mathcal{F}/X_r$ este energia liberă redusă;

– ecuațiile de stare sunt funcții omogene simple numai în raport cu parametrii de stare extensivi netermici (considerând temperatura ca un parametru auxiliar)

$$S(T, \{\lambda X\}) = \lambda S(T, \{X\}), \quad (2.76a)$$

$$P_j(T, \{\lambda X\}) = P_j(T, \{X\}), \quad (j = 1, \dots, r), \quad (2.76b)$$

adică entropia este funcție omogenă de gradul 1, iar parametrii de stare intensivi netermici sunt funcții omogene de gradul 0;

– forma diferențială a energiei libere reduse

$$df = -s dT + \sum_{j=1}^{r-1} P_j dx_j. \quad (2.77)$$

d) Proprietățile de concavitate - convexitate ale energiei libere $\mathcal{F}(T, \{X\})$ sunt următoarele:

- energia liberă este o funcție *concavă* în raport cu temperatura T ,
- energia liberă este o funcție *convexă* în raport cu parametrii de stare extensivi netermici $\{X_1, \dots, X_r\}$.

e) Ecuația Gibbs - Duhem pentru energia liberă se obține prin particularizarea ecuației generale (2.67)

$$\mathcal{F}(T, \{X\}) - T \frac{\partial \mathcal{F}(T, \{X\})}{\partial T} = \mathcal{U}(T, \{X\}), \quad (2.78)$$

care este o ecuație cu derivate parțiale în care se consideră cunoscută ecuația calorică de stare $\mathcal{U}(T, \{X\})$.

B. Entalpii (potențiale Clausius)

Spre deosebire de energia liberă, care este un potențial termodinamic unic definit, *entalpiile* sunt o clasă de potențiale termodinamice, definite ca transformate Legendre ale ecuației termodinamice fundamentale pe unul sau mai multe grade de libertate netermice și nechimice. Se vor prezenta succint tipurile de entalpii.

Entalpia generalizată multiplă este o transformată Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe un set de grade de libertate *netermice* și *nechimice* (care vor fi indiciate prin "i", iar restul gradelor de libertate netermice - care includ gradele de libertate chimice - vor fi indiciate prin "k")

$$\mathcal{H}_{\{i\}}(\mathcal{S}, \{P_i\}, \{X_k\}') \equiv \overline{\mathcal{U}}_{\{P\}}(\mathcal{S}, \{P_i\}, \{X_k\}') = \inf_{\{X_i\}} [\mathcal{U}(\mathcal{S}, \{X\}) - \sum_i P_i X_i]. \quad (2.79)$$

Această clasă de potențiale termodinamice are un caracterului destul de general, astfel că nu se vor prezenta particularizările tuturor rezultatelor generale ci se va indica numai forma diferențială:

$$d\mathcal{H}_{\{i\}} = T d\mathcal{S} - \sum_i X_i dP_i + \sum_k P_k dX_k,$$

din care rezultă că reprezentarea unei entalpii generalizate multiple are ca variabile entropia \mathcal{S} , setul parametrilor intensivi ai gradelor de libertate netermice-nechimice pe care s-a efectuat transformarea Legendre $\{P_i\}$ și setul parametrilor extensivi ai restului gradelor de libertate netermice $\{X_k\}$.

Entalpia generalizată simplă este o transformată Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe un grad de libertate *netermic* și *nechimic* (care va fi indiciat prin "i", iar restul gradelor de libertate netermice - care includ gradele de libertate chimice - vor fi indiciate prin "k")

$$\mathcal{H}_i(\mathcal{S}, P_i, \{X_k\}') \equiv \overline{\mathcal{U}}_{P_i}(\mathcal{S}, P_i, \{X_k\}') = \inf_{X_i} [\mathcal{U}(\mathcal{S}, \{X\}) - P_i X_i]. \quad (2.80)$$

Datorită caracterului destul de general al acestei clase de potențiale termodinamice nu se vor prezenta particularizările tuturor rezultatelor generale ci numai forma diferențială:

$$d\mathcal{H}_i = T d\mathcal{S} - X_i dP_i + \sum_k P_k dX_k,$$

din care rezultă că reprezentarea unei entalpii generalizate simple are ca variabile entropia \mathcal{S} , parametrul intensiv al gradului de libertate netermic-nechimic pe care s-a efectuat transformarea Legendre P_i precum și setul parametrilor extensivi ai restului gradelor de libertate netermice $\{X_k\}$.

Entalpia Clausius (entalpia propriu-zisă) este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradul de libertate volumic ($X_i = V$, $P_i = -\mathfrak{P}$)

$$\mathcal{H}(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}') \equiv \bar{U}_{-\mathfrak{P}}(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}') = \inf [U(\mathcal{S}, \{X\}) + \mathfrak{P} V] . \quad (2.81)$$

Se observă din definiția anterioară că entalpia propriu-zisă este un caz particular de entalpie generalizată simplă care se poate introduce numai pentru sisteme termodinamice care au gradul de libertate volumic.

Datorită faptului că acest potențial termodinamic este cel mai utilizat dintre entalpii, se va face o prezentare detaliată (analoagă prezentării făcute anterior energiei libere). Pentru o exprimare mai concisă se va considera că gradul de libertate volumic are indicele "1".

a) Explicitarea definiției [conform relațiilor (2.54) – (2.55)] conduce la expresiile următoare:

$$\mathcal{H}(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}') = U(\mathcal{S}, V, \{X\}') + \mathfrak{P} V \Big|_{V=V^0(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}')} ,$$

unde $V^0(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}')$ este o soluție a ecuației

$$\frac{\partial U(\mathcal{S}, V, \{X\}')}{\partial V} = -\mathfrak{P} .$$

b) Forma diferențială rezultă prin particularizare expresiei (2.56)

$$d\mathcal{H} = T d\mathcal{S} + V d\mathfrak{P} + \sum_{j=2}^r P_j dX_j , \quad (2.82)$$

care arată că reprezentarea entalpiei are variabilele $(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, X_2, \dots, X_r)$.

Se vor lista principalele consecințe ale formei diferențiale:

– ecuațiile de stare [conform relațiilor (2.57)]

$$T(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}') = \frac{\partial \mathcal{H}(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}')}{\partial \mathcal{S}} , \quad (2.83a)$$

$$V(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}') = \frac{\partial \mathcal{H}(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}')}{\partial \mathfrak{P}} , \quad (2.83b)$$

$$P_j(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}') = \frac{\partial \mathcal{H}(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}')}{\partial X_j} , \quad (j = 2, \dots, r) ; \quad (2.83c)$$

– relațiile Maxwell [particularizate din (2.58)]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{\mathcal{S}, \{X\}'} = \left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{S}} \right)_{\mathfrak{P}, \{X\}'} , \quad (2.84a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_j} \right)_{\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}''} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial \mathcal{S}} \right)_{\mathfrak{P}, \{X\}'} , \quad (j = 2, \dots, r) \quad (2.84b)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial X_j} \right)_{\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}''} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{\mathcal{S}, \{X\}'} , \quad (j = 2, \dots, r) \quad (2.84c)$$

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j} \right)_{\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}''} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial X_i} \right)_{\mathcal{S}, \mathfrak{P}, \{X\}''} , \quad (i, j = 2, \dots, r) . \quad (2.84d)$$

c) Proprietățile de omogenitate sunt datorate faptului că entalpia este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu presiunea și de gradul 1 în raport cu entropia și de parametrii de stare extensivi netermici, adică satisface condiția [care este particularizarea condiției (2.59)]

$$\mathcal{H}(\lambda \mathcal{S}, \mathfrak{P}, \lambda X_2, \dots, \lambda X_r) = \lambda \mathcal{H}(\mathcal{S}, \mathfrak{P}, X_2, \dots, X_r) , \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+ . \quad (2.85)$$

Se vor lista principalele consecințe ale proprietăților de omogenitate ale entalpiei [obținute prin particularizarea relațiilor (2.60) – (2.66)]:

– relația Euler

$$\mathcal{H} = T S + \sum_{j=2}^r P_j X_j ; \quad (2.86)$$

– formula de reducere

$$\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, X_2, \dots, X_{r-1}, X_r) = X_r h(s, \mathfrak{P}, x_2, \dots, x_{r-1}) , \quad (2.87)$$

unde $h \equiv \mathcal{H}/X_r$ este entalpia redusă;

– ecuațiile de stare sunt funcții omogene simple numai în raport cu entropia și cu parametrii de stare extensivi netermici-nevolumici (considerând presiunea ca un parametru auxiliar)

$$T(\lambda S, \mathfrak{P}, \{\lambda X\}') = T(S, \mathfrak{P}, \{X\}') , \quad (2.88a)$$

$$V(\lambda S, \mathfrak{P}, \{\lambda X\}') = \lambda V(S, \mathfrak{P}, \{X\}') , \quad (2.88b)$$

$$P_j(\lambda S, \mathfrak{P}, \{\lambda X\}') = P_j(S, \mathfrak{P}, \{X\}') , \quad (j = 2, \dots, r) , \quad (2.88c)$$

adică volumul este funcție omogenă de gradul 1, iar temperatura și parametrii de stare intensivi netermici-nevolumici sunt funcții omogene de gradul 0;

– forma diferențială a entalpiei reduse

$$dh = T ds + v d\mathfrak{P} + \sum_{j=2}^{r-1} P_j dx_j . \quad (2.89)$$

d) Proprietățile de concavitate - convexitate ale entalpiei $\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, \{X\}')$ sunt următoarele:

– entalpia este o funcție *concavă* în raport cu presiunea \mathfrak{P} ,
 – entalpia este o funcție *convexă* în raport cu entropia și cu parametrii de stare extensivi netermici-nevolumici $\{X_2, \dots, X_r\}$.

e) Ecuația Gibbs - Duhem pentru entalpie se obține prin particularizarea ecuației generale (2.67)

$$\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, \{X\}') - \mathfrak{P} \frac{\partial \mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, \{X\}')}{\partial \mathfrak{P}} = \mathcal{U}(S, \mathfrak{P}, \{X\}') , \quad (2.90)$$

care este o ecuație cu derivate parțiale în care se consideră cunoscută ecuația energiei interne $\mathcal{U}(S, \mathfrak{P}, \{X\}')$ exprimată cu variabilele entalpiei.

C. Potențiale Gibbs

Spre deosebire de energia liberă, care este un potențial termodinamic unic definit, dar la fel ca în cazul entalpiilor, *potențialele Gibbs* sunt o clasă de potențiale termodinamice, definite ca transformate Legendre ale ecuației termodinamice fundamentale pe gradul de libertate termic și pe unul sau mai multe grade de libertate netermice și nechimice. Se vor prezenta succint tipurile de potențiale Gibbs.

Potențialul Gibbs generalizat multiplu este o transformată Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradul de libertate termic și pe un set de grade de libertate *netermice* și *nechimice* (care vor fi indiciate prin "i", iar restul gradelor de libertate netermice – care includ gradele de libertate chimice – vor fi indiciate prin "k")

$$\begin{aligned} G_{\{i\}}^*(T, \{P_i\}, \{X_k\}') &\equiv \bar{U}_{T, \{P\}}(T, \{P_i\}, \{X_k\}') \\ &= \inf_{S, \{X_i\}} [\mathcal{U}(S, \{X\}') - T S - \sum_i P_i X_i] . \end{aligned} \quad (2.91)$$

Datorită caracterului destul de general al acestei clase de potențiale termodinamice nu se vor prezenta particularizările tuturor rezultatelor generale ci numai forma diferențială:

$$dG_{\{i\}}^* = -S dT - \sum_i X_i dP_i + \sum_k P_k dX_k ,$$

din care rezultă că reprezentarea unui potențial Gibbs generalizat multiplu are ca variabile temperatura T , setul parametrilor intensivi ai gradelor de libertate netermice-nehimice pe care s-a efectuat transformarea Legendre $\{P_i\}$ și setul parametrilor extensivi ai restului gradelor de libertate netermice $\{X_k\}$.

Potențialul Gibbs generalizat simplu este o transformată Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradul de libertate termic și pe un grad de libertate netermic și nechimic (care va fi indicat prin "i", iar restul gradelor de libertate netermice – care includ gradele de libertate chimice – vor fi indicate prin "k")

$$G_i^*(T, P_i, \{X_k\}') \equiv \bar{U}_{T, P_i}(T, P_i, \{X_k\}') = \inf_{S, X_i} [U(S, \{X\}') - T S - P_i X_i] . \quad (2.92)$$

Această clasă de potențiale termodinamice are de asemenea un caracter destul de general, astfel încât nu se vor prezenta particularizările tuturor rezultatelor generale, ci se va indica numai forma diferențială:

$$dG_i^* = -S dT - X_i dP_i + \sum_k P_k dX_k ,$$

din care rezultă că reprezentarea unui potențial Gibbs generalizat simplu are ca variabile temperatura T , parametrul intensiv al gradului de libertate netermic-nehimic pe care s-a efectuat transformarea Legendre P_i și setul parametrilor extensivi ai restului gradelor de libertate netermice $\{X_k\}$.

Entalpia liberă (potențialul Gibbs propriu-zis) este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradele de libertate termic și volumic ($X_i = V$, $P_i = -\mathfrak{P}$)

$$G(T, \mathfrak{P}, \{X\}') \equiv \bar{U}_{T, -\mathfrak{P}}(S, \mathfrak{P}, \{X\}') = \inf_{S, V} [U(S, V, \{X\}') - T S + \mathfrak{P} V] . \quad (2.93)$$

Se observă din definiția anterioară că potențialul Gibbs propriu-zis este un caz particular de potențial Gibbs generalizat simplu care se poate introduce numai pentru sisteme termodinamice care au gradul de libertate volumic.

Datorită faptului că acest potențial termodinamic este cel mai utilizat dintre potențialele Gibbs, se va face o prezentare detaliată (analoagă prezentării făcute anterior energiei libere și apoi entalpiei propriu zise). Pentru o exprimare mai concisă se va considera că gradul de libertate volumic are indicele "1".

a) Explicitarea definiției [conform relațiilor (2.54) – (2.55)] conduce la expresiile următoare:

$$G(T, \mathfrak{P}, \{X\}') = U(S, V, \{X\}') - T S + \mathfrak{P} V \quad \left| \begin{array}{l} S=S^0(T, \mathfrak{P}, \{X\}') \\ V=V^0(T, \mathfrak{P}, \{X\}') \end{array} \right. ,$$

unde $S^0(T, \mathfrak{P}, \{X\}')$ și $V^0(T, \mathfrak{P}, \{X\}')$ este o soluție a sistemului de ecuații

$$\begin{aligned} \frac{\partial U(S, V, \{X\}')}{\partial S} &= T , \\ \frac{\partial U(S, V, \{X\}')}{\partial V} &= -\mathfrak{P} . \end{aligned}$$

b) Forma diferențială rezultă prin particularizare expresiei (2.56)

$$d\mathcal{G} = -S dT + V d\mathfrak{P} + \sum_{j=2}^r P_j dX_j, \quad (2.94)$$

care arată că reprezentarea potențialului Gibbs are variabilele $(T, \mathfrak{P}, X_2, \dots, X_r)$.

Se vor lista principalele consecințe ale formei diferențiale:

– ecuațiile de stare [conform relațiilor (2.57)]

$$S(T, \mathfrak{P}, \{X\}') = - \frac{\partial \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \{X\}')}{\partial T}, \quad (2.95a)$$

$$V(T, \mathfrak{P}, \{X\}') = \frac{\partial \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \{X\}')}{\partial \mathfrak{P}}, \quad (2.95b)$$

$$P_j(T, \mathfrak{P}, \{X\}') = \frac{\partial \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \{X\}')}{\partial X_j}, \quad (j = 2, \dots, r); \quad (2.95c)$$

– relațiile Maxwell [particularizate din (2.58)]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T, \{X\}'} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}, \{X\}'}, \quad (2.96a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{T, \mathfrak{P}, \{X\}''} = - \left(\frac{\partial P_j}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}, \{X\}'}, \quad (j = 2, \dots, r) \quad (2.96b)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial X_j} \right)_{T, \mathfrak{P}, \{X\}''} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T, \{X\}'}, \quad (j = 2, \dots, r) \quad (2.96c)$$

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j} \right)_{T, \mathfrak{P}, \{X\}''} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial X_i} \right)_{T, \mathfrak{P}, \{X\}''}, \quad (i, j = 2, \dots, r). \quad (2.96d)$$

c) Proprietățile de omogenitate sunt datorate faptului că potențialul Gibbs este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu temperatura și cu presiunea, respectiv de gradul 1 în raport cu parametri de stare extensivi netermici, adică satisface condiția [care este particularizarea condiției (2.59)]

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \lambda X_2, \dots, \lambda X_r) = \lambda \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, X_2, \dots, X_r), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (2.97)$$

Se vor lista principalele consecințe ale proprietăților de omogenitate ale potențialului Gibbs [obținute prin particularizarea relațiilor (2.60) – (2.66)]:

– relația Euler

$$\mathcal{G} = \sum_{j=2}^r P_j X_j, \quad (2.98)$$

adică potențialul Gibbs propriu zis este egal cu suma perechilor de parametri de stare conjugați energetic pe gradele de libertate netermice-nevolumice;

– formula de reducere

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, X_2, \dots, X_{r-1}, X_r) = X_r g(T, \mathfrak{P}, x_2, \dots, x_{r-1}), \quad (2.99)$$

unde $g \equiv \mathcal{G}/X_r$ este potențialul Gibbs redus;

– ecuațiile de stare sunt funcții omogene simple numai în raport cu parametri de stare extensivi netermici-nevolumici (considerând temperatura și presiunea ca parametri)

$$S(T, \mathfrak{P}, \{\lambda X\}') = \lambda S(T, \mathfrak{P}, \{X\}'), \quad (2.100a)$$

$$V(T, \mathfrak{P}, \{\lambda X\}') = \lambda V(T, \mathfrak{P}, \{X\}'), \quad (2.100b)$$

$$P_j(T, \mathfrak{P}, \{\lambda X\}') = P_j(T, \mathfrak{P}, \{X\}'), \quad (j = 2, \dots, r), \quad (2.100c)$$

adică entropia și volumul sunt funcții omogene de gradul 1, iar parametri de stare intensivi netermici-nevolumici sunt funcții omogene de gradul 0;

– forma diferențială a potențialului Gibbs redus

$$dg = -s dT + v d\mathfrak{P} + \sum_{j=2}^{r-1} P_j dx_j. \quad (2.101)$$

d) Proprietățile de concavitate - convexitate ale potențialului Gibbs propriu zis $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \{X\}')$ sunt următoarele:

- potențialul Gibbs este o funcție *concavă* în raport cu temperatura T și cu presiunea \mathfrak{P} ,
- potențialul Gibbs este o funcție *convexă* în raport cu parametrii de stare extensivi netermici-nevolumici $\{X_2, \dots, X_r\}$.

e) Ecuația Gibbs - Duhem pentru potențialul Gibbs se obține prin particularizarea ecuației generale (2.67)

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \{X\}') - T \frac{\partial \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \{X\}')}{\partial T} - \mathfrak{P} \frac{\partial \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \{X\}')}{\partial \mathfrak{P}} = \mathcal{U}(T, \mathfrak{P}, \{X\}'), \quad (2.102)$$

care este o ecuație cu derivate parțiale în care se consideră cunoscută ecuația energiei interne $\mathcal{U}(T, \mathfrak{P}, \{X\}')$ exprimată cu variabilele potențialului Gibbs.

f) Relația dintre potențialul Gibbs și energia liberă se obține prin utilizarea definițiilor (2.93) și (2.69):

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \{X\}') &= \inf_{S, V} [\mathcal{U}(S, V, \{X\}') - T S + \mathfrak{P} V] \\ &= \inf_V \left\{ \inf_S [\mathcal{U}(S, \{X\}') - T S] + \mathfrak{P} V \right\} \\ &= \inf_V \left\{ \mathcal{F}(T, V, \{X\}') + \mathfrak{P} V \right\}, \end{aligned}$$

sau prin explicitarea infimizării

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \{X\}') = \mathcal{F}(T, V, \{X\}') + \mathfrak{P} V \Big|_{V=V^0(T, \mathfrak{P}, \{X\}')},$$

unde $V^0(T, \mathfrak{P}, \{X\}')$ este o soluție a ecuației

$$\frac{\partial \mathcal{F}(T, \mathfrak{P}, \{X\}')}{\partial V} = -\mathfrak{P}.$$

Rezultă că potențialul Gibbs este egal cu transformata Legendre a energiei libere pe gradul de libertate volumic.

g) Cazuri particulare pentru fluidul neutru: *fluidul neutru* este o clasă de sisteme termodinamice care pe de o parte sunt de maximă simplitate, iar pe de altă parte nu sunt anormale; astfel, prin definiție, fluidul neutru este un sistem termodinamic care posedă următoarele grade de libertate termodinamice: gradul de libertate termic, gradul de libertate volumic și grade de libertate chimice (numărul de grade de libertate chimice este egal cu numărul de componente chimice ale sistemului)²⁰.

Se vor evidenția proprietăți remarcabile ale potențialului Gibbs în cazuri particulare de fluide neutre.

1. *Fluid neutru cu 1 -componentă chimică;* atunci sistemul are 3 grade de libertate termodinamice ($r = 2$): termic (indicele este "0"), volumic (indicele este "1") și chimic (indicele este "2"), iar parametrii de stare corespunzători sunt

$$\left\{ \begin{array}{l} P_0 = T \\ Y_0 = S \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} P_1 = -\mathfrak{P} \\ Y_1 = X_1 = V \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} P_2 = \mu \\ Y_2 = X_2 = N \end{array} \right\}$$

În acest caz potențialul Gibbs $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N)$ are forma diferențială [rezultată prin particularizarea formei (2.94)]

$$d\mathcal{G} = -S dT + V d\mathfrak{P} + \mu dN;$$

²⁰Fluidul neutru va fi prezentat în mod detaliat în Capitolul 7.

pe de altă parte, potențialul Gibbs $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N)$ este o transformată Legendre dublă a ecuației termodinamice fundamentale care în cazul studiat este o transformată Legendre maximală, astfel încât din relația Euler (2.98) împreună cu formula de reducere (2.99) [adaptate la cazul prezent] conduc la următoarea proprietate remarcabilă:

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N) = N \mu(T, \mathfrak{P}),$$

adică *potențialul Gibbs specific (per particulă) este egal cu potențialul chimic*²¹

$$g(T, \mathfrak{P}) = \mu(T, \mathfrak{P}).$$

2. *Fluid neutru cu n-componente chimice*; atunci sistemul are $n + 2$ grade de libertate termodinamice ($r = n + 1$): termic (indicele este "0"), volumic (indicele este "1") și n chimice (indicii sunt "2", ..., "n + 1"), iar parametrii de stare corespunzători sunt

$$\left\{ \begin{array}{l} P_0 = T \\ Y_0 = \mathcal{S} \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} P_1 = -\mathfrak{P} \\ Y_1 = V \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} P_2 = \mu_1 \\ Y_2 = N_1 \end{array} \right\}, \dots, \quad \left\{ \begin{array}{l} P_{n+1} = \mu_n \\ Y_{n+1} = N_n \end{array} \right\}$$

În acest caz potențialul Gibbs $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N_1, \dots, N_n)$ are forma diferențială [rezultată prin particularizarea formei (2.94)]

$$d\mathcal{G} = -\mathcal{S} dT + V d\mathfrak{P} + \sum_{a=1}^n \mu_a dN_a;$$

pe de altă parte, potențialul Gibbs $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \{N\})$ este o transformată Legendre dublă a ecuației termodinamice fundamentale care în cazul studiat *nu mai este* o transformată Legendre maximală, astfel încât din relația Euler (2.98) se obține

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \{N\}) = \sum_{a=1}^n \mu_a N_a.$$

Se observă că potențialul Gibbs nu mai are proprietatea simplă a fluidului neutru cu o singură componentă chimică.

D. Potențialul grand-canonic

a) **Definiție:** *potențialul grand-canonic* este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradul de libertate termic și pe gradele de libertate chimice.

Pentru a avea cazul general, se va considera un sistem termodinamic cu n componente chimice (cazul sistemului cu o singură componentă chimică se obține prin particularizare) și se va nota setul parametrilor de stare extensivi netermici-nechimici prin $\{X\}'$, iar gradele de libertate corespunzătoare fiind indiciate prin "n + 1", ..., "r"; atunci, potențialul grand-canonic are definiția generală

$$\begin{aligned} \Omega(T, \mu_1, \dots, \mu_n, \{X\}') &\equiv \bar{U}_{T, \mu_1, \dots, \mu_n}(T, \mu_1, \dots, \mu_n, \{X\}') \\ &= \inf_{\mathcal{S}, N_1, \dots, N_n} \left[U(\mathcal{S}, N_1, \dots, N_n, \{X\}') - T\mathcal{S} - \sum_{a=1}^n \mu_a N_a \right], \end{aligned} \quad (2.103)$$

sau în formă explicită [conform relațiilor (2.54) – (2.55)]

$$\begin{aligned} \Omega(T, \mu_1, \dots, \mu_n, \{X\}') \\ = U(\mathcal{S}, \{N_a\}_a, \{X\}') - T\mathcal{S} - \sum_{a=1}^n \mu_a N_a \Bigg|_{\substack{\mathcal{S} = \mathcal{S}^0(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}') \\ N_a = N_a^0(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}') \quad (a=1, \dots, n)}} \end{aligned}$$

unde $\mathcal{S}^0(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}')$ și $\{N_a^0(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}')\}$, ($a = 1, \dots, n$) este o soluție a sistemului de ecuații

$$\begin{aligned} \frac{\partial U(\mathcal{S}, \{N_a\}_a, \{X\}')}{\partial \mathcal{S}} &= T, \\ \frac{\partial U(\mathcal{S}, \{N_a\}_a, \{X\}')}{\partial N_a} &= \mu_a, \quad (a = 1, \dots, n). \end{aligned}$$

²¹ Această proprietate este valabilă numai pentru fluidul neutru, fiind datorată faptului că acest tip de sisteme nu are decât un singur grad de libertate netermic-nevolumic.

b) Forma diferențială rezultă prin particularizare expresiei (2.56)

$$d\Omega = -S dT - \sum_{a=1}^n N_a d\mu_a + \sum_{j=n+1}^r P_j dX_j, \quad (2.104)$$

care arată că reprezentarea potențialului grand-canonic are variabilele $(T, \mu_1, \dots, \mu_n, \{X\}')$. Se vor lista principalele consecințe ale formei diferențiale:

– ecuațiile de stare [conform relațiilor (2.57)]

$$S(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}') = - \frac{\partial \Omega(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}')}{\partial T}, \quad (2.105a)$$

$$N_a(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}') = \frac{\partial \Omega(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}')}{\partial \mu_a}, \quad (a = 1, \dots, n), \quad (2.105b)$$

$$P_j(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}') = \frac{\partial \Omega(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}')}{\partial X_j}, \quad (j = n + 1, \dots, r); \quad (2.105c)$$

– relațiile Maxwell [particularizate din (2.58)]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu_a} \right)_{T, \{\mu\}', \{X\}'} = \left(\frac{\partial N_a}{\partial T} \right)_{\{\mu\}', \{X\}'}, \quad (a = 1, \dots, n) \quad (2.106a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{T, \{\mu\}', \{X\}''} = - \left(\frac{\partial P_j}{\partial T} \right)_{\{\mu\}', \{X\}'}, \quad (j = n + 1, \dots, r) \quad (2.106b)$$

$$\left(\frac{\partial N_a}{\partial \mu_b} \right)_{T, \{\mu\}', \{X\}'} = \left(\frac{\partial N_b}{\partial \mu_a} \right)_{T, \{\mu\}', \{X\}'}, \quad (a, b = 1, \dots, n) \quad (2.106c)$$

$$\left(\frac{\partial N_a}{\partial X_j} \right)_{T, \{\mu\}', \{X\}''} = - \left(\frac{\partial P_j}{\partial \mu_a} \right)_{\{\mu\}', \{X\}'}, \quad (a = 1, \dots, n; j = n + 1, \dots, r) \quad (2.106d)$$

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j} \right)_{T, \{\mu_a\}_a, \{X\}'} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial X_i} \right)_{T, \{\mu_a\}_a, \{X\}'}, \quad (i, j = n + 1, \dots, r). \quad (2.106e)$$

c) Proprietățile de omogenitate sunt datorate faptului că potențialul grand-canonic este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu temperatura și cu potențialele chimice, respectiv de gradul 1 în raport cu parametrii de stare extensivi netermici-nechimici, adică satisface condiția [care este particularizarea condiției (2.59)]

$$\Omega(T, \mu_1, \dots, \mu_n, \lambda X_{n+1}, \dots, \lambda X_r) = \lambda \Omega(T, \mu_1, \dots, \mu_n, X_{n+1}, \dots, X_r), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (2.107)$$

Se vor lista principalele consecințe ale proprietăților de omogenitate ale potențialului grand-canonic [obținute prin particularizarea relațiilor (2.60) – (2.66)]:

– relația Euler

$$\Omega = \sum_{j=n+1}^r P_j X_j, \quad (2.108)$$

adică potențialul grand-canonic este egal cu suma produselor parametrilor de stare netermici-nechimici conjugați energetic;

– formula de reducere (se alege variabila de reducere X_r , unul dintre parametrii de stare extensivi netermic-nechimic (uzual este volumul)

$$\Omega(T, \mu_1, \dots, \mu_n, X_{n+1}, \dots, X_{r-1}, X_r) = X_r \omega(T, \mu_1, \dots, \mu_n, X_{r+1}, \dots, X_{r-1}), \quad (2.109)$$

unde $\omega \equiv \Omega/X_r$ este potențialul grand-canonic redus;

– ecuațiile de stare sunt funcții omogene simple numai în raport cu parametrii de stare extensivi netermici-nechimici (considerând temperatura și potențialele chimice drept parametri auxiliari)

$$S(T, \{\mu_a\}_a, \{\lambda X\}') = \lambda S(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}'), \quad (2.110a)$$

$$N_a(T, \{\mu_a\}_a, \{\lambda X\}') = \lambda N_a(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}'), \quad (a = 1, \dots, n), \quad (2.110b)$$

$$P_j(T, \{\mu_a\}_a, \{\lambda X\}') = P_j(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}'), \quad (j = n + 1, \dots, r), \quad (2.110c)$$

adică entropia și numerele de particule sunt funcții omogene de gradul 1, iar parametrii de stare intensivi netermici-nechimici sunt funcții omogene de gradul 0;

– forma diferențială a potențialului grand-canonic redus

$$d\omega = -s dT - \sum_{a=1}^n n_a d\mu_a + \sum_{j=n+1}^{r-1} P_j dx_j. \quad (2.111)$$

d) Proprietățile de concavitate - convexitate ale potențialului grand-canonic, adică $\Omega(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}')$, sunt următoarele:

– potențialul grand-canonic este o funcție *concavă* în raport cu temperatura T și cu potențialele chimice $\{\mu_a\}_a$,

– potențialul grand-canonic este o funcție *convexă* în raport cu parametrii de stare extensivi netermici-nechimici $\{X_{n+1}, \dots, X_r\}$.

e) Ecuația Gibbs - Duhem pentru potențialul grand-canonic se obține prin particularizarea ecuației generale (2.67)

$$\begin{aligned} \Omega(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}') - T \frac{\partial \Omega(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}')}{\partial T} - \sum_{a=1}^n \mu_a \frac{\partial \Omega(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}')}{\partial \mu_a} \\ = \mathcal{U}(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}'), \end{aligned} \quad (2.112)$$

care este o ecuație cu derivate parțiale în care se consideră cunoscută expresia energiei interne $\mathcal{U}(T, \{\mu_a\}_a, \{X\}')$ ca funcție de variabilele potențialului grand-canonic.

f) Cazul fluidului neutru: se alege situația generală când fluidul neutru are n -componente chimice; sistemul are un singur grad de libertate netermic-nechimic, anume gradul de libertate volumic, astfel că relația Euler (2.108) devine

$$\Omega = -\mathfrak{P}V.$$

Se remarcă în plus, că în acest caz potențialul termodinamic este o transformată Legendre maximală²².

g) Potențialul grand-canonic generalizat: pentru un sistem termodinamic care are grade de libertate termodinamice suplimentare în raport cu fluidul neutru, adică numărul gradelor de libertate netermice-nechimice este ≥ 2 , se poate introduce *potențialul grand-canonic generalizat*²³ ca transformată Legendre a ecuației termodinamice fundamentale (energetice) pe gradele de libertate termic, chimice (se consideră cazul când sistemul are n componente chimice) și în plus pe un grad de libertate netermic-nechimic, care în general este un grad de libertate nevolumic (și care este indicat prin "i")

$$\Omega_i^* = \inf_{S, X_i, N_1, \dots, N_n} \left[\mathcal{U}(S, \{N_a\}_a, X_i, \{X\}'') - T S - \sum_{a=1}^n \mu_a N_a - P_i X_i \right]. \quad (2.113)$$

Datorită faptului că aceste potențiale sunt utilizate numai ocazional și pe de altă parte nu au proprietăți deosebite în raport cu proprietățile generale ale potențialelor termodinamice energetice, se va omite discutarea explicită a acestor potențiale și se va semnala numai forma diferențială²⁴

$$d\Omega_i^* = -S dT - \sum_{a=1}^n N_a d\mu_a - X_i dP_i + \sum_{j=n+1}^r P_j dX_j.$$

²² Rezultatul este adevărat numai dacă sistemul termodinamic studiat este de tipul fluid neutru; pentru un sistem cu grade de libertate suplimentare potențialul grand-canonic nu mai este o transformată Legendre maximală și nu mai este egal cu produsul dintre presiune și volum.

²³ Exemple de astfel de sisteme sunt fluidul deformabil elastic, fluidul electrizabil sau fluidul magnetizabil; se remarcă la aceste sisteme că potențialul grand-canonic nu este o transformată Legendre maximală.

²⁴ Exemple de utilizare a acestor potențiale grand-canonic generalizate se întâlnesc la studiul gazelor cuantice cu proprietăți magnetice sau electrice, caz în care gradul de libertate suplimentar "i" este gradul de libertate magnetic sau electric.

Este important să se remarce că suma după indicele "j" din forma diferențială anterioară trebuie să conțină cel puțin un termen, conform definiției sistemului ca având cel puțin 2 grade de libertate netermice-nehimice.

E. Potențiale termodinamice entropice

Potențialele termodinamice entropice sunt utilizate mai rar în rezolvarea problemelor concrete de termodinamică aplicată (iar în raționamentele teoretice generale nu intervin potențiale termodinamice entropice concrete); în consecință, se vor prezenta foarte succint unele proprietăți ale principalelor potențiale termodinamice entropice, care sunt importante mai ales pentru corelarea rezultatelor calculelor fizicii statistice cu termodinamica.

a) Funcția Massieu este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale entropice pe gradul de libertate termic

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, \{X\}\right) \equiv \bar{S}_{\frac{1}{T}}\left(\frac{1}{T}, \{X\}\right) = \sup_{\mathcal{U}} \left[S(\mathcal{U}, \{X\}) - \frac{1}{T} \mathcal{U} \right], \quad (2.114)$$

sau în formă explicită [conform relațiilor (2.38) – (2.39)]

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, \{X\}\right) = S(\mathcal{U}, \{X\}) - \frac{1}{T} \mathcal{U} \Big|_{\mathcal{U}=\mathcal{U}^0(1/T, \{X\})},$$

unde $\mathcal{U}^0(1/T, \{X\})$ este o soluție a ecuației

$$\frac{\partial S(\mathcal{U}, \{X\})}{\partial \mathcal{U}} = \frac{1}{T}.$$

a.1 Forma diferențială rezultă prin particularizare expresiei (2.40)

$$d\Psi = -\mathcal{U} d\frac{1}{T} - \sum_{j=1}^r \frac{P_j}{T} dX_j, \quad (2.115)$$

care arată că reprezentarea funcției Massieu are variabilele $(1/T, X_1, \dots, X_r)$. Din forma diferențială anterioară se pot deduce ecuațiile de stare și relațiile Maxwell pentru această reprezentare.

a.2 Proprietățile de omogenitate sunt datorate faptului că funcția Massieu este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu temperatura și de gradul 1 în raport cu parametrii de stare extensivi netermici, adică satisface condiția [care este particularizarea condiției (2.43)]

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, \lambda X_1, \dots, \lambda X_r\right) = \lambda \Psi\left(\frac{1}{T}, X_1, \dots, X_r\right), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (2.116)$$

Se vor lista principalele consecințe ale proprietăților de omogenitate pentru funcția Massieu [obținute prin particularizarea relațiilor (2.44) – (2.45)]:

– relația Euler

$$\Psi = - \sum_{j=1}^r \frac{P_j}{T} X_j, \quad (2.117)$$

– formula de reducere

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, X_1, \dots, X_{r-1}, X_r\right) = X_r \psi\left(\frac{1}{T}, x_1, \dots, x_{r-1}\right), \quad (2.118)$$

unde $\psi \equiv \Psi/X_r$ este funcția Massieu redusă;

– forma diferențială a funcției Massieu reduse

$$d\psi = -u d\frac{1}{T} - \sum_{j=1}^{r-1} \frac{P_j}{T} dx_j. \quad (2.119)$$

a.3 Proprietățile de concavitate - convexitate ale funcției Massieu $\Psi(1/T, \{X\})$ sunt următoarele:

- funcția Massieu este o funcție *convexă* în raport cu inversa temperaturii $1/T$,
- funcția Massieu este o funcție *concavă* în raport cu parametrii de stare extensivi netermici $\{X_1, \dots, X_r\}$.

a.4 Relația cu potențialul energetic corespondent este bazată pe faptul că funcția Massieu, ca și potențialul Helmholtz, este transformată Legendre pe gradul de libertate termic, rezultă conform relației generale (2.68) că aceste două potențiale termodinamice sunt legate prin relația

$$\Psi = - \frac{\mathcal{F}}{T}. \quad (2.120)$$

b) Funcția Planck este transformată Legendre a ecuației termodinamice fundamentale entropice pe gradul de libertate termic și pe gradul de libertate volumic (în ipoteza că sistemul termodinamic studiat are gradul de libertate volumic, care va fi indicat "1"); deoarece pentru gradul de libertate volumic parametrii de stare entropici sunt $X_V = V$ și $P_V = \mathfrak{P}/T$, definiția matematică a funcției Planck este

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, \{X\}'\right) \equiv \overline{\mathcal{S}}_{\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}}\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, \{X\}'\right) = \sup_{U, V} \left[\mathcal{S}(U, V, \{X\}') - \frac{1}{T} U - \frac{\mathfrak{P}}{T} V \right], \quad (2.121)$$

sau în formă explicită [conform relațiilor (2.38) - (2.39)]

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, \{X\}'\right) = \mathcal{S}(U, V, \{X\}') - \frac{1}{T} U - \frac{\mathfrak{P}}{T} V \Bigg|_{\substack{U=U^0(1/T, \mathfrak{P}/T, \{X\}') \\ V=V^0(1/T, \mathfrak{P}/T, \{X\}')}}$$

unde $U^0(1/T, \mathfrak{P}/T, \{X\}')$ și $V^0(1/T, \mathfrak{P}/T, \{X\}')$ este o soluție a sistemului de ecuații

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{S}(U, V, \{X\}')}{\partial U} &= \frac{1}{T}, \\ \frac{\partial \mathcal{S}(U, V, \{X\}')}{\partial V} &= \frac{\mathfrak{P}}{T}. \end{aligned}$$

b.1 Forma diferențială rezultă prin particularizare expresiei (2.40)

$$d\Phi = -U d\frac{1}{T} - V d\frac{\mathfrak{P}}{T} - \sum_{j=2}^r \frac{P_j}{T} dX_j, \quad (2.122)$$

care arată că reprezentarea funcției Plack are variabilele $(1/T, \mathfrak{P}/T, \{X\}')$. Din forma diferențială anterioară se pot deduce ecuațiile de stare și relațiile Maxwell pentru această reprezentare.

b.2 Proprietățile de omogenitate sunt datorate faptului că funcția Planck este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu parametrii de stare intensivi $1/T$ și \mathfrak{P}/T , respectiv de gradul 1 în raport cu parametrii de stare extensivi netermici $\{X\}'$, adică satisface condiția [care este particularizarea condiției (2.43)]

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, \{\lambda X\}'\right) = \lambda \Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, \{X\}'\right), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (2.123)$$

Se vor lista principalele consecințe ale proprietăților de omogenitate ale funcției Planck [obținute prin particularizarea relațiilor (2.44) - (2.45)]:

- relația Euler

$$\Phi = - \sum_{j=2}^r \frac{P_j}{T} X_j, \quad (2.124)$$

- formula de reducere

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, X_2, \dots, X_{r-1}, X_r\right) = X_r \varphi\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, x_1, \dots, x_{r-1}\right), \quad (2.125)$$

unde $\varphi \equiv \Phi/X_r$ este funcția Planck redusă;

- forma diferențială a funcției Planck reduse

$$d\varphi = -u d\frac{1}{T} - v d\frac{\mathfrak{P}}{T} - \sum_{j=2}^{r-1} \frac{P_j}{T} dx_j. \quad (2.126)$$

b.3 Proprietăți de concavitate - convexitate ale funcției Planck $\Phi(1/T, \mathfrak{P}/T, \{X\}')$ sunt următoarele:

- funcția Planck este o funcție *convexă* în raport cu variabilele intensive $1/T$ și \mathfrak{P}/T ,

- funcția Planck este o funcție *concavă* în raport cu parametrii de stare extensivi netermici $\{X_2, \dots, X_r\}$.

b.4 Relația cu potențialul energetic corespondent este datorită faptului că funcția Planck, ca și potențialul Gibbs, este transformată Legendre pe gradele de libertate termic și volumic; atunci, conform relației generale (2.68), rezultă că aceste două potențiale termodinamice sunt legate prin relația

$$\Phi = -\frac{\mathcal{G}}{T}. \quad (2.127)$$

c) Funcția Krammers este transformată Legendre a ecuației termodinamice fundamentale entropice pe gradele de libertate termic și chimice (se va considera, pentru a avea cazul general, că sistemul termodinamic are n specii chimice și un număr neprecizat de grade de libertate netermice-nechimice)

$$\begin{aligned} \Upsilon\left(\frac{1}{T}, \left\{\frac{\mu_a}{T}\right\}_a, \{X\}'\right) &\equiv \bar{S}_{\frac{1}{T}, \{-\frac{\mu_a}{T}\}_a}\left(\frac{1}{T}, \left\{\frac{\mu_a}{T}\right\}_a, \{X\}'\right) \\ &= \sup_{\mathcal{U}, N_1, \dots, N_n} \left[S(\mathcal{U}, \{N_a\}_a, \{X\}') - \frac{1}{T} \mathcal{U} + \sum_{a=1}^n \frac{\mu_a}{T} N_a \right], \end{aligned} \quad (2.128)$$

sau în formă explicită [conform relațiilor (2.38) - (2.39)]

$$\begin{aligned} \Upsilon\left(\frac{1}{T}, \left\{\frac{\mu_a}{T}\right\}_a, \{X\}'\right) \\ = S(\mathcal{U}, \{N_a\}_a, \{X\}') - \frac{1}{T} \mathcal{U} + \sum_{a=1}^n \frac{\mu_a}{T} N_a \Bigg|_{\substack{\mathcal{U}=\mathcal{U}^0(1/T, \{\mu_a/T\}_a, \{X\}') \\ N_a=N_a^0(1/T, \{\mu_a/T\}_a, \{X\}') \text{ , } (a=1, \dots, n)}} \end{aligned}$$

unde $\mathcal{U}^0(1/T, \{\mu_a/T\}_a, \{X\}')$ și $N_a^0(1/T, \{\mu_a/T\}_a, \{X\}')$, ($a = 1, \dots, n$) este o soluție a sistemului de ecuații

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(\mathcal{U}, \{N_a\}_a, \{X\}')}{\partial \mathcal{U}} &= \frac{1}{T}, \\ \frac{\partial S(\mathcal{U}, \{N_a\}_a, \{X\}')}{\partial N_a} &= \frac{-\mu_a}{T}, \quad (a = 1, \dots, n). \end{aligned}$$

c.1 Forma diferențială rezultă prin particularizare expresiei (2.40)

$$d\Upsilon = -\mathcal{U} d\frac{1}{T} + \sum_{a=1}^n N_a d\frac{\mu_a}{T} - \sum_{j=n+1}^r \frac{P_j}{T} dX_j, \quad (2.129)$$

care arată că reprezentarea funcției Krammers are variabilele $(1/T, \{\mu_a/T\}_a, \{X\}')$. Din forma diferențială anterioară se pot deduce ecuațiile de stare și relațiile Maxwell pentru această reprezentare.

c.2 *Proprietățile de omogenitate* sunt datorate faptului că funcția Krammers este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu variabilele intensive $1/T, \{\mu_a/T\}_a$ și de gradul 1 în raport cu variabilele extensive $\{X\}'$, adică satisface condiția [care este particularizarea condiției (2.43)]

$$\Upsilon\left(\frac{1}{T}, \left\{\frac{\mu_a}{T}\right\}_a, \{\lambda X\}'\right) = \lambda \Upsilon\left(\frac{1}{T}, \left\{\frac{\mu_a}{T}\right\}_a, \{X\}'\right), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (2.130)$$

c.3 *Proprietățile de concavitate - convexitate* ale funcției Krammers sunt următoarele:
 - funcția Krammers este o funcție *convexă* în raport cu variabilele intensive $1/T, \{\mu_a/T\}_a$;
 - funcția Krammers este o funcție *concavă* în raport cu variabilele extensive $\{X\}'$.

c.4 *Relația cu potențialul energetic corespondent* este bazată pe faptului că funcția Krammers, ca și potențialul grand-canonic, este transformata Legendre pe gradele de libertate termic și chimice, rezultă conform relației generale (2.68) că aceste două potențiale termodinamice sunt legate prin relația

$$\Upsilon = -\frac{\Omega}{T}. \quad (2.131)$$

d) Formele diferențiale pentru fizica statistică ale potențialelor termodinamice entropice.

Deoarece în fizica statistică intervine frecvent mărimea $\beta = 1/(k_B T)$ în locul temperaturii (unde k_B este *constantă Boltzmann*), se vor rescrie formele diferențiale pentru cele 3 potențiale entropice importante, anume pentru *funcția Massieu* (2.115), pentru *funcția Planck* (2.122) și pentru *funcția Krammers* (2.129), utilizând mărimea β :

$$d\frac{\Psi}{k_B} = -U d\beta - \sum_{j=1}^r \beta P_j dX_j, \quad (2.132)$$

$$d\frac{\Phi}{k_B} = -U d\beta - V d(\beta \mathfrak{P}) - \sum_{j=2}^r (\beta P_j) dX_j, \quad (2.133)$$

$$d\frac{\Upsilon}{k_B} = -U d\beta + \sum_{a=1}^n N_a d(\beta \mu_a) - \sum_{j=n+1}^r (\beta P_j) dX_j. \quad (2.134)$$

Se remarcă proprietatea potențialelor termodinamice entropice de a avea dimensionalitate fizică egală cu dimensionalitatea constantei Boltzmann, astfel că Ψ/k_B , Φ/k_B și Υ/k_B sunt potențiale termodinamice entropice adimensionalizate.

Capitolul 3

Coeficienți termodinamici

3.1 Definiții

Coeficienții termodinamici sunt mărimi care exprimă variația unui parametru de stare în raport cu variația altui parametru de stare într-un proces termodinamic.

În legătură cu coeficienții termodinamici este necesar să se facă următoarele observații.

– Definițiile pentru coeficienți implică utilizarea parametrilor de stare energetici, deoarece parametrii de stare intensivi netermici entropici nu au semnificație intuitivă.

– Datorită faptului că se studiază termodinamica de echilibru, se vor considera numai procese cuasi-stactice pentru definirea coeficienților.

– Coeficienții termodinamici uzuali implică sisteme termodinamice închise, adică gradele de libertate chimice sunt înghețate.

– Dintre procesele cuasi-stactice o clasă specială pentru definirea unor coeficienți o constituie *procesele termodinamice simple*, care sunt definite ca având pe fiecare grad de libertate termodinamic, cu excepția unei perechi de astfel de grade de libertate (numite *gradele de libertate termodinamice interesante*), fie parametrul de stare extensiv, fie parametrul de stare intensiv constanți; astfel, considerând că gradele de libertate interesante sunt indiciate prin "i" și "j", iar gradele ai căror parametri de stare intensivi sunt constanți au indicii {"k"}, respectiv gradele ai căror parametri de stare extensivi sunt constanți au indicii {"l"}, atunci una dintre formele posibile pentru ecuațiile acestui proces termodinamic simplu este următoarea

$$f(P_i, Y_j) = 0, \quad \{P_k = \text{const.}\}_k, \quad \{Y_l = \text{const.}\}_l,$$

unde s-a ales cazul când ecuația procesului pe gradele de libertate interesante este o relație funcțională între parametrul intensiv al gradului de libertate "i" și parametrul extensiv al gradului de libertate "j".

În funcție de natura gradelor de libertate implicate se poate face o clasificare a principalelor tipuri de coeficienți termodinamici:

1. *capacități calorice sensibile* – care implică numai parametrii termici (extensiv și intensiv);

2. *capacități calorice latente* – care implică parametrul extensiv termic și un parametru (extensiv sau intensiv) netermic;

3. *susceptibilități termodinamice* – care implică numai parametrii unui grad de libertate netermic (extensiv și intensiv);

4. *coeficienți termici* – care implică un parametru netermic (extensiv sau intensiv) și parametrul intensiv termic;

5. *coeficienți netermici micști* – care implică parametri netermici (extensivi sau intensivi) de pe două grade de libertate (netermice) diferite.

În continuare se vor discuta numai coeficienții termodinamici cei mai importanți.

3.1.1 Capacități calorice sensibile

Capacitatea calorică (sensibilă) pentru procesul *ne-isoterm* $\varphi = \text{const.}$ este prin definiție raportul dintre căldura transferată de sistem și variația corespunzătoare de temperatură

într-o etapă infimezimală a procesului:

$$C_\varphi \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_\varphi = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\varphi . \quad (3.1)$$

Se vor semnală următoarele observații asupra capacităților calorice sensibile.

a. Capacitatea calorică (sensibilă) C_φ este o mărime extensivă, astfel că se pot defini mărimi corespondente reduse; în funcție de variabila de reducere, dintr-o capacitate calorică, se pot obține diferite capacități calorice reduse. Cele mai utilizate capacități calorice reduse sunt

– *căldura specifică* pentru procesul ne-isoterm φ (capacitatea calorică per particulă), când variabila de reducere este numărul de particule

$$c_\varphi = \frac{C_\varphi}{N} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\varphi , \quad (3.2)$$

unde $s = S/N$ este entropia specifică;

– *densitatea volumică de capacitate calorică* pentru procesul ne-isoterm φ , când variabila de reducere este volumul

$$c_\varphi = \frac{C_\varphi}{V} = T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\varphi , \quad (3.3)$$

unde $\varepsilon = S/V$ este densitatea volumică de entropie.

b. *Capacitatea calorică (sensibilă) simplă* este capacitatea calorică (sensibilă) corespunzătoare cazului când procesul ne-isoterm φ este un proces simplu; se va alege cazul general când pe o parte dintre gradele de libertate netermice este constant parametrul de stare intensiv (aceste grade de libertate sunt indicate convențional prin "1", ..., "n"), iar pe restul gradelor de libertate netermice este constant parametrul de stare extensiv (aceste grade de libertate sunt indicate convențional prin "n + 1", ..., "r") adică în mod explicit procesul simplu considerat este caracterizat prin condițiile

$$\varphi : P_j = \text{const.} , \quad (j = 1, \dots, n) \quad \& \quad X_l = \text{const.} , \quad (l = n + 1, \dots, r) .$$

Atunci capacitatea calorică simplă în procesul definit anterior este

$$C_{\{P_j\}, \{X_l\}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{P_j\}, \{X_l\}} . \quad (3.4a)$$

În particular, este posibil cazul extrem când procesul simplu este iso-extensiv pe toate gradele de libertate netermice $X_j = \text{const.} , \quad (j = 1, \dots, r)$ astfel încât capacitatea calorică complet iso-extensivă este

$$C_{\{X_l\}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{X_l\}} . \quad (3.4b)$$

Trebuie remarcat că situația complementară, când pe toate gradele de libertate netermice sunt constanți numai parametri de stare intensivi este imposibilă, datorită faptului că aceasta ar implica utilizarea unei descrieri termodinamice numai cu parametri de stare intensivi: T, P_1, \dots, P_r ; datorită faptului că acești parametri intensivi satisfac relația funcțională (2.31), atunci dacă toți parametri de stare intensivi netermici sunt constanți procesul nu mai poate fi ne-isoterm.

Pentru fluidul neutru ca sistem închis¹ există următoarele capacități calorice simple: $C_{V,N}$ (capacitatea calorică isocoră), $C_{p,N}$ (capacitatea calorică isobară) și $C_{V,\mu}$ (capacitatea calorică la volum și potențial chimic constante).

¹Fluidul neutru este studiat în mod detaliat în Capitolul 7 și a fost definit anterior în Secțiunea 2.2; în acest capitol (și de asemenea în următoarele 3 capitole) va fi utilizat modelul "fluid neutru" numai ca exemplu de sistem termodinamic simplu și nepatologic.

3.1.2 Capacități calorice latente

Capacitatea calorică latentă pentru procesul *isoterm* $\psi_T = \text{const.}$ și în raport cu parametrul de stare (extensiv sau intensiv) netermic a este prin definiție raportul dintre căldura transferată de sistem și variația corespunzătoare a parametrului netermic considerat într-o etapă înfinitesimală a procesului:

$$\Lambda_{\psi_T}^{(a)} \equiv \left(\frac{dQ}{da} \right)_{\psi_T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_{\psi_T} . \quad (3.5)$$

Se vor semnală următoarele observații asupra capacităților calorice latente.

a. Există 2 tipuri de capacități calorice latente, definite în funcție de tipul parametrului netermic a :

• $a = X_i$ (parametrul netermic este extensiv), atunci capacitatea calorică latentă $\Lambda_{\psi_T}^{(X_i)}$ este o mărime intensivă și se poate efectua reducerea în raport cu un alt parametru de stare extensiv netermic (uzual este numărul de particule)

$$\Lambda_{\psi_T}^{(X_i)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{\psi_T} = T \left(\frac{\partial s}{\partial x_i} \right)_{\psi_T} ; \quad (3.6a)$$

• $a = P_i$ (parametrul netermic este intensiv), atunci capacitatea calorică latentă $\Lambda_{\psi_T}^{(P_i)}$ este o mărime extensivă și se poate efectua reducerea în raport cu un alt parametru de stare extensiv netermic (uzual este numărul de particule); considerând reducerea în raport cu numărul de particule, se obține *căldura latentă specifică*

$$\lambda_{\psi_T}^{(P_i)} = \frac{\Lambda_{\psi_T}^{(P_i)}}{N} = T \left(\frac{\partial s}{\partial P_i} \right)_{\psi_T} \quad (3.6b)$$

b. *Capacitatea calorică latentă simplă* este capacitatea calorică latentă corespunzătoare cazului când procesul isoterm ψ_T este un proces simplu; se va alege cazul general când pe o parte dintre gradele de libertate netermice sunt constanți parametrii de stare intensivi (aceste grade de libertate sunt indiciate convențional prin "1", ..., "i - 1"), iar pe restul gradelor de libertate netermice (cu excepția gradului de libertate interesant "i") sunt constanți parametrii de stare extensivi (aceste grade de libertate sunt indiciate convențional prin "i + 1", ..., "r") adică în mod explicit procesul simplu considerat este caracterizat prin condițiile

$$\psi_T : T = \text{const.} \quad \& P_j = \text{const.}, (j = 1, \dots, i - 1) \quad \& X_l = \text{const.}, (l = i + 1, \dots, r)$$

Atunci capacitățile calorice latente simple față de parametrul extensiv X_i , respectiv față de parametrul intensiv P_i în procesul definit anterior sunt

$$\Lambda_{\{P_j\}, \{X_i\}}^{(X_i)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, \{P_j\}, \{X_i\}} , \quad (3.7a)$$

$$\Lambda_{\{P_j\}, \{X_i\}}^{(P_i)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P_i} \right)_{T, \{P_j\}, \{X_i\}} . \quad (3.7b)$$

În particular, este posibil cazul extrem când procesul simplu este iso-extensiv pe toate gradele de libertate netermice (cu excepția gradului de libertate interesant, care este notat "i") adică $X_j = \text{constant}$, ($j = 1, \dots, i - 1, i + 1, \dots, r$) astfel încât capacitățile calorice latente complet iso-extensive sunt²

$$\Lambda_{\{X\}'}^{(X_i)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, \{X\}'} , \quad \Lambda_{\{X\}'}^{(P_i)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P_i} \right)_{T, \{X\}'} . \quad (3.8)$$

²Trebuie remarcat că situația complementară, când pe toate gradele de libertate netermice sunt constanți numai parametrii de stare intensivi este imposibilă pentru capacitatea calorică latentă față de parametrul netermic intensiv P_i , datorită faptului că aceasta ar implica utilizarea unei descrieri termodinamice numai cu parametri de stare intensivi: T, P_1, \dots, P_r ; datorită faptului că acești parametri intensivi satisfac relația funcțională (2.31), atunci dacă toți parametrii de stare intensivi netermici (cu excepția parametrului de stare intensiv interesant P_i) împreună cu temperatura sunt constanți, atunci procesul simplu în care variază numai P_i este imposibil.

Pentru fluidul neutru considerat ca un sistem închis există următoarele capacități calorice latente simple:

– capacitatea calorică latentă în raport cu volumul

$$\Lambda_N^{(V)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \equiv \Lambda^{(V)} ;$$

– capacitatea calorică latentă (și respectiv căldura specifică latentă) în raport cu presiunea

$$\Lambda_N^{(p)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} \implies \lambda^{(P)} = T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T .$$

c. Pentru tranzițiile de fază, considerate procese izoterme, se definesc capacități calorice latente speciale; de fapt acestea se pot considera capacități calorice simple în raport cu parametrul extensiv chimic (numărul de particule). Astfel, în cazul când se transferă o cantitate de substanță din faza "1" în faza "2" capacitatea calorică latentă de tranziție este egală cu cantitatea de căldură corespunzătoare (care se exprimă cu ajutorul variației de entropie)

$$\Lambda_{12} = Q_{12} = T \Delta S_{12} .$$

Căldura latentă specifică de tranziție se obține prin reducerea la numărul de particule și se exprimă prin diferența dintre entropiile specifice ale celor două faze (notate s_1 și s_2):

$$\lambda \equiv \frac{\Lambda_{12}}{N} = T (s_2 - s_1) \equiv T \Delta s .$$

3.1.3 Susceptibilități termodinamice

Susceptibilitatea termodinamică pe gradul de libertate netermic "i" pentru procesul ψ este prin definiție raportul dintre variația parametrului extensiv și variația corespunzătoare a parametrului intensiv conjugat pe gradul de libertate considerat, într-o etapă infinitesimală a procesului și raportat la un parametru extensiv de reducere X :

$$\chi_\psi^{(i)} \equiv \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right)_\psi . \quad (3.9)$$

Există 2 variabile de reducere uzuale: volumul și numărul de particule; în consecință, se utilizează

– susceptibilitatea volumică pe gradul netermic "i" pentru procesul ψ

$$\chi_\psi^{(i)} \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right)_\psi ; \quad (3.10a)$$

– susceptibilitatea specifică (per particulă) pe gradul netermic "i" pentru procesul ψ

$$\bar{\chi}_\psi^{(i)} \equiv \frac{1}{N} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right)_\psi ; \quad (3.10b)$$

– din cele două definiții, rezultă că susceptibilitățile volumică și specifică corespondente (adică asociate aceluiași grad de libertate netermic) sunt legate prin relația

$$\chi_\psi^{(i)} = n \bar{\chi}_\psi^{(i)}$$

unde $n \equiv N/V$ este densitatea de particule.

Susceptibilitățile termodinamice simple pe gradul netermic "i" se definesc pentru următoarele procese *simple*:

a. procesul simplu este *isoterm*, adică este definit prin condițiile

$$\psi : T = \text{const.} \quad \& \quad P_j = \text{const.} , \quad (j = 1, \dots, i-1) \quad \& \quad X_l = \text{const.} , \quad (l = i+1, \dots, r)$$

și în acest caz susceptibilitatea isotermă simplă este

$$\chi_{T,\{P_j\},\{X_i\}}^{(i)} \equiv \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right)_{T,\{P_j\},\{X_i\}}, \quad (3.11a)$$

b. procesul simplu este *adiabatic*, adică este definit prin condițiile

$$\psi : S = \text{const.} \quad \& \quad P_j = \text{const.}, \quad (j = 1, \dots, i-1) \quad \& \quad X_l = \text{const.}, \quad (l = i+1, \dots, r)$$

și în acest caz susceptibilitatea adiabatică simplă este

$$\chi_{S,\{P_j\},\{X_i\}}^{(i)} \equiv \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right)_{S,\{P_j\},\{X_i\}}, \quad (3.11b)$$

Se vor particulariza susceptibilitățile volumice isoterme simple pentru următoarele cazuri remarcabile:

• "i" este gradul de libertate volumic al unui fluid neutru ($X_V = V$, $P_V = \mathfrak{P}$), iar atunci rezultă *compresibilitatea isotermă*

$$\chi_{T,N}^{(V)} = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T,N} = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T \equiv \kappa_T;$$

• "i" este gradul de libertate electric al unui fluid electrizabil ($X_{el} = V \mathcal{D}$, $P_{el} = \mathcal{E}$), iar atunci rezultă *permitivitatea electrică*

$$\chi_{T,V,N}^{(el)} = \frac{1}{V} \frac{\partial (V \mathcal{D})}{\partial \mathcal{E}} = \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial \mathcal{E}} = \varepsilon;$$

• "i" este gradul de libertate magnetic al unui fluid cu proprietăți magnetice, adică magnetizabil ($X_{mag} = V \mathcal{B}$, $P_{mag} = \mathcal{H}$), iar atunci rezultă *permeabilitatea magnetică*

$$\chi_{T,V,N}^{(mag)} = \frac{1}{V} \frac{\partial (V \mathcal{B})}{\partial \mathcal{H}} = \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial \mathcal{H}} = \mu.$$

3.1.4 Coeficienți termici pentru parametri de stare netermici

Pentru un grad de libertate netermic (indiciat prin "i") se definesc următorii coeficienți termici:

a. *coeficientul termic al parametrului de stare extensiv* pentru procesul ne-isoterm φ_i (în care parametrul intensiv conjugat $P_i = \text{const.}$) este prin definiție raportul dintre variația parametrului extensiv al gradului netermic interesant și variația corespunzătoare de temperatură într-o etapă infinezimală a procesului și raportat la un parametru extensiv de reducere X :

$$\alpha_{\varphi_i}^{(i)} \equiv \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{\varphi_i}; \quad (3.12)$$

b. *coeficientul termic al parametrului de stare intensiv* pentru procesul ne-isoterm ψ_i (în care parametrul extensiv conjugat $X_i = \text{const.}$) este prin definiție raportul dintre variația parametrului intensiv al gradului netermic interesant și variația corespunzătoare de temperatură într-o etapă infinezimală a procesului și raportat la parametrul intensiv:

$$\beta_{\psi_i}^{(i)} \equiv \frac{1}{P_i} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{\psi_i}; \quad (3.13)$$

Coeficienții termici simpli se definesc pentru procese în care pe fiecare grad de libertate netermic este constant fie parametrul de stare extensiv, fie parametrul de stare intensiv (se exceptează gradul netermic interesant "i").

• Pentru coeficientul termic simplu general al parametrului de stare extensiv de pe gradul de libertate netermic "i", procesul φ_i este definit prin condițiile

$$\varphi_i : P_j = \text{const.}, \quad (j = 1, \dots, i-1) \quad \& \quad P_i = \text{const.} \quad \& \quad X_l = \text{const.}, \quad (l = i+1, \dots, r)$$

astfel încât definiția (3.12) devine

$$\alpha_{\{P_j\},\{X_i\}}^{(i)} \equiv \frac{1}{X_i} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{P_i,\{P_j\},\{X_i\}} \quad (3.14)$$

• Pentru coeficientul termic simplu general al parametrului de stare intensiv de pe gradul de libertate netermic "i", procesul ψ_i este definit prin condițiile

$$\psi_i : P_j = \text{const.}, (j = 1, \dots, i-1) \quad \& \quad X_i = \text{const.} \quad \& \quad X_l = \text{const.}, (l = i+1, \dots, r)$$

astfel încât definiția (3.13) devine

$$\beta_{\{P_j\},\{X_i\}}^{(i)} \equiv \frac{1}{P_i} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{X_i,\{P_j\},\{X_i\}} \quad (3.15)$$

Pentru fluidul neutru ca sistem închis există următorii coeficienți termici simpli
– coeficientul de dilatare isobar

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\mathfrak{p},N} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{p}}$$

– coeficientul termic isocor al presiunii

$$\beta = \frac{1}{\mathfrak{p}} \left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial T} \right)_{v,N} = \frac{1}{\mathfrak{p}} \left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial T} \right)_v$$

3.1.5 Coeficienți termodinamici de tip mixt

Pentru două grade de libertate netermice, indicate prin "i" și "j" se definesc următorii *coeficienți termodinamici micști* relativ la procese termodinamice θ_{ij} :

a. coeficientul mixt extensiv-intensiv

$$M_{\theta_{ij}}^{(ij)} = \frac{1}{X_i} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_j} \right)_{\theta_{ij}} ;$$

b. coeficientul mixt intensiv-intensiv

$$J_{\theta_{ij}}^{(ij)} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial P_j} \right)_{\theta_{ij}} ;$$

c. coeficientul mixt extensiv-extensiv

$$V_{\theta_{ij}}^{(ij)} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial X_j} \right)_{\theta_{ij}}$$

Se vor omite eventuale discuții asupra acestor tipuri de coeficienți, pentru că este necesar să se studieze situații particulare, iar pe de altă parte acest tip de coeficienți termodinamici au o importanță practică redusă.

3.2 Relații remarcabile între coeficienți termodinamici

Se vor discuta numai unele relații remarcabile între coeficienții termodinamici simpli.

3.2.1 Exprimarea căldurii prin capacități calorice

Se va utiliza o reprezentare generală în care variabila de pe gradul de libertate termic este temperatura, variabilele de pe o parte din gradele netermice sunt parametri de stare intensivi și pentru restul gradelor de libertate termodinamice sunt utilizate ca variabile parametri de stare extensivi:

$$(T, P_1, \dots, P_n, X_{n+1}, \dots, X_r) \equiv (T, \{P\}, \{X\}) .$$

Atunci, prin diferențierea formală a entropiei și înlocuirea derivatelor parțiale ale entropiei prin capacități calorice (sensibile și latente) rezultă:

$$\begin{aligned} \delta Q &= T dS(T, \{P\}, \{X\}) \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{P\}, \{X\}} dT + \sum_{j=1}^n T \left(\frac{\partial S}{\partial P_j} \right)_{T, \{P\}', \{X\}} dP_j + \sum_{l=n+1}^r T \left(\frac{\partial S}{\partial X_l} \right)_{T, \{P\}, \{X\}'} dX_l \\ &= C_{\{P\}, \{X\}} dT + \sum_{j=1}^n \Lambda_{\{P\}', \{X\}}^{(P_j)} dP_j + \sum_{l=n+1}^r \Lambda_{\{P\}, \{X\}'}^{(X_l)} dX_l. \end{aligned} \quad (3.16)$$

În particular, pentru reprezentarea $(T, \{X\})$ când pe toate gradele de libertate netermice se utilizează numai parametri de stare extensivi, expresia cantității infinitezimale de căldură devine

$$\delta Q = C_{\{X\}} dT + \sum_{j=1}^r \Lambda_{\{X\}'}^{(X_j)} dX_j. \quad (3.17)$$

Pe de altă parte, cantitatea infinitezimală de căldură se poate exprima prin variația de energie internă și prin lucru, conform Principiului 1 al termodinamicii clasice

$$\delta Q = dU - \delta \mathcal{L};$$

în această ultimă egalitate se efectuează diferențierea formală a energiei interne și se utilizează expresia (2.21) pentru lucrul infinitezimal; după regrupări de termeni se obține:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{X\}} dT + \sum_{j=1}^r \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{T, \{X\}'} - P_j(T, \{X\}) \right] dX_j.$$

Comparând ultima formă diferențială cu forma inițială (3.17) rezultă relațiile:

$$C_{\{X\}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{X\}}, \quad (3.18)$$

$$\Lambda_{\{X\}'}^{(X_j)} = \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{T, \{X\}'} - P_j(T, \{X\}), \quad (j = 1, \dots, r), \quad (3.19)$$

care se interpretează astfel: *capacitățile calorice sensibile și latente la parametri extensivi constanți* $C_{\{X\}}$, respectiv $\{\Lambda_{\{X\}'}^{(X_j)}\}_{j=1, \dots, r}$ se pot determina din cunoașterea ecuației calorice de stare $U(T, \{X\})$ și a setului de ecuații de stare ale parametrilor intensivi $\{P_j(T, \{X\})\}_j$.

Rezultatele anterioare vor fi particularizate pentru un fluid neutru considerat un sistem închis ($N = \text{const.}$); în acest caz reprezentările $(T, \{P\}, \{X\})$ au două variante:

- reprezentarea $(T, V, N = \text{const.})$

$$\delta Q = C_{V, N} dT + \Lambda_N^{(V)} dV = N (c_V dT + \Lambda^{(V)} dv).$$

- reprezentarea $(T, \mathfrak{P}, N = \text{const.})$

$$\delta Q = C_{\mathfrak{P}, N} dT + \Lambda_N^{(\mathfrak{P})} d\mathfrak{P} = N (c_P dT + \lambda^{(P)} d\mathfrak{P}).$$

3.2.2 Expriarea capacităților calorice prin ecuații calorice de stare

Ecuția calorică de stare a unui sistem termodinamic este expresia energiei interne ca funcție de temperatură și de setul parametrilor de stare extensivi (2.35); o *ecuație calorică de stare generalizată* este echivalentul ecuației calorice de stare propriu zise pentru reprezentarea termodinamică generală (când pe o parte din gradele de libertate netermice se utilizează ca variabile parametri de stare intensivi, iar pe restul gradelor de libertate netermice se utilizează parametri de stare extensivi), adică este prin definiție expresia entalpiei generalizate (pe gradele de libertate pe care se utilizează ca variabile parametri de stare intensivi) ca funcție de variabilele anterior menționate:

$$\mathcal{H}_{\{i\}} = \mathcal{H}_{\{i\}}(T, \{P\}, \{X\}).$$

Utilizând ecuațiile calorice de stare (generalizate) se poate arăta că acestea permit deducerea capacităților calorice sensibile conform următoarei teoreme:

Teorema 3.1 a) *Capacitatea calorică sensibilă pentru procesul iso-extensiv pe toate gradele de libertate netermice se obține din ecuația calorică de stare prin derivare în raport cu temperatura*

$$C_{\{X\}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{X\}}. \quad (3.20)$$

b) *Capacitatea calorică sensibilă pentru procesul simplu general, când pe o parte din gradele de libertate netermice procesul este iso-intensiv, iar pe restul gradelor de libertate netermice procesul este iso-extensiv, se obține din ecuația calorică de stare generalizată (corespunzătoare reprezentării alese) prin derivare în raport cu temperatura*

$$C_{\{P\},\{X\}} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}}. \quad (3.21)$$

Demonstrație:

a) Se transformă derivata parțială a energiei interne într-un jacobian [pentru a putea efectua formal transformări de variabile, conform relației (A.17)], apoi se introduc variabilele naturale ale energiei interne (adică entropia și setul parametrilor de stare extensivi), urmată de reducerea jacobianilor la derivate parțiale [conform relației (A.15)]; rezultă egalitățile

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{X\}} = \frac{\partial (U, \{X\})}{\partial (T, \{X\})} = \frac{\partial (U, \{X\})}{\partial (S, \{X\})} \cdot \frac{\partial (S, \{X\})}{\partial (T, \{X\})} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{X\}} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{X\}}.$$

În final se utilizează definițiile temperaturii (2.19) și a capacității calorice iso-extensivă (3.4b) rezultând

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{X\}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{X\}} = C_{\{X\}},$$

adică s-a obținut relația (3.20).

b) Se procedează analog cazului precedent, iar schimbarea de variabile se face la variabilele naturale ale entalpiei generalizate (2.79); rezultă setul de egalități

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}} &= \frac{\partial (\mathcal{H}_{\{i\}}, \{P\}, \{X\})}{\partial (T, \{P\}, \{X\})} = \frac{\partial (\mathcal{H}_{\{i\}}, \{P\}, \{X\})}{\partial (S, \{P\}, \{X\})} \cdot \frac{\partial (S, \{P\}, \{X\})}{\partial (T, \{P\}, \{X\})} \\ &= \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial S} \right)_{\{P\},\{X\}} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}}. \end{aligned}$$

Prima derivată parțială din ultimul termen al egalităților anterioare se identifică cu temperatura, datorită formei diferențiale a entalpiei generalizate

$$d\mathcal{H}_{\{i\}} = T dS - \sum_i X_i dP_i + \sum_k P_k dX_k,$$

iar apoi se utilizează definiția capacității calorice simple (3.4a) rezultând

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}} = C_{\{P\},\{X\}},$$

adică relația (3.21). □

În particular, pentru un fluid neutru cu o singură componentă chimică și considerat ca sistem închis ($X_i = V, P_i = -\mathfrak{P}, N = \text{const.}$) există numai entalpia propriu zisă \mathcal{H} , iar capacitățile calorice isocoră $C_{V,N}$ și isobară $C_{\mathfrak{P},N}$ se determină cunoscând ecuația calorică de stare $\mathcal{U}(T, V, N)$ și respectiv ecuația calorică generalizată de stare $\mathcal{H}(T, \mathfrak{P}, N)$:

$$\begin{aligned} C_{V,N} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \\ C_{\mathfrak{P},N} &= \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P},N}. \end{aligned}$$

3.2.3 Relații între coeficienți termici și capacități calorice latente

Se vor discuta numai coeficienți termodinamici simpli pentru care există numai 2 grade de libertate interesante: gradul termic [care are parametri de stare (S, T)] și gradul netermic indicat cu "i" [care are parametri de stare (X_i, P_i)], iar pe restul gradelor de libertate netermice sunt constanți fie parametrul de stare intensiv, fie parametrul de stare extensiv [se va nota setul acestor parametri de stare prin $\{P\}, \{X\}$]. În funcție de parametrul de stare (extensiv sau intensiv) ales pentru gradul netermic interesant, sunt utilizate pentru exprimarea coeficienților termodinamici menționați anterior 2 descrieri termodinamice:

- descrierea $(T, X_i; \{P\}, \{X\})$ care are drept potențial termodinamic natural transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale energetice pe gradele de libertate termic și pe cel care are parametrul de stare intensiv constant, adică $\bar{U}_{T, \{P\}}$; conform definiției (2.91), acesta este un potențial Gibbs generalizat multiplu³ $\mathcal{G}_{\{P\}}^*$, care are forma diferențială

$$d\bar{U}_{T, \{P\}} = -S dT + P_i dX_i - \sum_j X_j dP_j + \sum_l P_l dX_l ;$$

- descrierea $(T, P_i; \{P\}, \{X\})$ care are drept potențial termodinamic natural transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale energetice pe gradele de libertate termic, netermic interesant și cele pe care parametri de stare intensivi sunt constanți, adică $\bar{U}_{T, P_i, \{P\}}$; conform definiției (2.91), acesta este un potențial Gibbs generalizat multiplu⁴ $\mathcal{G}_{P_i, \{P\}}^*$, care are forma diferențială

$$d\bar{U}_{T, P_i, \{P\}} = -S dT - X_i dP_i - \sum_j X_j dP_j + \sum_l P_l dX_l .$$

Utilizând descrierile termodinamice precedente se vor exprima capacitățile calorice latente prin coeficienți termici corespondenți:

a. Capacitatea calorică latentă simplă față de parametrul extensiv X_i este definită prin relația (3.7a); utilizând relația Maxwell corespunzătoare primilor 2 termeni din forma diferențială a potențialului termodinamic $\bar{U}_{T, \{P\}}$ și definiția (3.15) a coeficientului termic simplu al parametrului de stare intensiv pe gradul netermic interesant $\beta_{\{P\}, \{X\}}^{(i)}$, se obține setul de egalități:

$$\Lambda_{\{P\}, \{X\}}^{(X_i)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, \{P\}, \{X\}} = -T \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{X_i, \{P\}, \{X\}} = -T P_i \beta_{\{P\}, \{X\}}^{(i)} . \quad (3.22)$$

b. Capacitatea calorică latentă simplă față de parametrul intensiv P_i este definită prin relația (3.7b); utilizând relația Maxwell corespunzătoare primilor 2 termeni din forma diferențială a potențialului termodinamic $\bar{U}_{T, P_i, \{P\}}$ și definiția (3.14) a coeficientului termic simplu al parametrului de stare extensiv pe gradul netermic interesant $\alpha_{\{P\}, \{X\}}^{(i)}$, se obțin egalitățile următoare:

$$\Lambda_{\{P\}, \{X\}}^{(P_i)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P_i} \right)_{T, \{P\}, \{X\}} = T \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{P_i, \{P\}, \{X\}} = T X_i \alpha_{\{P\}, \{X\}}^{(i)} . \quad (3.23)$$

Din egalitățile precedente rezultă că cele 2 tipuri de capacități latente simple se exprimă prin coeficienți termici simpli corespondenți.

Pe de altă parte, cei 2 coeficienți termici simpli ai parametrilor de stare de pe gradul netermic interesant "i" sunt corelați. Pentru a deduce această relație se transformă derivata

³În cazul când pe gradele de libertate netermice neinteresante există numai parametri de stare extensivi constanți reprezentarea utilizată este $(T, X_i, \{X\})'$, iar potențialul natural corespunzător este energia liberă.

⁴În cazul când pe gradele de libertate netermice neinteresante există numai parametri de stare extensivi constanți reprezentarea utilizată este $(T, P_i, \{X\})'$, iar potențialul natural corespunzător este un potențial Gibbs simplu.

parțială din definiția (3.15) într-un jacobian [conform relației (A.15)] și se efectuează schimbarea de variabile care să conducă la coeficientul termic conjugat:

$$\begin{aligned}\beta_{\{P\},\{X\}}^{(i)} &= \frac{1}{P_i} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{X_i,\{P\},\{X\}} = \frac{1}{P_i} \frac{\partial (P_i, X_i, \{P\}, \{X\})}{\partial (T, X_i, \{P\}, \{X\})} \\ &= \frac{1}{P_i} \frac{\partial (P_i, X_i, \{P\}, \{X\})}{\partial (P_i, T, \{P\}, \{X\})} \cdot \frac{\partial (P_i, T, \{P\}, \{X\})}{\partial (T, X_i, \{P\}, \{X\})}.\end{aligned}$$

Primul jacobian din egalitatea precedentă se reduce la o derivată parțială care este legată direct de definiția (3.14) a coeficientului termic simplu al parametrului extensiv X_i :

$$\frac{\partial (P_i, X_i, \{P\}, \{X\})}{\partial (P_i, T, \{P\}, \{X\})} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{P_i,\{P\},\{X\}} = X \alpha_{\{P\},\{X\}}^{(i)};$$

al doilea jacobian se transformă conform relațiilor (A.15) – (A.18), iar derivata parțială rezultantă se exprimă prin susceptibilitatea isotermă simplă de pe gradul de libertate netermic interesant [conform definiției (3.11a)]:

$$\frac{\partial (P_i, T, \{P\}, \{X\})}{\partial (T, X_i, \{P\}, \{X\})} = \frac{-1}{\frac{\partial (X_i, T, \{P\}, \{X\})}{\partial (P_i, T, \{P\}, \{X\})}} = \frac{-1}{\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right)_{T,\{P\},\{X\}}} = \frac{-1}{X \chi_{T,\{P\},\{X\}}^{(i)}}.$$

Atunci, prin substituirea celor 2 jacobieni cu coeficienții termodinamici conform egalităților precedente, rezultă relația între coeficienții termici simpli conjugăți:

$$\beta_{\{P\},\{X\}}^{(i)} = - \frac{1}{P_i} \frac{\alpha_{\{P\},\{X\}}^{(i)}}{\chi_{T,\{P\},\{X\}}^{(i)}}. \quad (3.24)$$

Se vor particulariza relațiile anterioare (3.22) – (3.24) pentru un fluid neutru cu o singură componentă chimică și considerat ca sistem închis ($X_i = V$, $P_i = -\mathfrak{P}$, $N = \text{const.}$); în acest caz nu există parametri intensivi neinteresanti constanți $\{P\}$, iar setul parametrilor extensivi neinteresanti constanți $\{X\}$ se reduce la numărul de particule N . Atunci se obțin relațiile următoare:

$$\begin{aligned}\Lambda_N^{(V)} &= T \mathfrak{P} \beta, \\ \Lambda_N^{(\mathfrak{P})} &= T V \alpha, \\ \beta &= \frac{1}{\mathfrak{P}} \frac{\alpha}{\varkappa_T}.\end{aligned}$$

3.2.4 Relațiile Reech și Mayer - Le Chatelier generalizate

Se vor considera numai 2 grade de libertate termodinamice interesante, care vor fi indicate prin "i" și "l", iar pe restul gradelor de libertate termodinamice sunt constanți fie parametrul de stare intensiv, fie parametrul de stare extensiv [se va nota setul acestor parametri de stare energetici prin $\{P\}$, $\{Y\}$]⁵.

Pentru această situație foarte generală se vor evidenția două relații remarcabile între coeficienții termodinamici simpli asociați gradelor de libertate termodinamice menționate anterior.

Teorema 3.2 *Relația Reech generalizată*

$$\frac{\left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i} \right)_{Y_l,\{P\},\{Y\}}}{\left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i} \right)_{P_l,\{P\},\{Y\}}} = \frac{\left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_l} \right)_{Y_i,\{P\},\{Y\}}}{\left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_l} \right)_{P_i,\{P\},\{Y\}}}. \quad (3.25)$$

⁵Se utilizează notația generală energetică datorită faptului că nu se precizează natura termică sau netermică a gradelor de libertate discutate.

Demonstrație: Se exprimă derivata parțială de la numărătorul membrului stâng printr-un jacobian [pentru a putea utiliza proprietățile (A.15) – (A.18)] și apoi se efectuează schimbări de variabile astfel încât să se formeze derivata parțială de la numitorul membrului stâng; prin transformarea jacobianilor rezultanți în derivate parțiale se obțin egalitățile succesive:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{Y_i, \{P\}, \{Y\}} &= \frac{\partial (Y_i, Y_l, \{P\}, \{Y\})}{\partial (P_i, Y_l, \{P\}, \{Y\})} \\ &= \frac{\partial (Y_i, Y_l, \{P\}, \{Y\})}{\partial (Y_i, P_l, \{P\}, \{Y\})} \cdot \frac{\partial (Y_i, P_l, \{P\}, \{Y\})}{\partial (P_i, P_l, \{P\}, \{Y\})} \cdot \frac{\partial (P_i, P_l, \{P\}, \{Y\})}{\partial (P_i, Y_l, \{P\}, \{Y\})} \\ &= \left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_l}\right)_{Y_i, \{P\}, \{Y\}} \cdot \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{P_l, \{P\}, \{Y\}} \cdot \left(\frac{\partial P_l}{\partial Y_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} ; \end{aligned}$$

dar ultima derivată parțială se poate inversa conform relației (A.20), astfel că se obține egalitatea

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{Y_i, \{P\}, \{Y\}} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{P_l, \{P\}, \{Y\}} \frac{\left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_l}\right)_{Y_i, \{P\}, \{Y\}}}{\left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}}},$$

care este echivalentă cu relația Reech generalizată (3.25). \square

Relația Reech generalizată se va particulariza pentru cazul când se consideră "i" un grad de libertate netermic ($Y_i = X_i$), iar "l" este gradul de libertate termic ($Y_l = S, P_l = T$); conform alegerilor anterioare toți parametrii extensivi neinteresanti constanți sunt netermici, ceea ce permite utilizarea notației $\{Y\} = \{X\}$.

Datorită alegerilor făcute anterior, relația generală (3.25) devine

$$\frac{\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{S, \{P\}, \{X\}}}{\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{T, \{P\}, \{X\}}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X_i, \{P\}, \{X\}}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_i, \{P\}, \{X\}}},$$

dar conform relațiilor (3.4) derivatele entropiei în raport cu temperatura se exprimă prin capacități calorice

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{a_i, \{P\}, \{X\}} = \frac{1}{T} C_{a_i, \{P\}, \{X\}}, \quad a_i = X_i \text{ sau } P_i,$$

iar derivatele parametrului extensiv netermic în raport cu parametrul intensiv conjugat se exprimă prin susceptibilități, conform relațiilor (3.11)

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{a_0, \{P\}, \{X\}} = X \chi_{a_0, \{P\}, \{X\}}^{(i)}, \quad a_0 = S \text{ sau } T.$$

Atunci, egalitatea anterioară devine

$$\frac{\chi_{S, \{P\}, \{X\}}^{(i)}}{\chi_{T, \{P\}, \{X\}}^{(i)}} = \frac{C_{X_i, \{P\}, \{X\}}}{C_{P_i, \{P\}, \{X\}}}, \quad (3.26)$$

care este *relația Reech propriu-zisă*: raportul susceptibilităților simple adiabatică și isotermă este egal cu raportul capacităților calorice sensibile simple corespondente iso-extensiv și iso-intensiv.

În cazul unui fluid neutru cu o singură componentă chimică și considerat ca sistem închis ($X_i = V, P_i = -\mathfrak{P}, N = \text{const.}$) relația Reech devine

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_{V,N}}{C_{\mathfrak{P},N}} = \frac{c_V}{c_P}.$$

Teorema 3.3 *Relația Mayer - Le Chatelier generalizată*

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} - \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{Y_i, \{P\}, \{Y\}} = \frac{\left[\left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_i}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}}\right]^2}{\left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}}} \quad (3.27)$$

Demonstrație: Se procedează analog cu demonstrația precedentă: se exprimă prima derivată parțială din membrul stâng printr-un jacobian [pentru a putea utiliza proprietățile (A.15) – (A.18)] și apoi se efectuează o schimbare de variabile astfel încât să se formeze a doua derivată parțială din membrul stâng; prin transformarea jacobianilor rezultanți în derivate parțiale primul jacobian se exprimă printr-un determinant de ordinul 2, iar al doilea jacobian se reduce la o simplă derivată parțială, astfel că se obțin egalitățile succesive:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} &= \frac{\partial (Y_i, P_l, \{P\}, \{Y\})}{\partial (P_i, P_l, \{P\}, \{Y\})} \\ &= \frac{\partial (Y_i, P_l, \{P\}, \{Y\})}{\partial (P_i, Y_l, \{P\}, \{Y\})} \cdot \frac{\partial (P_i, Y_l, \{P\}, \{Y\})}{\partial (P_i, P_l, \{P\}, \{Y\})} \\ &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{Y_l, \{P\}, \{Y\}} & \left(\frac{\partial Y_i}{\partial Y_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} \\ \left(\frac{\partial P_l}{\partial P_i}\right)_{Y_l, \{P\}, \{Y\}} & \left(\frac{\partial P_l}{\partial Y_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} \end{vmatrix} \cdot \left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} \end{aligned}$$

În ultima egalitate se efectuează calculele algebrice și rezultă

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} &= \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{Y_l, \{P\}, \{Y\}} \cdot \left(\frac{\partial P_l}{\partial Y_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} \cdot \left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} \\ &\quad - \left(\frac{\partial Y_i}{\partial Y_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} \cdot \left(\frac{\partial P_l}{\partial P_i}\right)_{Y_l, \{P\}, \{Y\}} \cdot \left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}}; \end{aligned}$$

dar în primul termen din membrul drept ultimele două derivate parțiale se reduc reciproc [datorită proprietății (A.18)], iar prima derivată din al doilea termen se transformă utilizând o relație Maxwell a potențialului $\bar{U}_{P_i, \{P\}}$:

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial Y_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} = - \left(\frac{\partial P_l}{\partial P_i}\right)_{Y_l, \{P\}, \{Y\}}$$

Pe baza observațiilor anterioare egalitatea inițială devine:

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{Y_l, \{P\}, \{Y\}} + \left[\left(\frac{\partial P_l}{\partial P_i}\right)_{Y_l, \{P\}, \{Y\}}\right]^2 \cdot \left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}};$$

în ultima relație se utilizează proprietatea (A.21) a funcțiilor implicite

$$\left(\frac{\partial P_l}{\partial P_i}\right)_{Y_l, \{P\}, \{Y\}} = - \frac{\left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_i}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}}}{\left(\frac{\partial Y_l}{\partial P_l}\right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}}}$$

astfel că rezultă relația (3.26). □

Se va particulariza relația (3.27) pentru două cazuri importante.

1. Se alege "i" ca fiind gradul de libertate termic ($Y_i = S$, $P_i = T$) și "l" ca fiind un grad de libertate netermic ($Y_l = X_l$); atunci gradele de libertate neinteresante sunt toate netermice și se va nota $\{Y\} = \{X\}$.

Cu alegerea anterioară relația (3.27) se rescrie în forma

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_i, \{P\}, \{X\}} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X_i, \{P\}, \{X\}} = \frac{\left[\left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{P_i, \{P\}, \{X\}}\right]^2}{\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{T, \{P\}, \{X\}}}$$

În membrul stâng derivatele entropiei de exprimă prin capacități calorice [conform definițiilor (3.4)]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{a_i, \{P\}, \{X\}} = \frac{1}{T} C_{a_i, \{P\}, \{X\}}, \quad a_i = X_i \text{ sau } P_i,$$

iar în membrul drept se utilizează definițiile (3.14) pentru coeficientul termic al parametrului extensiv X_i și respectiv (3.11) pentru susceptibilitatea isotermă pe gradul de libertate "l"

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{P_i, \{P\}, \{X\}} &= X \alpha_{\{P\}, \{X\}}^{(l)} \\ \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{T, \{P\}, \{X\}} &= X \chi_{T, \{P\}, \{X\}}^{(l)}. \end{aligned}$$

Pe baza rezultatelor anterioare se obține

$$C_{P_i, \{P\}, \{X\}} - C_{X_i, \{P\}, \{X\}} = T X \frac{\left[\alpha_{\{P\}, \{X\}}^{(l)}\right]^2}{\chi_{T, \{P\}, \{X\}}^{(l)}}, \quad (3.28)$$

care este *relația Mayer pentru capacitățile calorice*.

În cazul unui fluid neutru cu o singură componentă chimică și considerat ca sistem închis relația Mayer pentru capacități calorice devine

$$C_{\Phi, N} - C_{V, N} = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T},$$

sau pentru căldurile specifice

$$c_P - c_V = Tv \frac{\alpha^2}{\kappa_T}.$$

2. Se alege "i" ca fiind gradul de libertate netermic ($Y_i = X_i$) și "l" ca fiind un grad de libertate termic ($Y_l = S$, $P_l = T$); atunci gradele de libertate neinteresante sunt, de asemenea, toate netermice și se va nota $\{Y\} = \{X\}$.

Cu alegerea anterioară relația (3.27) se rescrie în forma

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{T, \{P\}, \{X\}} - \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{S, \{P\}, \{X\}} = \frac{\left[\left(\frac{\partial S}{\partial P_i}\right)_{T, \{P\}, \{X\}}\right]^2}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_i, \{P\}, \{X\}}}$$

În membrul stâng derivatele parametrului extensiv netermic se exprimă prin susceptibilități [conform definițiilor (3.11)]

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{a_0, \{P\}, \{X\}} = X \chi_{a_0, \{P\}, \{X\}}^{(i)}, \quad a_0 = S \text{ sau } T,$$

iar în membrul drept se utilizează definițiile capacității calorice latente $\Lambda_{\{P\}, \{X\}}^{(P_i)}$ (3.8) și apoi relația (3.23) pentru a exprima rezultatul prin coeficientul termic al parametrului extensiv

$\alpha_{\{P\},\{X\}}^{(i)}$ și respectiv (3.4) pentru capacitatea calorică simplă

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P_i}\right)_{T,\{P\},\{X\}} &= \frac{1}{T} \Lambda_{\{P\},\{X\}}^{(P_i)} = X \alpha_{\{P\},\{X\}}^{(i)} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_i,\{P\},\{X\}} &= \frac{1}{T} C_{P_i,\{P\},\{X\}}. \end{aligned}$$

Pe baza rezultatelor anterioare se obține

$$\chi_{T,\{P\},\{X\}}^{(i)} - \chi_{S,\{P\},\{X\}}^{(i)} = T X \frac{\left[\alpha_{\{P\},\{X\}}^{(i)}\right]^2}{C_{P_i,\{P\},\{X\}}}, \quad (3.29)$$

care este *relația Mayer pentru susceptibilități*.

În cazul unui fluid neutru cu o singură componentă chimică și considerat ca sistem închis relația Mayer pentru susceptibilități devine

$$\kappa_T - \kappa_S = T V \frac{\alpha^2}{C_{p,N}} = T v \frac{\alpha^2}{c_p}.$$

3.3 Exprimarea coeficienților termodinamici simpli prin potențiale termodinamice

3.3.1 Exprimarea coeficienților termodinamici prin entalpia generalizată

Se consideră setul coeficienților termodinamici simpli corespunzători proceselor în care:

– gradul de libertate termic și un grad de libertate netermic-nehimic (care este indicat prin "i") sunt interesante;

– pe restul gradelor de libertate netermice se mențin constanți parametrii de stare intensivi sau extensivi (grade de libertate neinteresante); pentru simplificarea notațiilor se vor considera toate gradele de libertate netermice care au parametrii de stare intensivi constanți $(P_1, \dots, P_{i-1}) \equiv \{P\}$ că sunt ordonate înaintea gradului interesant "i" și toate gradele de libertate care au parametrii de stare extensivi constanți $(X_{i+1}, \dots, X_r) \equiv \{X\}$ că sunt ordonate după gradul interesant "i".

Dacă se utilizează reprezentarea termodinamică care conține parametrii de stare extensivi pe gradele de libertate interesante (S, X_i) și parametrii de stare constanți pe gradele de libertate neinteresante $(\{P\}, \{X\})$, atunci potențialul termodinamic natural (acestei reprezentări) este entalpia generalizată (2.79) care implică transformarea Legendre a ecuației termodinamice fundamentale energetice pe gradele de libertate netermice cu parametrii de stare intensivi constanți

$$\mathcal{H}_{\{i\}}(S, X_i, \{P\}, \{X\}) = \inf_{X_1, \dots, X_{i-1}} \left[\mathcal{U}(S, X_1, \dots, X_r) - \sum_{j=1}^{i-1} P_j X_j \right],$$

iar aceasta are forma diferențială⁶

$$d\mathcal{H}_{\{i\}} = T dS + P_i dX_i - \sum_{j=1}^{i-1} X_j dP_j + \sum_{l=i+1}^r P_l dX_l.$$

Datorită faptului că numai cele 2 grade de libertate termodinamice sunt active, numai primii 2 termeni din forma diferențială precedentă sunt interesați și hessiana parțială a entalpiei

⁶ Este posibil ca pe toate gradele de libertate neinteresante să fie numai parametri de stare extensivi constanți (adică setul $\{P\}$ este vid); în acest caz entalpia $\mathcal{H}_{\{i\}}$ se reduce la energia internă ca ecuație termodinamică fundamentală.

$\mathcal{H}_{\{i\}}$ pentru gradele de libertate termodinamice active are determinantul

$$\Delta \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial S \partial X_i} \\ \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial X_i \partial S} & \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial X_i^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{X_i, \{P\}, \{X\}} & \left(\frac{\partial T}{\partial X_i} \right)_{S, \{P\}, \{X\}} \\ \left(\frac{\partial P_i}{\partial S} \right)_{X_i, \{P\}, \{X\}} & \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i} \right)_{S, \{P\}, \{X\}} \end{vmatrix} \\ = \frac{\partial (T, P_i, \{P\}, \{X\})}{\partial (S, X_i, \{P\}, \{X\})}. \quad (3.30)$$

În condițiile precizate anterior este valabilă următoarea teoremă.

Teorema 3.4 *Coefficienții termodinamici simpli $C_{P_i, \{P\}, \{X\}}$ și $C_{X_i, \{P\}, \{X\}}$ (capacități calorice sensibile), $\chi_{T, \{P\}, \{X\}}^{(i)}$ și $\chi_{S, \{P\}, \{X\}}^{(i)}$ (susceptibilități), $\alpha_{\{P\}, \{X\}}^{(i)}$ și $\beta_{\{P\}, \{X\}}^{(i)}$ (coeficienți termici), $\Lambda_{\{P\}, \{X\}}^{(X_i)}$ și $\Lambda_{\{P\}, \{X\}}^{(P_i)}$ (capacități calorice latente) se exprimă prin derivatele de ordinul 2 ale entalpiei generalizate $\mathcal{H}_{\{i\}}$.*

Demonstrație: Pentru simplificarea notațiilor, nu se vor mai scrie parametrii de stare ai gradelor neinteresante $\{P\}, \{X\}$ (care sunt constanți) ca indici la derivatele parțiale sau în jacobieni.

Se va utiliza următoarea metodă de deducere pentru fiecare dintre coeficienții termodinamici menționați în enunțul teoremei:

- se exprimă coeficientul termodinamic respectiv printr-o derivată parțială, conform definiției;
- se transformă derivata parțială într-un jacobian, pentru a efectua mai facil schimbări de variabile convenabile situației respective;
- se va efectua schimbarea de variabile care conduce la derivate ale parametrilor de stare exprimabile prin derivate de ordinul 2 ale entalpiei generalizate;
- se reduc jacobienii obținuți prin schimbarea de variabile la derivate parțiale;
- se exprimă derivatele parțiale ale parametrilor de stare prin derivate de ordinul 2 ale entalpiei generalizate⁷.

În continuare se vor deduce expresiile cerute de teoremă pentru fiecare dintre coeficienții termodinamici menționați în enunțul teoremei.

1. *Capacitatea calorică sensibilă iso-extensivă*

$$C_{X_i, \{P\}, \{X\}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X_i} = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{X_i}} = \frac{T}{\frac{\partial^2 \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial S^2}}. \quad (3.31)$$

2. *Capacitatea calorică sensibilă iso-intensivă*

$$C_{P_i, \{P\}, \{X\}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P_i} = T \frac{\partial (S, P_i)}{\partial (T, P_i)} = T \frac{\partial (S, P_i)}{\partial (S, X_i)} \cdot \frac{\partial (S, X_i)}{\partial (T, P_i)} \\ = T \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i} \right)_S \frac{1}{\frac{\partial (T, P_i)}{\partial (S, X_i)}} = \frac{T}{\Delta} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial X_i^2}. \quad (3.32)$$

3. *Susceptibilitatea isotermă*

$$\chi_{T, \{P\}, \{X\}}^{(i)} = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right)_T = \frac{1}{X} \frac{\partial (X_i, T)}{\partial (P_i, T)} = \frac{1}{X} \frac{\partial (X_i, T)}{\partial (S, X_i)} \cdot \frac{\partial (S, X_i)}{\partial (P_i, T)} \\ = \frac{-1}{X} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{X_i} \frac{-1}{\frac{\partial (T, P_i)}{\partial (S, X_i)}} = \frac{1}{X \Delta} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial S^2}. \quad (3.33)$$

⁷Metoda expusă anterior nu este singura posibilă, dar este probabil cea mai elegantă; se pot obține aceleași rezultate fără utilizarea jacobienilor în etapele intermediare, prin utilizarea formulelor funcțiilor implicite și a regulilor generale de derivare a funcțiilor compuse.

4. Susceptibilitatea adiabatică

$$\chi_{S,\{P\},\{X\}}^{(i)} = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right)_S = \frac{1}{X} \frac{1}{\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i} \right)_S} = \frac{1}{X} \frac{1}{\frac{\partial^2 \mathcal{H}_{(i)}}{\partial X_i^2}}. \quad (3.34)$$

5. Coeficientul termic al parametrului extensiv

$$\begin{aligned} \alpha_{\{P\},\{X\}}^{(i)} &= \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{P_i} = \frac{1}{X} \frac{\partial (X_i, P_i)}{\partial (T, P_i)} = \frac{1}{X} \frac{\partial (X_i, P_i)}{\partial (S, X_i)} \cdot \frac{\partial (S, X_i)}{\partial (T, P_i)} \\ &= \frac{-1}{X} \left(\frac{\partial P_i}{\partial S} \right)_{X_i} \frac{1}{\frac{\partial (T, P_i)}{\partial (S, X_i)}} = \frac{-1}{X \Delta} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{(i)}}{\partial S \partial X_i}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

6. Coeficientul termic al parametrului intensiv

$$\begin{aligned} \beta_{\{P\},\{X\}}^{(i)} &= \frac{1}{P_i} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{X_i} = \frac{1}{P_i} \frac{\partial (P_i, X_i)}{\partial (T, X_i)} = \frac{1}{P_i} \frac{\partial (P_i, X_i)}{\partial (S, X_i)} \cdot \frac{\partial (S, X_i)}{\partial (T, X_i)} \\ &= \frac{1}{P_i} \left(\frac{\partial P_i}{\partial S} \right)_{X_i} \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{X_i}} = \frac{1}{P_i} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{H}_{(i)}}{\partial S \partial X_i}}{\frac{\partial^2 \mathcal{H}_{(i)}}{\partial S^2}}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

7. Capacitatea calorică latentă față de parametrul extensiv

$$\begin{aligned} \Lambda_{\{P\},\{X\}}^{(X_i)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_T = T \frac{\partial (S, T)}{\partial (X_i, T)} = T \frac{\partial (S, T)}{\partial (S, X_i)} \cdot \frac{\partial (S, X_i)}{\partial (X_i, T)} \\ &= T \left(\frac{\partial T}{\partial X_i} \right)_S \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{X_i}} = -T \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{H}_{(i)}}{\partial S \partial X_i}}{\frac{\partial^2 \mathcal{H}_{(i)}}{\partial S^2}}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

8. Capacitatea calorică latentă față de parametrul intensiv

$$\begin{aligned} \Lambda_{\{P\},\{X\}}^{(P_i)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P_i} \right)_T = T \frac{\partial (S, T)}{\partial (P_i, T)} = T \frac{\partial (S, T)}{\partial (S, X_i)} \cdot \frac{\partial (S, X_i)}{\partial (P_i, T)} \\ &= T \left(\frac{\partial T}{\partial X_i} \right)_S \frac{-1}{\frac{\partial (T, P_i)}{\partial (S, X_i)}} = \frac{-T}{\Delta} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{(i)}}{\partial S \partial X_i}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Din rezultatele deduse anterior, rezultă că toți coeficienții termodinamici menționați în enunțul teoremei se pot exprima prin derivatele de ordinul 2 ale entalpiei $\mathcal{H}_{\{i\}}$. \square

Pentru a simplifica prezentarea unor consecințe ale teoremei anterioare, se vor utiliza următoarele notații:

- pentru derivatele parțiale ale entalpiei generalizate

$$\mathcal{H}_{ss} \equiv \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{(i)}}{\partial S^2}, \quad \mathcal{H}_{xx} \equiv \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{(i)}}{\partial X_i^2}, \quad \mathcal{H}_{sx} \equiv \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{(i)}}{\partial S \partial X_i};$$

- pentru coeficienții termodinamici

$$\begin{cases} C_X \equiv C_{X_i,\{P\},\{X\}} \\ C_P \equiv C_{P_i,\{P\},\{X\}} \end{cases} \quad \begin{cases} \chi_T \equiv \chi_{T,\{P\},\{X\}}^{(i)} \\ \chi_S \equiv \chi_{S,\{P\},\{X\}}^{(i)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha \equiv \alpha_{\{P\},\{X\}}^{(i)} \\ \beta \equiv \beta_{\{P\},\{X\}}^{(i)} \end{cases} \quad \begin{cases} \Lambda_X \equiv \Lambda_{\{P\},\{X\}}^{(X_i)} \\ \Lambda_P \equiv \Lambda_{\{P\},\{X\}}^{(P_i)} \end{cases}$$

Utilizând notațiile simplificate relațiile (3.31) – (3.38) devin:

$$\begin{cases} C_X = T \frac{1}{\mathcal{H}_{ss}} \\ C_P = T \frac{\mathcal{H}_{xx}}{\Delta} \end{cases} \quad \begin{cases} \chi_T = \frac{1}{X} \frac{\mathcal{H}_{ss}}{\Delta} \\ \chi_S = \frac{1}{X} \frac{1}{\mathcal{H}_{xx}} \end{cases} \quad \begin{cases} \alpha = \frac{-1}{X} \frac{\mathcal{H}_{sx}}{\Delta} \\ \beta = \frac{1}{P} \frac{\mathcal{H}_{sx}}{\mathcal{H}_{ss}} \end{cases} \quad \begin{cases} \Lambda_X = -T \frac{\mathcal{H}_{sx}}{\mathcal{H}_{ss}} \\ \Lambda_P = -T \frac{\mathcal{H}_{sx}}{\Delta} \end{cases}$$

Prin combinarea relațiilor precedente se pot deduce principalele relații dintre coeficienții termodinamici simpli corespondenți care au fost demonstrate prin alte metode în secțiunea anterioară.

- Relațiile dintre capacitățile calorice latente și coeficienții termici:

$$\begin{aligned} \Lambda_X &= -T P \beta \\ \Lambda_P &= T X \alpha \end{aligned}$$

care sunt identice cu relațiile (3.22) și (3.23).

- Relația dintre coeficienții termici conjugați:

$$\beta = \frac{1}{P} \frac{\mathcal{H}_{sx}/\Delta}{\mathcal{H}_{ss}/\Delta} = \frac{-1}{P} \frac{\alpha}{\chi_T},$$

care este identică cu relația (3.24).

- Relația dintre raportul susceptibilităților adiabatică și isotermă cu raportul capacităților calorice sensibile iso-extensive și iso-intensive:

$$\frac{\chi_S}{\chi_T} = \frac{\Delta}{\mathcal{H}_{ss} \mathcal{H}_{xx}} = \frac{C_X/T}{C_P/T} = \frac{C_X}{C_P},$$

care este relația Reech (3.26).

- Diferența capacităților calorice conjugate:

$$C_P - C_X = T \left(\frac{\mathcal{H}_{xx}}{\Delta} - \frac{1}{\mathcal{H}_{ss}} \right) = T \frac{(\mathcal{H}_{sx})^2}{\Delta \cdot \mathcal{H}_{ss}} = T X \frac{\alpha^2}{\chi_T},$$

[a treia egalitate se obține datorită faptului că jacobianul hessianei parțiale a entalpiei este $\Delta = \mathcal{H}_{ss} \cdot \mathcal{H}_{xx} - (\mathcal{H}_{sx})^2$]; se observă că s-a obținut relația Mayer (3.28).

- Diferența susceptibilităților conjugate:

$$\chi_T - \chi_S = \frac{1}{X} \left(\frac{\mathcal{H}_{ss}}{\Delta} - \frac{1}{\mathcal{H}_{xx}} \right) = \frac{1}{X} \frac{(\mathcal{H}_{sx})^2}{\Delta \cdot \mathcal{H}_{xx}} = T X \frac{\alpha^2}{C_P},$$

[a treia egalitate s-a obținut prin explicitarea jacobianului Δ] iar rezultatul este relația Mayer pentru susceptibilități (3.29).

3.3.2 Exprimarea coeficienților termodinamici prin potențialele termodinamice naturale

Se vor exprima principalii coeficienți termodinamici simpli prin derivate ale potențialelor termodinamice ale căror variabile naturale sunt parametrii de stare utilizați pentru definițiile coeficienților termodinamici respectivi.

a. *Capacitatea calorică sensibilă simplă*, conform definiției (3.4a), se exprimă prin variabilele $(T, \{P_j\}, \{X_l\})$ care implică un potențial Gibbs generalizat multiplu (2.91); atunci se obține

$$C_{\{P_j\}, \{X_l\}} = T \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} \right)_{\{P_j\}, \{X_l\}} = -T \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}_{\{j\}}^*}{\partial T^2} \right)_{\{P_j\}, \{X_l\}} \quad (3.39)$$

În particular, capacitatea calorică complet iso-extensivă $C_{\{X\}}$ (când nu există parametri de stare intensivi netermici constanți) implică variabilele $(T, \{X\})$, adică se obține din energia liberă

$$C_{\{X\}} = -T \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} \right)_{\{X\}}. \quad (3.40)$$

b. Susceptibilitatea isotermă simplă pe gradul de libertate "i", conform definiției (3.11a), se exprimă prin variabilele $(T, P_i, \{P_j\}', \{X_l\})$ care implică un potențial Gibbs generalizat multiplu (2.91); atunci se obține

$$\chi_{T, \{P_j\}', \{X_l\}}^{(i)} = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right)_{T, \{P_j\}', \{X_l\}} = \frac{-1}{X} \left(\frac{\partial^2 G_{i, \{j\}}^*}{\partial P_i^2} \right)_{T, \{P_j\}', \{X_l\}} \quad (3.41)$$

În particular, susceptibilitatea isotermă complet iso-extensivă $\chi_{T, \{X\}'}^{(i)}$, (când nu există parametri de stare intensivi netermici constanți) implică variabilele $(T, P_i, \{X\}')$, adică se obține dintr-un potențial Gibbs (generalizat) simplu:

$$\chi_{T, \{X\}'}^{(i)} = \frac{-1}{X} \left(\frac{\partial^2 G_i}{\partial P_i^2} \right)_{T, \{X\}'} \quad (3.42)$$

c. Susceptibilitatea adiabatică simplă pe gradul de libertate "i", conform definiției (3.11b), se exprimă prin variabilele $(S, P_i, \{P_j\}', \{X_l\})$ care implică o entalpie generalizată multiplă (2.79); atunci se obține

$$\chi_{S, \{P_j\}', \{X_l\}}^{(i)} = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right)_{S, \{P_j\}', \{X_l\}} = \frac{-1}{X} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}_{i, \{j\}}}{\partial P_i^2} \right)_{S, \{P_j\}', \{X_l\}} \quad (3.43)$$

În particular, susceptibilitatea adiabatică complet iso-extensivă $\chi_{S, \{X\}'}^{(i)}$, (când nu există parametri de stare intensivi netermici constanți) implică variabilele $(S, P_i, \{X\}')$, adică se obține dintr-o entalpie (generalizată) simplă:

$$\chi_{S, \{X\}'}^{(i)} = \frac{-1}{X} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}_i}{\partial P_i^2} \right)_{S, \{X\}'} \quad (3.44)$$

d. Coeficientul termic simplu al parametrului extensiv de pe gradul de libertate "i", conform definiției (3.14), se exprimă prin variabilele $(T, P_i, \{P_j\}', \{X_l\})$ care implică un potențial Gibbs generalizat multiplu (2.91); atunci se obține

$$\alpha_{\{P_j\}', \{X_l\}}^{(i)} = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{P_i, \{P_j\}', \{X_l\}} = \frac{-1}{X} \left(\frac{\partial^2 G_{i, \{j\}}^*}{\partial T \partial P_i} \right)_{\{P_j\}', \{X_l\}} \quad (3.45)$$

În particular, coeficientul termic complet iso-extensiv al parametrului extensiv de pe gradul de libertate "i", $\alpha_{\{X\}'}^{(i)}$, (când nu există parametri de stare intensivi netermici constanți) implică variabilele $(T, P_i, \{X\}')$, adică se obține dintr-un potențial Gibbs (generalizat) simplu:

$$\alpha_{\{X\}'}^{(i)} = \frac{-1}{X} \left(\frac{\partial^2 G_i}{\partial T \partial P_i} \right)_{\{X\}'} \quad (3.46)$$

e. Coeficientul termic simplu al parametrului intensiv de pe gradul de libertate "i", conform definiției (3.15), se exprimă prin variabilele $(T, X_i, \{P_j\}, \{X_l\}')$ care implică un potențial Gibbs generalizat multiplu (2.91); atunci se obține

$$\beta_{\{P_j\}, \{X_l\}'}^{(i)} = \frac{1}{P_i} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{X_i, \{P_j\}, \{X_l\}'} = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial^2 G_{\{j\}}^*}{\partial T \partial X_i} \right)_{\{P_j\}, \{X_l\}'} \quad (3.47)$$

În particular, coeficientul termic complet iso-extensiv al parametrului intensiv de pe gradul de libertate "i", $\beta_{\{X\}'}^{(i)}$, (când nu există parametri de stare intensivi netermici constanți) implică variabilele $(T, X_i, \{X\}')$, adică se obține din energia liberă:

$$\beta_{\{X\}'}^{(i)} = \frac{1}{P_i} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T \partial X_i} \right)_{\{X\}'} \quad (3.48)$$

f. Capacitățile calorice latente, definite prin relațiile (3.7), sunt legate direct de coeficienții termici corespondenți prin relațiile (3.22) - (3.23), astfel că nu mai este necesar să se discute acești coeficienți.

Capitolul 4

Condiții de echilibru

Problema centrală a termodinamicii neo-gibbsiene (Callen) este determinarea stării de echilibru rezultante în urma compunerii unor sisteme termodinamice; adică, în mod explicit:

- se consideră un sistem compus și aflat inițial într-o stare de echilibru împiedicat (subsistemele sunt separate prin frontiere interne total impermeabile),
- se înlătură unele constrângeri interne (frontierele devin parțial/total permeabile), dar permeabilitatea minimă este *diatermalitatea*,
- se cere determinarea condițiilor necesare și suficiente ca stările subsistemelor să fie stări de echilibru termodinamic¹.

Problema anterioară se rezolvă pe baza *Principiului de maxim al entropiei*, care este consecința directă a faptului că entropia, ca ecuație termodinamică fundamentală pentru stările de echilibru ale unui sistem termodinamic, este o funcție *concavă* (în raport cu ansamblul variabilelor) și o funcție *aditivă* (pentru un sistem compus).

4.1 Condițiile de echilibru pentru sisteme izolate

4.1.1 Formularea problemei

Se consideră un sistem termodinamic compus și izolat

$$\mathfrak{S}^{(ab)} = \mathfrak{S}^{(a)} \cup_{\Sigma} \mathfrak{S}^{(b)}.$$

Inițial frontiera internă Σ este impermeabilă și cele două subsisteme $\mathfrak{S}^{(a)}$, $\mathfrak{S}^{(b)}$ se află în stări de echilibru.

La un moment dat frontiera internă devine permeabilă pe gradul de libertate termic² și eventual pe unele grade de libertate netermice (pentru simplificarea raționamentelor s-au notat indicii acestor grade de libertate prin "1", ..., "n"); atunci, are loc un proces termodinamic (în general acest proces este nestatic) care conduce la o stare finală de echilibru.

Această situație este ilustrată în mod convențional în figura 4.1.

Pentru a avea o exprimare condensată se vor utiliza notații vectoriale (de tipul celor utilizate la pagina 12 pentru demonstrarea teoremei 1.2) pentru parametrii de stare extensivi ai subsistemelor:

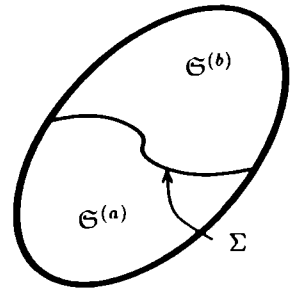


Figura 4.1: Figurarea convențională a sistemului termodinamic compus.

¹Deși problema determinării stărilor de echilibru pentru subsisteme termodinamice care sunt separate printr-o frontieră adiabetică este o problemă fizică, totuși aceasta nu este o problemă pur termodinamică și pentru determinarea soluției sunt necesare informații suplimentare, nefiind posibile soluții generale. Pentru o discuție asupra echilibrului termodinamic în cazul unor frontiere interne adiabatice se recomandă Anexa D. De aceea, se vor exclude aceste tipuri de probleme, care nu sunt considerate în mod convențional ca probleme pur termodinamice.

²Este o condiție obligatorie ca frontiera să fie cel puțin diatermă.

$\mathbf{X} \equiv (X_0 = U, X_1, \dots, X_m)$ este setul parametrilor extensivi permeabili prin frontiera Σ [acești vectori vor avea indicele superior corespunzător subsistemului (a) sau (b), adică se va nota $\mathbf{X}^{(a)} \equiv (X_0^{(a)}, \dots, X_m^{(a)})$ și $\mathbf{X}^{(b)} \equiv (X_0^{(b)}, \dots, X_m^{(b)})$];

$\mathbf{Z}^{(a)} \equiv (X_{m+1}^{(a)}, \dots, X_{r'}^{(a)})$ și $\mathbf{Z}^{(b)} \equiv (X_{m+1}^{(b)}, \dots, X_{r''}^{(b)})$ sunt seturile parametrilor care sunt impermeabili prin frontiera Σ (corespunzători celor două subsisteme).

Datorită faptului că sistemul total este izolat și frontiera internă dintre cele două subsisteme Σ este \mathbf{X} -permeabilă, procesul de evoluție spre starea de echilibru comun implică următoarele relații de conservare:

a) conservările parametrilor extensivi totali ai gradele de libertate la care frontiera internă este permeabilă

$$\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)} \equiv \mathbf{X}^{(ab)} = \text{const.}, \quad (4.1)$$

b) conservările separate ale parametrilor extensivi pentru fiecare subsistem pe gradele de libertate la care frontiera internă este impermeabilă

$$\begin{cases} \mathbf{Z}^{(a)} = \text{const.} \\ \mathbf{Z}^{(b)} = \text{const.} \end{cases} \quad (4.2)$$

În final, când sistemul total $\mathfrak{S}^{(ab)}$ ajunge în starea de echilibru (corespunzătoare condițiilor externe și permeabilităților frontierei interne) se realizează condiția de maxim a entropiei

$$\mathcal{S}^{(ab)}(\mathbf{X}^{(ab)}, \mathbf{Z}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)}) = \sup_{\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)} = \mathbf{X}^{(ab)}} [\mathcal{S}^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(a)}) + \mathcal{S}^{(b)}(\mathbf{X}^{(b)}, \mathbf{Z}^{(b)})]. \quad (4.3)$$

care este *condiția generală de echilibru pentru un sistem compus și izolat*; prin explicitarea acestei condiții se deduc condițiile de echilibru specifice fiecărui tip de frontieră.

4.1.2 Deducerea condițiilor de echilibru explicite

Dacă se înlocuiesc relațiile de conservare (4.1) în condiția de maxim (4.3), se obține o condiție de maxim exprimată numai în raport cu parametrii de stare extensivi ai unui subsistem

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{ab}(\mathbf{X}^{(a)}; \mathbf{X}^{(ab)}, \mathbf{Z}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)}) &\stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{S}^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(a)}) + \mathcal{S}^{(b)}(\mathbf{X}^{(ab)} - \mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)}) \\ &= \max(\mathbf{X}^{(a)}). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Conform analizei matematice clasice, condițiile necesare pentru maximizarea funcției \mathcal{S}_{ab} sunt date de anularea derivatelor parțiale ale acestei funcții în raport cu variabilele $\mathbf{X}^{(a)}$:

$$\frac{\partial \mathcal{S}_{ab}}{\partial X_j^{(a)}} = 0, \quad (j = 0, 1, \dots, m).$$

Dacă se explicitază funcția \mathcal{S}_{ab} conform definiției și se utilizează definiția parametrilor de stare extensivi entropici (2.1) rezultă

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{S}_{ab}}{\partial X_j^{(a)}} &= \frac{\partial \mathcal{S}^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(a)})}{\partial X_j^{(a)}} + \frac{\partial \mathcal{S}^{(b)}(\mathbf{X}^{(b)}, \mathbf{Z}^{(b)})}{\partial X_j^{(b)}} \Bigg|_{\mathbf{X}^{(b)} = \mathbf{X}^{(ab)} - \mathbf{X}^{(a)}} \frac{\partial (X_j^{(ab)} - X_j^{(a)})}{\partial X_j^{(a)}} \\ &= F_j^{(a)} + F_j^{(b)} \cdot (-1); \end{aligned}$$

atunci se obține sistemul condițiilor necesare pentru starea de echilibru

$$F_j^{(a)} = F_j^{(b)}, \quad (j = 0, 1, \dots, m), \quad (4.5)$$

adică: *egalitatea parametrilor extensivi entropici ai subsistemelor pentru gradele de libertate la care frontiera internă este permeabilă.*

Se vor prezenta principalele observații asupra condițiilor de echilibru (4.5).

i. Entropia, ca ecuație termodinamică fundamentală, fiind o funcție concavă rezultă că aceasta are ca extremum un maxim, astfel încât sistemul de ecuații (4.5) este de asemenea sistemul de condiții suficiente (nu numai necesare).

ii. Datorită faptului că frontiera este cel puțin diatermă, se va separa gradul de libertate termic de gradele de libertate netermice și utilizând relațiile (2.22) dintre parametrii de stare intensivi entropici și energetici se exprimă condițiile de echilibru (4.5) în limbaj energetic

$$\begin{cases} F_0^{(a)} = F_0^{(b)} \\ F_j^{(a)} = F_j^{(b)}, \quad (j = 1, \dots, m) \end{cases} \implies \begin{cases} T^{(a)} = T^{(b)} \\ P_j^{(a)} = P_j^{(b)}, \quad (j = 1, \dots, m) \end{cases} \quad (4.6)$$

altfel spus, condițiile de echilibru ale unui sistem compus și izolat implică: *egalitatea parametrilor intensivi energetici ai subsistemelor pentru gradele de libertate la care frontiera internă este permeabilă.*

iii. Din condițiile de echilibru rezultă că relația de echilibru mutual între sisteme cu același tip de frontieră internă are proprietatea de *tranzitivitate*.

Pentru a demonstra tranzitivitatea relației de echilibru mutual se consideră 3 sisteme $\mathfrak{S}^{(a)}$, $\mathfrak{S}^{(b)}$, $\mathfrak{S}^{(c)}$ care pot fi puse câte două în contact termodinamic prin frontiere X -permeabile (cel puțin diaterme); pentru a avea exprimări concise se va nota vectorial setul parametrilor de stare intensivi conjugați parametrilor extensivi permeabili prin frontierele interne: $\mathbf{F} \equiv (F_0, F_1, \dots, F_m)$.

Dacă sistemele $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$ se află la echilibru, atunci sunt satisfăcute condițiile

$$\mathbf{F}^{(a)} = \mathbf{F}^{(b)} ;$$

similar, dacă sistemele $\mathfrak{S}^{(b)}$ și $\mathfrak{S}^{(c)}$ se află la echilibru, atunci sunt satisfăcute condițiile

$$\mathbf{F}^{(b)} = \mathbf{F}^{(c)} .$$

Datorită proprietății de tranzitivitate a relației de egalitate, din condițiile de echilibru anterioare rezultă egalitățile

$$\mathbf{F}^{(a)} = \mathbf{F}^{(c)} ,$$

care exprimă echilibrul mutual al stărilor sistemelor $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(c)}$ (acestea sunt fiecare în parte la echilibru cu aceeași stare a sistemului $\mathfrak{S}^{(b)}$), adică rezultă proprietatea de tranzitivitate a echilibrului termodinamic.

iv. Pentru un sistem omogen parametrii de stare intensivi sunt constanți spațial.

Pentru a demonstra această proprietate, se divide mental sistemul în subsisteme mici, aproximabile cu subsisteme infinitezimale ca extensie; deoarece frontierele dintre aceste subsisteme sunt fictive, rezultă că acestea sunt total permeabile, astfel încât în stările de echilibru ale sistemului se realizează egalitatea parametrilor intensivi pe fiecare grad de libertate termodinamic pentru toate subsistemele. Rezultatul arată că fiecare parametru intensiv are valoare constantă spațial.

4.1.3 Sensul evoluției spre starea de echilibru

Se consideră subsistemele $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$ aflate inițial în stări de echilibru care sunt foarte apropiate de starea de echilibru comună (obținută după contactul termodinamic între subsisteme). Datorită interacției dintre cele două subsisteme are loc un proces infinitezimal de evoluție spre starea de echilibru mutual a celor două subsisteme.

Deoarece sistemul total este izolat, rezultă că parametrii de stare ai subsistemelor corepunzători gradelor de libertate la care frontiera internă este permeabilă au variații foarte mici, egale și opuse:

$$\delta X_j^{(a)} = -\delta X_j^{(b)}, \quad (j = 0, 1, \dots, m) ;$$

pe de altă parte, stările inițiale de echilibru ale celor două subsisteme fiind foarte apropiate de starea de echilibru mutual, rezultă că parametrii de stare intensivi pe gradele de libertate la care frontiera internă este permeabilă au valori foarte apropiate:

$$F_j^{(a)} \approx F_j^{(b)}, \quad (j = 0, 1, \dots, m) .$$

Entropia sistemului total $\mathcal{S}^{(ab)}$ crește în cursul procesului de evoluție spre echilibru (pentru a ajunge la valoarea maximă când se obține starea de echilibru final), astfel că variația de entropie, considerată foarte mică este pozitivă

$$\delta \mathcal{S}^{(ab)} > 0 ;$$

pe de altă parte, această variație de entropie se poate exprima formal ca o dezvoltare Tayloriană în aproximația de ordinul 1 (termenii de ordin superior sunt neglijabili datorită variațiilor foarte mici ale parametrilor de stare extensivi), iar derivatele entropiei sunt egale cu parametrii de stare intensivi entropici, conform definițiilor (2.1), astfel că utilizând relația dintre variațiile parametrilor extensivi ai celor două subsisteme se obțin egalitățile

$$\begin{aligned} \delta S^{(ab)} &= \delta S^{(a)} + \delta S^{(b)} \\ &= \sum_{j=0}^m \left(\frac{\partial S^{(a)}}{\partial X_j^{(a)}} \right)_{X', Z} \delta X_j^{(a)} + \sum_{j=0}^m \left(\frac{\partial S^{(b)}}{\partial X_j^{(b)}} \right)_{X', Z} \delta X_j^{(b)} + \mathcal{O}(\delta X^2) \\ &\approx \sum_{j=0}^m (F_j^{(a)} - F_j^{(b)}) \delta X_j^{(a)}. \end{aligned}$$

Combinând rezultatele anterioare se obține inegalitatea

$$\sum_{j=0}^m (F_j^{(a)} - F_j^{(b)}) \delta X_j^{(a)} > 0;$$

dar deoarece în suma din membrul stâng al inegalității precedente $\{\delta X_j^{(a)}\}_{j=0, \dots, m}$ este un set de variații independente, rezultă că fiecare termen din sumă trebuie să fie pozitiv:

$$(F_j^{(a)} - F_j^{(b)}) \delta X_j^{(a)} > 0, \quad (j = 0, 1, \dots, m). \quad (4.7)$$

Setul inegalităților precedente au următoarea interpretare fizică: *la evoluția spre echilibru, crește parametrul extensiv al subsistemului care are parametrul intensiv entropic conjugat mai mare.*

4.1.4 Cazuri particulare remarcabile

A. Contact termic (frontieră diatermă)

În cazul când frontiera dintre subsisteme este numai diatermă echilibrul termodinamic dintre cele două subsisteme implică numai gradul termic ($X_0 = U$, $F_0 = 1/T$), iar sistemul compus este:

$$\mathfrak{S}^{(ab)} = \mathfrak{S}^{(a)} \bigcup_{\mathcal{U}} \mathfrak{S}^{(b)}.$$

Prin adaptarea relațiilor (4.5) și (4.7) la situația particulară prezentă rezultă:

a. condiția de echilibru

$$\frac{1}{T^{(a)}} = \frac{1}{T^{(b)}};$$

b. inegalitatea pentru sensul evoluției spre echilibru

$$\left(\frac{1}{T^{(a)}} - \frac{1}{T^{(b)}} \right) \cdot \delta U^{(a)} > 0.$$

Pe baza relațiilor anterioare se obțin următoarele caracteristici ale *temperaturii*.

- Temperatura este parametrul intensiv care are valori egale pentru sisteme separate printr-o frontieră diatermă (contact termic) și aflate în condiții de echilibru termodinamic (echilibru termic); adică exprimat simbolic [relația de echilibru termic este notată $\sim_{\mathcal{U}}$]

$$\mathfrak{S}^{(a)} \sim_{\mathcal{U}} \mathfrak{S}^{(b)} \implies T^{(a)} = T^{(b)}.$$

- Relația de echilibru termic are proprietatea de tranzitivitate

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{S}^{(a)} \sim_{\mathcal{U}} \mathfrak{S}^{(b)} \\ \mathfrak{S}^{(b)} \sim_{\mathcal{U}} \mathfrak{S}^{(c)} \end{array} \right. \implies \mathfrak{S}^{(a)} \sim_{\mathcal{U}} \mathfrak{S}^{(c)}.$$

• Sistemul cu temperatura inițială mai mică primește energie în timpul procesului de evoluție spre echilibrul mutual:

$$T^{(a)} < T^{(b)} \implies \delta \mathcal{U}^{(a)} > 0.$$

Caracteristicile anterioare, împreună cu proprietatea (2.20) arată că *temperatura*, care a fost definită formal prin relația (2.19) [sau echivalent prin relația (1.10)], *are toate proprietățile temperaturii din termodinamica clasică*, ceea ce constituie justificarea a posteriorică a terminologiei.

B. Contact termic și mecanic (frontieră diatermă și mobilă)

În cazul când frontiera dintre subsisteme este diatermă și mobilă echilibrul termodinamic dintre cele două subsisteme implică numai gradul termic ($X_0 = \mathcal{U}$, $F_0 = 1/T$) și gradul volumic ($X_1 = V$, $F_1 = \mathfrak{P}/T$), iar sistemul compus este:

$$\mathfrak{S}^{(ab)} = \mathfrak{S}^{(a)} \bigcup_{\mathcal{U}, V} \mathfrak{S}^{(b)}.$$

Prin adaptarea relațiilor (4.5) și (4.7) la situația particulară prezentă se obțin

• condițiile de echilibru termic și volumic

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T^{(a)}} = \frac{1}{T^{(b)}} \\ \mathfrak{P}^{(a)} = \mathfrak{P}^{(b)} \\ \frac{1}{T^{(a)}} = \frac{1}{T^{(b)}} \end{array} \right. \implies \left\{ \begin{array}{l} T^{(a)} = T^{(b)} \\ \mathfrak{P}^{(a)} = \mathfrak{P}^{(b)} \end{array} \right.;$$

• inegalitățile pentru sensul evoluției spre echilibru

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{1}{T^{(a)}} - \frac{1}{T^{(b)}} \right) \cdot \delta \mathcal{U}^{(a)} > 0, \\ \left(\frac{\mathfrak{P}^{(a)}}{T^{(a)}} - \frac{\mathfrak{P}^{(b)}}{T^{(b)}} \right) \cdot \delta V^{(a)} > 0. \end{array} \right.$$

În cazul evoluției în condiția că există echilibrul termic ($T^{(a)} = T^{(b)}$), inegalitatea corespunzătoare gradului volumic devine

$$\frac{1}{T} (\mathfrak{P}^{(a)} - \mathfrak{P}^{(b)}) \cdot \delta V^{(a)} > 0,$$

care se interpretează astfel: sistemul cu presiune mai mare se destinde ($\delta V > 0$).

Datorită faptului că semnificația fizică a presiunii se stabilește în afara termodinamicii (în cadrul mecanicii) nu este necesară o discuție de tipul celei făcute pentru temperatură.

C. Contact termic și chimic (frontieră diatermă și semipermeabilă)

În cazul când frontiera dintre subsisteme este diatermă și permeabilă la transferul de particule (pentru simplitate se consideră că subsistemele conțin o singură specie chimică, dar situația generală se discută în mod similar) echilibrul termodinamic dintre cele două subsisteme implică numai gradul termic ($X_0 = \mathcal{U}$, $F_0 = 1/T$) și gradul chimic ($X_2 = N$, $F_2 = -\mu/T$), iar sistemul compus este:

$$\mathfrak{S}^{(ab)} = \mathfrak{S}^{(a)} \bigcup_{\mathcal{U}, N} \mathfrak{S}^{(b)}.$$

Prin adaptarea relațiilor (4.5) și (4.7) la situația particulară prezentă se obțin

• condițiile de echilibru termic și chimic

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T^{(a)}} = \frac{1}{T^{(b)}} \\ \frac{-\mu^{(a)}}{T^{(a)}} = \frac{-\mu^{(b)}}{T^{(b)}} \end{array} \right. \implies \left\{ \begin{array}{l} T^{(a)} = T^{(b)} \\ \mu^{(a)} = \mu^{(b)} \end{array} \right.;$$

• inegalitățile pentru sensul evoluției spre echilibru

$$\begin{cases} \left(\frac{1}{T^{(a)}} - \frac{1}{T^{(b)}} \right) \cdot \delta U^{(a)} > 0, \\ \left(\frac{-\mu^{(a)}}{T^{(a)}} - \frac{-\mu^{(b)}}{T^{(b)}} \right) \cdot \delta N^{(a)} > 0. \end{cases}$$

În cazul evoluției în condiția existenței echilibrului termic ($T^{(a)} = T^{(b)}$), inegalitatea corespunzătoare gradului chimic devine

$$\frac{1}{T} (\mu^{(b)} - \mu^{(a)}) \cdot \delta N^{(a)} > 0,$$

iar aceasta se interpretează astfel: sistemul cu potențialul chimic mai mic primește particule ($\delta N > 0$).

Pe baza rezultatelor anterioare se remarcă următoarele proprietăți ale potențialului chimic:

- este parametrul intensiv conjugat energetic cu numărul de particule ($d\mathcal{L}_N = \mu dN$);
- are valori egale pentru sisteme aflate în contact termic și chimic.

Sistem într-un câmp extern conservativ

Se consideră un sistem termodinamic cu o singură specie de particule³, care este plasat într-un câmp extern conservativ (de exemplu un câmp electrostatic sau un câmp gravitațional), iar energia potențială (externă) a unei particule este φ ; atunci lucrul elementar efectuat de forțele de câmp la deplasarea dN particule din punctul de potențial nul $\varphi_0 = 0$ până în punctul cu energia potențială φ este

$$d\mathcal{L}_{\text{ext}} = \varphi dN,$$

care arată că φ este parametrul intensiv conjugat cu numărul de particule N (analog cu potențialul chimic μ).

Conform observațiilor anterioare, variația de energie internă la variația infinitesimală a numărului de particule ale sistemului este

$$\begin{aligned} dU_N = \mu dN + \varphi dN &= (\mu + \varphi) dN \\ &\equiv P_N^{(\text{ef})} dN, \end{aligned}$$

care arată că parametrul intensiv entropic (efectiv) pe gradul chimic este în acest caz⁴

$$F_N^{(\text{ef})} = - \frac{\mu + \varphi}{T}.$$

În prezența unui câmp extern conservativ, un sistem termodinamic aflat într-o stare de echilibru este în general neomogen, astfel încât parametrii de stare intensivi sunt variabili spațial; atunci, pentru a aplica metodele generale de stabilire a condițiilor de echilibru se divide mental sistemul în subsisteme foarte mici, care pot fi aproximativ considerate subsisteme omogene. Conform construcției mentale precedente frontierele interne dintre subsisteme sunt fictive, deci sunt *total permeabile*. În această situație condițiile de echilibru termic și chimic între subsisteme sunt

$$\begin{aligned} F_0 &= \frac{1}{T(\mathbf{r})} = \text{const.}(\mathbf{r}) \\ F_N^{(\text{ef})} &= \frac{\mu(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})} = \text{const.}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

³Restrângerea la o singură specie de particule s-a făcut numai pentru a simplifica expunerea, dar cazul general se discută în mod similar.

⁴Într-o exprimare riguroasă se poate utiliza numai parametrul intensiv chimic total, fără să se evidențieze o separare în termenii intern (μ) și extern (φ).

sau exprimate mai intuitiv în limbaj energetic

$$\begin{aligned} T(\mathbf{r}) &= \text{const.}(\mathbf{r}) \\ \mu(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) &= \text{const.}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

unde prima condiție exprimă *omogenitate termică* a sistemului, iar cea de a doua condiție exprimă *neomogenitatea chimică* a sistemului (densitatea de particule este variabilă spațial).

Se menționează următoarele observații:

- În funcție de particularitățile specifice ale sistemului pot exista alți parametri intensivi netermici care sunt variabili spațial.

- În cazul când se consideră câmpul electrostatic, energia potențială a unei particule este

$$\varphi = q \Phi ,$$

unde q este sarcina particulei, iar Φ este potențialul electrostatic; atunci, parametrul intensiv energetic efectiv este numit *potențialul electro-chimic*

$$\psi \equiv \mu + q \Phi ,$$

iar acesta este constant spațial

$$\psi = \text{const.}(\mathbf{r}) .$$

4.2 Condițiile de echilibru ale sistemelor în contact cu rezervoare

4.2.1 Definirea fizică a unui rezervor termodinamic

Rezervorul este un sistem termodinamic auxiliar, asociat sistemului termodinamic studiat, având o extensie foarte mare în raport cu sistemul studiat și aflat în contact termodinamic cu acesta (cei puțin diaterm).

Relativ la definiția anterioară se observă următoarele caracteristici:

- calitatea de rezervor, pentru un sistem termodinamic, se definește numai în raport cu sistemul termodinamic studiat;

- deși fizic este posibil ca sistemul termodinamic studiat să fie în contact adiabatic cu rezervoare, totuși problemele legate de aceste tipuri de rezervoare nu implică raționamente termodinamice pure astfel că se vor omite în continuare rezervoarele care *nu* sunt în contact cel puțin termic cu sistemul studiat.

Pentru a deduce formularea explicită a condițiilor unui rezervor, se consideră că este sistemul termodinamic studiat, \mathfrak{R} este rezervorul asociat sistemului \mathfrak{S} , iar frontiera dintre aceste sisteme Σ este \mathbf{X} -permeabilă, unde $\mathbf{X} \equiv (X_0, X_1, \dots, X_m)$ este un set de parametri de stare extensivi care include parametrul extensiv al gradului de libertate termic ($X_0 = U$); simbolic situația considerată este

$$\mathfrak{S} \bigcup_{\mathbf{X}} \mathfrak{R} = \text{sistem izolat} .$$

Datorită faptului că \mathfrak{R} are extensie foarte mare în raport cu \mathfrak{S} , rezultă că parametrii extensivi ai rezervorului sunt foarte mari față de parametrii corespondenți ai sistemului studiat:

$$X_j^{(r)} \gg X_j , \quad (j = 0, 1, \dots, n) ,$$

unde "1", ..., "n" sunt gradele de libertate netermice comune sistemului studiat și rezervorului. Această diferență, ca ordin de mărime, între parametrii de stare extensivi corespondenți are următoarea consecință: la contactul termodinamic dintre \mathfrak{S} și \mathfrak{R} parametrii de stare extensivi permeabili prin frontieră au variații egale și opuse $\delta X_j^{(r)} = -\delta X_j$, ($j = 0, 1, \dots, n$), dar în timp ce parametrii de stare extensivi ai sistemului pot avea variații apreciabile ($\delta X_j \simeq X_j$), parametrii de stare extensivi corespondenți ai rezervorului au variații neglijabile ($\delta X_j^{(r)} \ll X_j^{(r)}$); atunci, interacția dintre sisteme are ca efect, pe de o parte, modificări apreciabile ale stării sistemului \mathfrak{S} , dar în același timp aceste modificări sunt neglijabile pentru

starea rezervorului \mathfrak{R} (starea unui sistem termodinamic este complet determinată de valorile setului complet de parametri de stare extensivi). Datorită faptului că într-o stare de echilibru termodinamic parametrii de stare intensivi au valori precizate, rezultă următoarea proprietate importantă a rezervorului: *parametrii de stare intensivi ai rezervorului sunt constanți*, când acesta este în contact termodinamic cu sistemul studiat.

Considerând că \mathfrak{S} și \mathfrak{R} sunt în stări de echilibru mutual, condițiile (4.5) – (4.6) impun ca cele două sisteme să aibă valori egale pentru parametrii de stare intensivi ai gradelor de libertate pe care frontiera internă este permeabilă:

$$F_j^{(r)} = F_j \iff P_j^{(r)} = P_j, \quad (j = 0, 1, \dots, m).$$

Rezultatul anterior evidențiază o proprietate foarte importantă a rezervorului: *în procesele cuasi-stactice ale sistemului \mathfrak{S} , aflat în contact prin frontiera X -permeabilă cu rezervorul \mathfrak{R} , parametrii de stare intensivi ai sistemului \mathfrak{S} , pe gradele de libertate la care frontiera cu rezervorul este permeabilă, sunt constanți (egali cu parametrii de stare intensivi corespondenți ai rezervorului)*:

$$P_j = P_j^{(r)} = \text{const.}, \quad (j = 0, 1, \dots, m) \iff P = P^{(r)} = \text{const.}$$

Datorită proprietății anterioare (de a menține constanți parametrii de stare intensivi P ai sistemului termodinamic cu care este în contact), acești parametri de stare intensivi constanți se includ ca indici ai rezervorului: $\mathfrak{R}_P = \mathfrak{R}_{P_0, \dots, P_m}$.

Se vor particulariza rezultatele generale anterioare pentru cele mai importante tipuri de rezervoare.

termostat (rezervor termic) \mathfrak{R}_T are următoarele proprietăți:

- frontiera cu sistemul studiat este numai diatermă

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{S} \bigcup_U \mathfrak{R}_T;$$

- sistemul efectuează transformări isoterme

$$T = T^{(r)};$$

- rezervorul furnizează energie sistemului sub formă de căldură

$$dU = \delta Q.$$

termostat și sursă de lucru de compresie $\mathfrak{R}_{T,\mathfrak{P}}$ are următoarele proprietăți:

- frontiera cu sistemul studiat este diatermă și mobilă

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{S} \bigcup_{U,V} \mathfrak{R}_{T,\mathfrak{P}};$$

- sistemul efectuează transformări isoterme-isobare

$$\begin{cases} T = T^{(r)}, \\ \mathfrak{P} = \mathfrak{P}^{(r)}; \end{cases}$$

- rezervorul furnizează energie sistemului sub formă de căldură și de lucru de compresie

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L}_V.$$

termostat și sursă de particule $\mathfrak{R}_{T,\mu}$ are următoarele proprietăți (se consideră pentru simplitate că sistemul termodinamic studiat are o singură specie de particule):

- frontiera cu sistemul studiat este diatermă și permeabilă la particule

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{S} \bigcup_{U,N} \mathfrak{R}_{T,\mu};$$

- sistemul efectuează transformări isoterme și la potențial chimic fixat

$$\begin{cases} T = T^{(r)}, \\ \mu = \mu^{(r)}; \end{cases}$$

- rezervorul furnizează energie sistemului sub formă de căldură și de lucru chimic

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L}_N.$$

4.2.2 Modelarea matematică a rezervorului

Se consideră situația generală în care sistemul termodinamic studiat \mathfrak{S} și sistemul termodinamic auxiliar \mathfrak{S}' sunt într-un contact termodinamic printr-o frontieră permeabilă la setul de parametri de stare extensivi (X_0, \dots, X_m) , iar sistemul total este izolat. Pentru o exprimare concisă se vor utiliza notații vectoriale de tipul celor utilizate în secțiunea anterioară.

- Pentru sistemul \mathfrak{S} :

- setul parametrilor de stare extensivi permeabili prin frontiera internă este $\mathbf{X} \stackrel{\text{def}}{=} (X_0, \dots, X_m)$,
- setul parametrilor de stare extensivi impermeabili prin frontiera internă este $\mathbf{Z} \stackrel{\text{def}}{=} (X_{m+1}, \dots, X_r)$,
- setul parametrilor de stare intensivi (entropici și respectiv energetici) conjugați parametrilor permeabili prin frontiera internă este $\mathbf{F} \stackrel{\text{def}}{=} (F_0, \dots, F_m) \implies \mathbf{P} \stackrel{\text{def}}{=} (P_0, \dots, P_m)$,
- ecuația termodinamică de stare entropică este $\mathcal{S} = \mathcal{S}(\mathbf{X}, \mathbf{Z})$.

- Pentru sistemul \mathfrak{S}' :

- setul parametrilor de stare extensivi permeabili prin frontiera internă este $\mathbf{X}' \stackrel{\text{def}}{=} (X'_0, \dots, X'_m)$,
- setul parametrilor de stare extensivi impermeabili prin frontiera internă este $\mathbf{Z}' \stackrel{\text{def}}{=} (X'_{m+1}, \dots, X'_{r'})$,
- setul parametrilor de stare intensivi (entropici și respectiv energetici) conjugați parametrilor permeabili prin frontiera internă este $\mathbf{F}' \stackrel{\text{def}}{=} (F'_0, \dots, F'_m) \implies \mathbf{P}' \stackrel{\text{def}}{=} (P'_0, \dots, P'_m)$,
- ecuația termodinamică de stare entropică este $\mathcal{S}' = \mathcal{S}'(\mathbf{X}', \mathbf{Z}')$.

Sistemul total este

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{S} \bigcup_{\mathbf{X}} \mathfrak{S}' = \text{sistem izolat}.$$

În situația prezentă sunt valabile următoarele condiții:

- a. condițiile de echilibru termodinamic mutual între sisteme

$$F'_j = F_j \quad (j = 0, \dots, m) \implies \mathbf{F}' = \mathbf{F},$$

- b. condițiile de conservare ale parametrilor extensivi totali corespunzători gradelor de libertate pe care frontiera internă este permeabilă

$$\delta X'_j = -\delta X_j \quad (j = 0, \dots, m) \implies \delta \mathbf{X}' = -\delta \mathbf{X}.$$

Se consideră sistemele la echilibru termodinamic și se efectuează variații mici $\delta \mathbf{X}$ ale parametrilor de stare extensivi și permeabili prin frontiera internă ai sistemului studiat; variația

corespunzătoare de entropie a sistemului auxiliar se poate exprima prin dezvoltare în serie Tayloriană

$$S'(\mathbf{X}' + \delta\mathbf{X}', \mathbf{Z}') \\ = S'(\mathbf{X}', \mathbf{Z}') + \sum_{j=0}^m \frac{\partial S'(\mathbf{X}', \mathbf{Z}')}{\partial X'_j} \cdot \delta X'_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k}^{0,m} \frac{\partial^2 S'(\mathbf{X}', \mathbf{Z}')}{\partial X'_j \partial X'_k} \cdot \delta X'_j \delta X'_k + \dots$$

Se utilizează definițiile (2.1) ale parametrilor de stare intensivi entropici și condițiile menționate anterior, pentru a exprima maxim posibil variația de entropie a sistemului auxiliar prin mărimi ale sistemului \mathfrak{S} (termenul de ordinul 1 al dezvoltării Tayloriene și variațiile parametrilor extensivi)

$$\delta S' \equiv S'(\mathbf{X}' - \delta\mathbf{X}, \mathbf{Z}') - S'(\mathbf{X}', \mathbf{Z}') \\ = -\mathbf{F}' \cdot \delta\mathbf{X} + \frac{1}{2} \sum_{j,k}^{0,m} \frac{\partial^2 S'(\mathbf{X}', \mathbf{Z}')}{\partial X'_j \partial X'_k} \cdot \delta X'_j \delta X'_k + \dots$$

Deoarece rezervorul termodinamic este un sistem cu extensie foarte mare (față de sistemul studiat) și singura sa proprietate interesantă este de a impune ca parametrii de stare intensivi ai sistemului studiat, pe gradele de libertate la care frontiera internă este permeabilă, să fie fixați, se va modela rezervorul printr-un șir de sisteme auxiliare de tipul sistemului \mathfrak{S}' , dar având extensii crescătoare și se va căuta să se elimine orice informație specifică sistemelor auxiliare din expresiile interesante din punct de vedere fizic.

Pe baza considerațiilor anterioare, se consideră șirul de sisteme $\{\mathfrak{S}'_\lambda\}_{\lambda \rightarrow \infty}$ care au următoarele proprietăți:

- i. fiecare sistem este similar cu sistemul auxiliar inițial \mathfrak{S}' , adică au aceleași grade de libertate termodinamice și ecuațiile termodinamice fundamentale sunt reprezentate prin aceeași funcție (dar cu alte variabile): $S'_\lambda = S'(\mathbf{X}'_\lambda, \mathbf{Z}'_\lambda)$;
- ii. parametrii de stare extensivi ai sistemului \mathfrak{S}'_λ sunt egali cu parametrii de stare ai sistemului auxiliar inițial amplificați cu parametrul λ : $(\mathbf{X}'_\lambda, \mathbf{Z}'_\lambda) = (\lambda \mathbf{X}', \lambda \mathbf{Z}')$;
- iii. toate sistemele din șirul $\{\mathfrak{S}'_\lambda\}_\lambda$ sunt în aceleași condiții externe ca și sistemul auxiliar inițial, adică fiecare dintre aceste sisteme se află în contact cu sistemul termodinamic studiat \mathfrak{S} printr-o frontieră \mathbf{X} -permeabilă, iar sistemul total $\mathfrak{T}_\lambda \equiv \mathfrak{S} \cup_{\mathbf{X}} \mathfrak{S}'_\lambda$ este un sistem izolat și aflat într-o stare de echilibru termodinamic.

Datorită proprietății ecuației termodinamice fundamentale de a fi o funcție omogenă de gradul 1, se obțin următoarele proprietăți ale entropiilor sistemelor auxiliare $S'(\mathbf{X}'_\lambda, \mathbf{Z}'_\lambda)$:

- a. conform relației (1.8), S'_λ satisface condiția de omogenitate (de gradul 1)

$$S'(\mathbf{X}'_\lambda, \mathbf{Z}'_\lambda) = S'(\lambda \mathbf{X}', \lambda \mathbf{Z}') = \lambda S'(\mathbf{X}', \mathbf{Z}');$$

- b. derivatele de ordinul 1 ale entropiei S'_λ (care sunt parametrii de stare intensivi) au proprietatea de funcții omogene de gradul 0, adică satisfac condiții de tipul (A.26c)

$$F'_{\lambda j} \equiv \frac{\partial S'_\lambda}{\partial X'_{\lambda j}} = F'_j(\lambda \mathbf{X}', \lambda \mathbf{Z}') = F'_j(\mathbf{X}', \mathbf{Z}'),$$

[se observă că acești parametri de stare intensivi sunt egali cu parametrii de stare corespondenți ai sistemului studiat F_j , astfel că valorile acestor parametri de stare sunt independente de valoarea parametrului auxiliar de extensie λ];

- c. derivatele de ordinul 2 ale entropiei S'_λ au proprietatea de funcții omogene de gradul -1, adică satisfac condiții de tipul (A.25c)

$$\frac{\partial^2 S'_\lambda}{\partial X'_{\lambda j} \partial X'_{\lambda k}} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial^2 S'(\mathbf{X}', \mathbf{Z}')}{\partial X'_j \partial X'_k},$$

iar derivatele de ordin superior ($n \geq 2$) ale entropiei S'_λ sunt din aceleași motive proporționale cu $1/\lambda^{(n-1)}$.

Pe baza relațiilor și proprietăților precedente, variația de entropie a unui sistem auxiliar din șirul $\{\mathfrak{S}'_\lambda\}_\lambda$ are dependența următoare în raport cu parametrul auxiliar de extensie λ :

$$\begin{aligned} \delta S'_\lambda &\equiv S'(\mathbf{X}'_\lambda - \delta \mathbf{X}, \mathbf{Z}'_\lambda) - S'(\mathbf{X}'_\lambda, \mathbf{Z}'_\lambda) = -\mathbf{F} \cdot \delta \mathbf{X} + \frac{1}{2} \sum_{j,k}^{0,m} \frac{\partial^2 S'(\mathbf{X}', \mathbf{Z}')}{\partial X'_j \partial X'_k} \cdot \frac{\delta X_j \delta X_k}{\lambda} + \dots \\ &= -\mathbf{F} \cdot \delta \mathbf{X} + \mathcal{O}\left(\frac{\delta X^2}{\lambda}\right). \end{aligned}$$

Rezervorul termodinamic care fixează parametrii de stare intensivi energetici \mathfrak{R}_P , asociat sistemului \mathfrak{S} se poate defini formal ca limita șirului de sisteme auxiliare precedente

$$\mathfrak{R}_P = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \mathfrak{S}'_\lambda,$$

având parametrii extensivi de stare și ecuația termodinamică fundamentală (formale, pentru că aceste mărimi sunt infinite):

$$\begin{aligned} (\mathbf{X}^{(r)}, \mathbf{Z}^{(r)}) &= (\lambda \mathbf{X}', \lambda \mathbf{Z}')|_{\lambda \rightarrow \infty}, \\ S^{(r)}(\mathbf{X}^{(r)}, \mathbf{Z}^{(r)}) &= S'(\lambda \mathbf{X}', \lambda \mathbf{Z}')|_{\lambda \rightarrow \infty}, \end{aligned}$$

Se observă că limita $\lambda \rightarrow \infty$ este o idealizare matematică, necesară numai pentru a formula în mod riguros relațiile care implică definirea rezervorului cu ajutorul șirului de sisteme auxiliare, iar condiția practică este ca să se considere drept rezervor fizic sistemul corespunzător unei valori a parametrului λ suficient de mare, astfel încât să se poată face aproximația $\delta X/\lambda \approx 0$. Atunci, prin trecerea la limită $\lambda \rightarrow \infty$, se obține pentru variația de entropie a rezervorului \mathfrak{R}_P , când se produce o variație $\delta \mathbf{X}$ a parametrilor extensivi (ai sistemului termodinamic studiat) care sunt permeabili prin frontiera internă

$$S^{(r)}(\mathbf{X}^{(r)} - \delta \mathbf{X}, \mathbf{Z}^{(r)}) = S^{(r)}(\mathbf{X}^{(r)}, \mathbf{Z}^{(r)}) - \mathbf{F} \cdot \delta \mathbf{X}, \quad (4.8)$$

care este numită *relația fundamentală a rezervorului termodinamic* aflat în condiția

$$\mathfrak{S} \bigcup_{\mathbf{X}} \mathfrak{R}_P = \text{sistem izolat}.$$

4.2.3 Teorema potențialelor termodinamice

Se consideră un sistem termodinamic compus

$$\mathfrak{S}^{(ab)} = \mathfrak{S}^{(a)} \bigcup_{\Sigma_{ab}} \mathfrak{S}^{(b)},$$

care poate fi în contact termodinamic cu un rezervor \mathfrak{R}_P (aceste este cel puțin un termostat).

Inițial atât frontiera internă Σ_{ab} cât și frontiera dintre sistemul $\mathfrak{S}^{(ab)}$ și rezervor Σ_r sunt impermeabile, iar cele două subsisteme $\mathfrak{S}^{(a)}$, $\mathfrak{S}^{(b)}$ se află în stări de echilibru (ca sisteme izolate); adică, starea inițială a sistemului compus este o stare de echilibru împiedicat.

La un moment dat frontiera Σ_r devine permeabilă pe gradul de libertate termic⁵ și eventual pe unele grade de libertate netermice (pentru simplificarea raționamentelor s-au notat indicii acestor grade de libertate prin "1", ..., "m"), iar frontiera Σ_{ab} devine permeabilă pe unele grade de libertate netermice, altele decât cele pe care frontiera cu rezervorul este permeabilă⁶ (din aceleași motive de simplitate, s-au notat indicii acestor grade

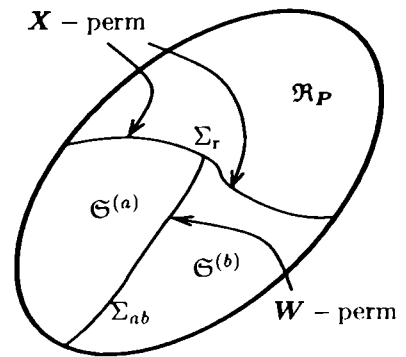


Figura 4.2: Figurarea convențională a sistemului termodinamic compus și aflat în contact cu un rezervor.

⁵Este o condiție obligatorie ca frontiera să fie cel puțin diatermă.

⁶Restricția frontierelor de a avea permeabilități pe grade de libertate diferite se utilizează numai pentru simplificarea raționamentelor, dar se obțin aceleași rezultate dacă se consideră că frontierele au permeabilități comune.

de libertate prin " $m + 1$ ", ..., " n "; atunci, are loc un proces termodinamic (în general acest proces este nestatic) care conduce la o stare finală de echilibru. Această situație este ilustrată în mod convențional în figura 4.2.

Pentru a avea o exprimare condensată se vor utiliza notații vectoriale (de tipul celor utilizate la deducerea condițiilor de echilibru pentru sisteme izolate:

- $\mathbf{X} \equiv (X_0 = U, X_1, \dots, X_m)$ este setul parametrilor extensivi permeabili prin frontiera dintre subsisteme și rezervor Σ_r [acești vectori vor avea indicele superior corespunzător subsistemului (a) sau (b), adică se va nota $\mathbf{X}^{(a)} \equiv (X_0^{(a)}, \dots, X_m^{(a)})$ și $\mathbf{X}^{(b)} \equiv (X_0^{(b)}, \dots, X_m^{(b)})$ și respectiv rezervorului (r), adică $\mathbf{X}^{(r)} \equiv (X_0^{(r)}, \dots, X_m^{(r)})$];

- $\mathbf{W} \equiv (X_{m+1}, \dots, X_n)$ este setul parametrilor extensivi permeabili prin frontiera dintre subsisteme Σ_{ab} [acești vectori vor avea indicele superior corespunzător subsistemului (a) sau (b), adică se va nota $\mathbf{W}^{(a)} \equiv (X_{m+1}^{(a)}, \dots, X_n^{(a)})$ și $\mathbf{W}^{(b)} \equiv (X_{m+1}^{(b)}, \dots, X_n^{(b)})$];

- $\mathbf{Z}^{(a)} \equiv (X_{n+1}^{(a)}, \dots, X_{r'}^{(a)})$ și $\mathbf{Z}^{(b)} \equiv (X_{n+1}^{(b)}, \dots, X_{r''}^{(b)})$ sunt seturile parametrilor care sunt impermeabili prin frontierele Σ_r și Σ_{ab} (corespunzători celor două subsisteme), respectiv $\mathbf{Z}^{(r)} \equiv (X_{m+1}^{(r)}, \dots, X_r^{(r)})$ este setul parametrilor rezervorului care sunt impermeabili prin frontiera Σ_r .

- $\mathbf{F} \equiv (F_0, F_1, \dots, F_m)$ setul parametrilor de stare intensivi entropici pe gradele de libertate la care frontiera Σ_r este permeabilă (adică acești parametri de stare intensivi sunt conjugați parametrilor extensivi \mathbf{X}) și respectiv $\mathbf{P} \equiv (P_0 = T, P_1, \dots, P_m)$ parametrii de stare intensivi energetici corespondenți.

Utilizând notațiile anterioare, sistemul total este

$$\mathfrak{T} = \left(\underset{\mathbf{W}}{\mathfrak{S}^{(a)}} \cup \underset{\mathbf{W}}{\mathfrak{S}^{(b)}} \right) \cup \underset{\mathbf{X}}{\mathfrak{R}_P} = \text{sistem izolat ,}$$

iar cele 3 subsisteme au următorii parametri de stare extensivi entropici (în notația vectorială):

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}^{(a)} &\rightarrow (\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{W}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(a)}) \\ \mathfrak{S}^{(b)} &\rightarrow (\mathbf{X}^{(b)}, \mathbf{W}^{(b)}, \mathbf{Z}^{(b)}) \\ \mathfrak{R}_P &\rightarrow (\mathbf{X}^{(r)}, \mathbf{Z}^{(r)}) \end{aligned}$$

Datorită faptului că sistemul total este izolat, frontiera internă dintre cele două subsisteme și rezervor Σ_r este \mathbf{X} -permeabilă, iar frontiera internă dintre cele două subsisteme Σ_{ab} este \mathbf{W} -permeabilă, rezultă că procesul de evoluție spre starea de echilibru comun implică următoarele relații de conservare:

a. conservările parametrilor extensivi totali ai gradelor de libertate la care frontiera internă Σ_r este permeabilă

$$\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)} + \mathbf{X}^{(r)} \equiv \mathbf{X}^{(r)} = \text{const. ,} \quad (4.9a)$$

b. conservările parametrilor extensivi totali (numai pentru cele două subsisteme) ai gradelor de libertate la care frontiera internă Σ_{ab} este permeabilă

$$\mathbf{W}^{(a)} + \mathbf{W}^{(b)} \equiv \mathbf{W}^{(ab)} = \text{const. ,} \quad (4.9b)$$

c. conservările separate ale parametrilor extensivi pentru fiecare subsistem pe gradele de libertate la care frontiere interne sunt impermeabile

$$\begin{cases} \mathbf{Z}^{(a)} = \text{const.} \\ \mathbf{Z}^{(b)} = \text{const.} \\ \mathbf{Z}^{(r)} = \text{const.} \end{cases} \quad (4.9c)$$

În final, când sistemul total \mathfrak{T} ajunge în starea de echilibru (corespunzătoare condițiilor

externe și permeabilităților frontierelor interne) se realizează condiția de maxim a entropiei

$$\begin{aligned} & \mathcal{S}^{(\tau)}(\mathbf{X}^{(\tau)}, \mathbf{W}^{(ab)}; \mathbf{Z}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)}, \mathbf{Z}^{(\tau)}) \\ &= \sup_{\substack{\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)} + \mathbf{X}^{(\tau)} = \mathbf{X}^{(\tau)} \\ \mathbf{W}^{(a)} + \mathbf{W}^{(b)} = \mathbf{W}^{(ab)}}} \left[\mathcal{S}^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{W}^{(a)}; \mathbf{Z}^{(a)}) + \mathcal{S}^{(b)}(\mathbf{X}^{(b)}, \mathbf{W}^{(b)}; \mathbf{Z}^{(b)}) \right. \\ & \quad \left. + \mathcal{S}^{(\tau)}(\mathbf{X}^{(\tau)}; \mathbf{Z}^{(\tau)}) \right]. \end{aligned}$$

În membrul drept al condiției anterioare se caută să se elimine caracteristicile irelevante ale rezervorului prin relația de conservare (4.9a) și relația fundamentală a rezervorului (4.8)

$$\begin{aligned} & \mathbf{X}^{(\tau)} = \mathbf{X}^{(\tau)} - (\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)}), \\ & \mathcal{S}^{(\tau)}(\mathbf{X}^{(\tau)} - (\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)}), \mathbf{Z}^{(\tau)}) = \mathcal{S}^{(\tau)}(\mathbf{X}^{(\tau)}, \mathbf{Z}^{(\tau)}) - \mathbf{F} \cdot (\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)}); \end{aligned}$$

atunci, prin înlocuirea relațiilor anterioare în condiția de maxim al entropiei totale, se obține:

$$\begin{aligned} & \mathcal{S}^{(\tau)}(\mathbf{X}^{(\tau)}, \mathbf{W}^{(ab)}; \mathbf{Z}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)}, \mathbf{Z}^{(\tau)}) \\ &= \sup_{\substack{\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)} = \mathbf{X}^{(\tau)} - \mathbf{X}^{(\tau)} \\ \mathbf{W}^{(a)} + \mathbf{W}^{(b)} = \mathbf{W}^{(ab)}}} \left[\mathcal{S}^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{W}^{(a)}; \mathbf{Z}^{(a)}) + \mathcal{S}^{(b)}(\mathbf{X}^{(b)}, \mathbf{W}^{(b)}; \mathbf{Z}^{(b)}) \right. \\ & \quad \left. - \mathbf{F} \cdot (\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)}) + \mathcal{S}^{(\tau)}(\mathbf{X}^{(\tau)}; \mathbf{Z}^{(\tau)}) \right]. \end{aligned}$$

În continuare condiția precedentă se transformă pe baza următoarelor observații:

i. rezervorul \mathfrak{R}_P este interesant numai prin efectele sale asupra sistemului $\mathfrak{S}^{(ab)}$ (adică fixarea valorilor parametrilor intensivi \mathbf{F}), astfel că parametrii $(\mathbf{X}^{(r)}, \mathbf{Z}^{(r)})$ sunt neprecizați și cu valori neinteresante (în consecință, de asemenea $\mathbf{X}^{(\tau)}$ este neinteresant);

ii. $\mathcal{S}^{(\tau)}(\mathbf{X}^{(\tau)}; \mathbf{Z}^{(\tau)})$ este o mărime constantă și neinteresantă;

iii. datorită faptului că $\mathbf{X}^{(r)}$ și $\mathbf{X}^{(\tau)}$ sunt neinteresante, din relația de conservare (4.9a) rezultă că parametrii de stare extensivi ai subsistemelor interesante $\mathbf{X}^{(a)}$ și $\mathbf{X}^{(b)}$ pot varia în mod necorelat (adică rezervorul \mathfrak{R}_P relaxează constrângerile asupra parametrilor totali ai subsistemelor $\mathbf{X}^{(a)} + \mathbf{X}^{(b)}$).

Pe baza observațiilor anterioare, se regroupează termenii și condiția de maxim precedentă devine:

$$\begin{aligned} & \mathcal{S}^{(\tau)}(\mathbf{X}^{(\tau)}, \mathbf{W}^{(ab)}; \mathbf{Z}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)}, \mathbf{Z}^{(\tau)}) \\ &= \sup_{\substack{\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{X}^{(b)} \\ \mathbf{W}^{(a)} + \mathbf{W}^{(b)} = \mathbf{W}^{(ab)}}} \left[\{ \mathcal{S}^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{W}^{(a)}; \mathbf{Z}^{(a)}) - \mathbf{F} \cdot \mathbf{X}^{(a)} \} \right. \\ & \quad \left. + \{ \mathcal{S}^{(b)}(\mathbf{X}^{(b)}, \mathbf{W}^{(b)}; \mathbf{Z}^{(b)}) - \mathbf{F} \cdot \mathbf{X}^{(b)} \} \right] + \mathcal{S}^{(\tau)}(\mathbf{X}^{(\tau)}; \mathbf{Z}^{(\tau)}). \end{aligned}$$

În ultima relație se observă că se pot efectua operațiile de supremizare în raport cu parametrii de stare extensivi $\mathbf{X}^{(a)}$ și $\mathbf{X}^{(b)}$ în mod separat, astfel că se obțin potențialele termodinamice entropice, ale celor două subsisteme interesante, care sunt transformatele Legendre pe gradele de libertate pe care rezervorul fixează parametrii de stare intensivi, conform definiției (2.37):

$$\begin{aligned} \mathcal{S}^{(\tau)} - \mathcal{S}^{(\tau)} &= \sup_{\mathbf{W}^{(a)} + \mathbf{W}^{(b)} = \mathbf{W}^{(ab)}} \left[\sup_{\mathbf{X}^{(a)}} \{ \mathcal{S}^{(a)}(\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{W}^{(a)}; \mathbf{Z}^{(a)}) - \mathbf{F} \cdot \mathbf{X}^{(a)} \} \right. \\ & \quad \left. + \sup_{\mathbf{X}^{(b)}} \{ \mathcal{S}^{(b)}(\mathbf{X}^{(b)}, \mathbf{W}^{(b)}; \mathbf{Z}^{(b)}) - \mathbf{F} \cdot \mathbf{X}^{(b)} \} \right] \\ &= \sup_{\mathbf{W}^{(a)} + \mathbf{W}^{(b)} = \mathbf{W}^{(ab)}} \left[\overline{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}^{(a)}(\mathbf{F}, \mathbf{W}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(a)}) + \overline{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}^{(b)}(\mathbf{F}, \mathbf{W}^{(b)}, \mathbf{Z}^{(b)}) \right]. \end{aligned}$$

Membrul stâng al relației precedente este exprimat prin mărimi nedeterminate și neinteresante fizic; pe de altă parte, suma celor două potențiale din membrul drept permite exprimarea membrului stâng drept potențialul total al sistemului compus $\mathfrak{S}^{(ab)}$, datorită caracterului de mărime aditivă a oricărui potențial termodinamic. Astfel eliminând din condiția

de echilibru anterioară orice caracteristică irrelevantă fizic a rezervorului, se obține forma generală a condițiilor de echilibru pentru un sistem compus și aflat în contact termodinamic (cel puțin termic) cu un rezervor:

$$\begin{aligned} \bar{S}_{\mathbf{F}}^{(ab)}(\mathbf{F}, \mathbf{W}, \mathbf{Z}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)}) \\ = \sup_{\mathbf{W}^{(a)} + \mathbf{W}^{(b)} = \mathbf{W}} \left[\bar{S}_{\mathbf{F}}^{(a)}(\mathbf{F}, \mathbf{W}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(a)}) + \bar{S}_{\mathbf{F}}^{(b)}(\mathbf{F}, \mathbf{W}^{(b)}, \mathbf{Z}^{(b)}) \right], \quad (4.10) \end{aligned}$$

care se interpretează fizic astfel: *potențialul termodinamic entropic natural al sistemului compus corespunzător rezervorului (adică transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale entropice pe gradele de libertate ale parametrilor de stare intensivi fixați de rezervor) este maxim în starea de echilibru termodinamic a sistemului total și este numită teorema de maxim a potențialelor termodinamice entropice.*

Trebuie să se remarce că teorema de maxim a potențialelor termodinamice entropice implică efectuarea condiției de maxim numai în raport cu permeabilitățile frontierei dintre cele două subsisteme Σ_{ab} (dar nu și în raport cu permeabilitățile frontierei cu rezervorul). Pentru explicitarea acestor condiții de echilibru se procedează asemănător cu metoda utilizată pentru deducerea explicită a condițiilor de echilibru ale unui sistem compus și izolat (4.5), adică se utilizează direct relația de conservare (4.9b) și condiția (4.10) se reduce la maximizarea funcției

$$\begin{aligned} \bar{S}_{\mathbf{F} ab}(\mathbf{W}^{(a)}; \mathbf{F}, \mathbf{W}^{(ab)}, \mathbf{Z}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)}) \equiv \bar{S}_{\mathbf{F}}^{(a)}(\mathbf{F}, \mathbf{W}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(a)}) + \bar{S}_{\mathbf{F}}^{(b)}(\mathbf{F}, \mathbf{W}^{(ab)} - \mathbf{W}^{(a)}, \mathbf{Z}^{(b)}) \\ = \max(\mathbf{W}^{(a)}). \end{aligned}$$

Conform analizei matematice clasice, condițiile necesare pentru maximizarea funcției $\bar{S}_{\mathbf{F} ab}$ sunt date de anularea derivatelor parțiale ale acestei funcții în raport cu variabilele $\mathbf{W}^{(a)}$:

$$\frac{\partial \bar{S}_{\mathbf{F} ab}}{\partial X_l^{(a)}} = 0, \quad (l = m + 1, \dots, n).$$

Dacă se explicitizează funcția $\bar{S}_{\mathbf{F} ab}$ conform definiției și se utilizează forma diferențială a potențialului $\bar{S}_{\mathbf{F}}$

$$d\bar{S}_{\mathbf{F}} = - \sum_{j=0}^m X_j dF_j + \sum_{l=m+1}^n F_l dX_l + \sum_{i=n+1}^r F_i dX_i,$$

derivata parțială implicată în condiția de maxim devine

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{S}_{\mathbf{F} ab}}{\partial X_l^{(a)}} &= \frac{\partial \bar{S}_{\mathbf{F}}^{(a)}}{\partial X_l^{(a)}} + \frac{\partial \bar{S}_{\mathbf{F}}^{(b)}}{\partial X_l^{(b)}} \Bigg|_{\mathbf{X}^{(b)} = \mathbf{X}^{(ab)} - \mathbf{X}^{(a)}} \frac{\partial (X_l^{(ab)} - X_l^{(a)})}{\partial X_l^{(a)}} \\ &= F_l^{(a)} + F_l^{(b)} \cdot (-1); \end{aligned}$$

atunci se obține sistemul condițiilor necesare pentru starea de echilibru

$$F_l^{(a)} = F_l^{(b)}, \quad (j = m + 1, \dots, n),$$

adică: *egalitatea parametrilor intensivi entropici ai subsistemelor pentru gradele de libertate la care frontiera internă este permeabilă.*

Datorită faptului că transformarea Legendre implică gradul de libertate termic, conform relației generale dintre potențialele termodinamice entropice și energetice corespunzătoare (2.68), se poate exprima potențialul entropic $\bar{S}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{W}, \mathbf{Z})$ prin potențialul energetic corespondent $\bar{U}_{\mathbf{P}}(\mathbf{P}, \mathbf{W}, \mathbf{Z})$:

$$\bar{S}_{\mathbf{F}}(\mathbf{F}, \mathbf{W}, \mathbf{Z}) = - \frac{1}{T} \bar{U}_{\mathbf{P}}(\mathbf{P}, \mathbf{W}, \mathbf{Z}).$$

Atunci, considerând temperatura pozitivă (adică sisteme termodinamice normale) și utilizând identitatea

$$\sup [-c f(x)] = -c \inf [f(x)], \quad c > 0,$$

din egalitatea (4.10) se obține (după simplificarea termenului $-1/T$) condiția de echilibru pentru un sistem compus și aflat în contact termodinamic (cel puțin termic) cu un rezervor:

$$\begin{aligned} \bar{U}_P^{(ab)}(P, W, Z^{(a)}, Z^{(b)}) \\ = \inf_{W^{(a)} + W^{(b)} = W} \left[\bar{U}_P^{(a)}(P, W^{(a)}, Z^{(a)}) + \bar{U}_P^{(b)}(P, W^{(b)}, Z^{(b)}) \right], \quad (4.11) \end{aligned}$$

care se interpretează fizic astfel: *potențialul termodinamic energetic natural al sistemului compus corespunzător rezervorului (adică transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale energetice pe gradele de libertate ale parametrilor de stare intensivi fixați de rezervor) este minim în starea de echilibru termodinamic a sistemului total și este numită teorema de minim a potențialelor termodinamice energetice.*

Pentru a concretiza rezultatele anterioare, se va considera situația cea mai simplă când subsistemele au frontiera permeabilă numai pe un grad de libertate netermic "i" și aceste subsisteme sunt în contact termic cu un termostat:

$$\left(\mathfrak{S}^{(a)} \bigcup_{X_i} \mathfrak{S}^{(b)} \right) \bigcup_U \mathfrak{R}_T = \text{sistem izolat}.$$

În acest caz prin particularizarea condițiilor de echilibru în formă entropică (4.10) [atunci potențialul termodinamic entropic natural este funcția Massieu] sau energetică (4.11) [atunci potențialul termodinamic energetic natural este energia liberă], se obțin condițiile echivalente

$$\begin{aligned} \Psi^{(ab)} &\equiv \bar{S}_+^{(ab)} = \max(X_i), \\ \mathcal{F}^{(ab)} &\equiv \bar{U}_T^{(ab)} = \min(X_i). \end{aligned}$$

Din ambele condiții se obține drept condiție explicită egalitatea parametrilor intensivi (entropici sau energetici⁷) pe gradul de libertate netermic la care frontiera dintre cele două subsisteme este permeabilă

$$F_i^{(a)} = F_i^{(b)} \iff P_i^{(a)} = P_i^{(b)}.$$

4.3 Stabilitatea echilibrului termodinamic

Se consideră un sistem termodinamic normal simplu sau compus; parametrii de stare extensivi energetici ai sistemului vor fi notați prin simbol vectorial, la fel ca în relația (2.15)

$$\mathbf{Y} \stackrel{\text{def}}{=} (Y_0 = S, Y_1 = X_1, \dots, Y_r = X_r).$$

Se va face discuția condițiilor de stabilitate ale stărilor de echilibru termodinamic utilizând inițial reprezentarea termodinamică energetică fundamentală (apoi se vor exprima condițiile de stabilitate într-o reprezentare energetică derivată arbitrară), deși este posibil să se efectueze discuții similare cu reprezentări entropice.

Trebuie remarcat faptul că discuția condițiilor de stabilitate utilizând o reprezentare entropică este direct legată de axiomele termodinamicii neo-gibbsiene, dar are dezavantajul major că parametrii de stare intensivi nu sunt legați direct de mărimi observabile simple (în general sunt rapoarte de mărimi observabile simple), astfel că se obțin condițiile de stabilitate a stărilor de echilibru termodinamic exprimate prin derivate care nu se exprimă în mod simplu prin coeficienți termodinamici uzuali.

Spre deosebire de reprezentările entropice, reprezentările energetice, deși provin dintr-o operație de inversare a ecuației termodinamice fundamentale (postulată de axiomele neo-gibbsiene), au avantajul exprimării condițiilor de stabilitate direct prin coeficienți termodinamici standard.

Datorită motivelor prezentate anterior, se va face deducerea condițiilor de stabilitate a stărilor de echilibru termodinamic și discuția consecințelor acestor condiții de stabilitate asupra coeficienților termodinamici utilizând numai reprezentări energetice.

⁷ Datorită faptului că temperatura celor două subsisteme este fixată de rezervor, rezultă în mod automat că egalitatea parametrilor de stare intensivi entropici ai unui grad de libertate netermic (pentru cele două subsisteme) implică egalitatea parametrilor corespondenți energetici, conform relațiilor (2.22).

4.3.1 Formularea condițiilor de stabilitate

A. Condițiile de stabilitate exprimate în reprezentarea termodinamică fundamentală

Pentru discutarea condițiilor de stabilitate a stărilor de echilibru termodinamic sunt importante următoarele proprietăți generale ale ecuației termodinamice fundamentale energetice⁸ $U(\mathbf{Y})$:

- i. $U(\mathbf{Y})$ este o funcție diferențiabilă cel puțin de ordinul 2 (în raport cu toate variabilele);
- ii. $U(\mathbf{Y})$ este o funcție convexă în raport cu toate variabilele \mathbf{Y} ;
- iii. $U(\mathbf{Y})$ este o funcție omogenă de gradul 1 în raport cu toate variabilele \mathbf{Y} și este o mărime aditivă (pe subsisteme);
- iv. dacă se discută numai sisteme termodinamice normale, atunci temperaturile stărilor de echilibru sunt pozitive $T \equiv (\partial U / \partial S)_{\{X\}} > 0$.

Se consideră că sistemul studiat se află inițial într-o stare de echilibru termodinamic caracterizată prin ecuația termodinamică fundamentală energetică $U = U(\mathbf{Y})$ și apoi se produc variații mici (față de starea de echilibru) ale parametrilor de stare extensivi⁹ $\{\delta Y_j\}_{j=0,r}$; datorită faptului că $U(\mathbf{Y})$ este o funcție convexă, conform proprietății (A.35), dezvoltarea sa tayloriană de ordine superioare este nenegativă:

$$\sum_{i,j}^{0,r} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_j} \delta Y_i \delta Y_j + \dots \geq 0,$$

astfel că hessiana ecuației termodinamice fundamentale energetice $[\partial^2 U(\mathbf{Y}) / \partial Y_i \partial Y_j]_{i,j=\overline{0,r}}$ este o matrice de ordinul $(r+1)$ *semi-pozitiv definită*. Atunci, conform inegalităților (A.36), condițiile necesare pentru semi-pozitivitatea hessianei se exprimă prin semi-pozitivitatea determinanților tuturor minorilor principali ai acestei matrici:

$$D_l^{(\Pi)} \geq 0, \quad (l = 1, \dots, r+1), \quad (4.12)$$

unde Π este o permutare arbitrară a indicilor gradelor de libertate termodinamice ale sistemului $\Pi = \begin{pmatrix} 0 \\ \pi_1 \\ \dots \\ \pi_{r+1} \end{pmatrix}$, iar determinanții minorilor principali se pot exprima ca jacobieni ai unor seturi arbitrare de ecuații de stare (ale reprezentării termodinamice fundamentale) în raport cu variabilele conjugate (acestea sunt parametrii de stare extensivi conjugăți parametrilor de stare intensivi care reprezintă ecuațiile de stare alese):

$$D_l^{(\Pi)} \equiv \det \left| \frac{\partial^2 U(\mathbf{Y})}{\partial Y_{\pi_i} \partial Y_{\pi_j}} \right|_{i,j=\overline{1,l}} = \det \left| \frac{\partial P_{\pi_i}(\mathbf{Y})}{\partial Y_{\pi_j}} \right|_{i,j=\overline{1,l}} = \frac{\partial (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_l})}{\partial (Y_{\pi_1}, \dots, Y_{\pi_l})}.$$

Setul condițiilor de semi-pozitivitate a hessianei ecuației termodinamice fundamentale exprimat în forma (4.12) este numit *sistemul condițiilor de stabilitate*.

Asupra rezultatelor anterioare este necesar să se prezinte următoarea observație importantă: deoarece ecuația termodinamică fundamentală $U(\mathbf{Y})$ este nu numai o funcție convexă, dar și o funcție omogenă de gradul 1 (în raport cu toate variabilele \mathbf{Y}), atunci conform proprietăților generale ale funcțiilor omogene¹⁰, determinantul total al hessianei ecuației termodinamice fundamentale este identic nul (independent de eventuale proprietăți de convexitate ale acestei ecuații)

$$D_{r+1} \equiv \frac{\partial (P_0, \dots, P_r)}{\partial (Y_0, \dots, Y_r)} = 0,$$

astfel că sistemul condițiilor de stabilitate (4.12) trebuie reformulat prin excluderea determinantului total D_{r+1} (adică, în sistemul de inegalități (4.12) se consideră numai determinanții minorilor de ordinele $l \leq r$).

⁸ Proprietățile generale ale reprezentării termodinamice fundamentale energetice și în particular ale ecuației termodinamice fundamentale corespunzătoare sunt prezentate în Secțiunea 2.1.2.

⁹ În această situație termodinamica clasică studiază posibilitatea revenirii sistemului la starea de echilibru inițială, adică stabilitatea stării de echilibru față de mici perturbații.

¹⁰ În Secțiunile A.4 și A.5 din Anexa A sunt prezentate proprietățile matematice ale funcțiilor omogene și respectiv ale funcțiilor concave sau convexe, care sunt importante pentru formularea neo-gibbsiană a termodinamicii; pentru discuția stabilității echilibrului termodinamic sunt importante lemele A.1 și A.12.

Situația este de tipul celei discutate în Anexa A, la comentariile lemei A.12, și se va proceda analog, utilizând reducerea ecuației termodinamice fundamentale în raport cu un parametru de stare extensiv netermic:

- se alege variabila de reducere să fie parametrul extensiv de pe ultimul grad de libertate (netermic) $Y_r = X_r$ și se definesc variabilele reduse

$$y_j \equiv \frac{Y_j}{Y_r}, \quad (j = 0, 1, \dots, r-1) \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{y} \equiv (y_0, y_1, \dots, y_{r-1});$$

- se efectuează reducerea ecuației termodinamice fundamentale, conform relației (2.26)

$$U(Y_0, \dots, Y_{r-1}, Y_r) = Y_r u(y_0, \dots, y_{r-1});$$

- conform lemei A.12, ecuația termodinamică fundamentală redusă $u(\mathbf{y})$ este o funcție convexă (în r variabile), dar în general nu mai este o funcție omogenă; atunci, pentru ecuația termodinamică fundamentală redusă se pot impune condițiile de convexitate fără să mai apară implicații eventuale ale omogenității: *matricea hessiană fiind semi-pozitiv definită, rezultă că toți determinanții minorilor principali sunt pozitivi:*

$$d_l^{(\pi)} \equiv \det \left| \frac{\partial^2 u(\mathbf{y})}{\partial y_{\pi_i} \partial y_{\pi_j}} \right|_{i,j=\overline{1,l}} = \frac{\partial (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_l})}{\partial (y_{\pi_1}, \dots, y_{\pi_l})} > 0, \quad (l = 1, \dots, r), \quad (4.13)$$

iar π este o permutare a arbitrară a indicilor gradelor de libertate termodinamice reduse ale sistemului $\pi = \begin{pmatrix} 0 & \dots & r-1 \\ \pi_1 & \dots & \pi_r \end{pmatrix}$.

Condițiile de stabilitate exprimate în forma (4.13) pentru reprezentarea termodinamică fundamentală energetică sunt mai convenabile decât setul de inegalități (4.12) pentru că sunt eliminate toate restricțiile datorate proprietăților de omogenitate ale ecuației termodinamice fundamentale.

Din punct de vedere fizic există două situații, care implică o tratare diferită a condițiilor de stabilitate.

- Sistemul se află în stări de echilibru simple (corespunzător la o singură fază sau la faze constituite din particule de specii chimice diferite, astfel că nu se produc tranziții de fază); în acest caz ecuația termodinamică fundamentală redusă $u(\mathbf{y})$ este o funcție *strict convexă*, iar condițiile (4.13) devin inegalități stricte

$$d_l^{(\pi)} > 0, \quad \forall \pi, \quad (l = 1, \dots, r).$$

- Sistemul se află în stări de echilibru cu faze coexistente care sunt constituite din particule ale acelorași specii chimice, astfel că se produc tranziții de fază; în acest caz ecuația termodinamică fundamentală redusă $u(\mathbf{y})$ este o funcție *semi-convexă*, astfel că există domenii în spațiul parametrilor de stare reduși \mathbf{y} pentru care determinanții minorilor principali se anulează: $d_l^{(\pi)} = 0$. Stările sistemului corespunzătoare acestor domenii sunt stările critice la tranzițiile de fază.

B. Condițiile de stabilitate exprimate în reprezentări termodinamice derivate

Se va alege o reprezentare termodinamică derivată arbitrară, în care pe o parte din gradele de libertate termodinamice se utilizează parametrii de stare intensivi, iar pe restul gradelor de libertate termodinamice se utilizează parametrii de stare extensivi; pentru a trata acest caz general (fără să se precizeze detalii asupra gradelor de libertate) și în același timp pentru a avea o notație condensată, se reordonează gradele de libertate termodinamice ale sistemului astfel încât gradele de libertate care vor fi reprezentate prin variabile intensive să fie pe primele poziții și se introduce o notație vectorială pentru cele 2 seturi de variabile:

$$(Y_0, \dots, Y_r) \longrightarrow (Y_{\pi_1}, \dots, Y_{\pi_m}, Y_{\pi_{m+1}}, \dots, Y_{\pi_{r+1}}) \equiv (\mathbf{Y}, \mathbf{W}).$$

Atunci, pentru a introduce ca variabile parametrii de stare intensivi pe primele grade de libertate, se efectuează transformarea Legendre pe aceste grade de libertate

$$(Y_{\pi_1}, \dots, Y_{\pi_m}, Y_{\pi_{m+1}}, \dots, Y_{\pi_{r+1}}) \equiv (Y, W) \longrightarrow (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_m}, Y_{\pi_{m+1}}, \dots, Y_{\pi_{r+1}}) \equiv (P, W)$$

$$U(Y, W) \longrightarrow \bar{U}_P(P, W)$$

Conform proprietăților generale ale potențialelor termodinamice energetice, $\bar{U}_P(P, W)$ este o funcție concavă în raport cu variabilele intensive P și este o funcție convexă în raport cu variabilele extensive W .

Așa cum s-a arătat în discuția anterioară asupra condițiilor de stabilitate exprimate în reprezentarea termodinamică fundamentală, este convenabil să se utilizeze reprezentarea termodinamică redusă. Atunci, se alege ca variabilă de reducere ultimul parametru extensiv $Y_{\pi_{r+1}}$ și se notează parametrii de stare extensivi reduși în formă vectorială

$$(y_{\pi_{m+1}}, \dots, y_{\pi_r}) \equiv w, \quad y_j = \frac{Y_j}{Y_{\pi_{r+1}}}, \quad (j = \pi_{m+1}, \dots, \pi_r);$$

apoi se utilizează formula de reducere (2.61), care în cazul studiat devine

$$\bar{U}_P(P, W) = Y_{\pi_{r+1}} \bar{u}_P(P, w).$$

Potențialul termodinamic redus $\bar{u}_P(P, w)$ este o funcție concavă în raport cu variabilele P și este o funcție convexă în raport cu variabilele w , conform lemelor A.9 și A.12; pe de altă parte, forma diferențială a acestui potențial termodinamic este

$$d\bar{u}_P = - \sum_{i=1}^m y_{\pi_i} dP_{\pi_i} + \sum_{j=m+1}^r P_{\pi_j} dy_{\pi_j}.$$

Din proprietățile de concavitate și convexitate ale potențialului $\bar{u}_P(P, w)$ se obțin următoarele consecințe.

• Se consideră variabilele w fixate, astfel că se discută potențialul $\bar{u}_P(P, w)$ numai în raport cu variabilele intensive P ; datorită concavității, hessiana parțială a potențialului numai în raport cu variabilele intensive $[\partial^2 \bar{u}_P(P, w) / \partial P_{\pi_i} \partial P_{\pi_j}]_{i,j=\overline{1,m}}$ este o matrice negativ definită, astfel că sunt valabile condițiile (A.39) în forma redusă

$$(-1)^l d_l^{(\pi)w} \geq 0, \quad (l = 1, \dots, m).$$

Determinanții minorilor principali ai hessienei parțiale $d_l^{(\pi)w}$ se transformă în jacobieni prin utilizarea formei diferențiale a potențialului (pentru a avea expresii concise se vor omite în mod sistematic parametrii fixați w)

$$d_l^{(\pi)w} \equiv \det \left| \frac{\partial^2 \bar{u}_P}{\partial P_{\pi_i} \partial P_{\pi_j}} \right|_{i,j=\overline{1,l}} = \frac{\partial (-y_{\pi_1}, \dots, -y_{\pi_l})}{\partial (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_l})} = (-1)^l \frac{\partial (y_{\pi_1}, \dots, y_{\pi_l})}{\partial (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_l})},$$

astfel că se obțin condițiile de concavitate parțială a potențialului termodinamic redus în forma

$$\frac{\partial (y_{\pi_1}, \dots, y_{\pi_l})}{\partial (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_l})} \geq 0, \quad (l = 1, \dots, m). \quad (4.14a)$$

• Se consideră variabilele P fixate, astfel că se discută potențialul $\bar{u}_P(P, w)$ numai în raport cu variabilele extensive reduse w ; datorită convexității, hessiana parțială a potențialului în raport cu variabilele extensive reduse $[\partial^2 \bar{u}_P(P, w) / \partial y_{\pi_i} \partial y_{\pi_j}]_{i,j=\overline{m+1,r}}$ este o matrice pozitiv definită, astfel că sunt valabile condițiile (A.36) în forma redusă

$$d_l^{(\pi)P} \geq 0, \quad (l = 1, \dots, r - m).$$

Determinanții minorilor principali ai hessienei parțiale $d_l^{(\pi)P}$ se transformă în jacobieni prin utilizarea formei diferențiale a potențialului (pentru a avea expresii concise se vor omite în mod sistematic parametrii fixați P)

$$d_l^{(\pi)P} \equiv \det \left| \frac{\partial^2 \bar{u}_P}{\partial y_{\pi_i} \partial y_{\pi_j}} \right|_{i,j=\overline{1,l}} = \frac{\partial (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_l})}{\partial (y_{\pi_1}, \dots, y_{\pi_l})},$$

astfel că se obțin condițiile de concavitate parțială a potențialului termodinamic redus în forma

$$\frac{\partial (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_l})}{\partial (y_{\pi_1}, \dots, y_{\pi_l})} \geq 0, \quad (l = 1, \dots, \tau). \quad (4.14b)$$

Utilizând rezultatele precedente și proprietatea generală a schimbării de variabile în jacobieni, exprimată prin relația (A.17), se obține pentru un jacobian general al reprezentării (P, w) :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_m}, y_{\pi_{m+1}}, \dots, y_{\pi_l})}{\partial (y_{\pi_1}, \dots, y_{\pi_l}, P_{\pi_{m+1}}, \dots, P_{\pi_l})} \\ &= \frac{\partial (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_m}, y_{\pi_{m+1}}, \dots, y_{\pi_l})}{\partial (y_{\pi_1}, \dots, y_{\pi_l}, y_{\pi_{m+1}}, \dots, y_{\pi_l})} \cdot \frac{\partial (y_{\pi_1}, \dots, y_{\pi_m}, y_{\pi_{m+1}}, \dots, y_{\pi_l})}{\partial (y_{\pi_1}, \dots, y_{\pi_l}, P_{\pi_{m+1}}, \dots, P_{\pi_l})} \\ &= \frac{\partial (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_m})}{\partial (y_{\pi_1}, \dots, y_{\pi_m})} \cdot \frac{\partial (y_{\pi_{m+1}}, \dots, y_{\pi_l})}{\partial (P_{\pi_{m+1}}, \dots, P_{\pi_l})} \geq 0, \end{aligned}$$

adică forma cea mai generală a condițiilor de stabilitate este

$$\frac{\partial (P_{\pi_1}, \dots, P_{\pi_m}, y_{\pi_{m+1}}, \dots, y_{\pi_l})}{\partial (y_{\pi_1}, \dots, y_{\pi_l}, P_{\pi_{m+1}}, \dots, P_{\pi_l})} \geq 0, \quad (4.15)$$

care se exprimă astfel: *pentru ca o stare de echilibru termodinamic să fie stabilă este necesar ca orice jacobian având ca funcții un set arbitrar de parametri de stare intensivi și extensivi reduși (pentru grade de libertate termodinamice distincte), iar ca variabilele setului parametrilor de stare conjugați (aranjați în aceeași ordine) să fie nenegative.*

4.3.2 Consecințe ale condițiilor de stabilitate asupra coeficienților termodinamici simpli

Condițiile de stabilitate ale stărilor de echilibru termodinamic, obținute anterior în cazul general, sunt inegalități exprimate cu elemente de matrice ale hessianei ecuației termodinamice fundamentale sau ale unui potențial termodinamic; pe de altă parte, în capitolul precedent s-a arătat că aceste elemente de matrice sunt direct legate de definițiile coeficienților termodinamici simpli. În consecință, aceste condiții de stabilitate implică inegalități exprimate prin coeficienți termodinamici.

Utilizarea hessianei entalpiei generalizate Metoda cea mai directă pentru a deduce consecințele cele mai importante ale condițiilor de stabilitate asupra coeficienților termodinamici simpli este să se utilizeze teorema 3.4, conform căreia setul următorilor coeficienți termodinamici simpli (care implică pentru toți acești coeficienți același grad de libertate netermic) capacitățile calorice sensibile și latente, susceptibilitățile isotermă și adiabetică, precum și coeficienții termici ai parametrilor netermici intensiv sau extensiv se exprimă prin derivate de ordinul 2 (adică elemente de matrice ale hessianei) ale entalpiei generalizate, așa cum rezultă din relațiile (3.31) – (3.38).

Pentru simplitate, se vor considera numai sisteme termodinamice care nu implică tranziții de fază) și se vor utiliza notațiile condensate din Teorema 3.4:

- setul parametrilor (intensivi sau extensivi) constanți ai gradelor de libertate neinteresante sunt $(\{P\}, \{X\}) \equiv (P_1, \dots, P_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_r)$;
- entalpia generalizată implică transformarea Legendre numai pe gradele de libertate netermice pe care se utilizează parametrii de stare intensivi (constanți) $\mathcal{H}_i = \overline{U}_{\{P\}}$;
- coeficienții termodinamici simpli pentru procesele $(\{P\}, \{X\})$ se obțin din submatricea hessiană de ordinul 2 corespunzătoare gradului termic (care are indicele "0") și gradului netermic interesant (care este indicat prin "i")

$$\left[\mathcal{H}_{\{i\}} \right]_{0i} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial S \partial X_i} \\ \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial X_i \partial S} & \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{\{i\}}}{\partial X_i^2} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \mathcal{H}_{ss} & \mathcal{H}_{sx} \\ \mathcal{H}_{sx} & \mathcal{H}_{xx} \end{bmatrix},$$

care are determinantul

$$\Delta \equiv \det [\mathcal{H}_{\{i\}}]_{0i} = \frac{\partial (T, P_i, \{P\}, \{X\})}{\partial (S, X_i, \{P\}, \{X\})}.$$

Conform proprietăților generale ale potențialelor termodinamice, entalpia generalizată $\mathcal{H}_{\{i\}} = \bar{U}_{\{P\}}(\{P\}, \{X\}, S, X_i)$ este o funcție concavă în raport cu variabilele intensive $\{P\}$ și este o funcție convexă în raport cu variabilele extensive $(\{X\}, S, X_i)$; ca urmare, dacă se exclud tranzițiile de fază, submatricea $[\mathcal{H}]_{0i}$ este o matrice pozitiv definită, datorită faptului că aceasta corespunde derivatelor entalpiei generalizate în raport cu variabile de convexitate.

Condițiile de pozitivitate ale matricii $\mathcal{H}_{\{i\}}$ (care este de ordinul 2) sunt exprimate prin pozitivitatea elementelor diagonale și a determinantului total

$$\begin{cases} \mathcal{H}_{ss} > 0 \\ \mathcal{H}_{xx} > 0 \\ \Delta \equiv \mathcal{H}_{ss} \cdot \mathcal{H}_{xx} - (\mathcal{H}_{sx})^2 > 0. \end{cases}$$

De fapt, dintre cele trei condiții sunt independente numai două:

1. determinantul total trebuie să fie pozitiv $\Delta > 0$,
2. unul dintre cele 2 elemente diagonale trebuie să fie pozitiv $\mathcal{H}_{ss} > 0$ sau $\mathcal{H}_{xx} > 0$;

pentru că dacă determinantul total și unul dintre elementele diagonale sunt pozitive, atunci în mod automat este pozitiv și al doilea element diagonal.

Trebuie să se observe că elementul de matrice nediagonal \mathcal{H}_{sx} nu are semnul impus de către condițiile de stabilitate.

Conform rezultatelor precedente și a relațiilor teoremei 3.4, se obțin următoarele concluzii asupra coeficienților termodinamici simpli:

- capacitățile calorice sensibile simple sunt pozitive (pentru că $T > 0$)

$$C_{X_i, \{P\}, \{X\}} = T \frac{1}{\mathcal{H}_{ss}} > 0, \quad (4.16)$$

$$C_{P_i, \{P\}, \{X\}} = T \frac{\mathcal{H}_{xx}}{\Delta} > 0; \quad (4.17)$$

- susceptibilitățile isotermă și adiabatică simple sunt pozitive (pentru că $X > 0$)

$$\chi_{T, \{P\}, \{X\}}^{(i)} = \frac{1}{X} \frac{\mathcal{H}_{ss}}{\Delta} > 0, \quad (4.18)$$

$$\chi_{S, \{P\}, \{X\}}^{(i)} = \frac{1}{X} \frac{1}{\mathcal{H}_{xx}} > 0; \quad (4.19)$$

- coeficienții termici simpli al parametrului extensiv și respectiv al parametrului intensiv nu au semne impuse de către condițiile de stabilitate, putând fi pozitivi, negativi sau nuli

$$\alpha_{\{P\}, \{X\}}^{(i)} = \frac{-1}{X} \frac{\mathcal{H}_{sx}}{\Delta} \leq 0, \quad (4.20)$$

$$\beta_{\{P\}, \{X\}}^{(i)} = \frac{1}{P} \frac{\mathcal{H}_{sx}}{\mathcal{H}_{ss}} \leq 0; \quad (4.21)$$

- capacitățile calorice latente simple nu au semne impuse de către condițiile de stabilitate, putând fi pozitive, negative sau nule

$$\Lambda_{\{P\}, \{X\}}^{(X_i)} = -T \frac{\mathcal{H}_{sx}}{\mathcal{H}_{ss}} \leq 0, \quad (4.22)$$

$$\Lambda_{\{P\}, \{X\}}^{(P_i)} = -T \frac{\mathcal{H}_{sx}}{\Delta} \leq 0. \quad (4.23)$$

Dacă se includ în discuție sisteme termodinamice care pot efectua tranziții de fază, atunci la limita domeniului de stabilitate (în apropierea stărilor critice) hessiană discutată anterior tinde să devină o matrice semi-positiv definită, astfel că se obțin comportările asimptotice următoare:

$$\begin{cases} \mathcal{H}_{ss} & \rightarrow 0 \\ \mathcal{H}_{xx} & \rightarrow 0 \\ \Delta & \rightarrow 0. \end{cases}$$

Atunci, utilizând relațiile (3.31) – (3.38), rezultă că unii dintre coeficienții termodinamici simpli devin infiniți la limita domeniului de stabilitate ($C_{X_i, \{P\}, \{X\}}$ și $\chi_{S, \{P\}, \{X\}}^{(i)}$ devin sigur divergenți, dar este posibil să aibă comportate divergentă și alți coeficienți termodinamici simpli).

Cazul fluidului neutru Se vor particulariza rezultatele generale ale consecințelor condițiilor de stabilitate asupra coeficienților termodinamici simpli pentru cazul unui fluid neutru cu o singură componentă chimică, care este un sistem termodinamic închis și care conține o singură fază.

În acest caz parametrii de stare extensivi și intensivi energetici sunt

$$\begin{cases} Y_0 = S \\ Y_1 = V \\ Y_2 = N = \text{const.} \end{cases} \quad \begin{cases} P_0 = T \\ P_1 = -\mathfrak{P} \\ P_2 = \mu \end{cases},$$

iar parametrii de stare reduși (la numărul de particule) sunt

$$\begin{cases} y_0 = \frac{S}{N} = s, \\ y_1 = \frac{V}{N} = v. \end{cases}$$

Atunci, se face particularizarea directă a rezultatelor generale prin alegerea reprezentării termodinamice reduse corespunzătoare variabilelor $(T, \mathfrak{P})^{11}$, adică se vor determina condițiile de stabilitate din pozitivitatea matricii

$$\left[\frac{\partial y_i}{\partial P_j} \right]_{i,j=0,1} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} & - \left(\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} & - \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T \end{bmatrix}.$$

Condițiile de pozitivitate ale matricii anterioare sunt următoarele:

- pozitivitatea elementelor diagonale

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial y_0}{\partial P_0} \right)_{P_1} &= \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} = \frac{c_P}{T} > 0, \\ \left(\frac{\partial y_1}{\partial P_1} \right)_{P_0} &= - \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T = v \kappa_T > 0. \end{aligned}$$

- pozitivitatea determinantului total

$$\begin{aligned} \frac{\partial (y_0, y_1)}{\partial (P_0, P_1)} &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} & - \left(\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} & - \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{c_P}{T} & v \alpha \\ v \alpha & v \kappa_T \end{vmatrix} \\ &= \frac{v \kappa_T}{T} \left(c_P - T v \frac{\alpha^2}{\varphi_T} \right) > 0. \end{aligned}$$

¹¹ Reprezentarea termodinamică redusă în care se utilizează numai parametri de stare intensivi ca variabile este posibilă, deoarece reprezentarea termodinamică neredusă corespunzătoare implică o transformare Legendre maximală; pe de altă parte, această reprezentare este convenabilă discuției prezente deoarece coeficienții termodinamici uzuali implică derivări în raport cu parametrii de stare intensivi.

Din condițiile precedente se obțin următoarele restricții asupra coeficienților

- căldura specifică isobară este pozitivă

$$c_P > 0,$$

- compresibilitatea isotermă este pozitivă

$$\kappa_T > 0,$$

- căldura specifică isocoră este pozitivă (rezultă din pozitivitatea determinantului și utilizarea relației Mayer)

$$c_P - T v \frac{\alpha^2}{\varphi_T} = c_V > 0,$$

- compresibilitatea adiabatică este pozitivă (rezultă din relația Reech și pozitivitatea mărimilor din membrul drept)

$$\kappa_T = \kappa_S \frac{c_V}{c_P} > 0,$$

- coeficienții termici α și β nu au restricții impuse de condițiile de stabilitate.

Din relațiile anterioare se obțin în plus următoarele inegalități între coeficienții termodinamici:

$$c_P \geq c_V > 0,$$

$$\kappa_T \geq \kappa_S > 0.$$

4.3.3 Principiul Le Chatelier

În această secțiune se va arăta că din condiții generale de stabilitate a echilibrului termodinamic rezultă interpretări în sensul unor procese termodinamice, care se produc pentru a asigura stabilitatea echilibrului.

Pentru discuția proceselor implicate în condițiile de stabilitate este convenabil să se considere numai 2 grade de libertate termodinamice, care vor fi indiciate "i" și respectiv "j". Conform condițiilor generale de stabilitate, matricea de ordinul 2 a derivatelor parametrilor de stare conjugați pentru aceste 2 grade de libertate

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial (P_i, Y_j)}{\partial (Y_i, P_j)} \end{bmatrix}$$

trebuie să fie pozitiv definită (pentru restul gradelor de libertate se consideră că sunt constanți fie parametrul de stare extensiv, fie parametrul de stare intensiv conjugat)¹².

Se va arăta că pozitivitatea matricii menționate anterior conduce la două tipuri de procese care asigură condițiile de stabilitate:

- procese de reacție directă, care sunt afirmate în *principiul Le Chatelier*;
- procese de reacție indirectă, care sunt afirmate în *principiul Le Chatelier - Brown*.

A. Principiul Le Chatelier (restrâns)

Pozitivitatea matricii corespunzătoare celor două grade de libertate interesante (notate "i" și "j") are drept consecințe directe următoarele inegalități:

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial Y_i} \right)_{P_j} > 0, \quad (4.24a)$$

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i} \right)_{Y_j} > 0, \quad (4.24b)$$

¹²Datorită faptului că sistemul are grade de libertate termodinamice suplimentare față de cele două grade de libertate evidențiate, matricea anterioară este o submatrice a hessianei totale, deci nu este identic nulă. Ca urmare, nu este necesar să se efectueze reducerea mărimilor extensive (deși această reducere este posibilă).

numite *inegalitățile Le Chatelier*.

Din inegalitățile precedente rezultă **Principiul Le Chatelier**:

orice influență externă care modifică o stare de echilibru a sistemului (numită perturbație) induce un proces (numit reacție directă) care tinde să micșoreze perturbația.

Demonstrație:

Se consideră un sistem termodinamic compus, constituit din două subsisteme care sunt separate printr-o frontieră permeabilă pe gradul de libertate "i"; dacă gradul "i" este un grad de libertate netermic, atunci se presupune în plus că frontiera dintre cele două subsisteme este și diatermă. În continuare, pentru generalitate, se va considera în mod explicit cazul când "i" este un grad de libertate netermic¹³:

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}^{(a)} \bigcup_{S, Y_i} \mathfrak{S}^{(b)}.$$

În starea inițială cele două subsisteme se află la echilibru $\mathfrak{S}^{(a)} \sim \mathfrak{S}^{(b)}$; conform condițiilor de echilibru (4.6) parametri intensivi pe gradul "i" ai celor două subsisteme (atât cei entropici, cât și cei energetici) sunt egali

$$\begin{cases} T^{(a)} = T^{(b)} \\ F_i^{(a)} = F_i^{(b)} \end{cases} \implies P_i^{(a)} = P_i^{(b)}.$$

Se aplică o mică perturbație externă subsistemului $\mathfrak{S}^{(a)}$, reprezentată printr-o variație a parametrului extensiv $Y_i^{(a)}$:

$$Y_i^{(a)} \longrightarrow Y_i^{(a)'} = Y_i^{(a)} + \delta Y_i^{(a)},$$

unde se alege pentru concretizare $\delta Y_i^{(a)} > 0$.

Datorită ecuației de stare $P_i^{(a)}(\dots, Y_i^{(a)}, \dots)$, la variația parametrului extensiv $Y_i^{(a)}$ se produce o variație a parametrului intensiv conjugat, fără variația altor parametri intensivi $\{P_j^{(a)}\}$ (într-o primă etapă), adică

$$P_i^{(a)} \longrightarrow P_i^{(a)'} = P_i^{(a)} + \delta P_i^{(a)},$$

acesta fiind numit *procesul acțiune*. Variația parametrului intensiv conjugat se poate estima aproximativ prin dezvoltarea Taylor de ordinul 1 (datorită faptului că s-a considerat o perturbație mică)

$$\delta P_i^{(a)} \approx \left(\frac{\partial P_i^{(a)}}{\partial Y_i^{(a)}} \right)_{P_j^{(a)}} \delta Y_i^{(a)} > 0,$$

unde pozitivitatea acestei variații decurge din prima inegalitate Le Chatelier (4.24a) și din alegerea anterioară a perturbației $\delta Y_i^{(a)}$ (ca fiind pozitivă).

Se observă că în urma procesului acțiune a crescut parametrul intensiv al subsistemului $\mathfrak{S}^{(a)}$, astfel că cele două subsisteme nu mai au parametri de stare intensivi egali pe gradul "i" și în consecință nu mai sunt în stări de echilibru:

$$P_i^{(a)'} > P_i^{(b)} \implies \mathfrak{S}^{(a)} \not\sim \mathfrak{S}^{(b)}.$$

Datorită apariției neechilibrului între cele două subsisteme (efectul procesului acțiune) se produce un proces suplimentar care să aibă drept efect tinderea celor două subsisteme spre starea de echilibru comun, acesta fiind numit *reacția directă*. Pentru a se restabili echilibrul între cele două subsisteme este necesar să se producă egalizarea parametrilor intensivi pe gradul de libertate "i", adică $P_i^{(a)}$ scade și $P_i^{(b)}$ crește (altfel spus, se produce o variație suplimentară $\delta' P_i^{(a)} < 0$).

¹³Cazul mai simplu când "i" este gradul termic se discută analog.

Dacă se ia în considerare ecuația de stare $Y_i^{(a)}(\dots, P_i^{(a)}, \dots)$, atunci această ultimă variație suplimentară produce o variație corespunzătoare a parametrului extensiv pe gradul "i", fără o variație a altor parametrii (într-o primă etapă):

$$\delta' Y_i^{(a)} \approx \left(\frac{\partial Y_i^{(a)}}{\partial P_i^{(a)}} \right)_{Y_j^{(a)}} \delta' P_i^{(a)} < 0,$$

unde s-a utilizat aproximația Taylor de ordinul 1 (pentru efecte mici), iar negativitatea acestei variații este consecința celei de-a doua inegalități Le Chatelier (4.24b). Ultimul rezultat arată că procesul de reacție directă este antagonist procesului acțiune, adică s-a justificat principiul Le Chatelier restrâns. \square

Din analiza anterioară se observă că Principiul Le Chatelier (restrâns) consideră numai reacția prin parametrii de stare conjugați (adică reacția directă).

B. Principiul Le Chatelier - Brown

Se utilizează relația Mayer - Le Chatelier generalizată (3.27)

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i} \right)_{P_j, \{P\}, \{Y\}} - \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i} \right)_{Y_j, \{P\}, \{Y\}} = \frac{\left[\left(\frac{\partial Y_j}{\partial P_i} \right)_{P_j, \{P\}, \{Y\}} \right]^2}{\left(\frac{\partial Y_j}{\partial P_j} \right)_{P_i, \{P\}, \{Y\}}}$$

din care rezultă următoarele inegalități:

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i} \right)_{P_j} > \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i} \right)_{Y_j} > 0,$$

deoarece mărimile din membrul drept al relației Mayer - Le Chatelier generalizate sunt pozitive și prin luarea în considerare a inegalităților Le Chatelier (4.14); atunci, prin inversarea derivatelor, conform relației (A.20), se obține

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_j} > \left(\frac{\partial P_i}{\partial Y_i} \right)_{P_j} > 0, \quad (4.25)$$

numite *inegalitățile Le Chatelier - Brown*.

Din inegalitățile precedente rezultă **Principiul Le Chatelier - Brown**:

dacă un sistem termodinamic, aflat inițial într-o stare de echilibru, este perturbat (prin variația unui parametru extensiv), atunci este posibil un proces care implică un grad de libertate suplimentar (numit reacție indirectă) și care tinde să micșoreze perturbația.

Demonstrație:

Se compară efectele de răspuns ale unui sistem termodinamic, aflat inițial într-o stare de echilibru, la o perturbație externă (realizată prin producerea unei variații mici a unui parametru extensiv) în două cazuri:

a) restul parametrilor de stare extensivi sunt fixați (adică restul gradelor de libertate termodinamice ale sistemului sunt "înghețate"), astfel încât răspunsul sistemului implică numai un singur grad de libertate termodinamic;

b) există un parametru de stare extensiv nefixat pe alt grad de libertate (adică acel grad de libertate termodinamic "nu este înghețat"), astfel încât răspunsul sistemului implică 2 grade de libertate termodinamice, fiind posibil, pe lângă procesul de acțiune directă, în plus *reacția indirectă*.

Conform precizărilor anterioare se produce variația mică δY_i a parametrului de stare extensiv pe gradul de libertate "i".

1. Dacă se consideră parametrul de stare Y_j fixat (gradul de libertate "j" este înghețat), atunci variația parametrului de stare intensiv conjugat este

$$(\delta P_i)_{Y_j} \approx \left(\frac{\partial P_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_j} \delta Y_i,$$

și această variație este produsă numai prin acțiunea directă.

2. Dacă se consideră parametrul de stare P_j fixat (gradul de libertate "j" nu mai este înghețat pentru că parametrul de stare extensiv conjugat Y_j nu este fixat), atunci variația parametrului de stare intensiv conjugat este

$$(\delta P_i)_{P_j} \approx \left(\frac{\partial P_i}{\partial Y_i} \right)_{P_j} \delta Y_i,$$

și această variație este produsă atât prin acțiunea directă, cât și prin reacția indirectă.

Se compară cele 2 efecte produse de *aceeași perturbație* δY_i și utilizând inegalitatea Le Chatelier - Brown se obține:

$$\left| (\delta P_i)_{Y_j} \right| \approx \left(\frac{\partial P_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_j} |\delta Y_i| > \left(\frac{\partial P_i}{\partial Y_i} \right)_{P_j} |\delta Y_i| = \left| (\delta P_i)_{P_j} \right|.$$

Se observă că efectul perturbației este mai mare când este posibilă numai acțiunea directă față de cazul când sunt posibile ambele procese, acțiunea directă și reacția indirectă; atunci, rezultă că procesul de reacție indirectă reduce efectul perturbației, adică s-a justificat principiul Le Chatelier - Brown. \square

Se observă că Principiul Le Chatelier - Brown consideră un alt tip de reacție (în comparație cu Principiul Le Chatelier restrâns), anume prin influența parametrilor de stare neconjugați (de pe alte grade de libertate termodinamice).

C. Exemplificări

Pentru simplitate, se consideră un fluid neutru închis într-un cilindru (numărul de particule este fixat); în acest caz sistemul are numai 2 grade de libertate efective: gradul termic și gradul volumic.

1. Ilustrarea reacției directe se face simplu considerând că incinta are o frontieră internă, astfel că există două subsisteme $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$, iar în starea inițială cele două subsisteme sunt la echilibru.

Se alege ca perturbație furnizarea unei mici cantități de căldură sistemului $\mathfrak{S}^{(a)}$, adică entropia acestui subsistem are o mică variație $\delta \mathcal{S}^{(a)} > 0$; conform discuției generale, parametrul intensiv conjugat variază în același sens $\delta T^{(a)} > 0$, astfel că în urma aplicării perturbației temperaturile celor două subsisteme devin inegale $T^{(a)} > T^{(b)}$ și datorită neechilibrului existent se produce procesul de stabilire a unei noi stări de echilibru. Acest ultim proces trebuie să producă o scădere a temperaturii sistemului $\mathfrak{S}^{(a)}$, adică $\delta' T^{(a)} < 0$, iar această scădere de temperatură este posibilă numai printr-o scădere a entropiei sistemului $\delta' \mathcal{S}^{(a)} < 0$ (adică un transfer de entropie la celălalt subsistem); rezultatul obținut arată că se produce procesul de reacție directă, în conformitate cu Principiul Le Chatelier (restrâns).

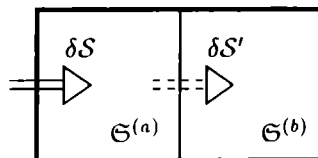


Figura 4.3: Ilustrarea principiului Le Chatelier.

Raționamentele se pot repeta în mod analog dacă se produce perturbația pe gradul volumic. În acest caz se mărește volumul primului subsistem $\delta V^{(a)} > 0$ și conform condițiilor de stabilitate scade presiunea corespunzătoare $\delta \mathfrak{P}^{(a)} < 0$. Datorită neechilibrului mecanic dintre cele două subsisteme $\mathfrak{P}^{(a)} < \mathfrak{P}^{(b)}$ se produce procesul de reacție directă pentru mărirea presiunii primului subsistem $\delta' \mathfrak{P}^{(a)} > 0$, care implică o scădere a volumului $\delta' V^{(a)} < 0$, adică se produce o scădere a perturbației inițiale prin reacția directă.

2. Ilustrarea reacției indirecte se face simplu considerând că incinta cilindrică are o porțiune mobilă (piston) și conține un fluid neutru.

Se alege ca perturbație furnizarea unei mici cantități de căldură subsistemului \mathcal{S} , adică entropia acestui subsistem are o mică variație $\delta S > 0$ și se examinează comportarea sistemului în 2 situații. În primul caz pistonul este blocat (volumul incintei este constant), astfel că gradul de libertate volumic este "înghețat" și temperatura sistemului crește numai ca rezultat al acțiunii externe $\delta T_V > 0$. În al doilea caz pistonul este liber și se menține o presiune constantă din exterior asupra acestuia; gradul de libertate volumic *nu mai este înghețat* și pe lângă încălzirea sistemului $\delta T_P > 0$ are loc o dilatare $\delta V_P > 0$; ca rezultat al dilatării se produce o creștere mai mică de temperatură față de situația cu pistonul blocat $\delta T_P < \delta T_V$.

În concluzie, efectul gradului de libertate volumic asupra răspunsului termic al sistemului este o reducere a efectului perturbației în conformitate cu principiul Le Chatelier - Brown.

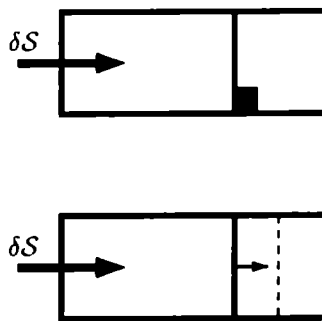


Figura 4.4: Principiul Le Chatelier - Brown.

D. Consecințe ale inegalităților Le Chatelier - Brown

Inegalitățile Le Chatelier - Brown (4.25) se pot rescrie în forma inversată

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{P_j} > \left(\frac{\partial Y_i}{\partial P_i}\right)_{Y_j} > 0,$$

Se vor particulariza aceste inegalități pentru principalii coeficienți simpli ai unui fluid neutru.

- Se alege "i" gradul termic și "j" gradul volumic ($Y_i = S$, $P_i = T$; $Y_j = V$, $P_j = -\mathfrak{P}$). Atunci se obține pentru capacitățile calorice isobară și isocoră inegalitatea

$$C_{\mathfrak{P},N} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P},N} > T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \equiv C_{V,N}.$$

- Se alege "i" gradul termic și "j" gradul chimic ($Y_i = S$, $P_i = T$; $Y_j = N$, $P_j = \mu$). Atunci se obține pentru capacitățile calorice isocore la potențial chimic constant și respectiv la număr de particule constant inegalitatea

$$C_{V,\mu} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu} > T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \equiv C_{V,N}.$$

- Se alege "i" gradul volumic și "j" gradul termic ($Y_i = V$, $P_i = -\mathfrak{P}$; $Y_j = S$, $P_j = T$). Atunci se obține pentru compresibilitățile isotermă și adiabatică inegalitatea

$$\kappa_T \equiv \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{T,N} > \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{S,N} \equiv \kappa_S.$$

Trebuie să se remarce faptul că inegalitățile precedente au fost deduse anterior prin alte metode¹⁴.

¹⁴Vezi Secțiunea 4.3.2 din capitolului prezent.

Capitolul 5

Comportarea asimptotică la temperaturi joase

5.1 Principiul III al termodinamicii clasice (Planck - Nernst)

Formularea problemei

Se vor utiliza axiomele neo-gibbsiene pentru a deduce comportarea unui sistem termodinamic arbitrar¹ la temperaturi joase, sau altfel spus la valori mici ale energiei interne pentru cazul când parametrii de stare netermici sunt fixați.

În Capitolul 1 s-a prezentat axiomatica neo-gibbsiană împreună cu principalele consecințe generale ale postulatelor fundamentale. Pentru a studia comportarea sistemelor termodinamice în domeniul asimptotic menționat anterior, este necesar să se utilizeze următoarele axiome, care sunt proprietăți ale ecuației termodinamice fundamentale entropice.

- **P 2 a)** Entropia este o mărime nenegativă

$$S(\mathcal{U}, \{X\}) \geq 0 .$$

- **P 2 b)** Entropia $S(\mathcal{U}, \{X\})$ este o funcție concavă în raport cu toate variabilele; pentru problema prezentă este importantă concavitățile entropiei în raport cu energia internă când parametrii de stare extensivi netermici sunt fixați, ceea ce implică condiția de negativitate a derivatei sale secunde în raport cu energia internă

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{U}^2} \right)_{\{X\}} \leq 0 . \quad (5.1)$$

- **P 3 a)** Energia internă la valori fixate ale parametrilor de stare extensivi netermici este mărginită inferior $\mathcal{U} \geq \mathcal{U}_0(\{X\})$.
- **P 3 b)** La limita inferioară a valorilor energiei interne (pentru valori fixate ale parametrilor de stare extensivi netermici) entropia satisface următoarele condiții asimptotice:

$$S(\mathcal{U}, \{X\}) \xrightarrow{\mathcal{U} \searrow \mathcal{U}_0} 0 , \quad (5.2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}} \right)_{\{X\}} \xrightarrow{\mathcal{U} \searrow \mathcal{U}_0} \infty . \quad (5.3)$$

Pe baza axiomelor menționate anterior se va deduce comportarea unui sistem termodinamic arbitrar în domeniul de valori mici ale energiei interne $\mathcal{U} \gtrsim \mathcal{U}_0(\{X\})$; aceasta se va arăta că este echivalent cu domeniul de temperaturi joase.

¹ Adică nu se va face presupunerea restrictivă ca sistemul să fie "un sistem termodinamic normal".

Exprimarea entropiei ca funcție de temperatură

Se va considera în continuare că parametrii de stare extensivi netermici $\{X\}$ sunt fixați și energia internă are valori mici (corespunzător valorilor setului de parametri extensivi netermici) $U \gtrsim U_0(\{X\})$. Deoarece entropia este o funcție diferențiabilă [în conformitate cu postulatul P 2 b)], atunci entropia este o funcție continuă în raport cu energia internă; în plus, datorită condiției (5.3) și faptului că entropia este pozitivă, rezultă că în domeniul de valori mici ale energiei $S(U, \{X\})$ este o funcție monoton crescătoare în raport cu variabila U , adică satisface condiția

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\{X\}} > 0. \quad (5.4)$$

Temperatura se definește formal prin relația (1.10) [sau în mod echivalent prin (2.19)], adică²

$$T(U, \{X\}) \equiv \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\{X\}}}. \quad (5.5)$$

Utilizând definiția (5.5) și rezultatele anterioare, se obțin următoarele proprietăți ale temperaturii.

- Datorită condiției (5.4), rezultă că în domeniul asimptotic studiat *temperatura este nenegativă*:

$$T \geq 0, \quad (U \gtrsim U_0),$$

adică toate sistemele termodinamice se comportă ca sisteme "normale" în domeniul asimptotic de valori mici ale energiei interne.

- Pe baza condiției (5.3), se obține că temperatura satisface condiția asimptotică

$$T(U, \{X\}) \xrightarrow{U \searrow U_0} 0. \quad (5.6)$$

- Datorită condiției (5.1), rezultă că temperatura are derivata în raport cu energia internă pozitivă

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{\{X\}} = \frac{-1}{\left[\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\{X\}}\right]^2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{\{X\}} \geq 0, \quad (5.7)$$

care arată că temperatura $T(U, \{X\})$ este o funcție monoton crescătoare în raport cu variabila U .

- Dacă se utilizează proprietatea anterioară a temperaturii, ca funcție de energia internă, rezultă că se poate inversa funcția $T(U, \{X\})$ în raport cu variabila U , rezultând funcția $U = U(T, \{X\})$; această operație de inversare funcțională este echivalentă cu schimbarea de variabilă $(U, \{X\}) \rightarrow (T, \{X\})$.

Conform discuției precedente asupra comportării asimptotice a temperaturii ca funcție de energia internă, se efectuează schimbarea de variabile evidențiată anterior și se obține formal expresia entropiei ca funcție de temperatură (la parametrii de stare extensivi netermici fixați):

$$S(T, \{X\}) = S(U(T, \{X\}), \{X\}).$$

Datorită condițiilor (5.2) și (5.6), entropia ca funcție de temperatură (la parametrii de stare extensivi netermici fixați) satisface următoarea proprietate asimptotică:

$$S(T, \{X\}) \xrightarrow{T \searrow 0} 0, \quad (5.8)$$

²În Capitolele 2 și 4 se arată că mărimea definită formal satisface proprietățile fizice ale temperaturii.

care este o formă particulară a Principiului III al termodinamicii clasice în formularea Planck: *entropia oricărui sistem termodinamic tinde la zero, dacă temperatura tinde la zero și toți parametri de stare extensivi ne-termici sunt fixați.*

Se observă, pe baza relațiilor (5.4) și (5.7) că entropia, ca funcție de temperatură (la parametri de stare extensivi ne-termici fixați) are derivata pozitivă

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\{X\}} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\{X\}} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\{X\}} > 0, \quad (5.9)$$

adică entropia $S(T, \{X\})$ este o funcție crescătoare de temperatură la temperaturi joase³.

Formularea generală a Principiului Planck

Se consideră o reprezentare termodinamică generală în care se utilizează pe gradele de libertate ne-termice în mod arbitrar parametri intensivi sau extensivi; pentru a simplifica notația (fără să se reducă generalitatea situației) se vor ordona gradele de libertate ne-termice astfel încât gradele reprezentate prin parametri intensivi să fie primele, adică

$$(T, P_1, \dots, P_n, X_{n+1}, \dots, X_r) \equiv (T, \{P\}, \{X\}).$$

Pentru reprezentarea termodinamică precedentă potențialul termodinamic natural este un potențial Gibbs generalizat multiplu (2.91)

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\{P\}}^*(T, \{P\}, \{X\}) &\equiv \bar{U}_{T, \{P\}}(T, \{P\}, \{X\}) \\ &= \inf_{S, X_1, \dots, X_n} \left[U(S, X_1, \dots, X_n, X_{n+1}, \dots, X_r) - T S - \sum_{j=1}^n P_j X_j \right], \end{aligned}$$

care are următoarea formă diferențială

$$d\mathcal{G}_{\{P\}}^* = -S dT - \sum_{j=1}^n X_j dP_j + \sum_{l=n+1}^r P_l dX_l.$$

În conformitate cu proprietățile generale ale potențialelor termodinamice energetice (discutate în Secțiunea 2.2 din Capitolul 2) $\mathcal{G}_{\{P\}}^*(T, \{P\}, \{X\})$ este o funcție concavă în raport cu variabilele intensive $(T, \{P\})$ și este o funcție convexă în raport cu variabilele extensive $\{X\}$; datorită proprietății de concavitate în raport cu temperatura, derivata secundă a entropiei este nepozitivă

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}_{\{P\}}^*}{\partial T^2}\right)_{\{P\}, \{X\}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\{P\}, \{X\}} \leq 0,$$

de unde rezultă că entropia $S(T, \{P\}, \{X\})$ este o funcție crescătoare de temperatură⁴ T .

Pe de altă parte, entropia este o mărime pozitivă și satisface condiția asimptotică (5.2), iar temperatura satisface condiția asimptotică (5.6); pe baza acestor proprietăți rezultă proprietatea asimptotică generală a entropiei:

$$S(T, \{P\}, \{X\}) \xrightarrow{T \searrow 0} 0, \quad \forall (\{P\}, \{X\}), \quad (5.10)$$

care este **Principiul Planck**: *entropia tinde la zero când temperatura tinde la zero, pentru orice valori fixate ale parametrilor intensivi sau extensivi ne-termici.*

³Conform condițiilor de stabilitate a echilibrului termodinamic proprietatea anterioară este valabilă la orice temperatură.

⁴Conform condițiilor de stabilitate a echilibrului termodinamic, caracterul entropiei de funcție crescătoare în raport cu temperatura este o proprietate generală și nu are valabilitatea restrânsă numai la temperaturi joase.

Formularea Nernst pentru Principiul III al termodinamicii clasice

Se consideră 2 stări de echilibru termodinamic și infinitezimal vecine, care au aceeași temperatură și parametri de stare netermici au valori care diferă infinitezimal (corespunzător unei descrieri termodinamice generale):

$$\begin{aligned}(T, \{P\}, \{X\}) &\equiv (T, P_1, \dots, P_n, X_{n+1}, \dots, X_r) \\ (T, \{P + \delta P\}, \{X + \delta X\}) &\equiv (T, P_1 + \delta P_1, \dots, P_n + \delta P_n, X_{n+1} + \delta X_{n+1}, \dots, X_r + \delta X_r)\end{aligned}$$

Dacă se alege o valoare mică a temperaturii $T \gtrsim 0$, atunci conform Principiului Planck (5.10) entropiile celor două stări, considerate anterior, sunt pozitive și mici:

$$\begin{cases} S(T, \{P\}, \{X\}) & \gtrsim 0 \\ S(T, \{P + \delta P\}, \{X + \delta X\}) & \gtrsim 0 \end{cases}$$

iar diferența acestor entropii tinde la zero când se alege un set de temperaturi care tind la zero și pentru un set arbitrar de variații ale parametrilor netermici:

$$\delta S \equiv S(T, \{P + \delta P\}, \{X + \delta X\}) - S(T, \{P\}, \{X\}) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad \forall \{\delta P\}, \{\delta X\}. \quad (5.11)$$

Rezultatul anterior este numit în termodinamica clasică **Principiul III Nernst**: *variația entropiei într-un proces izoterm arbitrar tinde la zero dacă temperatura tinde la zero.*

Observații asupra Principiului III al termodinamicii clasice Anterior s-au dedus 2 formulări pentru Principiul III, dar formularea Planck este mai generală decât formularea Nernst (se observă că pentru a fi satisfăcut Principiul Nernst este suficient ca entropia să tindă către o valoare constantă când temperatura tinde la zero, fără să precizeze valoarea acestei constante, dar conform Principiului Planck această constantă este nulă).

Principiul III precizează comportarea asimptotică a unui sistem termodinamic arbitrar în stări cu temperaturi joase $T \gtrsim 0$.

Există modele de sisteme termodinamice (definite prin setul cuajțiilor de stare) care la temperaturi mari aproximează satisfăcător comportarea unor sisteme fizice și care sunt în concordanță cu restricțiile impuse de seturile de axiome **P 1** și **P 2**, dar extrapolarea rezultatelor anterioare la limita temperaturilor nule $T \rightarrow 0$ nu satisface Principiul III; în acest caz modelul este o aproximație care nu mai este valabilă la temperaturi joase.

Comportarea entropiei la temperaturi joase ca funcție de energia internă și ca funcție de temperatură sunt ilustrate în figura 5.1.

Se va arăta în secțiunile următoare că Principiul III (Planck - Nernst) permite deducerea comportărilor unor coeficienți termodinamici simpli.

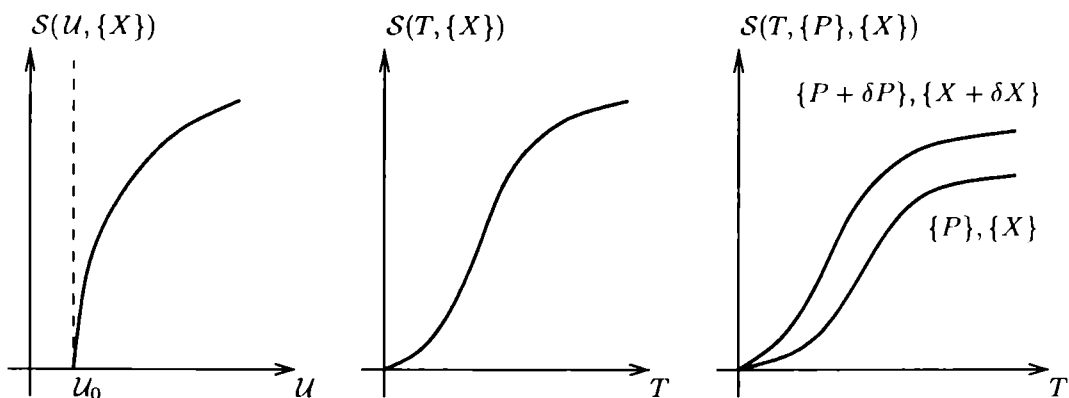


Figura 5.1: Comportarea entropiei la temperaturi joase.

5.2 Comportarea capacităților calorice

Principiul III al termodinamicii clasice (Planck sau Nernst) impune restricții asupra comportării capacităților calorice sensibile simple, iar acestea sunt sintetizate de teorema următoare.

Teorema 5.1 *Capacitățile calorice sensibile simple tind la zero când temperatura tinde la zero:*

$$C_{\{P\},\{X\}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0. \quad (5.12)$$

Demonstrație: Se vor prezenta 2 demonstrații ale teoremei precedente, în prima făcându-se apel la formularea Planck, iar în a doua la formularea Nernst.

Varianta a) Se consideră că entropia $S(T, \{P\}, \{X\})$ este o funcție continuă și mărginită de temperatură (cel puțin pentru valori mici ale temperaturii $0 \leq T \leq T_1$) și se face apel la teorema lui Lagrange din analiza matematică clasică:

Dacă $f(x)$ este o funcție reală, continuă și mărginită, atunci este satisfăcută egalitatea

$$f(x) - f(x_0) = f'(x^*) (x - x_0), \quad x^* \in [x_0, x].$$

Atunci, există o valoare a temperaturii T^* în intervalul $[0, T_1]$ astfel încât se poate scrie egalitatea:

$$S(T_1, \{P\}, \{X\}) - S(T_0, \{P\}, \{X\}) \Big|_{T_0=0} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}} \Big|_{T=T^*} (T_1 - T_0) \Big|_{T_0=0}$$

În membrul stâng al egalității precedente se face apel la Principiul Planck, astfel încât termenul al doilea este nul

$$S(T_0, \{P\}, \{X\}) \Big|_{T_0=0} = 0;$$

pe de altă parte, membrul drept al egalității precedente se minorează pe baza inegalității $T^* < T_1$, iar apoi se utilizează definiția (3.4) a capacităților calorice sensibile și rezultă

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}} \Big|_{T=T^*} (T_1 - T_0) \Big|_{T_0=0} \geq T^* \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}} \Big|_{T^*} = C_{\{P\},\{X\}} \Big|_{T^*}.$$

Pe baza rezultatelor anterioare se obține inegalitatea

$$S(T_1, \{P\}, \{X\}) \geq C_{\{P\},\{X\}}(T^*, \{P\}, \{X\}), \quad T^* \leq T_1.$$

Se trece la limita $T_1 \rightarrow 0$ (care implică automat limita $T^* \rightarrow 0$) inegalitatea precedentă și se utilizează din nou Principiul Planck, astfel încât rezultă inegalitatea

$$\lim_{T^* \rightarrow 0} C_{\{P\},\{X\}}(T^*, \{P\}, \{X\}) \leq \lim_{T_1 \rightarrow 0} S(T_1, \{P\}, \{X\}) = 0.$$

Dar condițiile de stabilitate a echilibrului termodinamic, impun condiția pentru capacitățile calorice sensibile simple să fie nenegative (4.16) – (4.17): $C_{\{P\},\{X\}} \geq 0$, astfel că inegalitatea anterioară devine

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{\{P\},\{X\}}(T, \{P\}, \{X\}) = 0,$$

adică s-a obținut condiția (5.12).

Varianta b) Se consideră valabil Principiul Nernst, care are drept consecință proprietatea entropiei de a avea o limită finită la temperatura nulă

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, \{P\}, \{X\}) = \text{constant}.$$

Pentru a obține comportarea capacităților calorice sensibile simple la temperaturi joase, se utilizează potențialul Gibbs generalizat (multiplu) $\mathcal{G}_{\{P\}}^*$ [definit prin relația (2.91)] și entalpia generalizată (multiplă) $\mathcal{H}_{\{P\}}$ [definită prin relația (2.79)] care implică ambele transformări Legendre pe gradele de libertate netermice unde s-au ales parametrii de stare intensivi constanți. Utilizând formele explicite de tipul (2.54), unde pentru simplificare se omit variabilele, potențialele anterioare au expresiile

$$\mathcal{G}_{\{P\}}^* \equiv \bar{U}_{T,\{P\}} = U - TS - \sum_{j=1}^n P_j X_j$$

$$\mathcal{H}_{\{P\}} \equiv \bar{U}_{\{P\}} = U - \sum_{j=1}^n P_j X_j$$

Se remarcă următoarele proprietăți ale potențialelor definite anterior:

- relația dintre cele două potențiale termodinamice este

$$\mathcal{G}_{\{P\}}^* = \mathcal{H}_{\{P\}} - TS,$$

din care rezultă [prin utilizarea consecinței menționate anterior a Principiului Nernst] proprietatea asimptotică

$$\lim_{T \rightarrow 0} [\mathcal{H}_{\{P\}} - \mathcal{G}_{\{P\}}^*] = \lim_{T \rightarrow 0} (TS) = 0;$$

- potențialul Gibbs generalizat (multiplu) are forma diferențială

$$d\mathcal{G}_{\{P\}}^* = -S dT - \sum_{j=1}^n X_j dP_j + \sum_{l=n+1}^r P_l dX_l,$$

se unde rezultă

$$S = \left(\frac{\partial \mathcal{G}_{\{P\}}^*}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}};$$

- conform relației (3.21) din Teorema 3.1 capacitatea calorică discutată este legată de entalpia generalizată (multiplă) prin relația

$$C_{\{P\},\{X\}} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\{P\}}}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}}.$$

Pe baza rezultatelor prezentate anterior și utilizând regula l'Hôpital pentru efectuarea limitei, se obțin egalitățile succesive

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} S &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\mathcal{H}_{\{P\}} - \mathcal{G}_{\{P\}}^*}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\{P\}}}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}} - \left(\frac{\partial \mathcal{G}_{\{P\}}^*}{\partial T} \right)_{\{P\},\{X\}} \right] \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} C_{\{P\},\{X\}} + \lim_{T \rightarrow 0} S; \end{aligned}$$

dar utilizând din nou Principiul Nernst, se poate simplifica din primul și din ultimul termen al egalității multiple anterioare mărimea finită $\lim_{T \rightarrow 0} S$, astfel că rezultă

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{\{P\},\{X\}} = 0,$$

care este echivalentă cu condiția (5.12). □

Se observă că ambele variante ale demonstrației teoremei fac apel în mod explicit la capacități calorice sensibile *simple* (în prima variantă de demonstrație aceste capacități calorice sunt automat pozitive, iar în a doua variantă de demonstrație respectivele capacități calorice sunt legate de potențiale termodinamice). Trebuie să se remarce însă, că există procese termodinamice ne-isoterme în care capacitatea calorică corespunzătoare poate fi negativă (este sigur un proces ne-simplu); atunci, teorema anterioară nu mai este valabilă și Principiul Planck nu impune condiții asimptotice asupra acestor tipuri de capacități calorice.

Particularizând rezultatele generale anterioare pentru fluidul neutru cu o singură componentă chimică, rezultă că cele 3 capacități calorice simple $C_{V,N}$, $C_{p,N}$ și $C_{V,\mu}$ au limite nule când $T \rightarrow 0$.

5.3 Comportarea derivatelor isoterme ale entropiei

Se consideră reprezentarea termodinamică generală, care a fost definită anterior pentru formulările Principiilor Planck și Nernst, adică se utilizează pe gradele de libertate ne-termice în mod arbitrar parametri intensivi și extensivi, ca variabile; pentru a simplifica notația (fără să se reducă generalitatea situației) se vor ordona gradele de libertate ne-termice astfel încât gradele reprezentate prin parametri intensivi să fie primele, adică

$$(T, P_1, \dots, P_n, X_{n+1}, \dots, P_r) \equiv (T, \{P\}, \{X\}).$$

Pentru reprezentarea termodinamică precedentă potențialul termodinamic natural este un potențial Gibbs generalizat multiplu (2.91)

$$G_{\{P\}}^*(T, \{P\}, \{X\}) \equiv \bar{U}_{T, \{P\}}(T, \{P\}, \{X\})$$

care are următoarea formă diferențială

$$dG_{\{P\}}^* = -S dT - \sum_{j=1}^n X_j dP_j + \sum_{l=n+1}^r P_l dX_l.$$

Utilizând reprezentarea termodinamică anterioară, un proces isoterm general infinitezimal este descris prin temperatură și prin setul variațiilor parametrilor de stare (intensivi sau extensivi) ne-termici, adică

$$(T, \{P\}, \{X\}) \longrightarrow (T, \{P + \delta P\}, \{X + \delta X\}).$$

Pentru procesul isoterm infinitezimal anterior variația de entropie se poate exprima prin dezvoltarea în serie Taylor, fiind importanți numai termenii de ordine inferioare:

$$\begin{aligned} \delta S &\equiv S(T, \{P + \delta P\}, \{X + \delta X\}) - S(T, \{P\}, \{X\}) \\ &= \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial P_j} \right)_{T, \{P\}', \{X\}} \delta P_j + \sum_{l=n+1}^r \left(\frac{\partial S}{\partial X_l} \right)_{T, \{P\}, \{X\}'} \delta X_l \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial P_i \partial P_j} \right)_{T, \{P\}'', \{X\}} \delta P_i \delta P_j + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{n+1,r} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_k \partial X_l} \right)_{T, \{P\}, \{X\}''} \delta X_k \delta X_l \\ &\quad + \sum_{j=1}^n \sum_{l=n+1}^r \left(\frac{\partial^2 S}{\partial P_j \partial X_l} \right)_{T, \{P\}', \{X\}'} \delta P_j \delta X_l + \dots \end{aligned}$$

Pe baza dezvoltării în serie Taylor anterioare se obține comportarea asimptotică, la temperaturi joase, pentru derivatele isoterme ale entropiei sub forma teoremei următoare.

Teorema 5.2 *Toate derivatele isoterme ale entropiei, unui sistem termodinamic arbitrar, tind la valori nule dacă temperatura isotermei tinde la zero; în particular, pentru primele 2 ordine din dezvoltarea Taylor rezultă condițiile asimptotice:*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P_j} \right)_{T, \{P\}', \{X\}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (5.13a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_l} \right)_{T, \{P\}, \{X\}'} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (5.13b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial P_i \partial P_j} \right)_{T, \{P\}'', \{X\}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (5.13c)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_k \partial X_l} \right)_{T, \{P\}, \{X\}''} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (5.13d)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial P_j \partial X_l} \right)_{T, \{P\}', \{X\}'} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0. \quad (5.13e)$$

Demonstrație: Dacă se consideră un șir de procese izoterme infinitezimale, având aceleași variații ale parametrilor de stare netermici și cu temperaturi tinzând către zero, atunci Principiul Nernst [cu formularea matematică dată de condiția (5.11)] asigură că șirul variațiilor corespunzătoare de entropii tinde către valoarea nulă

$$\delta S \equiv S(T, \{P + \delta P\}, \{X + \delta X\}) - S(T, \{P\}, \{X\}) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad \forall \{\delta P\}, \{\delta X\},$$

ceea ce arată că limita spre temperaturi nule a dezvoltării în serie Taylor pentru variația de entropia pe un proces izoterm infinitezimal (a cărei expresie a fost stabilită anterior) este zero. Datorită faptului că variațiile parametrilor de stare intensivi și extensivi netermici $\{\delta P_j\}_{j=1, \dots, n}$ și $\{\delta X_l\}_{l=n+1, \dots, r}$ sunt arbitrare și independente, rezultă că limita de temperatură nulă a dezvoltării Tayloriene menționate anterior se anulează numai dacă fiecare coeficient al diferitelor variații (în fiecare ordin din dezvoltarea Taylor) se anulează în mod separat⁵; astfel se obține rezultatul teoremei. \square

Se vor transforma condițiile asimptotice asupra derivatelor primelor două ordine ale entropiei (afirmate de teorema precedentă) în condiții asupra unor coeficienți termodinamici, prin utilizarea proprietăților generale ale potențialului Gibbs generalizat (multiplu) care este potențialul natural al setului de variabile ales.

- Derivatele de ordinul 1 ale entropiei în raport cu parametrii de stare intensivi netermici sunt, prin definiție (3.7a), capacități calorice latente față de acești parametri de stare intensivi:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P_j} \right)_{T, \{P\}', \{X\}} = \frac{1}{T} \Lambda_{\{P\}', \{X\}}^{(P_i)}, \quad (j = 1, \dots, n);$$

pe de altă parte, utilizând o relație Maxwell a potențialului Gibbs și definiția (3.13) a coeficienților termici pentru parametri extensivi netermici, se obține

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P_j} \right)_{T, \{P\}', \{X\}} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial T} \right)_{P_j, \{P\}', \{X\}} = X \alpha_{\{P\}', \{X\}}^{(i)}, \quad (j = 1, \dots, n).$$

Pe baza rezultatelor precedente condiția asimptotică (5.13a) devine

$$\alpha_{\{P\}', \{X\}}^{(i)} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \iff \frac{1}{T} \Lambda_{\{P\}', \{X\}}^{(P_i)} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (j = 1, \dots, n). \quad (5.14)$$

Ultima condiție asimptotică se exprimă în limbaj fizic astfel: *coeficienții termici simpli ai parametrilor de stare extensivi netermici tind către valoarea nulă când temperatura tinde la zero.*

- Derivatele de ordinul 1 ale entropiei în raport cu parametrii de stare extensivi netermici sunt, prin definiție (3.7b), capacități calorice latente față de acești parametri de stare extensivi:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_l} \right)_{T, \{P\}, \{X\}'} = \frac{1}{T} \Lambda_{\{P\}, \{X\}'}^{(X_l)}, \quad (j = 1, \dots, n);$$

pe de altă parte, utilizând o relație Maxwell a potențialului Gibbs și definiția (3.14) a coeficienților termici pentru parametri intensivi netermici, se obține

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_l} \right)_{T, \{P\}, \{X\}'} = - \left(\frac{\partial P_l}{\partial T} \right)_{X_l, \{P\}, \{X\}'} = -P_l \beta_{\{P\}, \{X\}'}^{(l)}, \quad (j = n+1, \dots, r).$$

$$\beta_{\{P\}, \{X\}'}^{(l)} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \iff \frac{1}{T} \Lambda_{\{P\}, \{X\}'}^{(X_l)} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (j = n+1, \dots, r). \quad (5.15)$$

⁵Motivația matematică a afirmației anterioare este următoarea: se consideră forma multi-polinomială de n variabile reale: $f(x_1, \dots, x_n) \equiv \sum_{i=1}^n a_i^{(1)} x_i + \sum_{i,j=1}^n a_{ij}^{(2)} x_i x_j + \dots$.

Această expresie este nulă pentru orice valori ale setului de variabile numai dacă sunt nuli toți coeficienții formei multi-polinomiale

$$a_i^{(1)} = 0, \quad (i = 1, \dots, n); \quad a_{ij}^{(2)} = 0, \quad (i, j = 1, \dots, n);$$

Ultima condiție asimptotică se exprimă în limbaj fizic astfel: *coeficienții termici simpli ai parametrilor de stare intensivi netermici tind către valoarea nulă când temperatura tinde la zero.*

- Derivatele de ordinul 2 ale entropiei în raport cu parametri de stare intensivi se exprimă ca derivate de ordinul 3 ale potențialului Gibbs și apoi ca derivate în raport cu temperatura ale unor coeficienți termodinamici micști

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial P_i \partial P_j} \right)_{T, \{P\}'', \{X\}} &= - \frac{\partial^3 \mathcal{G}_{\{P\}}^*(T, \{P\}, \{X\})}{\partial T \partial P_i \partial P_j} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}_{\{P\}}^*}{\partial P_i \partial P_j} \right)_T \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_j} \right)_{T, \{P\}'', \{X\}}, \quad (i, j = 1, \dots, n). \end{aligned}$$

Pe baza rezultatelor precedente condiția asimptotică (5.13c) devine

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_j} \right)_{T, \{P\}'', \{X\}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (i, j = 1, \dots, n). \quad (5.16)$$

În cazul particular $i = j$ coeficientul mixt devine susceptibilitatea isotermă a gradului "i", conform definiției (3.11a)

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right)_{T, \{P\}', \{X\}} = X \chi_{T, \{P\}, \{X\}}^{(i)},$$

astfel încât condiția (3.16) se rescrie în forma

$$\frac{\partial}{\partial T} \chi_{T, \{P\}, \{X\}}^{(i)} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (i = 1, \dots, n). \quad (5.17)$$

- Derivatele de ordinul 2 ale entropiei în raport cu parametri de stare extensivi se exprimă ca derivate de ordinul 3 ale potențialului Gibbs și apoi ca derivate în raport cu temperatura ale unor coeficienți termodinamici micști (în mod similar cazului anterior)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_k \partial X_l} \right)_{T, \{P\}, \{X\}''} &= - \frac{\partial^3 \mathcal{G}_{\{P\}}^*(T, \{P\}, \{X\})}{\partial T \partial X_k \partial X_l} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}_{\{P\}}^*}{\partial X_k \partial X_l} \right)_T \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P_k}{\partial X_l} \right)_{T, \{P\}, \{X\}''}, \quad (k, l = n + 1, \dots, r). \end{aligned}$$

Pe baza rezultatelor precedente condiția asimptotică (5.13d) devine

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P_k}{\partial X_l} \right)_{T, \{P\}, \{X\}''} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (k, l = n + 1, \dots, r). \quad (5.18)$$

În cazul particular $k = l$ coeficientul mixt devine inversul susceptibilității isoterme a gradului "i", conform definiției (3.11a)

$$\left(\frac{\partial P_l}{\partial X_l} \right)_{T, \{P\}, \{X\}'} = \frac{1}{X \chi_{T, \{P\}, \{X\}}^{(l)}},$$

astfel încât condiția (3.18) se rescrie în forma

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{X \chi_{T, \{P\}, \{X\}}^{(l)}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (l = n + 1, \dots, r). \quad (5.19)$$

- Derivatele de ordinul 2 ale entropiei în raport cu o pereche de parametri de stare intensivi și extensivi se exprimă ca derivate de ordinul 3 ale potențialului Gibbs și apoi ca derivate în raport cu temperatura ale unor coeficienți termodinamici micști

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial P_j \partial X_l} \right)_{T, \{P\}', \{X\}'} &= - \frac{\partial^3 \mathcal{G}_{\{P\}}^*(T, \{P\}, \{X\})}{\partial T \partial P_j \partial X_l} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}_{\{P\}}^*}{\partial P_j \partial X_l} \right)_T \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial X_j}{\partial X_l} \right)_{T, \{P\}', \{X\}'} \\ &= - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P_l}{\partial P_j} \right)_{T, \{P\}', \{X\}'} , \quad (k, l = n + 1, \dots, r) . \end{aligned}$$

Pe baza rezultatelor precedente condiția asimptotică (5.13e) se poate exprima prin 2 tipuri de coeficienți termodinamici simpli echivalenți

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial X_j}{\partial X_l} \right)_{T, \{P\}', \{X\}'} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 , \quad (j = 1, \dots, n ; l = n + 1, \dots, r) , \quad (5.20a)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P_l}{\partial P_j} \right)_{T, \{P\}', \{X\}'} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 , \quad (j = 1, \dots, n ; l = n + 1, \dots, r) . \quad (5.20b)$$

Acești coeficienți micști au o importanță practică redusă, astfel că nu se vor detalia relațiile precedente.

Se vor particulariza relațiile anterioare pentru cazul unui fluid neutru cu o singură componentă chimică și care este un sistem termodinamic închis ($N = \text{const.}$); în acest caz există un singur grad de libertate netermic activ, și anume gradul de libertate volumic ($X_i = V$, $P_i = -\mathfrak{P}$) astfel încât se obțin rezultatele următoare

$$\begin{aligned} \alpha &\xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad \iff \quad \frac{\lambda^{(P)}}{T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 , \\ \beta &\xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad \iff \quad \frac{\Lambda^{(V)}}{T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 , \\ \frac{\partial}{\partial T} \kappa_T &\xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 , \\ \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\kappa_T} &\xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 . \end{aligned}$$

Conform condițiilor anterioare coeficientul de compresibilitate izoterm κ_T trebuie să aibă forma generală $\kappa_T = a + bT^n$, unde a și b sunt independente de temperatură, iar exponentul n este supra-unitar ($n > 1$).

Capitolul 6

Tranziții de fază

6.1 Faze ale unui sistem termodinamic

6.1.1 Tipuri de faze termodinamice

Se poate face următoarea clasificare a sistemelor termodinamice care se află în stări de echilibru:

Sisteme omogene sunt caracterizate prin faptul că au proprietăți constante spațial.

Exemplele remarcabile de sisteme omogene sunt

- sisteme simple cu o singură componentă chimică,
- sisteme simple cu mai multe componente chimice (amestecuri și soluții).

Sisteme heterogene sunt caracterizate prin faptul că sunt constituite din sub-sisteme omogene (adică sunt sisteme compuse). În cazul acestor sisteme se remarcă existența unor discontinuități ale proprietăților fizice la frontierele interne.

Fază termodinamică este o parte omogenă a unui sistem heterogen, care este fizic distinctă și care este separată de celelalte părți ale sistemului prin suprafețe fizice.

Pentru termodinamică sunt interesante în special acele faze care implică echilibrul termodinamic și posibilitatea transferului de substanță cu fazele vecine (adică posibilitatea unor tranziții de faze); de aceea, în continuare se vor considera numai faze termodinamice care prezintă proprietățile menționate anterior.

Se vor semnală următoarele exemple tipice de faze termodinamice¹:

- stări de agregare diferite ale unei substanțe, aliaj sau soluție (solidă, lichidă și gazoasă);
- stări cristaline diferite ale unui solid: polimorfism (pentru substanțe compuse), sau alotropie (pentru substanțe simple);
- stări cu diferite proprietăți de fluiditate: stare normală și stare supra-fluidă;
- stări electromagnetice diferite ale unui metal sau aliaj: stare normală și stare supra-conductoare;
- stări de polarizare electrică diferite: stare para-electrică și stare fero-electrică;
- stări de polarizare magnetică diferite: stare para-magnetică și stare fero-magnetică sau anti-fero-magnetică, sau feri-magnetică.

¹Din nefericire noțiunea de *fază* are semnificații lingvistice foarte diferite.

Astfel, în limbajul comun *fază* este una dintre etapele distincte din evoluția unui proces (din natură sau din societate).

În astronomie, *fază* este unul dintre aspectele succesive pe care le iau corpurile cerești (Luna sau planetele) determinate de orientarea avută față de Pământ a părților din suprafața acestora iluminate de către Soare.

În electrotehnică, *fază* este unul dintre circuitele componente ale unui sistem de circuite electrice.

În fizica generală *fază* este un argument al unei mărimi care variază în timp în mod sinusoidal.

În mecanica analitică și mecanica statistică clasică se utilizează *spațiul fazelor* ca spațiul euclidian al coordonatelor canonice (de poziție și impuls).

De asemenea noțiunea este utilizată în zoologie în geodezie și în optică.

6.1.2 Regula fazelor a lui Gibbs

Se consideră un sistem termodinamic \mathfrak{S} care se află în următoarele condiții:

a) Condiții interne.

1. Sistemul are n componente chimice diferite (se exclude posibilitatea unor reacții chimice între componente); numerele totale de particule din fiecare specie chimică vor fi notate N_1, \dots, N_n .

2. Sistemul are f faze distincte, care sunt sisteme termodinamice similare (în sensul că au aceleași grade de libertate termodinamice).

3. Frontierele inter-faze sunt total permeabile pe gradele chimice; adică aceste frontiere sunt (N_1, \dots, N_n) -permeabile.

Atunci, fazele au următoarele caracteristici.

– Fiecare fază conține toate componentele chimice; se va nota $N_\alpha^{(j)}$ ca fiind numărul de particule din specia chimică " α " și aflate în fază " j " (în general, se va nota indicele de fază ca indice superior, iar indicele de componentă chimică drept indice inferior).

– Fiecare fază are aceleași grade de libertate termodinamice:

i. 1 grad termic,

ii. $(q - 1)$ grade netermice-nechimice,

iii. n grade chimice.

Astfel, fiecare fază are $(q + n)$ grade de libertate termodinamice, iar parametrii de stare extensivi energetici ai fazei " j " sunt: $S^{(j)}, X_1^{(j)}, \dots, X_{q-1}^{(j)}, N_1^{(j)}, \dots, N_n^{(j)}$.

b) Sistemul este în contact cu un rezervor termic și de lucru (pe gradele de libertate netermice-nechimice)

$$\mathfrak{S} \cup \bigcup_{S, \{X\}} \mathfrak{R}_{T, \{P\}}.$$

Prezența rezervorului are următoarele consecințe asupra sistemului:

i. parametrii de stare intensivi nechimici ai sistemului $\{T, P_1, \dots, P_{q-1}\}$ sunt fixați de rezervor și au valori comune în toate fazele sistemului;

ii. frontiera externă a sistemului \mathfrak{S} este impermeabilă chimic, astfel că numărul total de particule ale fiecărei specii chimice (în toate fazele sistemului) este constant:

$$N_\alpha = \sum_{j=1}^n \dot{N}_\alpha^{(j)} = \text{const.}, \quad (\alpha = 1, \dots, n).$$

Atunci, parametrii de stare naturali ai sistemului studiat sunt: temperatura, parametrii de stare intensivi netermici-nechimici și numerele de particule ale fiecărei specii chimice în toate fazele:

$$\left\{ T, P_1, \dots, P_{q-1}, \{N_\alpha^{(j)}\}_{\alpha=1, \overline{n}; j=1, \overline{f}} \right\},$$

iar potențialul termodinamic natural al sistemului este potențialul Gibbs generalizat multiplu (pe gradele de libertate netermice-nechimice):

$$\mathcal{G}_{\{P\}}^* \left(T, \{P_i\}_{i=1, \overline{q-1}}, \{N_\alpha^{(j)}\}_{\alpha=1, \overline{n}; j=1, \overline{f}} \right) = \overline{U}_{T, \{P\}} \left(T, \{P_i\}_{i=1, \overline{q-1}}, \{N_\alpha^{(j)}\}_{\alpha=1, \overline{n}; j=1, \overline{f}} \right)$$

care are următoarea formă diferențială

$$d\mathcal{G}_{\{P\}}^* = -S dT - \sum_{i=1}^{q-1} X_i dP_i + \sum_{\alpha=1}^n \sum_{j=1}^f \mu_\alpha^{(j)} dN_\alpha^{(j)}.$$

Datorită faptului că sistemul studiat este în contact cu rezervorul $\mathfrak{R}_{T, \{P\}}$ și are frontiere total permeabile chimic ($\{N\}$ -perm), conform *teoremei de minim a potențialelor termodinamice energetice*, reprezentată prin relația (4.11), în cazul studiat condițiile de echilibru termodinamic între faze (considerate ca sub-sisteme) sunt date de minimizarea potențialului Gibbs generalizat multiplu în raport cu numerele de particule (ale fiecărei specii chimice și

în toate fazele) cu restricțiile ca numerele totale de particule ale fiecărei specii chimice să fie constante:

$$\mathcal{G}_{\{P\}}^* = \min(\{N\}), \quad (6.1)$$

$$N_\alpha = \sum_{j=1}^f N_\alpha^{(j)} = \text{constant}, \quad (\alpha = 1, \dots, n). \quad (6.2)$$

Se poate arăta că sistemul de condiții are soluția dată de lema următoare:

Lema 6.1 *Condițiile de echilibru sunt exprimate prin egalitatea potențialelor chimice ale fiecărei componente în toate fazele:*

$$\mu_\alpha^{(1)} = \mu_\alpha^{(2)} = \dots = \mu_\alpha^{(f)}, \quad (\alpha = 1, \dots, n). \quad (6.3)$$

Demonstrație: Problema definită de sistemul (6.1) – (6.2) este o problemă de extremum cu legături, care poate fi rezolvată utilizând metoda multiplicatorilor Lagrange.

Astfel, se definește funcția auxiliară care conține multiplicatorii Lagrange $\{\lambda_\alpha\}_\alpha$:

$$\mathfrak{F}(\{N\}) \equiv \mathcal{G}_{\{P\}}^*(\{N\}) - \sum_{\beta=1}^n \lambda_\beta N_\beta(\{N\})$$

și se impune acestei funcții condiția de extremum în raport cu variabilele $\{N\}$ (numerele de particule ale fiecărei specii chimice în toate fazele), ceea ce corespunde la sistemul de ecuații

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial N_\alpha^{(j)}} = 0, \quad (j = 1, \dots, f; \quad \alpha = 1, \dots, n).$$

Se vor face următoarele observații:

i. s-au omis variabilele neinteresante (temperatura și parametrii de stare intensivi netermici-nechimici), care sunt fixate de către rezervor;

ii. deoarece potențialul Gibbs generalizat multiplu $\mathcal{G}_{\{P\}}^*$ este o funcție convexă în raport cu variabilele *numerele de particule* $\{N\}$, rezultă că extremumul lui \mathfrak{F} corespunde automat minimului potențialului Gibbs generalizat multiplu;

iii. utilizând definiția funcției auxiliare \mathfrak{F} , forma diferențială a potențialului $\mathcal{G}_{\{P\}}^*$ și faptul că numerele de particule sunt un set de variabile independente, se obține pentru derivata utilizată de metoda Lagrange

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial N_\alpha^{(j)}} &= \frac{\partial \mathcal{G}_{\{P\}}^*}{\partial N_\alpha^{(j)}} - \sum_{\beta=1}^n \lambda_\beta \frac{\partial}{\partial N_\alpha^{(j)}} \sum_{k=1}^f N_\beta^{(k)} \\ &= \mu_\alpha^{(j)} - \sum_{\beta=1}^n \lambda_\beta \delta_{\beta,\alpha} \\ &= \mu_\alpha^{(j)} - \lambda_\alpha. \end{aligned}$$

Atunci, prin înlocuirea derivatelor funcției auxiliare în sistemul ecuațiilor de extremum, se obține sistemul de ecuații

$$\mu_\alpha^{(j)} = \lambda_\alpha, \quad (j = 1, \dots, f),$$

care exprimă faptul că potențialele chimice ale unei specii chimice în toate fazele $\{\mu_\alpha^{(j)}\}_{j=\overline{1,f}}$ au valori egale (reprezentate în sistemul de condiții prin multiplicatorul Lagrange λ_α); adică s-au obținut ecuațiile (6.3). \square

Pentru exprimarea convenabilă a sistemului de ecuații (6.3), se observă că potențialele chimice, ca ecuații de stare ale reprezentării $(T, \{P_i\}_{i=\overline{1,q-1}}, \{N^{(j)}\}_{\alpha=\overline{1,n}; j=\overline{1,f}})$, sunt funcții omogene de gradul 0 în raport cu variabilele numere de particule, astfel că prin aplicarea

formulei de reducere (A.25d), urmată de introducerea *concentrațiilor relative* ale componentelor chimice în fiecare fază

$$c_{\alpha}^{(j)} \equiv \frac{N_{\alpha}^{(j)}}{N_n^{(j)}}, \quad \alpha = (1, \dots, n-1) \quad (6.4)$$

se obțin egalitățile:

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}^{(j)} &= \mu_{\alpha}^{(j)}(T, \{P\}, N_1^{(j)}, \dots, N_n^{(j)}) \\ &= \mu_{\alpha}^{(j)}\left(T, \{P\}, \frac{N_1^{(j)}}{N_n^{(j)}}, \dots, \frac{N_{n-1}^{(j)}}{N_n^{(j)}}, 1\right) \\ &= \mu_{\alpha}^{(j)}(T, \{P\}, c_1^{(j)}, \dots, c_{n-1}^{(j)}) . \end{aligned}$$

Atunci, sistemul de ecuații (6.3), care exprimă echilibrul între faze, are forma următoare:

$$\begin{cases} \mu_1^{(1)}(T, \{P\}, c_1^{(1)}, \dots, c_{n-1}^{(1)}) = \dots = \mu_1^{(f)}(T, \{P\}, c_1^{(f)}, \dots, c_{n-1}^{(f)}) \\ \vdots \\ \mu_n^{(1)}(T, \{P\}, c_1^{(1)}, \dots, c_{n-1}^{(1)}) = \dots = \mu_n^{(f)}(T, \{P\}, c_1^{(f)}, \dots, c_{n-1}^{(f)}) . \end{cases} \quad (6.5)$$

Analiza sistemului de ecuații (6.5) evidențiază că

- i. numărul de ecuații este: $\mathcal{N}_e = n(f-1)$,
- ii. numărul de variabile este: $\mathcal{N}_v = 1 + (q-1) + f(n-1)$.

Condiția de compatibilitate a sistemului de ecuații (6.5) este ca numărul de ecuații să fie mai mic decât numărul de variabile $\mathcal{N}_e \leq \mathcal{N}_v$, de unde rezultă inegalitatea

$$nf - n \leq q + n f - f .$$

Efectuând simplificări și grupări convenabile se obține o inegalitate exprimată prin numărul de faze f , numărul de componente chimice n și numărul de grade de libertate nechimice q :

$$f \leq q + n , \quad (6.6)$$

care este numită *regula fazelor a lui Gibbs*.

Se vor evidenția următoarele observații asupra rezultatului precedent.

1) Regula fazelor a lui Gibbs dă numărul maxim de faze aflate simultan în echilibru pentru un sistem care conține n componente chimice nereactante și are q parametri de stare intensivi nechimici fixați de către rezervor.

2) Numărul gradelor de libertate efective (ale sistemului termodinamic) este numărul parametrilor de stare independenți, care sunt compatibili cu condițiile de echilibru; conform regulii fazelor a lui Gibbs, numărul gradelor de libertate efective este

$$l = q + n - f , \quad (l \geq 0) .$$

Se observă că există 2 situații:

a. Cazul $f = f_{\max} = q + n$ (atunci $l = 0$); în această situație sistemul de ecuații de echilibru (6.5) are soluție unică, care corespunde la o singură stare de echilibru a sistemului compus.

b. Cazul $f < f_{\max}$ (atunci $l \geq 1$); în această situație sistemul de ecuații de echilibru (6.5) nu are soluție unică, ceea ce corespunde la o mulțime de stări de echilibru ale sistemului compus.

Rezultatele anterioare vor fi particularizate pentru următoarele exemple simple.

1) Sistemul este un fluid neutru cu n componente chimice; în acest caz rezervorul fixează $q = 2$ parametri de stare intensivi (pe gradul termic și pe gradul volumic), corespunzător situației

$$\mathcal{S} \cup \mathcal{R}_{T,p} ,$$

iar regula fazelor a lui Gibbs este

$$f \geq 2 + n ;$$

din inegalitatea precedentă rezultă următoarele:

- numărul gradelor de libertate efective este $l = 2 + n - f$,
- numărul maxim de faze aflate la echilibru termodinamic este $f_{\max} = 2 + n$.

2) Sistemul este un fluid neutru cu 1 componentă chimică. Particularizând rezultatele anterioare pentru $q = 2$, $n = 1$ rezultă că numărul de faze, aflate la echilibru termodinamic, satisface condiția: $f \leq 3$.

Pentru echilibrul fazelor există 2 cazuri:

i. coexistența a 3 faze la echilibru termodinamic, când sistemul condițiilor de echilibru (6.5) devine

$$\mu^{(1)}(T, \mathfrak{P}) = \mu^{(2)}(T, \mathfrak{P}) = \mu^{(3)}(T, \mathfrak{P}),$$

iar acest sistem are o soluție unică (T_t, \mathfrak{P}_t) , corespunzând la *starea triplă*;

ii. coexistența a 2 faze la echilibru termodinamic (în cazul studiat există 3 perechi de faze coexistente), când sistemul condițiilor de echilibru (6.5) devine

$$\mu^{(i)}(T, \mathfrak{P}) = \mu^{(j)}(T, \mathfrak{P}), \quad (\{i, j\} = \{1, 2\}, \{2, 3\}, \{1, 3\});$$

pentru fiecare dintre perechile de faze coexistente soluția ecuației anterioare nu este unică, ci rezultă o dependență funcțională $\mathfrak{P} - T$ care se exprimă uzual în forma $\mathfrak{P}_{ij}(T)$ numită *curba de echilibru al fazelor*.

Cazul uzual pentru coexistența fazelor la un fluid neutru cu 1-componentă este realizat când fazele sunt stările de agregare ale substanței; se vor nota indicii fazelor astfel: " 1 " - pentru faza gazoasă, " 2 " - pentru faza lichidă și " 3 " - pentru faza solidă. În această situație punctul triplu și curbele de echilibru ale fazelor (care se întâlnesc în punctul triplu) sunt ilustrate în figura 6.1. Se remarcă în plus domeniile din spațiul parametrilor de stare $\mathfrak{P} - T$ situate între două curbe de echilibru care reprezintă stări de echilibru cu o singură fază.

3) Sistemul este un fluid neutru cu 2 componente chimice (un aliaj binar sau o soluție binară), care vor fi indicate " a " și " b ".

Particularizând rezultatele anterioare pentru cazul $q = 2$, $n = 2$ rezultă că numărul de faze, aflate la echilibru termodinamic, satisface condiția: $f \leq 4$.

Este convenabil să se introducă concentrația relativă a primei componente chimice în fiecare fază (j), prin relația

$$c^{(j)} \equiv \frac{N_a^{(j)}}{N_a^{(j)} + N_b^{(j)}}, \quad (j = 1, 2, 3, 4)$$

[se observă că $0 \leq c^{(j)} \leq 1$ și pe de altă parte, concentrația celeilalte componente într-o fază este $1 - c^{(j)}$.]

Pentru echilibrul fazelor există 3 cazuri:

i. coexistența a 4 faze la echilibru termodinamic, când sistemul condițiilor de echilibru (6.5) devine

$$\begin{aligned} \mu_a^{(1)}(T, \mathfrak{P}, c^{(1)}) &= \mu_a^{(2)}(T, \mathfrak{P}, c^{(2)}) = \mu_a^{(3)}(T, \mathfrak{P}, c^{(3)}) = \mu_a^{(4)}(T, \mathfrak{P}, c^{(4)}), \\ \mu_b^{(1)}(T, \mathfrak{P}, c^{(1)}) &= \mu_b^{(2)}(T, \mathfrak{P}, c^{(2)}) = \mu_b^{(3)}(T, \mathfrak{P}, c^{(3)}) = \mu_b^{(4)}(T, \mathfrak{P}, c^{(4)}). \end{aligned}$$

Se observă că sistemul conține $2 \times 3 = 6$ ecuații cu $2 + 4 = 6$ necunoscute, care sunt parametrii de stare $(T, \mathfrak{P}, c^{(1)}, c^{(2)}, c^{(3)}, c^{(4)})$; atunci, sistemul celor 6 ecuații are o soluție unică $(T_q, \mathfrak{P}_q, \{c_q^{(j)}\}_{j=1,2,3,4})$, corespunzând la *starea cuadruplă*;

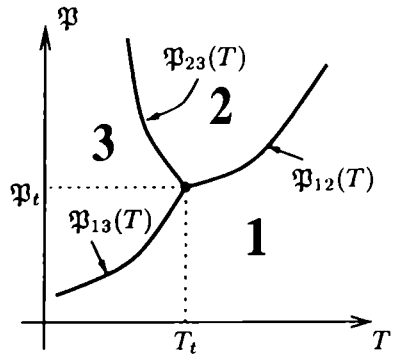


Figura 6.1: Echilibrul fazelor cu 1 componentă chimică.

ii. coexistența a 3 faze la echilibru termodinamic (în cazul studiat există 4 triplete de faze coexistente), când sistemul condițiilor de echilibru (6.5) devine

$$\begin{aligned}\mu_a^{(i)}(T, \mathfrak{P}, c^{(i)}) &= \mu_a^{(j)}(T, \mathfrak{P}, c^{(j)}) = \mu_a^{(k)}(T, \mathfrak{P}, c^{(k)}), \\ \mu_b^{(i)}(T, \mathfrak{P}, c^{(i)}) &= \mu_b^{(j)}(T, \mathfrak{P}, c^{(j)}) = \mu_b^{(k)}(T, \mathfrak{P}, c^{(k)}), \\ &(\{i, j, k\} = \{1, 2, 3\}, \{2, 3, 4\}, \{1, 3, 4\}, \{1, 2, 4\}).\end{aligned}$$

În fiecare dintre cele 4 triplete posibile (notate $\{i, j, k\}$) sunt $2 \times 2 = 4$ ecuații care au $2 + 3 = 5$ necunoscute ($T, \mathfrak{P}, c^{(i)}, c^{(j)}, c^{(k)}$); pentru fiecare dintre triplete de faze coexistente soluția sistemului de ecuații anterioare nu este unică, ci este simplu nedeterminată, astfel că se pot exprima 4 dintre mărimile evidențiate anterior (ca necunoscute) în funcție de a cincea. Uzual se alege temperatura ca variabilă, astfel încât soluțiile sunt de forma $(\{c_{ijk}^{(p)}(T)\}_{p=1,2,3}, \mathfrak{P}_{ijk}(T))$ numite *curbe triple*.

iii. coexistența a 2 faze la echilibru termodinamic (în cazul studiat există 6 perechi de faze coexistente), când sistemul condițiilor de echilibru (6.5) devine

$$\begin{aligned}\mu_a^{(i)}(T, \mathfrak{P}, c^{(i)}) &= \mu_a^{(j)}(T, \mathfrak{P}, c^{(j)}), \\ \mu_b^{(i)}(T, \mathfrak{P}, c^{(i)}) &= \mu_b^{(j)}(T, \mathfrak{P}, c^{(j)}), \\ &(\{i, j\} = \{1, 2\}, \{1, 3\}, \{1, 4\}, \{2, 3\}, \{2, 4\}, \{3, 4\}).\end{aligned}$$

Pentru fiecare dintre perechile de faze coexistente sunt 2 ecuații cu $2 + 2$ necunoscute ($T, \mathfrak{P}, c^{(i)}, c^{(j)}$); atunci soluția fiecărui sistem de ecuații este dublu nedeterminată și uzual se alege ca variabile temperatura și presiunea, obținându-se ca soluție setul concentrațiilor din cele 2 faze coexistente $\{c_{ij}^{(p)}(T, \mathfrak{P})\}_{p=i,j}$.

6.2 Tranziții de fază

6.2.1 Caracteristici generale

Tranziția de fază este procesul termodinamic de transfer de substanță dintr-o fază în altă fază, iar cele două faze sunt aflate în coexistență la echilibru termodinamic.

Pentru o tranziție de fază sunt importante următoarele observații:

– ambele faze sunt termodinamic similare, adică au aceleași grade de libertate termodinamice;

– tranziția se efectuează prin variația continuă a unor parametri de stare;

– problema principală la tranzițiile de fază este studiul proprietăților sistemului la echilibrul (coexistența) fazelor.

Se vor semnală cele mai importante exemple de tranziții de fază:

i. pentru fluidul neutru sunt schimbările de stare de agregare

– topirea și solidificarea (transformarea din starea solidă în stare lichidă și invers),

– vaporizarea și lichefierea (transformarea din stare lichidă în stare gazoasă și invers),

– sublimarea și desublimarea (transformarea din stare solidă în stare gazoasă și invers);

ii. pentru substanțe cristaline sunt schimbările tipului de rețea cristalină

– polimorfism (pentru substanțe compuse),

– alotropie (pentru substanțe simple);

iii. pentru sisteme electro-magnetice sunt modificări ale unor proprietăți specifice

– tranziții de polarizare electrică: între stările para-electrică și fero-electrică,

– tranziții de polarizare magnetică: între stările para-magnetică și fero-magnetică (sau feri-magnetică, sau antifero-magnetică),

– tranzițiile de la starea normală la starea supra-conductoare;

iv. pentru sisteme fluide bosonice la temperaturi joase sunt tranzițiile de la starea normală la starea supra-fluidă.

Clasificarea tranzițiilor de fază

Tranzițiile de fază se pot clasifica după mai multe criterii, iar dintre acestea cele mai importante sunt clasificarea Ehrenfest și clasificarea Landau.

A. Clasificarea Ehrenfest (clasificarea formală) se consideră *ordinul tranziției de fază* ca fiind egal cu ordinul minim al derivatelor potențialului termodinamic natural redus care au discontinuități la tranziția de fază (adică derivatele respective au valori diferite în cele 2 faze aflate în coexistență).

Pentru a avea o formulare precisă a definiției anterioare, se fac următoarele observații:

1. Saltul (discontinuitatea) unei mărimi termodinamice (notată A) la tranziția de fază este diferența valorilor mărimii respective corespunzătoare celor 2 faze aflate în coexistență (notate cu indicii " 1 " și " 2 ")

$$\Delta A \equiv A_1 - A_2 |_{\text{ech}},$$

iar mărimea A este continuă la tranziția de fază dacă are salt nul

$$\Delta A = 0 \iff A_1 |_{\text{ech}} = A_2 |_{\text{ech}}.$$

2. Potențialul termodinamic natural este determinat de rezervor; se preferă să se utilizeze rezervoare care fixează valorile *tuturor parametrilor intensivi nechimici* (adică temperatura $T \equiv P_0$ și parametrii intensivi netermici-nechimici $\{P_1, \dots, P_{q-1}\} \equiv \{P\}$, iar cei q parametri de stare intensivi nechimici vor fi notați $a_i = P_i$, $i = 0, 1, \dots, q-1$), astfel că potențialul termodinamic natural al sistemului este un potențial Gibbs generalizat $\mathcal{G}_{\{P\}}^* \equiv \bar{U}_{T,\{P\}}$. Reducerea potențialului Gibbs se face în raport cu numărul total de particule din faza considerată (adică este un potențial Gibbs specific):

$$g_{\{P\}}^* = \frac{\mathcal{G}_{\{P\}}^*}{N_{\text{total}}}.$$

Cu notațiile anterioare se pot formula exact tipurile de tranziții de fază (în sensul lui Ehrenfest).

Tranziția de fază de ordinul 1 are prin definiție proprietățile:

$$\left\{ \begin{array}{l} g_{\{P\}}^* = \text{continuu} \\ \frac{\partial g_{\{P\}}^*}{\partial a_i} = \text{discontinuu} \end{array} \right. \iff \left\{ \begin{array}{l} \Delta g_{\{P\}}^* = 0 \\ \Delta \frac{\partial g_{\{P\}}^*}{\partial a_i} \neq 0, \quad (i = 0, 1, \dots, q) \end{array} \right. \quad (6.7)$$

potențialul Gibbs specific este continuu la tranziția de fază, iar derivatele sale în raport cu parametrii de stare intensivi nechimici sunt discontinue la tranziția de fază.

În cazul fluidului neutru cu 1 componentă chimică potențialul termodinamic natural este potențialul Gibbs propriu zis $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N)$, iar forma diferențială a potențialului redus este $dg = -s dT + v d\mathfrak{P}$. Atunci condițiile de salt (6.7) devin

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta \frac{\partial g}{\partial T} = \Delta s \neq 0 \\ \Delta \frac{\partial g}{\partial \mathfrak{P}} = \Delta v \neq 0 \end{array} \right.$$

[se poate observa că prima relație de salt implică o căldură latentă specifică (per particulă) pentru transformarea de fază $\lambda = T \Delta s \neq 0$].

Exemple tipice de tranziții de fază de ordinul 1 sunt schimbările stărilor de agregare.

Tranziția de fază de ordinul 2 are prin definiție proprietățile

$$\left\{ \begin{array}{l} g_{\{P\}}^* = \text{continuu} \\ \frac{\partial g_{\{P\}}^*}{\partial a_i} = \text{continuu} \\ \frac{\partial^2 g_{\{P\}}^*}{\partial a_i \partial a_j} = \text{discontinuu} \end{array} \right. \iff \left\{ \begin{array}{l} \Delta g_{\{P\}}^* = 0 \\ \Delta \frac{\partial g_{\{P\}}^*}{\partial a_i} = 0 \\ \Delta \frac{\partial^2 g_{\{P\}}^*}{\partial a_i \partial a_j} \neq 0, \quad (i, j = 0, \dots, q) \end{array} \right. \quad (6.8)$$

potențialul Gibbs specific și derivatele sale de primul ordin în raport cu parametrii de stare intensivi nechimici sunt continui la tranziția de fază, iar derivatele sale de ordinul 2 în raport cu parametrii de stare intensivi nechimici sunt discontinue la tranziția de fază.

În cazul fluidului neutru cu 1 componentă chimică (se utilizează observațiile făcute anterior pentru tranzițiile de fază de primul ordin) condițiile de salt (6.8) devin

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta \frac{\partial g}{\partial T} = -\Delta s = 0 \\ \Delta \frac{\partial g}{\partial \mathfrak{P}} = \Delta v = 0 \end{array} \right. \Rightarrow \lambda = 0 \quad \& \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} = -T \Delta c_P \neq 0 \\ \Delta \frac{\partial^2 g}{\partial \mathfrak{P}^2} = -v \Delta \kappa_T \neq 0 \\ \Delta \frac{\partial^2 g}{\partial \mathfrak{P} \partial T} = v \Delta \alpha \neq 0 \end{array} \right.$$

[Se observă că aceste tranziții de fază au căldură latentă specifică (per particulă) λ nulă, iar discontinuitățile apar la coeficienții termodinamici: căldura specifică isobară, coeficientul de dilatare, coeficientul de compresie isotermă; datorită relațiilor între coeficienții termodinamici (Reech, Mayer) se obțin discontinuități și pentru ceilalți coeficienți termodinamici simpli.]

Trebuie remarcat însă că un fluid neutru nu prezintă tranziții de fază de ordinul 2 (pentru acest tip de sistem termodinamic tranzițiile de fază sunt de ordinul 1). Exemple tipice de tranziții de fază de ordinul 2 sunt tranziții din sisteme electro-magnetice: tranziții fero-para (electric sau magnetic), tranziții stare normală – stare supra-conductoare; de aceea sistemul termodinamic trebuie să fie cel puțin un fluid electrizabil sau magnetizabil.

Tranziția de fază de ordinul n are prin definiție proprietățile:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta g_{\{P\}}^* = 0 \\ \Delta \frac{\partial^l g_{\{P\}}^*}{\partial a_{i_1} \dots \partial a_{i_l}} = 0, \quad (i_1, \dots, i_l = \overline{0, q}), \quad (l = 1, \dots, n-1) \\ \Delta \frac{\partial^n g_{\{P\}}^*}{\partial a_{i_1} \dots \partial a_{i_n}} \neq 0, \quad (i_1, \dots, i_n = \overline{0, q}) \end{array} \right. \quad (6.9)$$

potențialul Gibbs specific și derivatele sale de primele $n-1$ ordine în raport cu parametrii de stare intensivi nechimici sunt continui la tranziția de fază, dar derivatele sale de ordinul n în raport cu parametrii de stare intensivi nechimici sunt discontinue la tranziția de fază.

Trebuie remarcat faptul că tranziții de fază de ordine ≥ 3 nu au fost detectate fizic; singura excepție este tranziția de fază a gazului bosonic ideal între starea normală și starea condensată, care poate fi interpretată ca o tranziție de fază de ordinul 3.

B. Clasificarea Landau (clasificarea calitativă) Se consideră că din punct de vedere fizic există numai 2 tipuri de tranziții de fază, care diferă între ele în primul rând din punct de vedere calitativ:

- tranzițiile de fază de ordinul 1,
- tranzițiile de fază de ordinul 2.

Tranzițiile de fază de ordinul 1 au următoarele caracteristici importante:

- fazele sunt, din punct de vedere calitativ, de același tip (ele diferă numai cantitativ);
- curba de echilibru a fazelor (exprimată prin parametri intensivi) are un punct terminus, care este numit *punctul critic*;
- potențialul termodinamic natural al sistemului nu are singularități la tranziția de fază, iar cele 2 faze sunt caracterizate prin aceeași expresie pentru ecuația termodinamică fundamentală.

Tranzițiile de fază de ordinul 2 au următoarele caracteristici importante:

- fazele sunt diferite din punct de vedere calitativ, deoarece tranziția de fază implică o schimbare de simetrie a sistemului;
- sistemul posedă o mărime extensivă numită *parametru de ordine* (Ψ), care este nul în faza simetrică (aceasta este faza stabilă a sistemului la temperaturi mari), dar este nenul în faza nesimetrică (aceasta este faza stabilă a sistemului la temperaturi mici);
- curba de echilibru a fazelor (exprimată prin parametri intensivi) separă spațiul parametrilor termodinamici în două domenii distincte, corespunzătoare celor 2 faze, astfel încât nu există un punct terminus (de fapt, toate punctele de pe curba de echilibru pot fi asimilate ca puncte critice);

– potențialul termodinamic natural este o funcție analitică la tranziția de fază (datorită faptului că punctele din spațiul parametrilor intensivi corespunzătoare stărilor de echilibru termodinamic dintre faze, care definesc curba de echilibru, sunt considerate similare cu punctul critic de la tranziția de fază de ordinul 1).

Pentru comparație, în figura 6.2 s-au ilustrat curbele de echilibru din spațiul parametrilor $P_i - P_j$ pentru o tranziție de fază de ordinul 1 și pentru o tranziție de fază de ordinul 2.

În completarea caracterizărilor anterioare se adaugă următoarele observații:

– Există tranziții de fază de ordinul 1 fără punct critic (de fapt, în aceste cazuri punctul critic se află la infinit); exemple simple pentru astfel de tranziții de stare sunt unele schimbări de stare de agregare: sublimarea și desublimarea, topirea și solidificarea.

– Teoria Landau asupra tranzițiilor de fază este o aproximație grosieră datorită faptului că neglijează fluctuațiile mari ale unor parametri de stare la tranziția de fază de ordinul 2 (stările tranziției de fază se comportă ca puncte critice); ca urmare, potențialul termodinamic nu este o funcție analitică în punctele critice.

– Teoria tranzițiilor de fază este domeniul cel mai complex al termodinamicii și până în prezent nu s-au obținut rezultate definitive (cu toate progresele considerabile făcute în perioada recentă).

6.2.2 Tranziții de fază de ordinul 1

Studiul analitic al tranzițiilor de fază este bazat pe următoarea ipoteză (formulată de H. B. Callen):

Hipoteză

a) Dacă ecuația termodinamică fundamentală (sau unul dintre potențialele termodinamice) satisface condițiile de stabilitate, atunci sistemul este stabil și omogen.

b) Dacă ecuația termodinamică fundamentală (sau unul dintre potențialele termodinamice) nu satisface condițiile de stabilitate (într-un domeniu din spațiul parametrilor), atunci sistemul efectuează o tranziție de fază și devine heterogen.

Pe baza ipotezei Callen există 2 metode de obținere a ecuației termodinamice fundamentale (se va utiliza terminologia utilizată de Callen):

1. *Metoda statistică naivă*: se formulează un model microscopic de sistem omogen și se deduce (prin calculul statistic) ecuația termodinamică fundamentală (sau expresia unui potențial termodinamic); apoi se efectuează verificarea condițiilor de stabilitate, rezultând 2 posibilități:

i. dacă sunt satisfăcute condițiile de stabilitate pentru întregul domeniu de definiție al parametrilor de stare, atunci nu există tranziție de fază (cel puțin în cadrul modelului microscopic ales);

ii. dacă există un sub-domeniu din spațiul parametrilor de stare unde nu sunt satisfăcute condițiile de stabilitate, atunci în acel sub-domeniu se produce o tranziție de fază, iar ecuația termodinamică fundamentală calculată anterior (sau expresia potențialului termodinamic)

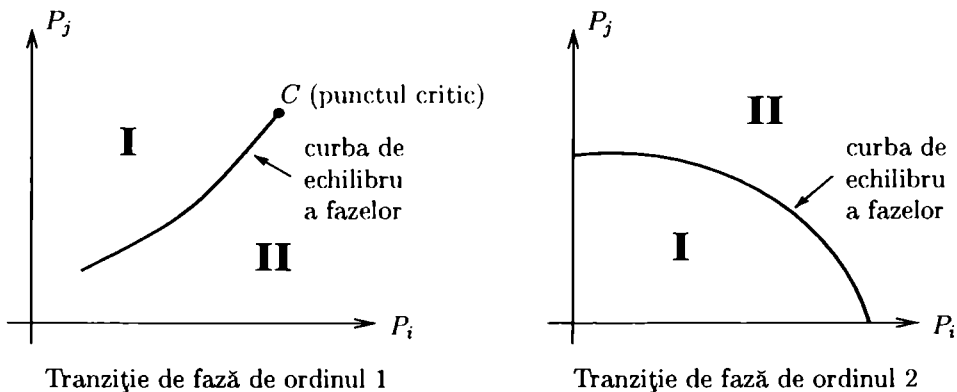


Figura 6.2: Curbele de echilibru la tranzițiile de fază de ordinul 1 și de ordinul 2.

nu este expresia reală (nici măcar în mod aproximativ) în domeniul de instabilitate, astfel încât este necesar să fie corectată corespunzător situației de coexistență a două faze.

2. *Metoda de fitare empirică*: din cunoașterea proprietăților sistemului în stări omogene depărtate de stările tranziției de fază rezultă 2 seturi de ecuații empirice (pentru fiecare fază, ca sistem omogen); prin interpolarea rezultatelor se obține setul ecuațiilor de stare aproximative (sau o aproximare pentru ecuația termodinamică fundamentală, sau expresia aproximativă a unui potențial termodinamic) care conține o porțiune instabilă (corespunzătoare unei tranziții de fază), astfel încât se efectuează corectarea la fel ca și în cazul anterior.

Se va discuta tranziția de fază de ordinul 1 a unui fluid neutru și pentru a evita eventuale anomalii ale acestui tip de tranziție de fază se alege cazul tranziție lichid - gaz².

A. Studiul calitativ al tranziției de fază utilizând o ecuație de stare

A.1 Formularea problemei: se consideră ecuația de stare a presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$, care este capabilă să descrie fazele gazoasă și lichidă ale fluidului neutru ales (această ecuație de stare a fost obținută fie prin metoda statistică, fie prin metoda de fitare empirică).

Pentru un fluid neutru care prezintă o tranziție de fază de tip lichid - gaz ecuația de stare necorectată a presiunii (deci ecuația obținută inițial, care evidențiază domenii de instabilitate) conduce la curbe isoterme $\mathfrak{P}(T, v) |_{T} = \mathfrak{P}_T(v)$ care reprezentate la diferite temperaturi $\{T_i\}$ au formele din figura 6.3. Prin analiza formelor acestor curbe isoterme se evidențiază existența a 2 tipuri de isoterme:

1. *Isoterme supra-critice* (la temperaturi $T > T_c$), care sunt monoton descrescătoare, adică au proprietatea

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v}\right)_T < 0, \quad \forall v;$$

atunci pe aceste isoterme sunt satisfăcute condițiile de stabilitate în orice punct.

2. *Isoterme sub-critice* (la temperaturi $T < T_c$), care au proprietatea

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v}\right)_T = \begin{cases} < 0 & , \text{ la valori mici și mari ale lui } v \\ > 0 & , \text{ la valori intermediare ale lui } v \end{cases}$$

aceasta indică existența unei porțiuni de instabilitate (la valori intermediare ale volumului specific v), astfel încât ecuația de stare va trebui să fie corectată în această porțiune, pentru a descrie tranziția de fază.

De asemenea, din sistemul curbelor isoterme anterioare, rezultă existența unei temperaturi particulare, numită *temperatura critică* T_c care separă isotermele sub-critice de isotermele supra-critice: $T_c = \inf \{ T \mid (\partial \mathfrak{P} / \partial v)_T < 0, \forall v \}$.

Curbele isoterme sub-critice sunt importante pentru tranziția de fază; de aceea s-a figurat mai detaliat isoterma corespunzătoare temperaturii $T = T_1$ (unde $T_1 < T_c$). În acest caz curba isotermă $\mathfrak{P}(T, v) |_{T_1}$ are 3 porțiuni: $(ABCDEF)$ și $(UVWXYZ)$ care sunt porțiuni stabile, iar $(FJKLU)$ este porțiunea instabilă. Dacă se inversează ecuația presiunii isoterme $\mathfrak{P}_T(v)$ în raport cu volumul se obține curba $v_T(\mathfrak{P})$, care în domeniul de temperaturi sub-critice ($T < T_c$) este o funcție multi-valentă:

$$v(T, \mathfrak{P}) |_{T_1} = \begin{cases} \text{funcție 1-valentă} & , \text{ pentru } \mathfrak{P} < \mathfrak{P}_B \\ \text{funcție 3-valentă} & , \text{ pentru } \mathfrak{P}_B < \mathfrak{P} < \mathfrak{P}_Y \\ \text{funcție 1-valentă} & , \text{ pentru } \mathfrak{P} > \mathfrak{P}_Y \end{cases}$$

iar acest tip de curbă este ilustrat în figura 6.3.

A.2 Deducerea potențialului chimic din ecuația de stare (pe isotermă): se scrie forma diferențială a potențialului Gibbs redus și se observă că în cazul fluidului neutru cu 1-componentă chimică acest potențial Gibbs redus este egal cu potențialul chimic ($g = \mu$), astfel încât rezultă

$$d\mu = -s dT + v d\mathfrak{P}.$$

²Celelalte 2 tipuri de schimbări de stare de agregare nu manifestă toate proprietățile tranziției de stare de ordinul 1 datorită faptului că punctele critice ale acestor tranziții de fază se află la infinit.

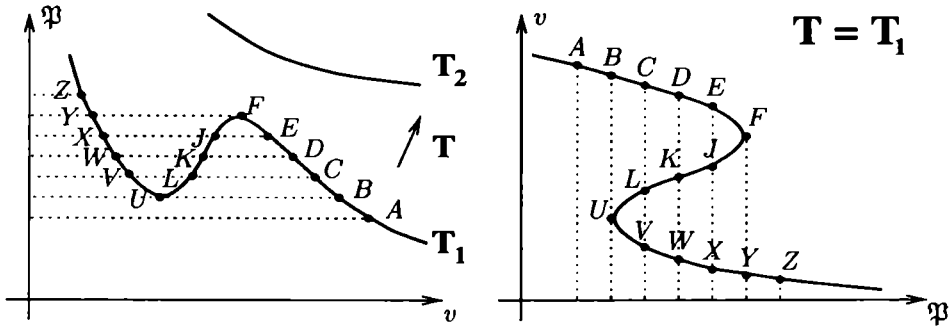


Figura 6.3: Isothermele sub-critică și supra-critică.

Se efectuează integrarea parțială a formei diferențiale anterioare în raport cu presiunea (la temperatură constantă), adică integrarea curbilinie pe isoterma aleasă plecând din starea etalon ($\mu_0, \mathfrak{P}_0; T$) și se obține

$$\mu(T, \mathfrak{P}) = \mu_0(T) + \int_{\mathfrak{P}_0}^{\mathfrak{P}} v(T, \mathfrak{P}') d\mathfrak{P}'. \quad (6.10)$$

Asupra relației (6.10) sunt importante următoarele observații:

i. ecuația presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$ permite numai o determinare incompletă a potențialului chimic $\mu(T, \mathfrak{P})$, anume numai dependența potențialului chimic față de presiune la temperatură fixată: $\mu(T, \mathfrak{P})|_T = \mu_T(\mathfrak{P})$;

ii. integrala din relația (6.10) $\int_{\mathfrak{P}_0}^{\mathfrak{P}} v(T, \mathfrak{P}') d\mathfrak{P}'$ se interpretează geometric drept aria de sub curba $v(T, \mathfrak{P})|_T$.

Pe baza relației (6.10) se obține comportarea potențialului chimic pe isoterme ca funcție de presiune.

- Dacă $T > T_c$, atunci $v(T, \mathfrak{P})|_T$ este o funcție monoton descrescătoare în raport cu presiunea, astfel că potențialul chimic (la temperatură fixată) $\mu(T, \mathfrak{P})|_T$ este o funcție monoton crescătoare și de asemenea o funcție concavă în raport cu presiunea \mathfrak{P} , după cum este ilustrat în figura 6.4.
- Dacă $T < T_c$, utilizând interpretarea geometrică a integralei împreună cu graficul funcției $v(T, \mathfrak{P})|_T$ (cum este ilustrat în figura 6.3) rezultă că $\mu(T, \mathfrak{P})|_T$ are o porțiune 3-valentă (adică funcția multivalentă are 3 ramuri), care este ilustrată în figura 6.4; astfel pentru valori ale presiunii din domeniul de multivalență $\mathfrak{P}_B \leq \mathfrak{P} \leq \mathfrak{P}_Y$ există ramurile

1. $(BCDEF) =$ ramura I,
2. $(UVWXY) =$ ramura II,
3. $(FJKLU) =$ ramura III.

Pe baza graficului 6.4 se poate face discuția stabilității ramurilor pentru procesul isoterm cuasi-static $\mathfrak{P}_A \xrightarrow{T=T_1} \mathfrak{P}_Z$:

- pentru $\mathfrak{P} < \mathfrak{P}_B$: funcția este 1-valentă și satisface condițiile de stabilitate (este ramura I);
- pentru $\mathfrak{P}_B \leq \mathfrak{P} < \mathfrak{P}_D$: funcția este 3-valentă având ramurile
 - * ramura I = (BCD) este stabilă,
 - * ramura II' = (UVW) este stabilă,
 - * ramura III = (ULK) este instabilă;

dar potențialele chimice pe ramurile stabile satisfac inegalitatea $\mu_I < \mu_{II'}$, astfel că I este ramura stabilă, iar II' este ramura metastabilă (datorită faptului că în condiții de stabilitate $\mu = g = \min$);

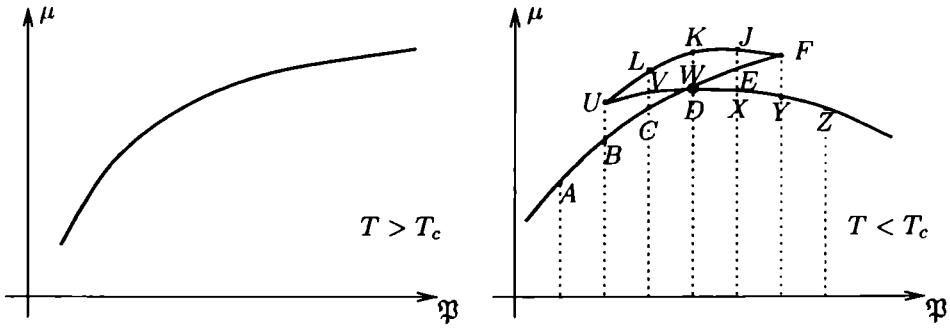


Figura 6.4: Variația izotermă a potențialului chimic (în stânga este cazul supra-critic, iar în dreapta este cazul sub-critic).

- pentru $\varphi = \varphi_D = \varphi_W$ se obține intersecția ramurilor stabile I și II, astfel că rezultă egalitatea $\mu_I = \mu_{II} \iff D \equiv W$, care exprimă echilibrul între cele două faze;
- pentru $\varphi_W < \varphi \leq \varphi_Y$: funcția este 3-valentă având ramurile
 - * ramura I' = (DEF) este stabilă,
 - * ramura II = (WXY) este stabilă,
 - * ramura III = (KJF) este instabilă;
 dar potențialele chimice pe ramurile stabile satisfac inegalitatea $\mu_{I'} > \mu_{II}$, astfel că I' este ramura metastabilă, iar II este ramura stabilă (datorită faptului că în condiții de stabilitate $\mu = g = \min$);
- pentru $\varphi > \varphi_Y$: funcția este 1-valentă și satisface condițiile de stabilitate (este ramura II).

Din discuția anterioară rezultă următoarele concluzii:

- dacă $\varphi < \varphi_e (= \varphi_D = \varphi_W)$, atunci ramura stabilă este *ramura I* (faza gazoasă);
- dacă $\varphi > \varphi_e (= \varphi_D = \varphi_W)$, atunci ramura stabilă este *ramura II* (faza lichidă);
- dacă $\varphi = \varphi_e$, atunci are loc coexistența la echilibru a fazelor.

Datorită raționamentelor anterioare graficele potențialului chimic (reprezentat în figura 6.4) și graficul ecuației de stare a presiunii (reprezentat în figura 6.3) se corectează prin formele prezentate în figura 6.5, unde stările de echilibru stabil între faze sunt figurate prin linii pline, stările de echilibru metastabil sunt figurate prin linii întrerupte, iar stările de echilibru instabil sunt figurate prin linii punctate.

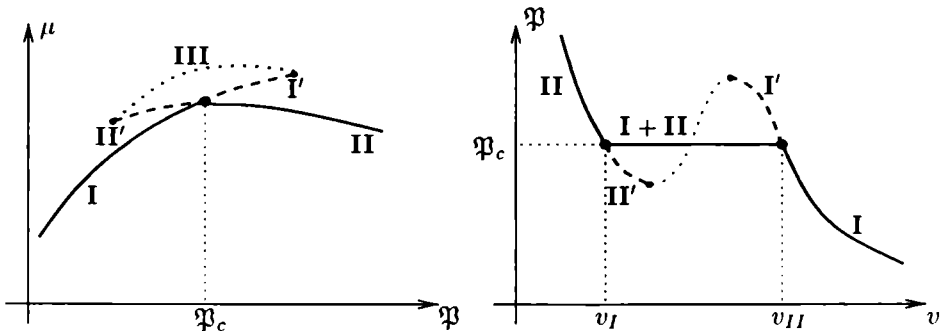


Figura 6.5: Corectarea potențialului chimic (stânga) și a presiunii (dreapta).

A.3 Regula Maxwell: se consideră isoterma sub-critică care a fost studiată anterior și se utilizează relația (6.10) pentru a exprima potențialul chimic în punctele " D " și " W " de pe curba isotermă (s-a ales ca etalon punctul " A ")

$$\mu_D = \mu_A + \int_{\mathfrak{P}_A}^{\mathfrak{P}_D} v(T, \mathfrak{P}) d\mathfrak{P},$$

$$\mu_W = \mu_A + \int_{\mathfrak{P}_A}^{\mathfrak{P}_W} v(T, \mathfrak{P}) d\mathfrak{P} = \mu_A + \int_{\mathfrak{P}_A}^{\mathfrak{P}_D} v(T, \mathfrak{P}) d\mathfrak{P} + \int_{\mathfrak{P}_D}^{\mathfrak{P}_W} v(T, \mathfrak{P}) d\mathfrak{P};$$

din relațiile precedente rezultă

$$\mu_W = \mu_D + \int_{\mathfrak{P}_D}^{\mathfrak{P}_W} v(T, \mathfrak{P}) d\mathfrak{P}.$$

Din discuția făcută pentru interpretarea ramurilor potențialului chimic rezultă că punctele " D " și " W " corespund celor două faze aflate la echilibru (" D " pentru faza I, iar " W " pentru faza II); dar la echilibrul fazelor potențialele chimice și presiunile sunt egale, astfel că sunt valabile relațiile

$$\begin{aligned} \mu_I = \mu_{II} &\implies \mu_D = \mu_W, \\ \mathfrak{P}_I = \mathfrak{P}_{II} \equiv \mathfrak{P}_e &\implies \mathfrak{P}_D = \mathfrak{P}_W \equiv \mathfrak{P}_e. \end{aligned}$$

Se înlocuiesc rezultatele anterioare în relația integrală dintre potențialele chimice, astfel că se obține condiția de echilibru între faze în forma următoare

$$\int_D^W v(T, \mathfrak{P}) d\mathfrak{P} = 0, \quad (6.11a)$$

unde integrala se efectuează pe porțiunea \widehat{DW} , cum este ilustrat în figura 6.6. Condiția anterioară se exprimă mai convenabil dacă se inversează variabilele [adică din $v = v(T, \mathfrak{P})$ se obține $\mathfrak{P} = \mathfrak{P}(T, v)$]; inversarea implică o integrare prin părți, astfel că se transformă integrala din relația (6.11a) succesiv în formele următoare:

$$\begin{aligned} \int_D^W v(T, \mathfrak{P}) d\mathfrak{P} &= \int_D^W v \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T dv \\ &= \mathfrak{P} v \Big|_D^W - \int_D^W \mathfrak{P}(T, v) dv \\ &= -\mathfrak{P}_e (v_I - v_{II}) + \int_{v_{II}}^{v_I} \mathfrak{P}(T, v) dv. \end{aligned}$$

Cu această ultimă expresie a integralei condiția (6.11a) se rescrie în forma

$$\int_{v_{II}}^{v_I} \mathfrak{P}(T, v) dv = \mathfrak{P}_e (v_I - v_{II}), \quad (6.11b)$$

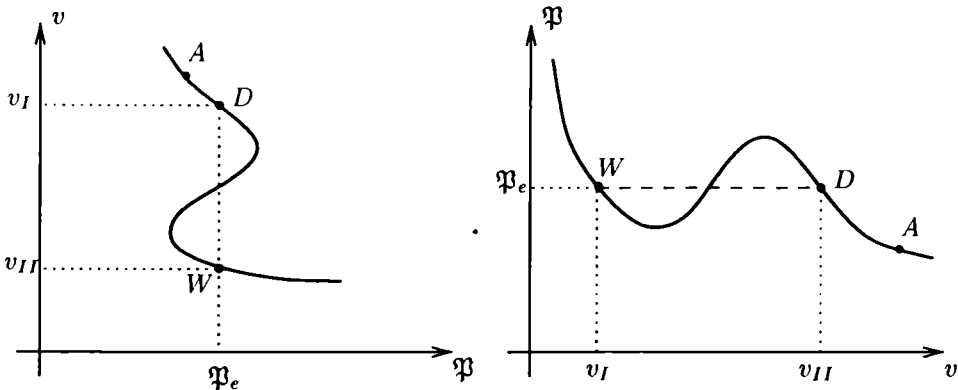


Figura 6.6: Ilustrarea graficelor utilizate pentru regula Maxwell.

care este interpretabilă ca **regula Maxwell**: *presiunea la echilibrul fazelor are valoarea pentru care aria de sub graficul necorectat al isotermei între punctele extreme de intersecție ale unei drepte isobare cu isoterma considerată este egală cu aria de sub isobară între aceleași puncte.*

Regula Maxwell a ariilor egale este ilustrată în figura 6.6 și este utilizată pentru determinarea presiunii de echilibru între cele două faze $\mathfrak{P}_e(T)$; astfel, pe porțiunea $D\widehat{W}$ a isotermei care corespunde la coexistența celor două faze se face corecția înlocuind porțiunea metastabilă și porțiunea instabilă cu palierul isobar $\mathfrak{P}(T, v) = \mathfrak{P}_e(T)$.

A.4 Determinarea fracțiilor celor două faze (regula levierului): se consideră o stare de coexistență a fazelor, care este reprezentată printr-un punct de pe palierul isotermei sub-critice corectate, așa cum este ilustrat în figura 6.7

$$\begin{cases} \mathfrak{P} = \mathfrak{P}_e(T) \\ v \in [v_{II}(T), v_I(T)] \end{cases}$$

Starea aleasă de pe palierul de coexistență a fazelor implică că o parte din particulele fluidului neutru se află într-o fază, iar restul particulelor se află în cealaltă fază; dacă se consideră N_I particule în faza I și N_{II} particule în faza II , datorită faptului că la echilibru volumele specifice ale celor două faze sunt v_I și v_{II} , se obține pentru volumul total setul de egalități:

$$\begin{aligned} V &= (N_I + N_{II}) v \\ &= N_I v_I + N_{II} v_{II} . \end{aligned}$$

Este convenabil să se introducă fracțiile (concentrațiile relative) ale celor două faze

$$c_I = \frac{N_I}{N_I + N_{II}} , \quad c_{II} = \frac{N_{II}}{N_I + N_{II}}$$

care în mod evident satisfac relația $c_I + c_{II} = 1$. Atunci relația între volumele specifice se exprimă în forma următoare:

$$(c_I + c_{II}) v = c_I \cdot v_I + c_{II} \cdot v_{II} ,$$

astfel că se obțin concentrațiile relative ale celor două faze exprimate prin volumele specifice

$$c_I = \frac{v - v_{II}}{v_I - v_{II}} , \quad c_{II} = \frac{v_I - v}{v_I - v_{II}} . \quad (6.12)$$

Aceste ultime relații sunt numite *regula levierului*, pentru că pe graficul isotermei (ilustrat în figura 6.6) segmentele de drepte ale palierului implicate în relațiile pentru determinarea concentrațiilor relative sunt în relații similare cu lungimile brațelor unei pârghii.

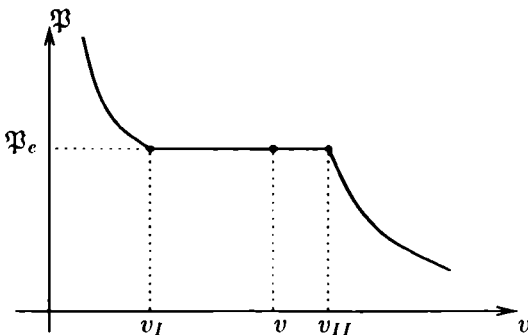


Figura 6.7: Ilustrarea grafică a regulii levierului.

A.5 Corectarea potențialului Helmholtz (energia liberă): este necesară, deoarece energia liberă redusă $f(T, v)$ are următoarele proprietăți generale (importante pentru discuția prezentă):

- $f(T, v)$ este o funcție concavă în raport cu variabila T și este o funcție convexă în raport cu variabila v ;
- $f(T, v)$ are forma diferențială $df = -s dT - \mathfrak{P} dv$.

Din proprietățile precedente rezultă inegalitățile

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T &= -\mathfrak{P} < 0, \\ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T &= -\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v}\right)_T \geq 0. \end{aligned}$$

De asemenea, prin integrarea parțială a formei diferențiale numai în raport cu volumul, se obține:

$$f(T, v) = f(T, v_0) - \int_{v_0}^v \mathfrak{P}(T, v') dv', \quad (6.13)$$

astfel încât cunoașterea ecuației de stare $\mathfrak{P}(T, v)$ permite deducerea comportării pe o isotermă a energiei libere reduse.

Pentru o isotermă supra-critică ($T > T_c$) ecuația de stare a presiunii satisface condiția de stabilitate

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v}\right)_T < 0, \quad \forall v,$$

astfel încât rezultă că $f(T, v)$ este o funcție convexă și descrescătoare în raport cu volumul specific v , adică se obține o comportare termodinamică corectă.

Pentru o isotermă sub-critică ($T < T_c$) ecuația de stare necorectată a presiunii are o porțiune de instabilitate:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v}\right)_T = \begin{cases} < 0 & , \text{ pentru } v < v_F \text{ și } v > v_U \\ > 0 & , \text{ pentru } v_U < v < v_F. \end{cases}$$

Ca rezultat, $f(T, v)$ este tot o funcție descrescătoare în raport cu variabila v , dar este pe domeniul de instabilitate $v_U < v < v_F$ o funcție neconvexă (este o funcție concavă în raport cu variabila v), adică s-a obținut o comportare termodinamică incorectă a energiei libere. Dar în discuția făcută pentru deducerea corecției ecuației de stare a presiunii s-a arătat că se înlocuiește porțiunea metastabilă și instabilă ($WUKFD$) prin palierul $\overline{W\overline{K}\overline{D}}$, pe care $\mathfrak{P}(v) = \mathfrak{P}_e = \text{const.}$, după cum este ilustrat în figura 6.8 [pe figură (ZWU) și (FDA) sunt porțiuni convexe, dar (UKF) este porțiunea concavă]. Atunci, pentru $v \in [v_{II}, v_I]$ prin utilizarea formei corectate a ecuației de stare în formula (6.13) se obține

$$\begin{aligned} f(T, v) &= f(T, v_W) - \int_{v_W}^v \mathfrak{P}(T, v') dv' \\ &= f(T, v_{II}) - \mathfrak{P}_e \cdot (v - v_{II}), \end{aligned} \quad (6.14)$$

ceea ce arată că energia liberă corectată (ca funcție de volum și la temperatură fixată) are o porțiune liniară, adică pe porțiunea respectivă este o funcție semi-convexă. S-a obținut consecința corecției Maxwell asupra energiei libere: $f(T, v)$ se corectează prin *anvelopa convexă*.

Se poate verifica direct că pe porțiunea corectată energia liberă este o funcție semi-convexă în raport cu volumul:

- Se exprimă energia liberă, volumul și numărul de particule ale sistemului compus ca sume ale mărimilor corespondente ale celor două faze

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= F_I(T, V_I, N_I) + F_{II}(T, V_{II}, N_{II}), \\ V &= V_I + V_{II}, \\ N &= N_I + N_{II}. \end{aligned}$$

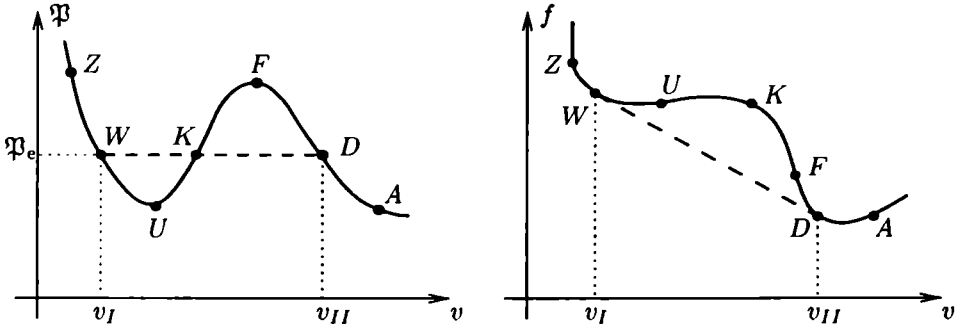


Figura 6.8: Corectarea energiei libere utilizând corecția Maxwell pentru presiune.

- Se reduc fiecare dintre energiile libere în raport cu numărul de particule corespunzător, conform formulei (2.75), astfel că relația anterioară pentru aditivitatea energiei libere devine

$$N \cdot f(T, v) = N_I \cdot f_I(T, v_I) + N_{II} \cdot f_{II}(T, v_{II}) .$$

- Se introduc concentrațiile relative c_I și c_{II} ale celor două faze; de asemenea, se observă că cele două faze sunt descrise analitic prin aceleași ecuații, astfel că funcțiile de energie liberă ale fazelor sunt identice. Cu aceste observații cele 3 relații de aditivitate inițiale devin:

$$\begin{aligned} f(T, v) &= c_I \cdot f(T, v_I) + c_{II} \cdot f(T, v_{II}) , \\ v &= c_I \cdot v_I + c_{II} \cdot v_{II} , \\ 1 &= c_I + c_{II} . \end{aligned}$$

- Se notează $c \equiv c_I$ și se introduc relațiile de aditivitate ale volumului, precum și ale numărului de particule în prima relație, care astfel devine:

$$f(T, c \cdot v_I + (1 - c) v_{II}) = c \cdot f(T, v_I) + (1 - c) \cdot f(T, v_{II}) .$$

Dar ultima relație este proprietatea de definiție a unei funcții semiconvexe față de a doua variabilă.

Astfel s-a verificat că energia liberă redusă $f(T, v)$ devine o funcție semi-convexă (față de volum v) pe mulțimea stărilor de coexistență a fazelor.

B. Ecuația Clapeyron - Clausius

Se discută un fluid neutru care poate efectua o tranziție de fază de ordinul 1. În acest caz condiția de echilibru a fazelor se exprimă prin egalitatea potențialelor chimice (ale celor două faze)

$$\mu_I(T, \mathfrak{P}_e(T)) = \mu_{II}(T, \mathfrak{P}_e(T)) . \quad (6.15)$$

Se consideră pe curba de echilibru (coexistența fazelor) 2 stări vecine împreună cu parametrii de stare corespunzători:

$$\begin{aligned} AB &\longrightarrow T & , & \quad \mathfrak{P} = \mathfrak{P}_e(T) \\ \cdot \quad A'B' &\longrightarrow T' = T + \delta T & , & \quad \mathfrak{P}' = \mathfrak{P}_e(T + \delta T) \equiv \mathfrak{P} + \delta \mathfrak{P} \end{aligned}$$

situație ilustrată în figura 6.9.

Se particularizează condiția de echilibru (6.15) pentru cele două perechi de stări precizate anterior; atunci se obține sistemul de ecuații:

$$\mu_I(T, \mathfrak{P}_e(T)) = \mu_{II}(T, \mathfrak{P}_e(T)) , \quad (6.16a)$$

$$\mu_I(T', \mathfrak{P}_e(T')) = \mu_{II}(T', \mathfrak{P}_e(T')) . \quad (6.16b)$$

Datorită faptului că pentru fluidul neutru cu 1 componentă chimică potențialul chimic este egal cu potențialul Gibbs redus, este valabilă forma diferențială

$$d\mu = dg = -s dT + v d\mathfrak{P},$$

astfel că pentru variații mici ale variabilelor δT , $\delta \mathfrak{P}$ dezvoltarea în serie Taylor poate fi aproximată prin termenii de ordinul 1 și se obține:

$$\mu(T + \delta T, \mathfrak{P} + \delta \mathfrak{P}) \approx \mu(T, \mathfrak{P}) - s dT + v d\mathfrak{P}.$$

Pe baza aproximației anterioare se poate rescrie condiția de echilibru (6.16b) în forma

$$\mu_I(T, \mathfrak{P}_e(T)) - s_I \delta T + v_I \frac{d\mathfrak{P}_e(T)}{dT} \delta T = \mu_{II}(T, \mathfrak{P}_e(T)) + v_{II} \frac{d\mathfrak{P}_e(T)}{dT} \delta T.$$

Această ultimă formă a relației (6.16b) se simplifică datorită relației (6.16a), astfel că sistemul condițiilor de echilibru conduce la relația

$$-s_I + v_I \frac{d\mathfrak{P}_e(T)}{dT} = -s_{II} + v_{II} \frac{d\mathfrak{P}_e(T)}{dT},$$

din care rezultă următoarea ecuație:

$$\frac{d\mathfrak{P}_e(T)}{dT} = \frac{s_I - s_{II}}{v_I - v_{II}} \equiv \frac{\Delta s(T)}{\Delta v(T)}, \quad (6.17a)$$

cunoscută sub numele de *ecuația Clapeyron - Clausius*.

Asupra ecuației Clapeyron - Clausius trebuie să se menționeze următoarele observații.

a) Aceasta este ecuația diferențială a curbei de echilibru dintre faze $\mathfrak{P}_e(T)$.

b) Pentru o tranziție de fază de ordinul 1 salturile de entropie și volum specifice sunt nenule: $\Delta s \neq 0$, $\Delta v \neq 0$ (pentru că acestea sunt derivate de ordinul 1 ale potențialului Gibbs redus g).

c) Căldura latentă specifică a tranziției de fază este dată de saltul de entropie specifică: $\lambda \equiv T \Delta s$, astfel că ecuația Clapeyron - Clausius poate fi scrisă în următoarea formă echivalentă:

$$\frac{d\mathfrak{P}_e(T)}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot \Delta v}. \quad (6.17b)$$

d) Se consideră tranziția de fază $II \rightarrow I$, astfel încât are loc absorbție de căldură: $\lambda = T (s_I - s_{II}) > 0$; atunci sunt posibile următoarele situații:

- $v_I > v_{II}$ ($\Delta v > 0$), atunci $\mathfrak{P}_e(T)$ este funcție crescătoare (cazul normal);
- $v_I < v_{II}$ ($\Delta v < 0$), atunci $\mathfrak{P}_e(T)$ este funcție descrescătoare (cazul anormal).

e) Din ecuația Clapeyron - Clausius se poate obține expresia căldurii specifice a unei faze pe stările de echilibru inter-faze. Se va studia una dintre fazele aflate în coexistență, care va avea indicele "a"; la echilibrul fazelor presiunea este $\mathfrak{P}_e(T)$ și în consecință entropia specifică a fazei studiate (când se află în coexistență cu cealaltă fază) este $s_e^{(a)}(T) = s^{(a)}(T, \mathfrak{P}_e(T))$. Utilizând definiția generală, căldura specifică a fazei studiate pe stările de echilibru inter-faze este

$$c_e^{(a)} = T \left(\frac{\partial s^{(a)}}{\partial T} \right)_e;$$

derivata entropiei pe stările de coexistență ale fazelor se evaluează cu ajutorul formulei de derivare a unei funcții compuse (datorită dependenței funcționale a entropiei specifice evidențiată anterior):

$$\left(\frac{\partial s^{(a)}}{\partial T} \right)_e = \left(\frac{\partial s^{(a)}}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} + \left(\frac{\partial s^{(a)}}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T \cdot \frac{d\mathfrak{P}_e(T)}{dT}.$$

Derivatele care apar în ultima egalitate se exprimă prin coeficienți termodinamici astfel:

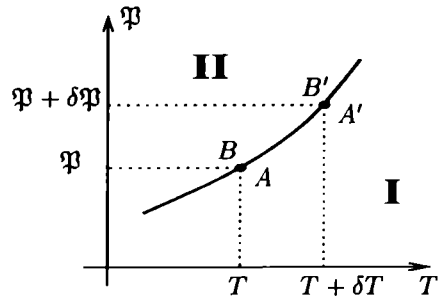


Figura 6.9: Curba de echilibru a fazelor coexistente.

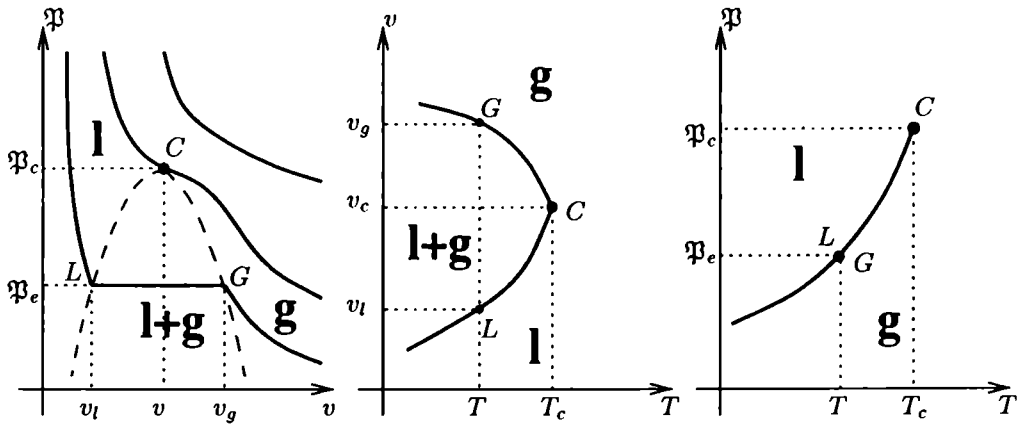


Figura 6.10: Diagrame de stare la tranziții de fază de tip lichid - gaz.

- se utilizează definiția căldurii specifice isobare

$$T \left(\frac{\partial s^{(a)}}{\partial T} \right)_p = c_p^{(a)} ;$$

- se utilizează relația Maxwell pentru potențialul Gibbs specific și definiția coeficientului de dilatare

$$\left(\frac{\partial s^{(a)}}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v^{(a)}}{\partial T} \right)_p = - v^{(a)} \alpha^{(a)} ;$$

- ultima derivată se transformă cu ajutorul ecuației Clapeyron - Clausius (6.17b).

Prin înlocuirea rezultatelor precedente în definiția căldurii specifice se obține:

$$c_e^{(a)} = c_p^{(a)} - \frac{v^{(a)} \cdot \alpha^{(a)} \cdot \lambda}{\Delta v} . \quad (6.18)$$

Este important de remarcat faptul că acest tip de căldură specifică *nu* este o căldură specifică simplă (pentru că procesul ne-isoterm considerat nu este un proces simplu); în consecință, este posibil ca să apară situații când căldura specifică pe curba tranziției de fază să fie negativă³.

f) Anterior s-a considerat, pentru a avea o situație concretă, că sistemul studiat este un fluid neutru, astfel că singurele grade de libertate termodinamice implicate sunt gradul termic și gradul volumic. Se pot repeta raționamentele anterioare pentru un sistem termodinamic arbitrar care efectuează o tranziție de fază de ordinul 1 și când alături de gradul de libertate termic este interesant un grad de libertate netermic-nehimic indicat cu " i "; atunci, se obține *ecuația Clapeyron - Clausius generalizată*:

$$- \frac{d P_i(T)}{dT} = \frac{s_I - s_{II}}{x_{iI} - x_{iII}} \equiv \frac{\Delta s(T)}{\Delta x_i(T)} , \quad (6.19)$$

C. Diagrame de stare la tranziții de fază ale fluidului neutru

Pentru tranziția de fază de tip lichid - gaz diagramele de stare (graficele curbelor caracteristice pentru diferite alegeri ale parametrilor de stare ca funcții și ca variabile) sunt foarte diferite în funcție de setul parametrilor de stare aleși ca variabile de reprezentare. În figura 6.10 sunt reprezentate aceste diagrame de stare cu seturile de variabile următoare: $v - p$, $T - v$ și $T - p$.

Din setul de diagrame de stare figurate anterior se remarcă unele proprietăți interesante:

- Setul stărilor de coexistență isoterm-isobar, în care variază concentrațiile fazelor gazoasă c_g și lichidă c_l , are reprezentări diferite în funcție de diagramele utilizate:

³ Această situație se produce în cazul căldurii specifice a vaporilor saturați de apă când aceștia se află la temperatura de fierbere a apei și când presiunea este normală.

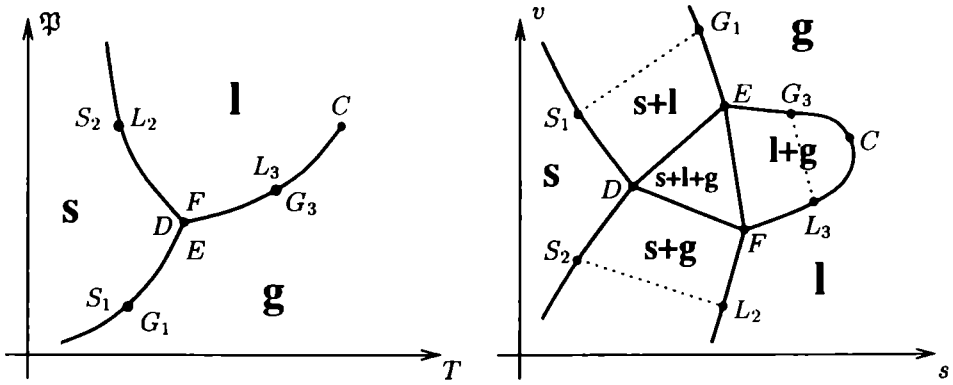


Figura 6.11: Diagrame de stare pentru sistemul cu 3 faze posibile.

- se reprezintă pe diagramele $v - \mathfrak{P}$ și $T - v$ prin segmente de dreaptă de tipurile \overline{LG} ;
- se reprezintă pe diagrama $T - \mathfrak{P}$ prin punctul LG .

ii. Tranziția de fază de tip lichid - gaz are un punct critic, care corespunde unei stări critice având parametrii de stare $C(T_c, v_c, \mathfrak{P}_c)$.

Pe lângă setul de diagrame discutate anterior, se prezintă diagramele pentru ansamblul stărilor fluidului neutru, care are 3 stări de agregare (gazoasă, lichidă și solidă).

S-au ales pentru aceste diagrame cele două cazuri extreme:

- variabilele de reprezentare sunt numai parametri de stare intensivi (temperatura T și presiunea \mathfrak{P});
- variabilele de reprezentare sunt numai parametri de stare extensivi reduși (entropia specifică s și volumul specific v).

Din comparația celor două diagrame rezultă următoarele deosebiri:

i. Regiunile de coexistență a 2 faze sunt reprezentate pe diagrama cu variabile intensive prin curbe (care se întâlnesc în punctul triplu), iar pe diagrama cu variabile extensive reduse prin domenii (un punct al curbei de coexistență a 2 faze din prima diagramă corespunde la un segment de dreaptă în a doua diagramă).

ii. Regiunea de coexistență a 3 faze este reprezentată pe diagrama cu variabile intensive printr-un punct (numit *punctul triplu*), iar pe diagrama cu variabile extensive reduse printr-un domeniu triunghiular.

Astfel, punctul triplu (pe diagrama cu variabile intensive) are coordonatele (T_t, \mathfrak{P}_t) ; în același timp, domeniul triunghiular de coexistență a 3 faze, anume: gazoasă "g", lichidă "l" și solidă "s" (pe diagrama cu variabile extensive) satisface următoarele relații:

$$s = c_g s_g + c_l s_l + c_s s_s$$

$$v = c_g v_g + c_l v_l + c_s v_s$$

$$u = c_g u_g + c_l u_l + c_s u_s$$

unde $c_g, c_l, c_s \in [0, 1]$ și satisfac condiția $c_g + c_l + c_s = 1$.

D. Proprietățile sistemului în vecinătatea stării critice

Se studiază numai tranziții de fază ale unui fluid neutru cu 1 specie chimică care sunt nedegenerate (adică sunt de tipul tranziției lichid - gaz). În acest caz curba de echilibru între faze are un punct terminus, numit *punctul critic*, care are parametrii de stare $(T_c, v_c, \mathfrak{P}_c)$.

Dacă sistemul studiat se află într-o stare supra-critică $T > T_c$ sau $\mathfrak{P} > \mathfrak{P}_c$, atunci sistemul este omogen și este imposibilă existența unei tranziții de fază.

Dacă sistemul studiat se află într-o stare sub-critică $T < T_c$ și $\mathfrak{P} < \mathfrak{P}_c$, atunci sistemul poate avea 2 faze distincte (altfel spus, sistemul poate fi heterogen). Trebuie remarcat că tranziția de fază este evidențiabilă numai dacă se traversează curba de echilibru inter-faze, așa cum este ilustrat în figura 6.12. Dacă din contră, se efectuează o transformare de stare

care ocolește punctul critic, se ajunge dintr-o stare a unei faze într-o stare a celeilalte faze fără să se producă discontinuități, adică fără să se evidențieze tranziția de fază.

Datorită faptului că tranziția de fază este de ordinul 1 sunt valabile următoarele proprietăți:

- fazele sunt similare din punct de vedere calitativ, adică între faze există numai diferențe cantitative;
- ecuațiile de stare au aceeași formă analitică în ambele faze;
- potențialul termodinamic natural (determinat de tipul de rezervor) este fără singularități pe curba de echilibru inter-fază⁴.

Atunci, se va considera că ecuația de stare $\mathfrak{P}(T, v)$ (necorectată) este valabilă în ambele faze și această ecuație devine instabilă în domeniul de coexistență a fazelor, astfel că sunt necesare corecții în domeniul de instabilitate.

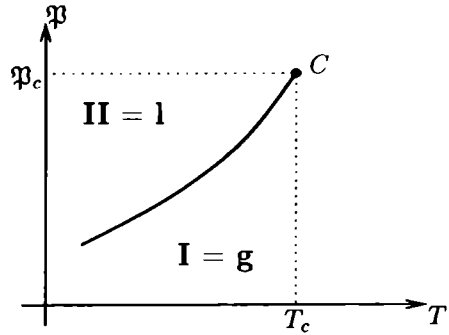


Figura 6.12: Diagrama de stare care evidențiază punctul critic.

D.1 Condițiile punctului critic: conform discuției făcute în secțiunea anterioară pentru tranziția de fază, ecuația de stare $\mathfrak{P}(T, v)$ are un domeniu de instabilitate și de metastabilitate (care corespunde tranziției de fază), iar această proprietate este ilustrată în figura 6.10 unde pe diagramele de stare $v - \mathfrak{P}$ și $T - v$ palierele isoterme (de tipul \overline{LG}) au lungimi descrescătoare la creșterea temperaturii și se reduc la un punct în (T_c, v_c) .

Pe baza rezultatului precedent se poate formula următoarea ipoteză:

Hipoteză: Fluidul neutru cu o singură componentă chimică și care poate avea faze coexistente de tip lichid-gaz posedă o isotermă critică ($T = T_c$) care are proprietatea

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v}\right)_{T_c} = \begin{cases} < 0, & \text{pentru } v \neq v_c \\ = 0, & \text{pentru } v = v_c \end{cases} \quad (6.20)$$

Situația este ilustrată în figura 6.13 și are drept consecință următoarea lemă:

Lema 6.2 În punctul critic (T_c, v_c) ecuația de stare a presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$ satisface următoarele condiții:

$$\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial v^2}\right)_{T_c, v_c} = 0, \quad (6.21a)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \mathfrak{P}}{\partial v^3}\right)_{T_c, v_c} < 0. \quad (6.21b)$$

Se observă că lema precedentă afirmă că punctul critic este un punct de inflexiune pentru isoterma critică (primele două derivate isoterme ale presiunii în raport cu volumul sunt nule).

Demonstrație:

În Secțiunea A.4 din Anexa A s-au prezentat proprietățile matematice generale ale funcțiilor convexe și concave. Pentru problema prezentată este importantă următoarea proprietate a funcțiilor convexe dependente de 1 variabilă $f(x)$:

inegalitatea tayloriană (A.35) este în cazul 1-dimensional următoarea inegalitate, valabilă pentru orice variație δx :

$$\frac{1}{2} f''(x) (\delta x)^2 + \frac{1}{6} f'''(x) (\delta x)^3 + \frac{1}{24} f^{IV}(x) (\delta x)^4 + \dots \geq 0.$$

Pentru realizarea inegalității anterioare, dacă $f''(x) = 0$, atunci sunt automat satisfăcute condițiile⁵:

$$\begin{cases} f'''(x) = 0, \\ f^{IV}(x) > 0. \end{cases}$$

⁴ Există teorii care consideră că punctul critic este un punct de singularitate esențială a potențialului termodinamic, analog cu punctele tranziției de fază de ordinul 2.

⁵ Se discută cazul "normal", dar este posibil ca seria tayloriană să aibă contribuție nulă în ordinul 4 și atunci se face discuția analogă pentru ordinele superioare.

În cazul problemei fizice, se consideră energia liberă redusă $f(T, v)$ care este o funcție *convexă* în raport cu variabila v (adică pe o isotermă); pe de altă parte, din forma diferențială a acestei energii libere reduse

$$df = -s dT - \mathfrak{P} dv,$$

rezultă că derivata primă în raport cu variabila de convexitate v este exprimabilă prin presiune $\mathfrak{P}(T, v) = -(\partial f / \partial v)_T$.

Se adaptează inegalitatea tayloriană a funcțiilor convexe de o variabilă pentru cazul energiei libere pe isoterme, obținându-se inegalitatea următoare:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T (v - v_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial v^3} \right)_T (v - v_0)^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{\partial^4 f}{\partial v^4} \right)_T (v - v_0)^4 + \dots \geq 0,$$

iar în punctul critic ($T = T_c, v = v_c$) inegalitatea anterioară devine:

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_{T_c, v_c} (v - v_0)^2 + \frac{-1}{6} \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial v^2} \right)_{T_c, v_c} (v - v_0)^3 + \frac{-1}{24} \left(\frac{\partial^3 \mathfrak{P}}{\partial v^3} \right)_{T_c, v_c} (v - v_0)^4 + \dots \geq 0.$$

Datorită ipotezei

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T \Big|_{T_c, v_c} = - \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_{T_c, v_c} = 0,$$

rezultă din proprietățile generale de convexitate ale funcției $f(T, v)|_{T_c}$ următoarele condiții:

$$\left(\frac{\partial^3 f}{\partial v^3} \right)_T \Big|_{T_c, v_c} = - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial v^2} \right)_{T_c, v_c} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^4 f}{\partial v^4} \right)_T \Big|_{T_c, v_c} = - \left(\frac{\partial^3 \mathfrak{P}}{\partial v^3} \right)_{T_c, v_c} \geq 0,$$

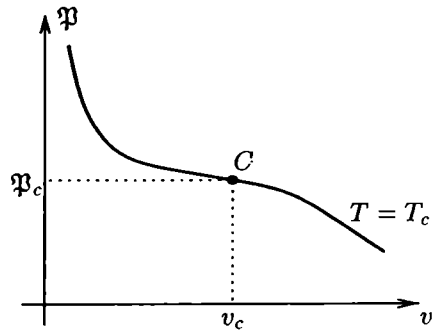


Figura 6.13: Isoterma critică.

care sunt echivalente cu relațiile (6.21). \square

Conform rezultatelor anterioare, condițiile punctului critic (al unei tranziții de fază de tip lichid-gaz) sunt următoarele:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_{T_c, v_c} = 0, \quad (6.22a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial v^2} \right)_{T_c, v_c} = 0, \quad (6.22b)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \mathfrak{P}}{\partial v^3} \right)_{T_c, v_c} < 0. \quad (6.22c)$$

Se vor semnală următoarele observații asupra condițiilor (6.22).

i. Condițiile (6.22a) – (6.22b) constituie un sistem de 2 ecuații care produc soluția (T_c, v_c) (adică *temperatura critică* și *volumul specific critic*), iar apoi prin înlocuirea acestei soluții în ecuația de stare $\mathfrak{P}(T, v)$ se obține *presiunea critică* \mathfrak{P}_c .

ii. Condiția (6.22c) este expresia proprietății de convexitate a energiei libere reduse în raport cu volumul $f(T, v)|_T$; datorită faptului că proprietățile de convexitate-concavitate ale unui potențial termodinamic redus determină condițiile de stabilitate ale stărilor de echilibru (pentru sistemul termodinamic considerat), rezultă că (6.22c) este *condiția de stabilitate a sistemului în starea critică*.

iii. S-a considerat anterior că punctul critic este “normal”, dar în principiu există (pentru sisteme termodinamice mai complexe decât un sistem de tip fluid neutru) “puncte critice anormale” pentru care se realizează condiția

$$\left(\frac{\partial^3 \mathfrak{P}}{\partial v^3} \right)_{T_c, v_c} = 0,$$

atunci, inegalitatea tayloriană conduce la condițiile

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^4 \mathfrak{P}}{\partial v^4} \right)_{T_c, v_c} &= 0, \\ \left(\frac{\partial^5 \mathfrak{P}}{\partial v^5} \right)_{T_c, v_c} &< 0. \end{aligned}$$

D.2 Ecuația de stare în vecinătatea punctului critic: se consideră că punctul critic al tranziției de fază de tipul lichid – gaz este “normal”, astfel că sunt satisfăcute condițiile (6.22); atunci, pe baza rezultatelor generale ale tranziției de fază de ordinul 1, precum și pe baza proprietăților particulare ale punctului critic, se va studia comportarea ecuației de stare a presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$ în vecinătatea punctului critic ($T \approx T_c$, $v \approx v_c$).

Pentru a obține expresia aproximativă a ecuației de stare, se efectuează dezvoltarea formală în serie Taylor a funcției $\mathfrak{P}(T, v)$ în jurul punctului (T_c, v_c) și se rețin termenii de ordin *minim nenuli* pentru fiecare tip de monom în deviațiile variabilelor $(T - T_c)^n (v - v_c)^m$. Datorită condițiilor punctului critic (6.22), este necesar să se efectueze dezvoltarea în serie Taylor până în ordinul 3, dar unii dintre termeni vor fi neglijat, dacă există termeni de același tip nenuli de ordin inferior.

Conform discuției anterioare, se consideră dezvoltarea formală tayloriană

$$\begin{aligned} \mathfrak{P}(T, v) &= \mathfrak{P}(T_c, v_c) + \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_c (T - T_c) + \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_c (v - v_c) \right] \\ &+ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial T^2} \right)_c (T - T_c)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial v^2} \right)_c (v - v_c)^2 + \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial T \partial v} \right)_c (T - T_c)(v - v_c) \right] \\ &+ \left[\frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \mathfrak{P}}{\partial T^3} \right)_c (T - T_c)^3 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 \mathfrak{P}}{\partial T^2 \partial v} \right)_c (T - T_c)^2 (v - v_c) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 \mathfrak{P}}{\partial T \partial v^2} \right)_c (T - T_c)(v - v_c)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \mathfrak{P}}{\partial v^3} \right)_c (v - v_c)^3 \right] + \dots \end{aligned}$$

Dezvoltarea tayloriană precedentă conține 10 termeni semnificativi de primele 3 ordine; se vor analiza pe rând fiecare dintre acești termeni, pentru a stabili termenii dominanți:

1. termenul de ordinul 0 este presiunea critică $\mathfrak{P}(T_c, v_c) = \mathfrak{P}_c$;
2. primul termen de ordinul 1 este nenul [deci va fi termenul dominant pentru monoamele de tipul $(T - T_c)^n$], iar pentru simplificarea expresiilor se va utiliza notația

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_c \equiv D;$$

3. al doilea termen de ordinul 1 este nul, datorită condiției (6.22a), care impune ca derivata presiunii să fie nulă;
4. primul termen de ordinul 2 este neglijabil, pentru că termenul corespondent de ordinul 1 este nenul;
5. al doilea termen de ordinul 2 este nul, datorită condiției (6.22b), care impune ca derivata presiunii să fie nulă (situația este similară cu cea a celui de al doilea termen de ordinul 1);
6. al treilea termen de ordinul 2 este nenul [deci va fi termenul dominant pentru monoamele de tipul $(T - T_c)^n (v - v_c)^m$], iar pentru simplificarea expresiilor se va utiliza notația

$$\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial T \partial v} \right)_c \equiv -A;$$

7. primul termen de ordinul 3 este neglijabil, pentru că termenul corespondent de ordinul 1 este nenul;

8. al doilea termen de ordinul 3 este neglijabil, pentru că termenul corespondent de ordinul 2 este nenul;
9. al treilea termen de ordinul 3 este neglijabil, pentru că termenul corespondent de ordinul 2 este nenul (situația este similară cu cea a termenului precedent);
10. ultimul termen de ordinul 3 este nenul [deci va fi termenul dominant pentru monoamele de tipul $(v - v_c)^m$], iar pentru simplificarea expresiilor se va utiliza notația

$$\left(\frac{\partial^3 \mathfrak{P}}{\partial v^3}\right)_c \equiv -2B;$$

11. termenii de ordine superioare (≥ 4) sunt neglijabili.

Conform observațiilor precedente, și utilizând notațiile simplificatoare definite anterior, se exprimă ecuația de stare a presiunii în vecinătatea punctului critic numai prin termenii dominanți (pentru fiecare tip de variații) cu următoarea expresie:

$$\mathfrak{P}(T, v) \approx \mathfrak{P}_c + D(T - T_c) - A(T - T_c)(v - v_c) - \frac{1}{3}B(v - v_c)^3, \quad (6.23)$$

care este numită *aproximația de tip van der Waals*.

Asupra constantelor care apar în ecuația de stare aproximativă precedentă se pot face următoarele observații:

- conform definiției și condiției (6.22c), rezultă că: $B > 0$;
- pe isoterma critică ($T = T_c$) ecuația de stare a presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$ satisface condiția (6.20); atunci, pe isocora $v = v_c$ și deasupra temperaturii critice ecuația presiunii are proprietatea

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v}\right)_T \Big|_{v_c} = \text{funcție descrescătoare}(T), \quad T \in (T_c, T_c + \delta T),$$

astfel că din definiția coeficientului A rezultă

$$A = - \lim_{T \searrow T_c} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v}\right)_T \Big|_{v_c} > 0;$$

- se va arăta ulterior că presiunea de echilibru a fazelor $\mathfrak{P}_e(T)$ este o funcție crescătoare în raport cu temperatura, astfel că prin utilizarea definiției se obține că D este pozitiv.

Pe baza observațiilor precedente rezultă că forma aproximată a ecuației de stare (6.23) conține 4 constante (A , B , D și \mathfrak{P}_c) care sunt toate pozitive⁶.

Pentru a simplifica expresiile următoare în care vor interveni frecvent deviațiile temperaturii, ale volumului specific și ale presiunii față de valorile critice⁷ se introduc notațiile

$$\tau \equiv T - T_c \quad (6.24a)$$

$$\nu \equiv v - v_c \quad (6.24b)$$

$$\pi \equiv \mathfrak{P} - \mathfrak{P}_c \quad (6.24c)$$

Cu notațiile anterioare, ecuația presiunii (6.23) și derivata sa isotermă se rescriu în formele următoare:

$$\pi(\tau, \nu) \approx D\tau - A\tau\nu - \frac{B}{3}\nu^3 \quad (6.25)$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial \pi}{\partial \nu}\right)_\tau \approx -A\tau - B\nu^2 \quad (6.26)$$

Utilizând expresiile simplificate (6.25) – (6.26) ale ecuației de stare se pot deduce principiile proprietăți ale isotermelor în vecinătatea punctului critic.

⁶Se justifică a posteriori introducerea factorilor negativi de semn la definirea coeficienților A și B .

⁷Aceasta este o consecință obligatorie a metodei utilizate, de a efectua dezvoltarea în serie Taylor față de punctul critic.

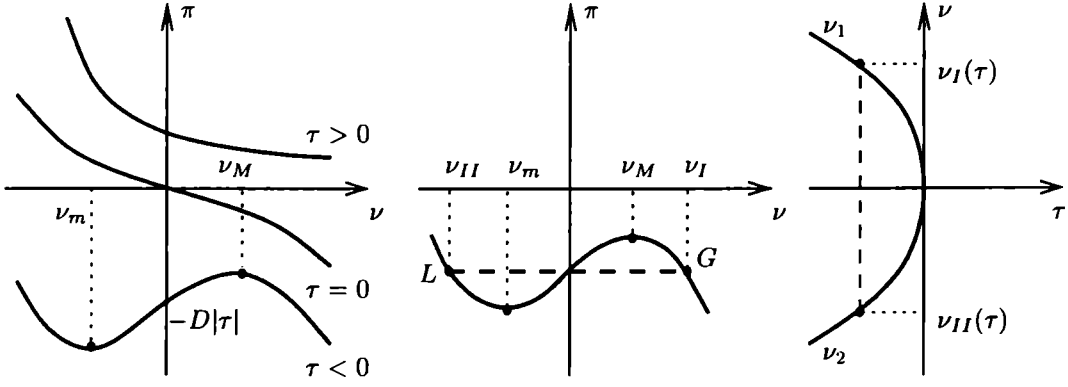


Figura 6.14: Comportarea isotermelor sub-critice.

I. Comportarea generală a curbelor isoterme necorectate

- Isotherme supra-critice [$T > T_c \Rightarrow \tau > 0$]

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \nu}\right)_{\tau} \approx -(A\tau + B\nu^2) < 0, \quad (\forall \tau > 0, \forall \nu)$$

adică, *isotermele supra-critice sunt funcții monoton descrescătoare în raport cu volumul specific.*

- Isotherma critică [$T = T_c \Rightarrow \tau = 0$]

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \nu}\right)_{\tau=0} \approx -B\nu^2 = \begin{cases} < 0, & \text{pentru } \nu \neq 0 \\ = 0, & \text{pentru } \nu = 0 \end{cases}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \nu^2}\right)_{\tau=0} \approx -2B\nu = \begin{cases} > 0, & \text{pentru } \nu < 0 \\ = 0, & \text{pentru } \nu = 0 \\ < 0, & \text{pentru } \nu > 0 \end{cases}$$

adică, *isoterma critică este o funcție monoton descrescătoare, iar ($\tau = 0, \nu = 0$) este un punct de inflexiune.*

- Isothermele sub-critice [$T < T_c \Rightarrow \tau < 0$]

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \nu}\right)_{\tau} \approx A|\tau| - B\nu^2 = \begin{cases} > 0, & \text{pentru } \nu_m(\tau) < \nu < \nu_M(\tau) \\ < 0, & \text{pentru } \nu < \nu_m(\tau) \text{ și } \nu > \nu_M(\tau) \end{cases}$$

unde $\nu_m(\tau)$ și $\nu_M(\tau)$ sunt soluțiile ecuației $(\partial \pi / \partial \nu)_{\tau} = 0$. Pe baza formei explicite a derivatei (6.26), se obțin soluțiile următoare:

$$\begin{cases} \nu_m(\tau) = -\sqrt{\frac{A}{B}|\tau|}, \\ \nu_M(\tau) = +\sqrt{\frac{A}{B}|\tau|}. \end{cases} \quad (6.27)$$

Se observă că în cazul sub-critic există domeniul de instabilitate $\nu_m(\tau) < \nu < \nu_M(\tau)$, astfel că este necesar să se corecteze ecuația de stare în acest domeniu.

Comportarea calitativă a curbelor isoterme este ilustrată în figura 6.14.

II. Corectarea isotermelor sub-critice (regula Maxwell)

Anterior s-a arătat că porțiunile instabilă și meta-stabilă ale unei isoterme sub-critice se corectează prin *regula Maxwell*: presiunea la echilibrul fazelor are valoarea pentru care aria de sub graficul necorectat al isotermei între punctele extreme de intersecție ale unei drepte isobare cu isoterma considerată este egală cu aria de sub isobară între aceleași puncte.

În cazul studiat, o curbă isotermă sub-critică este ilustrată în figura 6.14; notând punctele extreme ale palierului tranziției de fază (cărora le corespund volumele specifice v_I și v_{II}) prin "L" și "G", regula Maxwell se exprimă în formele echivalente următoare:

$$\int_{v_{II}}^{v_I} \mathfrak{P}(T, v) dv = \mathfrak{P}_e (v_I - v_{II}) \iff \begin{cases} \int_L^G v \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T dv = 0, \\ \mathfrak{P}_G = \mathfrak{P}_L \equiv \mathfrak{P}_e. \end{cases}$$

Alegând cea de a doua formă a condițiilor Maxwell, se introduc variabilele π , τ și ν , conform definițiilor (6.24), și se înlocuiește ecuația de stare prin expresia (6.25); datorită faptului că se studiază o isotermă sub-critică ($\tau < 0$), se va scrie $\tau = -|\tau|$. Cu aceste notații condiția de presiuni egale pentru cele două extremități ale palierului conduce la ecuația

$$\pi(\tau, \nu_I) = \pi(\tau, \nu_{II}) \implies A |\tau| (\nu_I - \nu_{II}) - \frac{B}{3} (\nu_I^3 - \nu_{II}^3) = 0.$$

Integrala primei condiții se prelucrează similar și se obțin egalitățile

$$\begin{aligned} \int_L^G v \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T dv &= \int_{\nu_{II}}^{\nu_I} (v_c + \nu) \left(\frac{\partial \pi}{\partial \nu} \right)_\tau d\nu \\ &= v_c [\pi(\tau, \nu_I) - \pi(\tau, \nu_{II})] + \int_{\nu_{II}}^{\nu_I} \nu (A |\tau| - B \nu^2) d\nu \\ &= \frac{A |\tau|}{2} (\nu_I^2 - \nu_{II}^2) - \frac{B}{4} (\nu_I^4 - \nu_{II}^4). \end{aligned}$$

(ultima egalitate s-a obținut făcând apel la egalitatea presiunilor pe palierul de coexistență a fazelor).

Reunind transformatele condițiilor Maxwell se obține sistemul de ecuații

$$\begin{cases} \frac{1}{2} (\nu_I^2 - \nu_{II}^2) \left[A |\tau| - \frac{B}{2} (\nu_I^2 + \nu_{II}^2) \right] = 0 \\ (\nu_I - \nu_{II}) \left[A |\tau| - \frac{B}{3} (\nu_I^2 + \nu_{II}^2 + \nu_I \nu_{II}) \right] = 0, \end{cases}$$

care are soluția "fizică" (care reprezintă deviațiile volumelor specifice față de valoarea critică pentru cele două extremități ale palierului coexistenței fazelor)

$$\nu_I(\tau) = -\nu_{II}(\tau) = \sqrt{3 \frac{A}{B} |\tau|}. \quad (6.28)$$

Pe baza soluției (6.28) se obțin următoarele rezultate.

i. Presiunea pe palierul de coexistență a fazelor se obține din ecuația de stare (6.25) pentru soluția (6.28):

$$\pi_e(\tau) = \pi(\tau, \nu_I(\tau)) = -D |\tau|; \quad (6.29)$$

datorită faptului că $\mathfrak{P}_e(T) < \mathfrak{P}_c$ rezultă $\pi_e(\tau) < 0$, astfel că se obține $D > 0$ (rezultat care a fost anticipat anterior, iar acum este demonstrat).

ii. Saltul volumului specific la tranziția de fază este

$$\Delta v(T) \equiv v_I(T) - v_{II}(T) = \nu_I(\tau) - \nu_{II}(\tau) = 2 \sqrt{3 \frac{A}{B} |\tau|}. \quad (6.30)$$

iii. Domeniul de coexistență a fazelor este simetric în planul $\tau - \nu$, așa cum este ilustrat în figura 6.14.

D.3 Comportarea coeficienților termodinamici și exponenți critici: se vor deduce expresiile asimptotice (valabile în vecinătate punctului critic) pentru coeficienți termodinamici simpli importanți ai unui fluid neutru cu o singură specie chimică și pentru a obține comportarea acestor coeficienți în punctul critic se vor utiliza deviațiile parametrilor de stare față de valorile critice (6.24).

Coefficientul de compresibilitate isoterm se obține din definiție și din ecuația de stare aproximată (6.25)

$$\kappa_T \equiv \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T = \frac{-1}{v_c + \nu} \frac{1}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial v} \right)_T} \approx \frac{-1}{v_c + \nu} \frac{1}{A\tau + B\nu^2}; \quad (6.31a)$$

se observă că la limita punctului critic ($\tau \rightarrow 0, \nu \rightarrow 0$) acest coeficient devine divergent.

Coefficientul de dilatare isobar se obține printr-o metodă similară cazului precedent

$$\alpha \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_\mathfrak{P} = \frac{-1}{v_c + \nu} \frac{\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_\nu}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial v} \right)_T} \approx \frac{-1}{v_c + \nu} \frac{D - A\nu}{A\tau + B\nu^2}; \quad (6.31b)$$

se observă că la limita punctului critic ($\tau \rightarrow 0, \nu \rightarrow 0$) acest coeficient devine divergent, la fel ca și compresibilitatea isotermă.

Căldura specifică isocoră se obține utilizând o relație remarcabilă a fluidului neutru prin care dependența acestei călduri specifice în raport cu volumul este determinată de cunoașterea ecuației de stare a presiunii (6.25)⁸

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial T^2} \right)_v = (T_c + \tau) \left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \tau^2} \right)_\nu \approx 0, \quad (6.31c)$$

care arată că c_V este independentă de volum (această proprietate este valabilă numai în vecinătatea punctului critic)⁹, se va arăta că acest coeficient nu devine divergent la limita punctului critic.

Căldura specifică isobară se obține din relația Mayer, urmată de înlocuirea coeficienților determinați anterior

$$c_P - c_V = T v \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \approx (T_c + \tau) \frac{(D - A\nu)^2}{A\tau + B\nu^2}; \quad (6.31d)$$

se observă că la limita punctului critic ($\tau \rightarrow 0, \nu \rightarrow 0$) acest coeficient devine divergent, la fel ca și compresibilitatea isotermă și coeficientul de dilatare.

Căldura specifică latentă pentru tranziția de fază se obține din ecuația Clapeyron - Clausius împreună cu expresia (6.29) pentru presiunea de coexistență a fazelor și expresia (6.30) pentru saltul de volum specific

$$\lambda = T \Delta v \frac{d\mathfrak{P}_e}{dT} = (T_c + \tau) \Delta v \frac{d\pi_e}{d\tau} \approx D (T_c + \tau) \sqrt{12 \frac{A}{B} |\tau|}, \quad (6.31e)$$

se observă că la limita punctului critic ($\tau \rightarrow 0, \nu \rightarrow 0$) acest coeficient devine nul.

Din expresiile anterioare se observă că în vecinătatea punctului critic, principalii coeficienți termodinamici au o comportare dependentă de direcție pe care se face apropierea de punctul critic și pentru majoritatea cazurilor se produc divergențe (deși există coeficienți nedivergenți sau coeficienți nuli în punctul critic).

Pentru a caracteriza comportarea critică a diferitelor mărimi termodinamice se definesc **exponenți critici** astfel:

⁸Relația cerută se deduce utilizând relația Maxwell pentru energia liberă, care are următoarea formă diferențială: $df = -s dT - \mathfrak{P} dv$; atunci, utilizând definiția se obțin egalitățile succesive

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v} \right)_T = T \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial T^2} \right)_v$$

⁹Pentru modelul gazului van der Waals această proprietate este realizată exact și pentru orice stare de echilibru, după cum se va arăta în Capitolul 7.

i. se consideră un parametru termodinamic care se anulează în starea critică, notat ϵ și care va fi numit *parametrul critic* (în general ϵ este deviația față de valoarea critică a temperaturii τ sau saltul de volum specific δv);

ii. se consideră că mărimea fizică interesantă $f(\epsilon)$ poate fi aproximată în vecinătatea stării critice prin expresia

$$f(\epsilon) \underset{\epsilon \approx 0}{\approx} A |\epsilon|^\lambda [1 + B |\epsilon|^\nu + \dots] \approx A |\epsilon|^\lambda, \quad (\nu > 0),$$

adică, mărimea interesantă are comportarea critică dominantă de forma

$$f(\epsilon) \approx A |\epsilon|^\lambda, \quad \epsilon \approx 0; \quad (6.32)$$

iii. atunci λ este *exponentul critic* al mărimii $f(\epsilon)$.

Pentru sistemul studiat (fluidul neutru cu o componentă chimică având o tranziție de fază de tip lichid-gaz) se definesc următorii exponenți critici:

1. *exponentul critic al căldurii specifice isocore pentru domeniul supra-critic*, notat " α "

$$c_P |_{v_c} \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad T \searrow T_c; \quad (6.33a)$$

2. *exponentul critic al căldurii specifice isocore pentru domeniul sub-critic*, notat " α' "

$$c_P |_{v_a} \sim |T - T_c|^{-\alpha'}, \quad T \nearrow T_c; \quad (6.33b)$$

unde " a " este indicele fazei alese (adică $a = I$ sau $a = II$);

3. *exponentul critic al saltului de volum specific*, notat " β "

$$\Delta v \sim |T - T_c|^\beta, \quad T \nearrow T_c; \quad (6.34)$$

4. *exponentul critic al compresibilității isoterme pentru domeniul supra-critic*, notat " γ "

$$\kappa_T |_{v_c} \sim |T - T_c|^{-\gamma}, \quad T \searrow T_c; \quad (6.35a)$$

5. *exponentul critic al compresibilității isoterme pentru domeniul sub-critic*, notat " γ' "

$$\kappa_T |_{v_a} \sim |T - T_c|^{-\gamma'}, \quad T \nearrow T_c; \quad (6.35b)$$

unde " a " este indicele fazei alese (adică $a = I$ sau $a = II$);

6. *exponentul critic al deviației presiunii de coexistență a fazelor*, notat " δ "

$$\mathfrak{P}_e - \mathfrak{P}_c \sim (\Delta v)^\delta, \quad T \nearrow T_c; \quad (6.36)$$

Utilizând exponenții critici, definiți anterior, se vor discuta comportările critice ale principalilor coeficienți termodinamici.

I. Comportarea căldurii specifice isocore se obține din următoarele considerente:

– s-a arătat anterior că în regiunea critică ($T \approx T_c, v \approx v_c$) această căldură specifică este independentă de volum, adică este o funcție numai de temperatură: $c_V(T, v) \approx c_V(T)$;

– în stările termodinamic stabile¹⁰ c_V este finită și pozitivă (conform condițiilor de stabilitate termodinamică și a proprietăților generale ale sistemelor omogene, care sunt constituite dintr-o singură fază).

Atunci, efectuând apropierea de punctul critic pe isoterma critică $T = T_c$ (prin trecerea la limită a volumului specific $v \rightarrow v_c$, așa cum este ilustrat în figura 6.15, primul grafic) se obține $c_V(T_c) = \text{finit}$, adică acest coeficient termodinamic nu este divergent în punctul critic.

¹⁰Situația aceasta implică (în spațiul parametrilor de stare $T - v$) satisfacerea condiției ca presiunea isotermă să fie o funcție descrescătoare în raport cu volumul ($\partial \mathfrak{P} / \partial v)_T < 0$, astfel încât sistemul să conțină numai o singură fază.

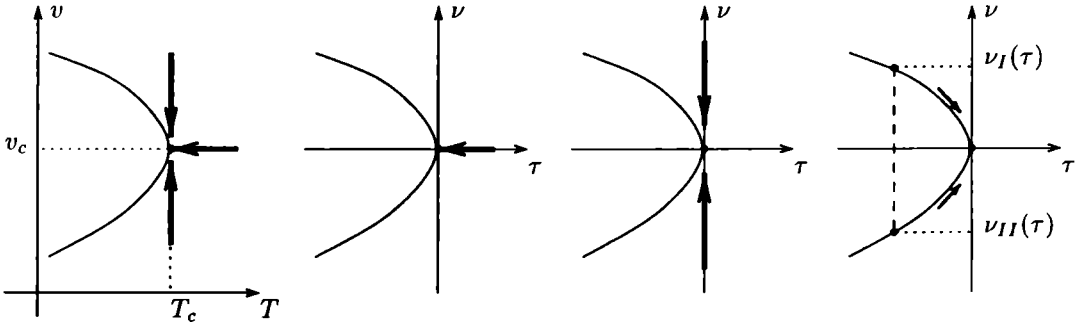


Figura 6.15: Procese pentru deducerea exponenților critici.

II . Comportarea coeficienților pe isocora supra-critică: este consecința expresiilor (6.31) pentru cazul $v = v_c$ și $T \searrow T_c$ [sau altfel exprimat ($v = 0, \tau \searrow 0$)], ceea ce corespunde de procesul ilustrat în figura 6.15 (al doilea grafic); atunci, se obțin următoarele rezultate

i. compresibilitatea izotermă

$$\kappa_T |_{v_c} \approx \frac{1}{v_c} \frac{1}{A \tau} \implies \kappa_T |_{v_c} \sim (T - T_c)^{-1}, \quad (6.37a)$$

de unde rezultă exponentul critic $\gamma = 1$;

ii. coeficientul de dilatare izobară

$$\alpha |_{v_c} \approx \frac{1}{v_c} \frac{D}{A \tau} \implies \alpha |_{v_c} \sim (T - T_c)^{-1}; \quad (6.37b)$$

iii. căldura specifică izobară

$$c_P |_{v_c} \approx c_V(T_c) + T_c \frac{D^2}{A \tau} \implies c_P |_{v_c} \sim (T - T_c)^{-1}, \quad (6.37c)$$

de unde rezultă exponentul critic $\alpha = 1$;

iv. deviația presiunii față de valoarea critică

$$\pi |_{v_c} \approx D \tau \implies \mathfrak{P} - \mathfrak{P}_c |_{v_c} \sim (T - T_c). \quad (6.37d)$$

III . Comportarea coeficienților pe isoterma critică: este determinată de expresiile (6.31) pentru cazul $v \approx v_c$ și $T = T_c$ [sau altfel exprimat ($v \approx 0, \tau = 0$)], ceea ce corespunde de procesul ilustrat în figura 6.15 (al treilea grafic); atunci, se obțin următoarele rezultate

i. compresibilitatea izotermă

$$\kappa_T |_{T_c} \approx \frac{1}{v_c + v} \frac{1}{B v^2} \implies \kappa_T |_{T_c} \sim (v - v_c)^{-2}; \quad (6.38a)$$

ii. coeficientul de dilatare izobară

$$\alpha |_{T_c} \approx \frac{1}{v_c + v} \frac{D}{B v^2} \implies \alpha |_{T_c} \sim (v - v_c)^{-2}; \quad (6.38b)$$

iii. căldura specifică izobară

$$c_P |_{T_c} \approx c_V(T_c) + T_c \frac{D^2}{B v^2} \implies c_P |_{T_c} \sim (v - v_c)^{-2}; \quad (6.38c)$$

iv. deviația presiunii față de valoarea critică

$$\pi |_{T_c} \approx -\frac{B}{3} v^3 \implies \mathfrak{P} - \mathfrak{P}_c |_{T_c} \sim (v - v_c)^3. \quad (6.38d)$$

IV . Comportarea sub-critică a coeficienților: este determinată de expresiile (6.31) pentru cazul când stările considerate se află figurate pe palierul de coexistență a fazelor, adică

$v \in [v_{II}(T), v_I(T)]$ și $T \nearrow T_c$ [sau altfel exprimat ($\nu \in [\nu_{II}(\tau), \nu_I(\tau)]$, $\tau \nearrow 0$) unde $\nu_I(\tau)$ și $\nu_{II}(\tau)$ corespund extremităților palierului de coexistență a fazelor și au expresiile date de relațiile (6.28)], ceea ce implică procesul ilustrat în figura 6.15, ultimul grafic. Se observă că pentru $\nu = \nu_I$ sau $\nu = \nu_{II}$ se obține pentru mărirea de la numitorii relațiilor (6.31) expresia $A|\tau| + B\nu^2 = 2A|\tau|$; atunci, se obțin următoarele rezultate

i. compresibilitatea isotermă

$$\kappa_T \approx \frac{1}{v_c} \frac{1}{2A|\tau|} \implies \kappa_T \sim |T - T_c|^{-1}, \quad (6.39a)$$

de unde rezultă exponentul critic $\gamma' = 1$;

ii. coeficientul de dilatare isobară

$$\alpha \approx \frac{1}{v_c} \frac{D}{2A|\tau|} \implies \alpha \sim |T - T_c|^{-1}; \quad (6.39b)$$

iii. căldura specifică isobară

$$c_P \approx c_V(T_c) + T_c \frac{D^2}{2A|\tau|} \implies c_P \sim |T - T_c|^{-1}, \quad (6.39c)$$

de unde rezultă exponentul critic $\alpha' = 1$;

iv. căldura latentă specifică pentru tranziția de fază

$$\lambda \approx D(T_c + \tau) \sqrt{\frac{12A}{B}|\tau|} \implies \lambda \sim |T - T_c|^{1/2}; \quad (6.39d)$$

v. saltul de volum specific este dat de relația (6.30)

$$\Delta v = \Delta \nu \approx \sqrt{\frac{12A}{B}|\tau|} \implies \Delta v \sim |T - T_c|^{1/2}, \quad (6.39e)$$

de unde rezultă exponentul critic $\beta = 1/2$;

vi. deviația presiunii de echilibru față de valoarea critică este dată de relația (6.29); eliminând temperatura prin saltul de volum specific, conform relației (6.30), se obține

$$\mathfrak{P}_e - \mathfrak{P}_c \approx -D \frac{B}{12A} (\Delta v)^2 \implies \mathfrak{P}_e - \mathfrak{P}_c \sim (\Delta v)^2, \quad (6.39f)$$

de unde rezultă exponentul critic $\delta = 2$.

În concluzie se prezintă comparativ valorile exponenților critici determinate anterior și valorile corespundente obținute prin măsurători la tranziția de fază lichid-gaz:

Exponentul critic	Valoare teoretică	Valoare experimentală
α	1	1,1
α'	1	1,1
β	1/2	0,3
γ	1	1,3
γ'	1	1,2
δ	2	4,1

Rezultatele tabelului arată că teoria de tip van der Waals a punctului critic este corectă numai din punct de vedere calitativ (dar nu și cantitativ).

6.2.3 Tranziții de fază de ordinul 2

A. Teoria Landau pentru tranzițiile de fază

A.1. Hipotezele teoriei Landau. Conform clasificării propusă de Landau, *tranzițiile de fază de ordinul 2* implică modificări calitative între faze, astfel încât se produce apariția unui *parametru de ordine* în una dintre faze. Datorită faptului că sistemul are proprietăți

diferite în cele două faze, curba de echilibru a fazelor împarte spațiul parametrilor de stare în 2 regiuni disjuncte (nu există un punct critic, ca la tranzițiile de fază de ordinul 1).

Pe de altă parte, conform clasificării Ehrenfest, la o tranziție de fază de ordinul 2 sunt satisfăcute proprietățile:

- continuitatea derivatelor de ordinul 1 ale potențialului termodinamic natural specific,
- discontinuitatea derivatelor de ordinul 2 ale potențialului termodinamic natural specific.

Pentru a lua în considerare simetria diferită a celor două faze, Landau utilizează următoarele *hipoteze*:

1. Sistemul este caracterizat de o mărime suplimentară, numită *parametrul de ordine* Ψ , care este o mărime extensivă.
2. Parametrul de ordine Ψ este *nul* în faza simetrică (faza dezordonată) și este *nenu* numai în faza nesimetrică (faza ordonată).
3. Parametrul de ordine are o variație continuă la tranziția de fază, ceea ce implică anularea acestei mărimi în stările corespunzătoare tranziției de fază

$$\Psi \Big|_{tr} = 0. \quad (6.40a)$$

4. Potențialul termodinamic natural al sistemului \bar{U} este o funcție analitică în raport cu parametrul de ordine Ψ (considerat ca variabilă) în vecinătatea stărilor corespunzătoare tranziției de fază.

5. Parametrul de ordine Ψ poate fi considerat ca un parametru de stare extensiv care este conjugat cu câmpul extern h (considerat ca parametru de stare intensiv), astfel încât între acești parametri este relația de conjugare termodinamică prin potențialul natural al sistemului

$$\Psi = \frac{\partial \bar{U}}{\partial h}. \quad (6.40b)$$

6. Pentru un parametru de stare intensiv netermic al sistemului P , derivata parametrului de ordine în raport cu acest parametru intensiv $\partial \Psi / \partial P$ este discontinuă la tranziția de fază (condiția Ehrenfest pentru tranziția de fază de ordinul 2).

7. Mărimea $\bar{U}(\dots; \Psi)$ este de fapt o funcțională în raport cu parametrul de ordine Ψ , numită *funcționala Landau* și notată \bar{U} ; condiția de echilibru se obține prin minimizarea funcționalei Landau¹¹: $\bar{U} = \min(\Psi)$, iar acesta este ecuația pentru determinarea parametrului de ordine ca funcție de temperatură, de alți parametri ai reprezentării utilizate, de câmpul extern și de numărul de particule $\Psi = \Psi_e(T, \dots, h, N)$. Potențialul termodinamic este atunci funcționala Landau pentru parametrul de ordine la echilibru

$$\bar{U}(T, \dots, h, N) = \bar{U}(T, \dots, h, N; \Psi) \Big|_{\Psi = \Psi_e(T, \dots, h, N)}. \quad (6.41)$$

Trebuie să se evidențieze următoarele observații asupra ipotezelor Landau.

i. Anterior s-a introdus în mod formal parametrul de ordine; dacă se consideră în mod explicit cazuri particulare, atunci se poate evidenția natura acestei mărimi în fiecare caz. Astfel se întâlnesc următoarele situații:

- pentru sisteme magnetice tranzițiile de fază de ordinul 2 sunt tranziția de la faza feromagnetică la faza para-magnetică și tranziția de la faza anti-fero-magnetică la faza para-magnetică; în aceste cazuri parametrul de ordine este \mathcal{M}_s , momentul magnetic dipolar corespunzător magnetizării spontane, în absența câmpului magnetic extern;
- pentru sisteme electrice tranziția de fază de ordinul 2 este tranziția de la faza fero-electrică la faza para-electrică; în acest caz parametrul de ordine este \mathcal{P}_s , momentul electric dipolar corespunzător polarizării electrice spontane, în absența câmpului electric extern;

¹¹ Comportarea funcționalei Landau de a avea o valoare minimă în stările de echilibru se motivează pe baza condițiilor generale de echilibru exprimate prin teorema de minim a potențialelor termodinamice (energetice) [se vedea formula (4.11) din Secțiunea 4.2], considerând valoarea parametrului de ordine ca o variabilă internă a sistemului; atunci rezultă că la valori fixate ale parametrilor intensivi (T, P) se determină parametrul de ordine $\Psi(T, P, N) = N \eta(T, P)$ din condiția de minim a potențialului termodinamic natural.

- pentru sisteme posibil supra-conductoare, tranziția de fază de ordinul 2 este tranziția de la faza normală la faza supra-conductoare; în acest caz parametrul de ordine este Ψ funcția de stare a sistemului de electroni supra-conductori;
- pentru sisteme posibil supra-fluide, tranziția de fază de ordinul 2 este tranziția de la faza normală la faza supra-fluidă; în acest caz parametrul de ordine este Ψ funcția de stare a sistemului de particule bosonice supra-fluide.

ii. A patra ipoteză Landau nu este riguros corectă, pentru că studii detaliate asupra diferitelor tranziții de fază de ordinul 2 au arătat că potențialul termodinamic natural $\bar{U}(\Psi)$ nu este o funcție analitică la tranziția de fază ($\Psi \approx 0$), ci stările corespunzătoare tranziției de fază de ordinul 2 sunt analoage stării critice a unei tranziții de fază de ordinul 1 (care trebuie să fie considerat un punct singular al potențialului termodinamic natural). De aceea teoria Landau trebuie să fie considerată o aproximație care descrie în mod grosier tranziția de fază¹².

Se va construi teoria Landau pentru o tranziție de fază de ordinul 2 a unui sistem general (astfel ca teoria sa poată fi aplicată pentru clasele de fenomene menționate anterior). Ca urmare se va considera un sistem termodinamic care are proprietățile:

i. sistemul poate efectua o tranziție de fază de ordinul 2 și este caracterizat de parametrul de ordine Ψ , astfel că la temperaturi ridicate ($T > T_c$) se obține faza dezordonată ($\Psi = 0$), iar la temperaturi coborâte ($T < T_c$) rezultă faza ordonată ($\Psi \neq 0$);

ii. sistemul are 3 grade de libertate termodinamice "normale" interesante: gradul termic, gradul chimic (care este "înghețat", adică se consideră sistemul ca fiind închis, astfel încât numărul de particule este fixat: $N = \text{const.}$) și un grad de libertate netermic - nechimic, care are parametrul de stare intensiv P (în particular, acesta poate fi gradul de libertate volumic și atunci P este presiunea);

iii. alături de gradele de libertate termodinamice normale (menționate anterior) există un grad de libertate termodinamic specific tranziției de fază de ordinul 2 la care parametrii de stare sunt Ψ (parametrul de ordine) ca parametrul extensiv și h (câmpul extern) ca parametru de stare intensiv.

Se va efectua studiul termodinamic al sistemului în vecinătatea tranziției de fază $T \approx T_c$, când $\Psi \approx 0$. Trebuie să se remarce că teoria Landau (în forma simplă) este adecvată pentru descrierea tranzițiilor de fază de tipul fero (antifero) - para. Pentru tranziții de fază mai complexe de tip supra - normal este necesară teoria Landau generalizată (teoria Ginzburg - Landau).

A.2. Teoria Landau pentru sisteme simple în absența câmpului extern: se obține considerând cazul când câmpul extern conjugat parametrului de ordine h este nul.

În aceste condiții potențialul termodinamic natural al sistemului este potențialul Gibbs generalizat căruia îi corespunde funcționala Landau $\bar{G}(T, P, N; \Psi)$, unde parametrul de ordine Ψ este o variabilă specială, deoarece acesta la rândul lui este dependent de variabilele "normale": $\Psi(T, P, N)$.

Datorită proprietății de funcție omogenă de gradul 1 față de variabilele extensive N și Ψ , se poate efectua reducerea funcționalei Landau în raport cu numărul de particule, conform relației generale (2.61):

$$\bar{G}(T, P, N; \Psi) = N \bar{g}(T, P; \eta), \quad (6.42)$$

unde $\eta \equiv \Psi/N$ este parametrul de ordine redus.

Pe baza ultimei ipoteze Landau, la echilibru termodinamic funcționala Landau este minimă în raport cu parametrul de ordine (sau relația redusă corespondentă pentru \bar{g})

$$\bar{G} = \min(\Psi) \quad \implies \quad \bar{g} = \min(\eta).$$

I . Dezvoltarea Taylor a potențialului termodinamic se obține pe baza celei de-a patra ipoteze Landau, care presupune că $\bar{g}(T, P; \eta)$ este o funcție analitică în raport cu variabila

¹² Pentru o descriere mai detaliată a stărilor din vecinătatea tranziției de fază de ordinul 2 este necesar să se facă apel la teorii de tip fluctuații pentru fenomene critice, care implică utilizarea explicită a mecanicii statistice (Wilson, Kadanoff).

η , deci este dezvoltabilă în serie de puteri ale parametrului de ordine redus η :

$$g(T, P; \eta) = g_0(T, P) + \alpha(T, P) \cdot \eta + A(T, P) \cdot \eta^2 + C(T, P) \cdot \eta^3 + B(T, P) \cdot \eta^4 + \dots \quad (6.43)$$

Se observă că în vecinătatea tranziției de fază $T \approx T_c$ și $\eta \approx 0$, astfel încât este suficientă dezvoltarea Taylor de ordinul 4 (ceea ce implică însă o descriere grosieră a tranziției de fază).

Utilizând considerente generale se poate obține o determinare parțială a coeficienților dezvoltării Taylor anterioare.

1) Termenul de ordinul zero se poate considera ca fiind egal cu potențialul termodinamic specific la valoarea nulă a parametrului de ordine

$$g_0(T, P) = \bar{g}(T, P; \eta) \Big|_{\eta=0},$$

adică este potențialul termodinamic (specific) în faza simetrică.

2) Datorită dezvoltării Taylor, condiția de extremum a funcționalei \bar{g} în raport cu parametrul de ordine este de forma

$$\left. \frac{\partial \bar{g}}{\partial \eta} \right|_{\eta_c(T, P)} = \alpha + 2A\eta + 3C\eta^2 + 4B\eta^3 + \dots \Big|_{\eta=\eta_c(T, P)} = 0;$$

deoarece în faza simetrică parametrul de ordine este nul $\eta_c(T, P) = 0$, rezultă că din condiția precedentă se obține¹³

$$\alpha(T, P) = 0.$$

3) Prin utilizarea rezultatelor anterioare se obține că dezvoltarea Taylor de ordin minim este cea de ordinul 2:

$$\bar{g}(T, P; \eta) - g_0(T, P) \approx A(T, P) \eta^2 + \dots$$

Pe de altă parte, condiția de minim a funcționalei Landau reduce $\bar{g} = \min(\eta)$, este ecuația pentru determinarea parametrului de ordine; deoarece la temperaturi supra-critice ($T > T_c$) se realizează faza simetrică, minimul funcționalei Landau reduce trebuie să corespundă unui parametru de ordine nul ($\eta = 0$), iar la temperaturi sub-critice ($T < T_c$) se realizează faza ordonată și minimul funcționalei Landau reduce trebuie să corespundă unui parametru de ordine nenul ($\eta = \eta_0 \neq 0$). În figura 6.16 sunt reprezentate graficele funcționalei Landau reduce ca funcție de parametrul de ordine (redus) pentru o valoare pozitivă sau negativă a coeficientului pătratic A ; conform graficelor rezultă că pentru valori pozitive $A > 0$ se obține minimul lui $\bar{g}(\eta)$ la valoarea $\eta = 0$, pe când pentru valori negative $A < 0$ aproximația de ordinul 2 a dezvoltării Taylor are numai un maxim, dar luând în considerare termeni superiori se obține un minim la o valoare $\eta_e \equiv \eta_0 \neq 0$.

Pe baza argumentelor precedente rezultă următoarea comportare a coeficientului pătratic

$$A(T, P) = \begin{cases} > 0 & , \quad T > T_c \\ < 0 & , \quad T < T_c \end{cases}$$

și în plus, utilizând proprietatea de continuitate în raport cu temperatura, acest coeficient se anulează la temperatura tranziției de fază (adică la $T = T_c$): $A|_{T_c} = 0$.

Atunci, pentru stări aflate în vecinătatea tranziției de fază se poate exprima coeficientul pătratic în forma

$$A(T, P) \approx a(P) [T - T_c(P)], \quad (6.44)$$

unde mărimea $a(P)$ este pozitivă.

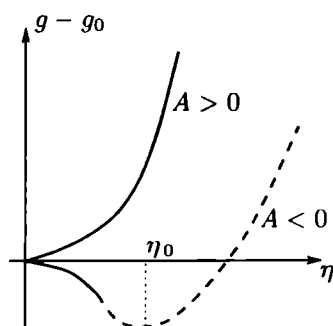


Figura 6.16: Comportarea funcționalei Landau în ordinul minim (la câmp nul).

¹³Datorită diferenței de simetrie dintre cele două faze, prin utilizarea teoriei grupurilor, se obține direct că trebuie să fie identic nul coeficientul de ordinul 1: $\alpha(T, P) \equiv 0$. În textul principal s-a obținut anularea acestui coeficient prin considerente pur termodinamice.

4) Se consideră dezvoltarea Taylor (6.43) la temperatura tranziției de fază ($T = T_c$):

$$\bar{g} = g_0 + A_c \eta^2 + C_c \eta^3 + B_c \eta^4 + \dots$$

Datorită faptului că $A_c = 0$ și că minimum funcționalei Landau se obține la valoarea $\eta = 0$, rezultă următoarele condiții asupra coeficienților cubic și cuartic

$$\begin{cases} C_c = 0, \\ B_c > 0. \end{cases}$$

Coeficientul cuartic $B(T, P)$ este pozitiv la $T = T_c$ și se presupune că este o funcție continuă; atunci, se poate neglija dependența de temperatură, astfel încât se efectuează aproximația

$$B(T, P) \approx B(T_c, P) \equiv b(P) > 0. \quad (6.45)$$

5) Anterior s-au obținut 2 condiții ale tranziției de fază exprimate prin anularea unor coeficienți din dezvoltarea tayloriană a funcționalei Landau

$$\begin{cases} A(T, P) = 0 \\ C(T, P) = 0. \end{cases}$$

Asupra coeficientului cubic $C(T, P)$ există două situații distincte, care sunt determinate de proprietățile de simetrie ale sistemului:

– coeficientul cubic este identic nul

$$C(T, P) \equiv 0; \quad (6.46)$$

atunci tranziția de fază este determinată numai de ecuația $A(T, P) = 0$, care are soluția de tipul $T_c(P)$ (adică o mulțime continuă de stări), iar această soluție reprezintă curba tranziției de fază în planul parametrilor (T, P) ;

– coeficientul cubic nu este identic nul

$$C(T, P) \neq 0;$$

atunci tranziția de fază este determinată de ambele ecuații $A(T, P) = 0$, $C(T, P) = 0$ care are soluția de tipul $\{(T_{ci}, P_{ci})\}_i$, adică o mulțime de stări izolate ale tranziției de fază.

În continuare se va studia numai prima situație (cazul când există o mulțime continuă de puncte ale tranziției de fază), acesta fiind cazul uzual pentru tranzițiile de fază de ordinul 2 cum sunt cele electrice și magnetice.

În concluzie, din analiza anterioară s-au determinat parțial elementele dezvoltării Taylor a funcționalei Landau în raport cu parametrul de ordine; prin înlocuirea coeficienților $A(T, P)$, $B(T, P)$, $C(T, P)$ prin expresiile (6.44) – (6.46) în formula (6.43) se obține

$$\bar{g}(T, P; \eta) \approx g_0(T, P) + a(P) [T - T_c(P)] \eta^2 + b(P) \eta^4. \quad (6.47)$$

Trebuie să se remarce că funcționala Landau nu este potențialul termodinamic (reduc) al sistemului, deoarece aceasta depinde în mod suplimentar de parametrul de ordine, care la rândul lui este funcție de parametrii de stare intensivi (T, P) . Numai după determinarea expresiei de echilibru a parametrului de ordine $\eta_e(T, P)$ și apoi prin substituirea acestei expresii în funcționala Landau se obține potențialul Gibbs, ca potențial termodinamic veritabil, $g(T, P) = \bar{g}(T, P; \eta_e(T, P))$.

II. Ecuația parametrului de ordine rezultă din condiția de minimum a funcționalei Landau în raport cu parametrul de ordine (care este condiția de echilibru termodinamic; atunci, utilizând expresia (6.47) se obține prin derivare ecuația parametrului de ordine

$$\left. \frac{\partial \bar{g}}{\partial \eta} \right|_{\eta=\eta_e} \equiv 2a(T - T_c) \eta_e + 4b \eta_e^3 = 0.$$

Ecuația anterioară are 2 soluții

$$\eta_e = 0, \quad (6.48a)$$

$$\eta_e = \sqrt{\frac{a}{2b} (T_c - T)}. \quad (6.48b)$$

Se observă că prima soluție (care este nulă) corespunde numai fazei simetrice¹⁴ (la $T > T_c$), iar a doua soluție (care este nenulă) corespunde numai fazei ordonate¹⁵ (la $T < T_c$).

Conform observațiilor anterioare, rezultă că parametrul de ordine are expresia (6.48a) la $T > T_c$ și expresia (6.48b) la $T < T_c$.

III. Saltul căldurii specifice la tranziția de fază se bazează pe următoarele considerații.

Prin substituirea soluției (6.48) pentru parametrul de ordine în expresia funcționalei Landau (6.47) se obține (după efectuarea unor operații algebrice banale) expresia potențialului Gibbs redus

$$g(T, P) = \begin{cases} g_0(T, P), & \text{pentru } T > T_c(P), \\ g_0(T, P) - \frac{a^2(P)}{4b(P)} [T - T_c(P)]^2, & \text{pentru } T < T_c(P). \end{cases} \quad (6.49)$$

Cunoscând dependența de temperatură a potențialului Gibbs, se utilizează forma diferențială $dg = -s dT - x dP$ (unde $x = X/N$ este parametrul extensiv redus conjugat parametrului intensiv P)¹⁶ și se obține prin derivare entropia

$$s(T, P) = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P = \begin{cases} s_0(T, P), & \text{pentru } T > T_c(P), \\ s_0(T, P) - \frac{a^2(P)}{2b(P)} [T_c(P) - T], & \text{pentru } T < T_c(P), \end{cases} \quad (6.50)$$

unde $s_0 = -(\partial g_0 / \partial T)_P$ este entropia specifică a fazei simetrice.

Din expresiile precedente ale entropiei specifice rezultă următoarele observații:

– entropia specifică în faza nesimetrică (faza ordonată)

$s_{\text{ord}} \equiv s_0 - a^2(T_c - T)/(2b)$ este mai mică decât entropia specifică a fazei simetrice $s_{\text{sim}} \equiv s_0$ (la valori egale ale parametrilor intensivi T, P), ceea ce sugerează că faza nesimetrică este mai ordonată decât faza simetrică;

– dacă se efectuează trecerea la limită $T \rightarrow T_c$, în expresiile entropiilor specifice ale celor două faze, se obține că la tranziția de fază entropia nu suferă salt

$$\Delta s \Big|_{\text{tr}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda = T \Delta s \Big|_{\text{tr}} = 0,$$

rezultat care confirmă că această tranziție de fază nu este de ordinul 1.

Din expresiile precedente ale entropiei specifice se deduc,

prin derivări în raport cu temperatura, expresiile căldurii specifice

$$c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \begin{cases} c_P^0, & \text{pentru } T > T_c, \\ c_P^0 + \frac{a^2}{2b} T, & \text{pentru } T < T_c, \end{cases} \quad (6.51)$$

unde $c_P^0 = -(\partial s_0 / \partial T)_P$ este căldura specifică a fazei simetrice.

Pe baza rezultatelor anterioare se observă că în vecinătatea stărilor tranziției de fază ($T \approx T_c$) căldura specifică a fazei ordonate este *mai mare* decât cea a fazei simetrice, iar pe mulțimea stărilor tranziției de fază *saltul căldurii specifice este finit*

$$\Delta c_P \Big|_{\text{tr}} \equiv \lim_{T \nearrow T_c} c_P - \lim_{T \searrow T_c} c_P = \frac{a^2}{2b} T_c, \quad (6.52)$$

adică tranziția de fază are ordinul 2. În figura 6.17 este ilustrată dependența calitativă a căldurii specifice în raport cu temperatura, conform teoriei Landau.

Trebuie să se remarce însă că există tranziții de fază de ordinul 2 în sensul Landau (adică fazele au simetrii diferite) la care saltul căldurii specifice este infinit; în aceste cazuri aproximația Landau este insuficientă și este necesar să se utilizeze teoria fluctuațiilor.

¹⁴Se evidențiază pe figura 6.16 că pentru $T < T_c$ (faza ordonată) valoarea nulă a parametrului de ordine corespunde unui maxim a potențialului Gibbs, astfel că această soluție trebuie exclusă pentru faza ordonată.

¹⁵Datorită faptului că mărimile $a(P)$ și $b(P)$ sunt pozitive, rezultă că soluția nenulă este reală numai dacă parametrua din interiorul radicalului este pozitivă, adică $T < T_c$.

¹⁶În cazul când gradul de libertate netermic - nechimic este gradul volumic, atunci $x = v$ (adică volumul specific) și $P = -\mathfrak{P}$ (adică presiunea).

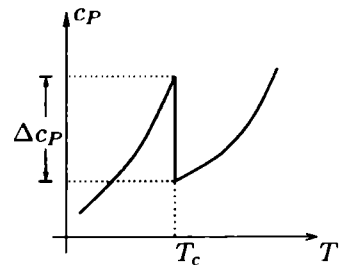


Figura 6.17: Comportarea căldurii specifice la T_c .

A.3. Teoria Landau pentru sisteme simple în prezența câmpului extern: se consideră sistemul studiat anterior, dar în acest caz există câmpul extern conjugat parametrului de ordine h .

Conform condiției 4, exprimată matematic prin relația (6.41), parametrul de ordine $\Psi = N \eta$ și câmpul extern h sunt parametrii termodinamici (extensiv și intensiv) conjugate energetic, adică lucrul elementar pe gradul de libertate termodinamic respectiv este

$$\delta \mathcal{L}_h = h d\Psi = N h d\eta . \quad (6.53)$$

De exemplu, pentru sisteme magnetizabile parametrul de ordine este momentul dipolar magnetic $\Psi = \mathcal{M} = V M$ (unde M este magnetizarea), iar câmpul extern este intensitatea inducției magnetice în vid $h = \mathcal{B}_0 = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$; pentru sisteme electrizabile parametrul de ordine este momentul dipolar electric $\Psi = \mathcal{P} = V P$ (unde P este polarizarea), iar câmpul extern este intensitatea câmpului electric $h = \mathcal{E}$.

Pentru descrierea stărilor de echilibru ale sistemului termodinamic este convenabilă reprezentarea care are variabilele (T, P, N, h) , iar gradul de libertate chimic este “înghețat” (adică $N = \text{const.}$). Potențialul Gibbs simplu (generalizat) care a fost utilizat la studiul tranziției de fază în absența câmpului extern este transformata Legendre energetică pe gradele de libertate termic și netermic-nechimic, adică exprimat prin formula clasică

$$\mathcal{G}(T, P, N) = U - T S - P X .$$

În cazul de față, pentru a utiliza câmpul extern în locul parametrului de ordine se utilizează ca potențial termodinamic natural potențialul Gibbs generalizat dublu $\mathcal{G}^*(T, P, h, N)$, care implică o transformare Legendre suplimentară pe gradul de libertate al parametrului de ordine (pentru simplitate se utilizează definiția clasică a transformării Legendre)

$$\mathcal{G}^*(T, P, h, N) = U - T S - P X - \Psi h = \mathcal{G} - \Psi h .$$

Conform definiției, potențialul termodinamic \mathcal{G}^* are următoarele proprietăți importante pentru problema tranziției de fază:

- forma diferențială

$$d\mathcal{G}^* = -S dT - X dP - \Psi dh + \mu dN , \quad (6.54)$$

- formula de reducere

$$\mathcal{G}^*(T, P, h, N) = N g^*(T, P, h) , \quad (6.55)$$

- forma diferențială redusă

$$dg^* = -s dT - x dP - \eta dh , \quad (6.56)$$

- relația cu potențialul Gibbs redus

$$g^* = g - h \eta , \quad (6.57)$$

- ecuația de stare a parametrului de ordine (forma redusă)

$$\eta(T, P, h) = - \left(\frac{\partial g^*}{\partial h} \right)_{T, P} . \quad (6.58)$$

I. Funcționala Landau la câmp extern nenu se poate construi din funcționala Landau, care a fost construită aproximativ la câmp extern nul, pe baza relației (6.57). Astfel, pentru câmpuri externe slabe se poate utiliza aproximația liniară (Landau):

$$\bar{g}^* \approx \bar{g} \Big|_{h=0} + \delta \bar{g}_h ,$$

unde $\bar{g} \Big|_{h=0}$ este funcționala Landau la câmp extern nul având expresia (6.47), iar $\delta \bar{g}_h = -h \eta$ este contribuția câmpului extern. Adunând rezultatele se obține funcționala Landau în prezența câmpului extern

$$\bar{g}^*(T, P, h; \eta) \approx g_0(T, P) + a(P) [T - T_c(P)] \eta^2 + b(P) \eta^4 - h \eta , \quad (6.59)$$

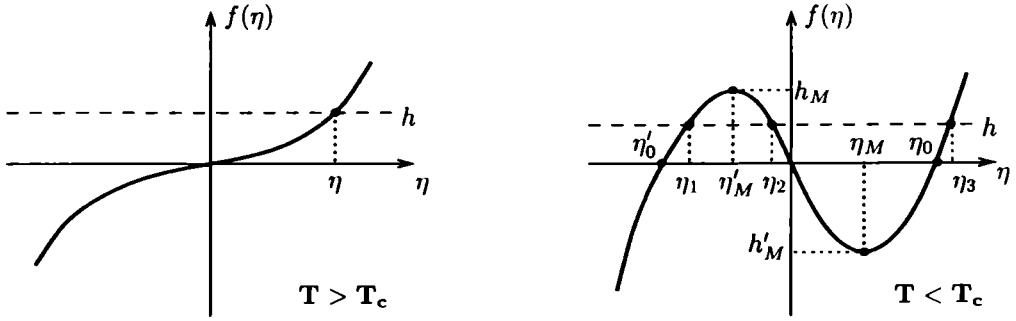


Figura 6.18: Rezolvarea grafică a ecuației parametrului de ordine.

Este important să se observe că funcționala Landau $\bar{g}^*(T, P, h; \eta)$ nu este potențialul termodinamic $g^*(T, P, h)$, pentru că parametrul de ordine la echilibru termodinamic este o funcție explicită de temperatură, presiune și câmpul extern $\eta = \eta_e(T, P, h)$, iar această funcție se determină din condiția de minim a funcționalei Landau în raport cu parametrul de ordine. Dacă s-a determinat parametrul de ordine la echilibru termodinamic, ca soluție a condiției $\bar{g}^* = \min(\eta)$, atunci prin substituirea acestei soluții în funcționala Landau, se obține potențialul termodinamic (situația este analogă celei studiate anterior, pentru câmp extern nul)

$$g^*(T, P, h) = \bar{g}^*(T, P, h; \eta_e(T, P, h)) . \quad (6.60)$$

II. Ecuația parametrului de ordine se obține din condiția de minim (adică de extremum) a funcționalei Landau în raport cu parametrul de ordine; atunci, prin derivarea expresiei (6.60) rezultă ecuația

$$\left(\frac{\partial \bar{g}^*}{\partial \eta} \right)_{T, P, h} \equiv 2a(T - T_c)\eta + 4b\eta^3 - h = 0 . \quad (6.61)$$

În vederea evidențierii comportării calitative a ecuației (6.61) se examinează funcția auxiliară

$$f(\eta) \equiv 2a(T - T_c)\eta + 4b\eta^3 , \quad (6.62)$$

astfel încât ecuația parametrului de ordine devine:

$$f(\eta) = h . \quad (6.63)$$

Pentru a determina proprietățile funcției $f(\eta)$ se observă că această funcție are coeficienții a și b pozitivi, dar cantitatea $(T - T_c)$ are semnul determinat de faza considerată, fiind astfel posibile 2 cazuri $T > T_c$ (faza care era simetrică în absența câmpului extern) și respectiv $T < T_c$ (faza care era ordonată în absența câmpului extern).

În figura 6.18 sunt reprezentate calitativ graficele funcției $f(\eta)$ în cele două cazuri și se ilustrează metoda grafică utilizată pentru determinarea soluțiilor în ambele cazuri.

Datorită formei diferite a funcției $f(\eta)$ trebuie să se discute separat cele două cazuri.

1) **Cazul $T > T_c$:** conform primului grafic din figura 6.18, ecuația (6.63) are soluție unică, iar semnul acestei soluții coincide cu semnul câmpului extern. Graficul calitativ al soluției $\eta(h)$ este ilustrat în figura 6.19.

În cazul câmpurilor externe foarte mici, parametrul de ordine corespunzător este de asemenea foarte mic, astfel că se poate aproxima funcția auxiliară numai prin termenul liniar

$$f(\eta) \approx 2a(T - T_c)\eta , \quad (6.64)$$

iar ecuația parametrului de ordine (6.63) are soluția

$$\eta(h) \approx \frac{1}{2a(T - T_c)} h \equiv \bar{\chi} h . \quad (6.65)$$

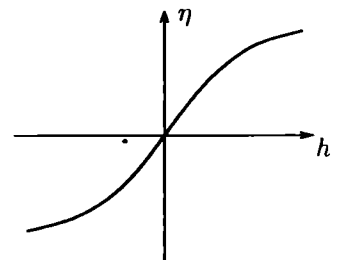


Figura 6.19: Parametrul de ordine $\eta(h)$ la $T > T_c$.

Se observă că în această aproximație parametrul de ordine este proporțional cu câmpul extern, iar coeficientul de proporționalitate $\bar{\chi}$ se numește *susceptibilitatea specifică* a sistemului.

2) **Cazul $T < T_c$:** după cum este ilustrat în al doilea grafic al figurii 6.18, funcția $f(\eta)$ are un maxim și un minim simetrice corespunzând valorilor câmpului egale cu $\pm h_M$, iar zerourile nenule ale funcției sunt de asemenea simetrice $\pm \eta_0$; prin metode standard ale analizei matematice rezultă

$$h_M = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{a^3}{6b} (T_c - T)^3}, \quad (6.66a)$$

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{a}{6b} (T_c - T)}. \quad (6.66b)$$

Se observă din acest al doilea grafic al figurii 6.18, că ecuația (6.63) are fie 3 soluții (notate η_1, η_2, η_3) pentru valori mici (în modul) ale câmpului $|h| < h_M$, fie are o soluție unică pentru valori mari (în modul) ale câmpului $|h| > h_M$.

Soluțiile acestei ecuații sunt reprezentate grafic în raport cu câmpul extern în figura 6.20. Pentru a obține soluția fizică în domeniul soluțiilor triple se aplică considerente de stabilitate: dintre cele 3 soluții ale ecuației (6.63), soluția care corespunde la valoarea minimă a potențialului termodinamic este soluția stabilă (adică se realizează fizic). Din expresia (6.59) rezultă că \bar{g}^* are minim dacă termenul suplimentar al câmpului $-h\eta$ are contribuție negativă, de unde rezultă condiția ca parametrul de ordine (soluția) să aibă același semn ca și câmpul extern. Această condiție arată că stările reprezentate pe grafic prin curba $(ABOB'A')$ sunt instabile sau metastabile, iar stările fizice (maxim stabile) sunt pe curbele (AD) (pentru $h > 0$) și respectiv $(A'D')$ (pentru $h < 0$).

Se observă o particularitate suplimentară a influenței câmpului extern: conform rezultatului anterior, la limita câmpului extern nul există 2 soluții pentru parametrul de ordine $\eta = \pm \eta_0$, care corespund punctelor A și A' din figura 6.20, ceea ce implică o coexistență la echilibru a fazelor corespunzătoare celor 2 valori ale parametrului de ordine.

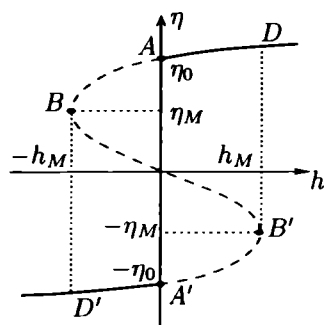


Figura 6.20: Parametrul de ordine $\eta(h)$ la $T < T_c$.

III. Termodinamica tranziției de fază în prezența câmpului extern: natura tranziției de fază este modificată esențial datorită câmpului extern, pentru că la valori arbitrare de mici (ale câmpului extern) se obțin valori nenule ale parametrului de ordine la orice temperatură; astfel, câmpul coboară simetria fazei "simetrice" (aceasta nu mai are simetria pe care o avusese în absența câmpului extern) și astfel dispare diferența calitativă dintre cele două faze. Din această cauză, în prezența câmpului extern tranziția de fază devine de ordinul 1.

Coeficientul termodinamic cel mai interesant datorat influenței câmpului extern este *susceptibilitatea specifică*, definită prin relația

$$\bar{\chi} \equiv \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \eta}{\partial h} \right)_{T,P}. \quad (6.67)$$

Pentru a obține expresia susceptibilității (ca funcție de temperatură) se derivează în mod formal ecuația parametrului de ordine (6.61) în raport cu câmpul extern; atunci derivata parametrului de ordine are expresia

$$\frac{\partial \eta}{\partial h} = \frac{1}{2a(T - T_c) + 12b\eta^2}. \quad (6.68)$$

Pe de altă parte, după cum s-a determinat anterior, parametrul de ordine în absența câmpului extern ($h = 0$) este nul la temperaturi supraceutice ($T > T_c$) și are expresia (6.66a) la temperaturi subcritice ($T < T_c$). Prin înlocuirea acestor soluții în expresia derivatei (6.68) se obține expresia susceptibilității specifice

$$\bar{\chi} = \begin{cases} \frac{1}{2a|T - T_c|}, & T > T_c, \\ \frac{1}{4a|T - T_c|}, & T < T_c. \end{cases} \quad (6.69)$$

În figura 6.21 este ilustrată dependența de temperatură a susceptibilității, conform expresiei precedente.

Din rezultatul anterior se obțin următoarele consecințe:

– susceptibilitatea diverge către temperatura critică având exponentul critic $\gamma = \gamma' = 1$, pentru ambele sensuri de apropiere;

$$\bar{\chi} \sim |T - T_c|^{-1} \xrightarrow{T \rightarrow T_c} \infty.$$

– inversul susceptibilității ($\bar{\chi}^{-1}$) are pante diferite pentru temperaturi sub-critice ($T > T_c$) și pentru temperaturi supra-critice ($T < T_c$);

– parametrul de ordine la valori mici ale câmpului extern se poate exprima cu ajutorul susceptibilității; atunci, rezultă următoarele expresii:

- pentru $T > T_c$

$$\eta \approx \bar{\chi} h = \frac{1}{2a|T - T_c|} h, \quad (6.70a)$$

- pentru $T < T_c$

$$\eta \approx \eta_0 + \bar{\chi} h = \sqrt{\frac{a}{2b}} (T_c - T) + \frac{1}{4a|T - T_c|} h, \quad (6.70b)$$

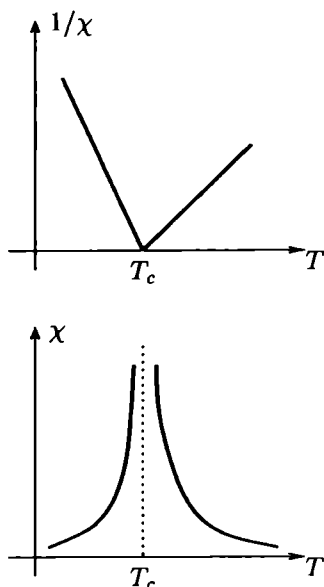


Figura 6.21: Reprezentarea ca funcție de temperatură a susceptibilității.

Se observă că în domeniul subcritic parametrul de ordine la câmp nul are o valoare nenulă.

IV Particularizare pentru tranziția de fază fero-magnetică – para-magnetică: se vor face particularizările teoriei Landau pentru cazul unui sistem magnetizabil care efectuează o tranziție de fază feromagnetică-paramagnetică; astfel se obțin următoarele rezultate.

1) Parametrul de ordine este momentul dipolar magnetic $\Psi = \mathcal{M}$ și în consecință, parametrul de ordine redus este magnetizarea per particulă $\eta = \mathcal{M}/N \equiv m$.

Câmpul extern (care este conjugat parametrului de ordine) este intensitatea inducției magnetice în vid $h = B_0 = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$.

Sistemul este de tipul unui fluid magnetizabil, astfel că singurele grade de libertate termodinamice netermice și nechimice sunt gradul magnetic și gradul volumic; în consecință, parametrul intensiv P este presiunea \mathfrak{P} .

2) Potențialul termodinamic natural al sistemului, pentru reprezentarea $(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N)$, este potențialul Gibbs magnetic $\mathcal{G}^* = \tilde{\mathcal{G}}^*$.

Temperatura critică a tranziției de fază este numită în acest caz *temperatura Curie*.

3) Dezvoltarea Taylor a potențialului Gibbs magnetic (ca funcțională Landau) este

$$\tilde{\mathcal{G}}^* \equiv \frac{\tilde{\mathcal{G}}^*}{N} = g_0(T, \mathfrak{P}) + a(\mathfrak{P}) [T - T_c(\mathfrak{P})] m^2 + b(\mathfrak{P}) m^4 - B_0 m;$$

Trebuie să se observe că în acest caz absența termenilor impari (care sunt proporționali cu puteri impare ale magnetizării $\sim m, m^3, \dots$) este consecința proprietății de isotropie, adică direcțiile de magnetizare opuse sunt echivalente.

4) Pentru temperaturi supra-critice ($T > T_c$), când sistemul se află în faza para-magnetică magnetizarea specifică (per particulă) este determinată de câmpul magnetic extern prin relația de proporționalitate simplă exprimată cu ajutorul susceptibilității magnetice $\bar{\chi}_m$

$$m = \bar{\chi}_m \mathcal{H},$$

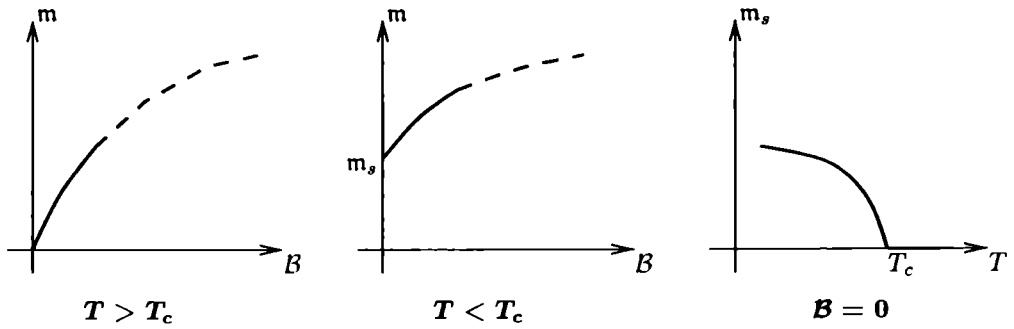


Figura 6.22: Dependența magnetizării de câmpul magnetic și de temperatură.

unde susceptibilitatea magnetică specifică satisface *legea Curie - Weiss*

$$\bar{\chi}_m = \frac{K}{T - T_c} .$$

Conform relației de proporționalitate simplă anterioară, magnetizarea spontană (în absența câmpului magnetic) este nulă

$$m |_{\mathcal{H}=0} = 0 .$$

5) Pentru temperaturi sub-critice ($T < T_c$), când sistemul se află în faza fero-magnetică magnetizarea specifică (per particulă) este determinată atât de către magnetizarea spontană m_s , cât și de acțiunea câmpului magnetic extern prin relația de proporționalitate exprimată cu ajutorul susceptibilității magnetice $\bar{\chi}'_m$

$$m = m_s + \bar{\chi}'_m \mathcal{H} ,$$

unde

$$m_s \equiv m |_{\mathcal{H}=0} = \sqrt{\frac{a}{2b}(T_c - T)} ,$$

este magnetizarea spontană, iar susceptibilitatea magnetică are expresia

$$\bar{\chi}'_m = \frac{K/2}{T_c - T} .$$

În figura 6.22 este ilustrată dependența de câmpul extern a magnetizării specifice și dependența de temperatură a magnetizării spontane.

Conform relației (6.52), în cazul când câmpul magnetic extern este nul, căldura specifică are la tranziția de fază saltul

$$\Delta c_P |_{lr} = \frac{a^2}{2b} T_c ,$$

rezultat ilustrat în figura 6.17

Tranziția de fază în sensul Ehrenfest este o tranziție de fază de ordinul 2 la câmp magnetic nul, dar devine o tranziție de fază de ordinul 1 în prezența unui câmp magnetic extern.

B. Ecuatiile Ehrenfest

Se va proceda în mod similar cu ecuația Clapeyron - Clausius, care este ecuația analogă pentru tranzițiile de fază de ordinul 1.

Pentru a discuta cazul general, dar în același timp pentru a nu complica problema cu detalii irelevante, se consideră un sistem termodinamic constituit dintr-o singură specie chimică și de tip *sistem termodinamic simplu* (adică sistemul are 2 grade de libertate interesante: gradul termic și un grad netermic-nechimic); atunci, parametrii de stare interesați ai sistemului sunt (T, S) pentru gradul de libertate termic și respectiv (P_i, X_i) pentru celălalt grad de libertate. Sistemul se află într-o stare de echilibru fiind constituit din 2 faze (tranziția

de fază corespunzătoare se presupune că este de ordinul 2) și este în contact cu un rezervor, care fixează parametrii intensivi nechimici $(T, P_i, \{P\}')$:

$$\left(\mathfrak{G}^{(I)} \bigcup_N \mathfrak{G}^{(II)} \right) \bigcup \mathfrak{R}_{T, P_i, \{P\}'}$$

Descrierea stărilor de echilibru în fiecare fază se face utilizând următorii parametri de stare $(T, P_i, \{P\}', N^{(I)}, N^{(II)})$ ceea ce implică alegerea potențialului Gibbs generalizat (multiplu)

$$\mathcal{G}^* \equiv \bar{U}_{T, P_i, \{P\}'} = U - TS - P_i X_i - \sum_l' P_l X_l, \quad (6.71)$$

drept potențial termodinamic natural.

Se menționează următoarele proprietăți ale potențialului Gibbs definit anterior:

i. \mathcal{G}^* este o transformată Legendre maximală, astfel că relația Euler devine în acest caz

$$\mathcal{G}^* = \mu N, \quad (6.72)$$

(unde μ este potențialul chimic comun al celor două faze).

ii. \mathcal{G}^* are forma diferențială

$$d\mathcal{G}^* = -S dT - X_i dP_i - \sum_l' X_l dP_l + \mu dN. \quad (6.73)$$

iii. Potențialul Gibbs generalizat redus (la numărul de particule) are forma diferențială

$$dg^* = -s dT - x_i dP_i - \sum_l' x_l dP_l, \quad (6.74)$$

și este egal cu potențialul chimic

$$g^*(T, P_i, \{P\}') = \mu(T, P_i, \{P\}'). \quad (6.75)$$

Pentru formularea condițiilor tranziției de fază de ordinul 2 în sensul lui Ehrenfest, se compară potențialul termodinamic natural redus, precum și derivatele sale (până în ordinul 2) în cele două faze aflate în stări de coexistență și se obțin următoarele condiții:

1. Potențialul Gibbs redus este *continuu* la tranziția de fază, proprietate care este pe de altă parte condiția de echilibru chimic între faze:

$$\mu^{(I)} = \mu^{(II)}. \quad (6.76)$$

2. Derivatele de ordinul 1 ale potențialului Gibbs redus sunt *continue* la tranziția de fază; utilizând forma diferențială (6.74) se obține continuitatea entropiei specifice și a parametrului intensiv redus pe gradul de libertate termodinamic interesant

$$s^{(I)} = s^{(II)}, \quad (6.77a)$$

$$x_i^{(I)} = x_i^{(II)}, \quad (6.77b)$$

(restul relațiilor de continuitate, pe celelalte grade de libertate termodinamice, sunt fără importanță).

Se remarcă o consecință a relației (6.77a), care este o caracteristică a tranzițiilor de fază de ordinul 2, anume *absența căldurii latente*: $\lambda \equiv T(s^{(II)} - s^{(I)})|_{\text{ech}} = 0$.

3. Derivatele de ordinul 2 ale potențialului Gibbs redus sunt *discontinue* la tranziția de fază; utilizând forma diferențială (6.74) și definițiile căldurii specifice (3.3) - (3.4), ale susceptibilității isoterme (3.11a) și ale coeficientului termic pentru parametrul de stare extensiv (3.14) al gradului de libertate termodinamic interesant, se obțin relațiile

$$\left(\frac{\partial^2 g^*}{\partial T^2} \right)_{P_i} \equiv - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{P_i} = - \frac{c_{P_i}}{T} \neq \text{cont.}, \quad (6.78a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g^*}{\partial P_i^2} \right)_T \equiv - \left(\frac{\partial x_i}{\partial P_i} \right)_T = - v \chi_T^{(i)} \neq \text{cont.}, \quad (6.78b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g^*}{\partial T \partial P_i} \right) \equiv - \left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_{P_i} = - x_i \alpha^{(i)} \neq \text{cont.}, \quad (6.78c)$$

(restul relațiilor de eventuale discontinuități, pe celelalte grade de libertate termodinamice, sunt fără importanță).

Datorită faptului că T , v și x_i au valori egale în cele două faze, relațiile de discontinuitate anterioare se exprimă în mod echivalent ca ecuații de salt

$$\Delta c_{P_i} \equiv c_{P_i}^{(II)} - c_{P_i}^{(I)} \Big|_{\text{ech}} \neq 0, \quad (6.79a)$$

$$\Delta \chi_T^{(i)} \equiv \chi_T^{(i) II} - \chi_T^{(i) I} \Big|_{\text{ech}} \neq 0, \quad (6.79b)$$

$$\Delta \alpha^{(i)} \equiv \alpha^{(i) II} - \alpha^{(i) I} \Big|_{\text{ech}} \neq 0. \quad (6.79c)$$

Pentru a deduce ecuațiile diferențiale ale curbei de echilibru $P_{i e}(T)$ se procedează în mod analog deducerii ecuației Clapeyron - Clausius (pentru tranzițiile de fază de ordinul 1).

a) Se consideră setul stărilor de echilibru (coexistență) ale fazelor pentru care parametrii intensivi ai gradelor de libertate neinteresante $\{P\}'$ sunt conștanți, astfel încât T și P_i sunt singurele variabile interesante. [Pentru simplificarea notațiilor, se va omite în continuare scrierea setului de parametri neinteresanti $\{P\}'$].

b) Se consideră pe curba de echilibru (coexistența fazelor) 2 stări vecine împreună cu parametrii de stare corespunzători:

$$\begin{aligned} AB &\longrightarrow T, & P_{i e} &= P_{i e}(T) \\ A'B' &\longrightarrow T' = T + \delta T, & P'_{i e} &= P_{i e}(T + \delta T) \equiv P_i + \delta P_i \end{aligned}$$

situație ilustrată în figura 6.23.

c) Se particularizează relațiile de continuitate (6.77) pentru cele două perechi de stări precizate anterior; atunci se obține sistemul de ecuații:

$$\begin{cases} s^{(I)}(T, P_{i e}(T)) = s^{(II)}(T, P_{i e}(T)) \\ x_i^{(I)}(T, P_{i e}(T)) = x_i^{(II)}(T, P_{i e}(T)) \end{cases} \quad (6.80a)$$

$$\begin{cases} s^{(I)}(T', P_{i e}(T')) = s^{(II)}(T', P_{i e}(T')) \\ x_i^{(I)}(T', P_{i e}(T')) = x_i^{(II)}(T', P_{i e}(T')) \end{cases} \quad (6.80b)$$

Pentru variații mici ale variabilelor (δT , δP_i) dezvoltarea în serie Taylor poate fi aproximată prin termenii de ordinul 1 și se obține pentru entropia specifică a fiecărei faze expresia

$$\begin{aligned} s(T + \delta T, P_i + \delta P_i) &\approx s(T, P_i) + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P_i} \delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial P_i}\right)_T \delta P_i \\ &= s(T, P_i) + \frac{C_{P_i}}{T} \delta T + x_i \alpha^{(i)} \delta P_i; \end{aligned}$$

în mod similar se exprimă parametrul extensiv redus x_i (pentru fiecare fază)

$$\begin{aligned} x_i(T + \delta T, P_i + \delta P_i) &\approx x_i(T, P_i) + \left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{P_i} \delta T + \left(\frac{\partial x_i}{\partial P_i}\right)_T \delta P_i \\ &= x_i(T, P_i) + x_i \alpha^{(i)} \delta T + v \chi_T^{(i)} \delta P_i; \end{aligned}$$

Pe baza aproximației anterioare se pot rescrie condițiile de continuitate (6.80b) în forma

$$\begin{aligned} s^{(I)}(T, P_{i e}(T)) + \frac{C_{P_i}^{(I)}}{T} \delta T + x_i \alpha^{(i) I} \frac{dP_{i e}(T)}{dT} \delta T \\ = s^{(II)}(T, P_{i e}(T)) + \frac{C_{P_i}^{(II)}}{T} \delta T + x_i \alpha^{(i) II} \frac{dP_{i e}(T)}{dT} \delta T \\ x_i^{(I)}(T, P_{i e}(T)) + x_i \alpha^{(i) I} \delta T + v \chi_T^{(i) I} \frac{dP_{i e}(T)}{dT} \delta T \\ = x_i^{(II)}(T, P_{i e}(T)) + x_i \alpha^{(i) II} \delta T + v \chi_T^{(i) II} \frac{dP_{i e}(T)}{dT} \delta T. \end{aligned}$$

Această ultimă formă a relațiilor (6.80b) se simplifică datorită relațiilor (6.80a), astfel că sistemul condițiilor de echilibru conduce la relațiile

$$x_i (\alpha^{(i) II} - \alpha^{(i) I}) \frac{dP_{ie}(T)}{dT} = \frac{-1}{T} (c_{P_i}^{(II)} - c_{P_i}^{(I)})$$

$$v (\chi_T^{(i) II} - \chi_T^{(i) I}) \frac{dP_{ie}(T)}{dT} = -x_i (\alpha^{(i) II} - \alpha^{(i) I}),$$

sau sistemul de ecuații echivalent (în care se utilizează notații concise pentru salturile mărimilor la tranziția de fază):

$$\frac{dP_{ie}(T)}{dT} = \frac{-1}{T x_i} \frac{\Delta c_{P_i}}{\Delta \alpha^{(i)}}, \quad (6.81a)$$

$$\frac{dP_{ie}(T)}{dT} = -\frac{x_i}{v} \frac{\Delta \alpha^{(i)}}{\Delta \chi_T^{(i)}}, \quad (6.81b)$$

cunoscut sub numele de *ecuațiile Ehrenfest*.

Se vor menționa unele observații importante asupra sistemului de ecuații Ehrenfest.

a) Ecuațiile Ehrenfest sunt ecuațiile diferențiale ale curbei de echilibru dintre faze $P_{ie}(T)$.

b) Din ecuațiile Ehrenfest rezultă că salturile coeficienților termodinamici la tranziția de fază sunt corelate prin relația

$$\Delta c_{P_i} \cdot \Delta \chi_T^{(i)} = \frac{T x_i^2}{v} (\Delta \alpha^{(i)})^2.$$

c) În cazul particular când fazele sunt de tipul fluid neutru, gradul de libertate interesant "i" este gradul volumic; prin substituirea $x_i = v$ și $P_i = -p$ ecuațiile Ehrenfest devin

$$\frac{dP_e(T)}{dT} = \frac{1}{T v} \frac{\Delta c_P}{\Delta \alpha}$$

$$= \frac{\Delta \alpha}{\Delta \chi_T},$$

iar între salturile de căldură specifică isobară, de coeficient termic de dilatare volumică și de compresibilitate isotermă există relația

$$\Delta c_P \cdot \Delta \chi_T = T v (\Delta \alpha)^2.$$

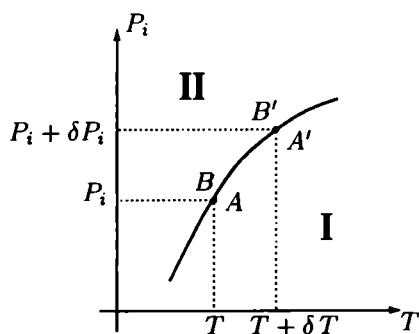


Figura 6.23: Curba de echilibru a fazelor coexistente.

Partea II

Aplicații

Capitolul 7

Fluidul neutru

Fluidul neutru este o clasă de sisteme termodinamice care au o mare importanță pedagogică și practică, deoarece pe de o parte este cel mai simplu tip de sistem termodinamic cu comportare nepatologică (astfel că este sistemul cel mai convenabil pentru exemplificări ale relațiilor termodinamice generale), iar pe de altă parte există sisteme reale importante (de exemplu gazele sau lichidele) care sunt descrise satisfăcător prin modelul de fluid neutru.

Se vor prezenta inițial relațiile generale ale unui fluid neutru arbitrar, iar apoi se vor prezenta modele particulare de fluide neutre.

Contrar metodei de lucru din partea întâi, când au fost utilizate preferențial reprezentări entropice pentru a obține rezultate generale, în acest capitol (și în următoarele) se vor utiliza preferențial reprezentări energetice, datorită faptului că parametrii de stare energetici definesc coeficienții termodinamici importanți.

7.1 Proprietăți generale ale fluidelor neutre

7.1.1 Definiții

Fluidul neutru este prin definiție un sistem termodinamic omogen și care are numai următoarele grade de libertate termodinamice:

- gradul de libertate *termic*,
- gradul de libertate *volumic*,
- grade de libertate *chimice*; numărul de grade de libertate chimice este determinat de numărul de specii chimice pe care le conține sistemul.

Relativ la definiția anterioară sunt importante următoarele observații:

- fluidul neutru nu are grade de libertate "speciale" (cum sunt gradele electric, magnetic, elastic sau superficial) care ar induce o complexitate apreciabilă pentru proprietățile sistemului;
- fluidul neutru este sistemul termodinamic cu maximă simplitate și nu posedă anomalii (cum se întâmplă la radiația termică sau la stratul superficial);
- se va considera că fluidul neutru este un *sistem termodinamic normal*, astfel că stările de echilibru corespund numai la temperaturi pozitive;
- în cazul fluidului neutru ca *sistem termodinamic închis*, gradul de libertate chimic este "înghețat" $N = \text{const.}$ (sau respectiv gradele de libertate chimice), astfel încât acest sistem termodinamic are numai 2 grade de libertate efective: gradul termic și gradul volumic¹.

În cazul cel mai simplu când există o singură specie chimică fluidul neutru are numai 3 grade de libertate termodinamice (adică $r = 2$): *termic* (indicele este "0"), *volumic* (indicele este "1") și *chimic* (indicele este "2"), iar parametrii energetici de stare corespunzători sunt

$$\begin{cases} P_0 = T \\ Y_0 = S \end{cases} \quad \begin{cases} P_1 = -\mathfrak{P} \\ Y_1 = V \end{cases} \quad \begin{cases} P_2 = \mu \\ Y_2 = N \end{cases} \quad (7.1)$$

¹ Un sistem termodinamic care are numai 2 grade de libertate efective (restul eventualelor grade de libertate fiind înghețate), anume gradul termic și un grad netermic, este numit *sistem termodinamic simplu*; atunci, fluidul neutru închis este un sistem termodinamic simplu.

Pentru a avea o completitudine a expunerii, se va prezenta în continuare deducerea lucrului corespunzător gradului de libertate volumic (numit uzual *lucru mecanic de compresie*), din expresia căruia se va obține parametrul de stare intensiv al acestui grad de libertate, conform relației generale (2.21)².

Se consideră că fluidul neutru, care ocupă o regiune din spațiu cu volumul V , are o presiune \mathfrak{P} (constantă spațial) pe suprafața frontieră a domeniului spațial Σ , situație ilustrată în figura 7.1. Conform definiției presiunii³, forța exercitată din exterior asupra fluidului pe o porțiune infinitesimală a frontierei este normală la porțiunea de suprafață considerată (fiind orientată spre interior) și are mărimea $dF = \mathfrak{P} dA$.

Se consideră o deformare mică a suprafeței, astfel încât deplasarea unui element de suprafață pe direcția normalei este $\delta l_n(\mathbf{r})$ (considerat orientat spre exterior la valori pozitive și respectiv spre interior pentru valori negative); ca urmare suprafața deformată devine Σ' .

În conformitate cu situația definită anterior, lucrul mecanic efectuat de către sisteme externe asupra fluidului neutru pe porțiunea de suprafață $dA(\mathbf{r})$ este

$$d(\delta\mathcal{L})_{\mathbf{r}} = -dF(\mathbf{r}) \cdot \delta l_n(\mathbf{r}) = -\mathfrak{P} dA(\mathbf{r}) \cdot \delta l_n(\mathbf{r}),$$

semnul minus fiind datorat faptului că lucrul este pozitiv la compresia fluidului neutru, când $\delta l_n < 0$. Lucrul mecanic datorat deplasării tuturor elementelor suprafeței se obține prin integrarea pe întreaga suprafață inițială Σ (care este o suprafață închisă):

$$\delta\mathcal{L} = \oint_{\Sigma} d(\delta\mathcal{L})_{\mathbf{r}} = - \oint_{\Sigma} \mathfrak{P} dA(\mathbf{r}) \cdot \delta l_n(\mathbf{r});$$

dar presiunea fiind constantă spațial, iese în afara integralei, iar integrala rămasă este variația volumului la deformarea frontierei

$$\delta V = \oint_{\Sigma} dA(\mathbf{r}) \cdot \delta l_n(\mathbf{r}).$$

Conform rezultatelor anterioare se obține pentru lucrul de compresie expresia $\delta\mathcal{L} = -\mathfrak{P} \delta V$, de unde rezultă parametrii de stare ai gradului de libertate volumic.

7.1.2 Reprezentarea termodinamică fundamentală energetică

A. Proprietăți generale

Ecuatia termodinamică fundamentală (energetică) este de forma

$$U = U(S, V, N), \quad (7.2)$$

și se obține în mod univoc din ecuația termodinamică fundamentală entropică datorită faptului că fluidul neutru este un sistem termodinamic normal.

Particularizând relațiile generale, care sunt prezentate în Secțiunea 2.1.2 din Capitolul 2, se vor semnala următoarele proprietăți generale ale ecuației termodinamice fundamentale (energetice).

²În capitolele următoare se vor deduce parametrii de stare intensivi, din expresiile corespunzătoare ale lucrurilor pe gradele de libertate (netermice și nechimice) considerate, în mod analog cu metoda utilizată în acest capitol.

³Presiunea este prin definiție densitatea superficială de forță, adică

$$\mathfrak{P} \equiv \lim_{\delta A \rightarrow 0} \frac{\delta F_n}{\delta A},$$

unde δA este aria unei porțiuni mici a unei suprafețe și δF_n este componenta normală a forței rezultante care se exercită pe porțiunea de suprafață considerată.

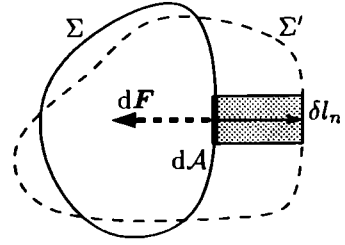


Figura 7.1: Deducerea lucrului de compresie.

A.1. Proprietăți apriorice (rezultate direct din axiomele neo-gibbsiene), conform cărora $U(S, V, N)$ este:

- i. funcție diferențiabilă de ordinul 2 (cel puțin);
- ii. funcție omogenă simplă de gradul 1 (în raport cu cele 3 variabile), adică satisface proprietatea

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+;$$

- iii. funcție convexă în raport cu cele 3 variabile, adică satisface condiția⁴

$$\begin{aligned} & \alpha U(S', V', N') + (1 - \alpha) U(S'', V'', N'') \\ & \geq U(\alpha S' + (1 - \alpha) S'', \alpha V' + (1 - \alpha) V'', \alpha N' + (1 - \alpha) N''), \quad \forall \alpha \in [0, 1]. \end{aligned}$$

iv. condițiile de sistem termodinamic normal implică următoarele proprietăți, conform teoremei 1.3

– energia internă este o mărime mărginită inferior, dar este nemărginită superior (adică $U_0 \leq U \leq \infty$), astfel că fluidul neutru poate avea numai stări de echilibru care corespund la *temperaturi pozitive*

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} \equiv T > 0,$$

– volumul este nemărginit superior $V_0 \leq V \leq \infty$, astfel că fluidul neutru poate avea numai stări de echilibru care corespund la *presiuni pozitive*

$$- \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} \equiv \mathfrak{P} > 0$$

[se observă că ecuația termodinamică fundamentală $U(S, V, N)$ este în acest caz o funcție *monoton crescătoare* în raport cu entropia S și este o funcție *monoton descrescătoare* în raport cu volumul V];

v. sunt satisfăcute următoarele proprietăți asimptotice (la energii mici și mari, pentru valori fixate ale volumului V și ale numărului de particule N)

$$\begin{cases} S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \\ U \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \infty \end{cases} \quad \forall V, N.$$

A.2. Forma diferențială termodinamică fundamentală și ecuații de stare: pentru fluidul neutru cu o singură componentă chimică, forma diferențială termodinamică fundamentală obținută prin particularizarea relației(2.18), este

$$dU = T dS - \mathfrak{P} dV + \mu dN, \quad (7.3)$$

din care rezultă ecuațiile de stare ale reprezentării termodinamice fundamentale (2.27)

$$T(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad (7.4a)$$

$$-\mathfrak{P}(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad (7.4b)$$

$$\mu(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} \quad (7.4c)$$

și relațiile Maxwell ale reprezentării termodinamice fundamentale (2.28)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N} = - \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad (7.5a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad (7.5b)$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial N} \right)_{S, V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S, N}. \quad (7.5c)$$

⁴Dacă se exclud tranzițiile de fază, atunci pentru fluidul neutru ca sistem termodinamic închis, $U(S, V, N) |_N$ este o funcție *strict convexă* în raport cu variabilele S și V .

A.3. Ecuații Euler și Gibbs - Duhem

• Ecuația Euler se obține prin particularizarea relației Euler generale pentru cazul unei funcții omogene de gradul 1:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \cdot S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \cdot V + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \cdot N$$

și utilizarea ecuațiilor de stare (7.4); atunci rezultă *ecuația Euler* (2.24)

$$U = T S - \mathfrak{P} V + \mu N . \quad (7.6)$$

• Se diferențiază formal ecuația Euler

$$dU = (T dS - \mathfrak{P} dV + \mu dN) + (S dT - V d\mathfrak{P} + N d\mu)$$

și se compară cu forma diferențială termodinamică fundamentală (7.3); atunci se obține

$$S dT - V d\mathfrak{P} + N d\mu = 0 , \quad (7.7)$$

care este *ecuația Gibbs - Duhem* (2.25).

A.4. Reducerea față de numărul de particule: se consideră sistemul închis și se definesc mărimile extensive reduse în raport cu numărul de particule, care se numesc *mărimi specifice*

$$u \equiv \frac{U}{N} , \quad s \equiv \frac{S}{N} , \quad v \equiv \frac{V}{N} .$$

Atunci, se efectuează reducerea ecuației termodinamice fundamentale ca funcție omogenă de gradul 1, conform relației (2.26)

$$U(S, V, N) = N U \left(\frac{S}{N} , \frac{V}{N} , 1 \right) = N u(s, v) , \quad (7.8)$$

unde $u = u(s, v)$ este numită *ecuația termodinamică fundamentală redusă*.

Pe baza proprietăților generale, ecuațiile de stare sunt funcții omogene de gradul 0, astfel că acestea depind numai de parametri de stare extensivi reduși, adică entropia specifică s și volumul specific v , conform relațiilor (2.30):

$$T(S, V, N) = T(s, v) , \quad (7.9a)$$

$$\mathfrak{P}(S, V, N) = \mathfrak{P}(s, v) , \quad (7.9b)$$

$$\mu(S, V, N) = \mu(s, v) . \quad (7.9c)$$

Utilizând relațiile de reducere anterioare se pot exprima primele două ecuații de stare prin derivatele ecuației termodinamice fundamentale reduse, conform relațiilor (2.33)

$$T(s, v) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial (Nu)}{\partial (Ns)} \right)_{Nv,N} = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v , \quad (7.10a)$$

$$-\mathfrak{P}(s, v) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial (Nu)}{\partial (Nv)} \right)_{Ns,N} = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s , \quad (7.10b)$$

de unde rezultă forma diferențială termodinamică fundamentală redusă (2.34)

$$du(s, v) = T(s, v) ds - \mathfrak{P}(s, v) dv , \quad (7.11)$$

și relația Maxwell redusă

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial s} \right)_v . \quad (7.12)$$

Prin împărțire cu numărul de particule se obține forma redusă a ecuației Euler

$$u = T s - \mathfrak{P} v + \mu \quad (7.13)$$

și a relației Gibbs - Duhem

$$s \, dT - v \, d\mathfrak{P} + d\mu = 0 \quad \Leftrightarrow \quad d\mu = -s \, dT + v \, d\mathfrak{P}, \quad (7.14)$$

care poate fi considerată, de asemenea, forma diferențială a potențialului chimic.

Se face mențiunea că se poate efectua reducerea în raport cu volumul V (se consideră că fluidul neutru nu este un sistem termodinamic închis, dar se află într-o incintă rigidă) și în acest caz mărimile extensive reduse sunt *densități volumice*

$$u = \frac{U}{V}, \quad s = \frac{S}{V}, \quad n = \frac{N}{V},$$

atunci, se obțin relații analoge cazului anterior (când s-a efectuat reducerea față de numărul de particule).

B. Deducerea ecuației termodinamice fundamentale din ecuațiile de stare

a) Dacă se cunosc cele 3 ecuații de stare, atunci prin utilizarea relației Euler se obține direct ecuația termodinamică fundamentală:

$$U(S, V, N) = N u\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) = N \left[s \cdot T(s, v) - v \cdot \mathfrak{P}(s, v) + \mu(s, v) \right] \Big|_{s=S/N, v=V/N}; \quad (7.15)$$

se remarcă faptul că setul celor 3 ecuații de stare constituie o informație termodinamică completă, iar determinarea ecuației termodinamice fundamentale din setul ecuațiilor de stare este o problemă banală.

b) Dacă se cunosc numai 2 ecuații de stare $T(s, v)$ și $\mathfrak{P}(s, v)$ (acestea constituie o informație termodinamică incompletă asupra sistemului)⁵ atunci se poate determina ecuația termodinamică fundamentală numai până la o constantă aditivă, prin 2 metode echivalente.

1. Se integrează forma diferențială termodinamică fundamentală redusă (7.11) utilizând metoda expusă în Anexa A pentru deducerea expresiei (A.9) și se obține

$$u(s, v) = u(s_0, v_0) + \int_{s_0}^s T(s', v_0) \, ds' - \int_{v_0}^v \mathfrak{P}(s, v') \, dv', \quad (7.16)$$

adică s-a determinat ecuația termodinamică fundamentală redusă până la o constantă aditivă nedeterminată $u(s_0, v_0)$. Din rezultatul anterior se obține atât ecuația termodinamică fundamentală propriu zisă, utilizând formula de reducere (7.8)⁶, cât și a treia ecuație de stare $\mu(s, v)$, utilizând relația Euler redusă (7.13)⁷.

2. Se substituie cele 2 ecuații de stare în ecuația Gibbs - Duhem (7.14) și se obține forma diferențială a potențialului chimic

$$\begin{aligned} d\mu(s, v) &= -s \, dT(s, v) + v \, d\mathfrak{P}(s, v) \\ &= \left[-s \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_v + v \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial s} \right)_v \right] ds + \left[-s \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s + v \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_s \right] dv; \end{aligned} \quad (7.17)$$

prin integrare cu metoda (A.9) se obține ecuația de stare $\mu(s, v)$ determinată până la o constantă aditivă, iar apoi utilizând relația Euler și formula de reducere se obține ecuația termodinamică fundamentală.

7.1.3 Potențiale termodinamice remarcabile

Se vor prezenta principalele proprietăți ale unor potențiale termodinamice energetice utilizate frecvent, prin particularizarea directă a rezultatelor generale care au fost discutate în Secțiunea 2.2.3 pentru un sistem termodinamic arbitrar.

⁵Trebuie să se observe că cele două ecuații de stare nu sunt arbitrare, pentru că acestea sunt corelate prin relația Maxwell (7.12).

⁶Se observă că în ecuația termodinamică fundamentală neredusă constanta nedeterminată este multiplă cu numărul de particule.

⁷Această ecuație va conține constanta aditivă nedeterminată.

A. Energia liberă (potențialul Helmholtz)

a) **Definiție** *energia liberă* este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradul de libertate termic [vezi relația (2.69)]

$$\mathcal{F}(T, V, N) \equiv \bar{U}_T(T, V, N) = \inf_S [\mathcal{U}(S, V, N) - T S] , \quad (7.18)$$

sau în formă explicită [conform relațiilor (2.54) – (2.55)]

$$\mathcal{F}(T, V, N) = \mathcal{U}(S, V, N) - T S \Big|_{S=S^0(T, V, N)} ,$$

unde $S^0(T, V, N)$ este o soluție a ecuației

$$\frac{\partial \mathcal{U}(S, V, N)}{\partial S} = T . \quad (7.19)$$

b) **Forma diferențială** rezultă prin particularizare expresiei (2.70)

$$d\mathcal{F} = -S dT - \mathfrak{P} dV + \mu dN , \quad (7.20)$$

care arată că reprezentarea energiei libere are variabilele (T, V, N) .

Se vor lista principalele consecințe ale formei diferențiale:

i. ecuațiile de stare [conform relațiilor (2.71)]

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right)_{V, N} , \quad (7.21a)$$

$$\mathfrak{P}(T, V, N) = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} \right)_{T, N} , \quad (7.21b)$$

$$\mu(T, V, N) = + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N} \right)_{T, V} ; \quad (7.21c)$$

ii. relațiile Maxwell [particularizate din (2.72)]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_{V, N} , \quad (7.22a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V, N} , \quad (7.22b)$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial N} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T, N} . \quad (7.22c)$$

c) **Proprietățile de omogenitate** sunt datorate faptului că energia liberă este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu temperatura și de gradul 1 în raport cu volumul și cu numărul de particule, adică satisface condiția [care este particularizarea condiției (2.73)]

$$\mathcal{F}(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda \mathcal{F}(T, V, N) , \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+ .$$

Se vor lista principalele consecințe ale proprietăților de omogenitate ale energiei libere [obținute prin particularizarea relațiilor (2.74) – (2.77)]:

i. formula de reducere în raport cu N

$$\mathcal{F}(T, V, N) = N \mathcal{F}(T, V/N, 1) = N f(T, v) , \quad (7.23)$$

unde $f \equiv \mathcal{F}/N$ este energia liberă specifică (per particulă);

ii. ecuațiile de stare sunt funcții omogene simple numai în raport cu volumul și cu numărul de particule (considerând temperatura ca un parametru auxiliar), astfel că se obțin următoarele formule de reducere

$$S(T, V, N) = N S(T, V/N, 1) = N s(T, v) , \quad (7.24a)$$

$$\mathfrak{P}(T, V, N) = \mathfrak{P}(T, V/N, 1) = \mathfrak{P}(T, v) , \quad (7.24b)$$

$$\mu(T, V, N) = \mu(T, V/N, 1) = \mu(T, v) , \quad (7.24c)$$

pentru că entropia este funcție omogenă de gradul 1, iar presiunea și potențialul chimic sunt funcții omogene de gradul 0;

iii. forma diferențială a energiei libere reduse

$$df = -s dT - \wp dv ; \quad (7.25)$$

din care rezultă ecuațiile de stare reduse

$$s(T, v) = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v , \quad (7.26a)$$

$$\wp(T, v) = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \quad (7.26b)$$

și relația Maxwell redusă

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial \wp}{\partial T} \right)_v ; \quad (7.27)$$

iv. relația Euler

$$\mathcal{F} = -\wp V + \mu N , \quad (7.28)$$

și respectiv relația Euler redusă

$$f = -\wp v + \mu . \quad (7.29)$$

d) Proprietățile de concavitate - convexitate ale energiei libere $\mathcal{F}(T, V, N)$ sunt următoarele:

- este o funcție *concavă* în raport cu temperatura T ,
- este o funcție *convexă* în raport cu volumul V și cu numărul de particule N .

e) Ecuația Gibbs - Duhem pentru energia liberă se obține prin particularizarea ecuației generale (2.78)

$$\mathcal{F}(T, V, N) - T \frac{\partial \mathcal{F}(T, V, N)}{\partial T} = \mathcal{U}(T, V, N) ,$$

care este o ecuație cu derivate parțiale în care se consideră cunoscută ecuația calorică de stare $\mathcal{U}(T, V, N)$.

B. Entalpia (potențialul Clausius)

a) Definiție: *entalpia* este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradul de libertate volumic [vezi relația (2.81)]

$$\mathcal{H}(S, \wp, N) \equiv \bar{U}_{-\wp}(S, \wp, N) = \inf_V [\mathcal{U}(S, V, N) + \wp V] , \quad (7.30)$$

sau în formă explicită [conform relațiilor (2.54) – (2.55)]

$$\mathcal{H}(S, \wp, N) = \mathcal{U}(S, V, N) + \wp V \Big|_{V=V^0(S, \wp, N)} ,$$

unde $V^0(S, \wp, N)$ este o soluție a ecuației

$$\frac{\partial \mathcal{U}(S, V, N)}{\partial V} = -\wp . \quad (7.31)$$

Se observă că fluidul neutru, având un singur grad de libertate netermic-nechimic (anume gradul volumic), există o singură entalpie, care este simplă.

b) **Forma diferențială** rezultă prin particularizare expresiei (2.82)

$$d\mathcal{H} = T dS + V d\mathfrak{P} + \mu dN, \quad (7.32)$$

care arată că reprezentarea entalpiei are variabilele (S, \mathfrak{P}, N) .

Se vor lista principalele consecințe ale formei diferențiale:

i. ecuațiile de stare [conform relațiilor (2.83)]

$$T(S, \mathfrak{P}, N) = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} \right)_{\mathfrak{P}, N}, \quad (7.33a)$$

$$V(S, \mathfrak{P}, N) = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{S, N}, \quad (7.33b)$$

$$\mu(S, \mathfrak{P}, N) = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial N} \right)_{S, \mathfrak{P}}; \quad (7.33c)$$

ii. relațiile Maxwell [particularizate din (2.84)]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{S, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{\mathfrak{P}, N}, \quad (7.34a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S, \mathfrak{P}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{\mathfrak{P}, N}, \quad (7.34b)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{S, \mathfrak{P}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{S, N}. \quad (7.34c)$$

c) **Proprietățile de omogenitate** sunt datorate faptului că entalpia este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu presiunea și de gradul 1 în raport cu entropia și cu numărul de particule, adică satisface condiția [care este particularizarea condiției (2.85)]

$$\mathcal{H}(\lambda S, \mathfrak{P}, \lambda N) = \lambda \mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, N), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+.$$

Se vor lista principalele consecințe ale proprietăților de omogenitate ale entalpiei [obținute prin particularizarea relațiilor (2.86) – (2.89)]:

i. formula de reducere în raport cu N

$$\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, N) = N \mathcal{H}(S/N, \mathfrak{P}, 1) = N h(s, \mathfrak{P}), \quad (7.35)$$

unde $h \equiv \mathcal{H}/N$ este entalpia specifică (per particulă);

ii. ecuațiile de stare sunt funcții omogene simple numai în raport cu entropia și cu numărul de particule (considerând presiunea ca un parametru auxiliar), astfel că se obțin următoarele formule de reducere

$$T(S, \mathfrak{P}, N) = T(S/N, \mathfrak{P}, 1) = T(s, \mathfrak{P}), \quad (7.36a)$$

$$V(S, \mathfrak{P}, N) = N V(S/N, \mathfrak{P}, 1) = N v(s, \mathfrak{P}), \quad (7.36b)$$

$$\mu(S, \mathfrak{P}, N) = \mu(S/N, \mathfrak{P}, 1) = \mu(s, \mathfrak{P}), \quad (7.36c)$$

pentru că volumul este funcție omogenă de gradul 1, iar temperatura și potențialul chimic sunt funcții omogene de gradul 0;

iii. forma diferențială a entalpiei reduse

$$dh = T ds + v d\mathfrak{P}; \quad (7.37)$$

din care rezultă ecuațiile de stare reduse

$$T(s, \mathfrak{P}) = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{\mathfrak{P}}, \quad (7.38a)$$

$$v(s, \mathfrak{P}) = \left(\frac{\partial h}{\partial \mathfrak{P}} \right)_s, \quad (7.38b)$$

și relația Maxwell redusă

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{\mathfrak{P}} ; \quad (7.39)$$

iv. relația Euler

$$\mathcal{H} = T S + \mu N , \quad (7.40)$$

și respectiv relația Euler redusă

$$h = T s + \mu . \quad (7.41)$$

d) Proprietățile de concavitate - convexitate ale entalpiei $\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, N)$ sunt următoarele:

- este o funcție *concavă* în raport cu presiunea \mathfrak{P} ,
- este o funcție *convexă* în raport cu entropia S și numărul de particule N .

e) Ecuația Gibbs - Duhem pentru entalpie se obține prin particularizarea ecuației generale (2.90)

$$\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, N) - \mathfrak{P} \frac{\partial \mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, N)}{\partial \mathfrak{P}} = \mathcal{U}(S, \mathfrak{P}, N) ,$$

care este o ecuație cu derivate parțiale în care se consideră cunoscută ecuația energiei interne $\mathcal{U}(S, \mathfrak{P}, N)$.

C. Entalpia liberă (potențialul Gibbs)

a) Definiție: *potențialul Gibbs* este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradele de libertate termic și volumic [vezi relația (2.93)]

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N) \equiv \bar{U}_{T, -\mathfrak{P}}(T, \mathfrak{P}, N) = \inf_{S, V} [\mathcal{U}(S, V, N) - T S + \mathfrak{P} V] , \quad (7.42)$$

sau în formă explicită [conform relațiilor (2.54) – (2.55)]

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N) = \mathcal{U}(S, V, N) - T S + \mathfrak{P} V \Big|_{\substack{S=S^0(T, \mathfrak{P}, N) \\ V=V^0(T, \mathfrak{P}, N)}} ,$$

unde $S^0(T, \mathfrak{P}, N)$ și $V^0(T, \mathfrak{P}, N)$ este o soluție a sistemului de ecuații

$$\frac{\partial \mathcal{U}(S, V, N)}{\partial S} = T , \quad (7.43a)$$

$$\frac{\partial \mathcal{U}(S, V, N)}{\partial V} = -\mathfrak{P} . \quad (7.43b)$$

Se observă că fluidul neutru, având un singur grad de libertate netermic-nechimic (anume gradul volumic), există un singur potențial Gibbs, care este simplu.

b) Forma diferențială rezultă prin particularizare expresiei (2.94)

$$d\mathcal{G} = -S dT + V d\mathfrak{P} + \mu dN , \quad (7.44)$$

care arată că reprezentarea potențialului Gibbs are variabilele (T, \mathfrak{P}, N) .

Se vor lista principalele consecințe ale formei diferențiale:

i. ecuațiile de stare [conform relațiilor (2.95)]

$$S(T, \mathfrak{P}, N) = - \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P}, N} , \quad (7.45a)$$

$$V(T, \mathfrak{P}, N) = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{T, N} , \quad (7.45b)$$

$$\mu(T, \mathfrak{P}, N) = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N}\right)_{T, \mathfrak{P}} ; \quad (7.45c)$$

ii. relațiile Maxwell [particularizate din (2.96)]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P},N}, \quad (7.46a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,\mathfrak{P}} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P},N}, \quad (7.46b)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,\mathfrak{P}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{T,N}. \quad (7.46c)$$

c) **Proprietățile de omogenitate** sunt datorate faptului că potențialul Gibbs este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu temperatura și cu presiunea și de gradul 1 în raport cu numărul de particule, adică satisface condiția [care este particularizarea condiției (2.97)]

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, \lambda N) = \lambda \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+.$$

Se vor lista principalele consecințe ale proprietăților de omogenitate ale potențialului Gibbs [obținute prin particularizarea relațiilor (2.98) – (2.101)], dar în acest caz apare particularitatea remarcabilă că este o transformată Legendre maximală:

i. formula de reducere față de N

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N) = N g(T, \mathfrak{P}), \quad (7.47)$$

unde $g \equiv \mathcal{G}/N$ este potențialul Gibbs specific (per particulă);

ii. ecuațiile de stare sunt funcții omogene simple numai în raport cu numărul de particule (considerând temperatura și presiunea ca parametri auxiliari), astfel că se obțin următoarele formule de reducere

$$S(T, \mathfrak{P}, N) = N s(T, \mathfrak{P}), \quad (7.48a)$$

$$V(T, \mathfrak{P}, N) = N v(T, \mathfrak{P}), \quad (7.48b)$$

$$\mu(T, \mathfrak{P}, N) = \mu(T, \mathfrak{P}), \quad (7.48c)$$

pentru că entropia și volumul sunt funcții omogene de gradul 1, iar potențialul chimic este funcție omogenă de gradul 0 [se remarcă independența potențialului chimic în raport cu numărul de particule];

iii. forma diferențială a entalpiei libere reduse

$$dg = -s dT + v d\mathfrak{P}; \quad (7.49)$$

din care rezultă ecuațiile de stare reduse

$$s(T, \mathfrak{P}) = - \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P}}, \quad (7.50a)$$

$$v(T, \mathfrak{P}) = + \left(\frac{\partial g}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T \quad (7.50b)$$

și relația Maxwell redusă

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P}}; \quad (7.51)$$

iv. relația Euler are forma particulară corespunzătoare faptului că potențialul Gibbs este în acest caz o transformată Legendre maximală

$$\mathcal{G} = \mu N, \quad (7.52a)$$

și respectiv relația Euler redusă

$$g = \mu. \quad (7.52b)$$

care arată că pentru fluidul neutru cu o singură componentă chimică potențialul Gibbs specific este egal cu potențialul chimic.

d) Proprietățile de concavitate - convexitate ale potențialului Gibbs $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N)$ sunt următoarele:

- este o funcție *concavă* în raport cu temperatura T și cu presiunea \mathfrak{P} ,
- este o funcție *convexă* în raport cu numărul de particule N .

e) Ecuația Gibbs - Duhem pentru entalpia liberă se obține prin particularizarea ecuației generale (2.102)

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N) - T \frac{\partial \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N)}{\partial T} - \mathfrak{P} \frac{\partial \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N)}{\partial \mathfrak{P}} = \mathcal{U}(T, \mathfrak{P}, N),$$

care este o ecuație cu derivate parțiale în care se consideră cunoscută expresia energiei interne $\mathcal{U}(T, \mathfrak{P}, N)$.

f) Relația dintre potențialul Gibbs și energia liberă se obține prin utilizarea definițiilor (7.18) și (7.42):

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N) &= \inf_{S, V} [\mathcal{U}(S, V, N) - T S + \mathfrak{P} V] \\ &= \inf_V \left\{ \inf_S [\mathcal{U}(S, V, N) - T S] + \mathfrak{P} V \right\} \\ &= \inf_V \left\{ \mathcal{F}(T, V, N) + \mathfrak{P} V \right\}, \end{aligned}$$

sau prin explicitarea infimizării

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N) = \mathcal{F}(T, V, N) + \mathfrak{P} V \Big|_{V=V^0(T, \mathfrak{P}, N)},$$

unde $V^0(T, \mathfrak{P}, N)$ este o soluție a ecuației

$$\frac{\partial \mathcal{F}(T, V, N)}{\partial V} = -\mathfrak{P}.$$

Rezultă că potențialul Gibbs este egal cu transformata Legendre a energiei libere pe gradul de libertate volumic⁸.

D. Potențialul grand-canonic

a) Definiție: *potențialul grand-canonic* este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale pe gradele de libertate termic și chimic [vezi relația (2.103)]

$$\Omega(T, V, \mu) \equiv \bar{\mathcal{U}}_{T, \mu}(T, V, \mu) = \inf_{S, N} [\mathcal{U}(S, V, N) - T S - \mu N], \quad (7.53)$$

sau în formă explicită [conform relațiilor (2.54) - (2.55)]

$$\Omega(T, V, \mu) = \mathcal{U}(S, V, N) - T S - \mu N \Big|_{\substack{S=S^0(T, V, \mu) \\ N=N^0(T, V, \mu)}},$$

unde $S^0(T, V, \mu)$ și $N^0(T, V, \mu)$ este o soluție a sistemului de ecuații

$$\frac{\partial \mathcal{U}(S, V, N)}{\partial S} = T, \quad (7.54a)$$

$$\frac{\partial \mathcal{U}(S, V, N)}{\partial N} = \mu. \quad (7.54b)$$

⁸Rezultatul obținut este identic cu cel pentru un sistem termodinamic arbitrar.

b) Forma diferențială rezultă prin particularizare expresiei (2.104)

$$d\Omega = -S dT - \mathfrak{P} dV - N d\mu, \quad (7.55)$$

care arată că reprezentarea potențialului grand-canonic are variabilele (T, V, μ) .

Se vor lista principalele consecințe ale formei diferențiale:

i. ecuațiile de stare [conform relațiilor (2.105)]

$$S(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad (7.56a)$$

$$\mathfrak{P}(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad (7.56b)$$

$$N(T, \mathfrak{P}, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}; \quad (7.56c)$$

ii. relațiile Maxwell [particularizate din (2.106)]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad (7.57a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad (7.57b)$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T, \mu}. \quad (7.57c)$$

c) Proprietățile de omogenitate sunt datorate faptului că potențialul grand-canonic este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu temperatura și cu potențialul chimic și de gradul 1 în raport cu volumul, adică satisface condiția [care este particularizarea condiției (2.107)]

$$\Omega(T, \lambda V, \mu) = \lambda \Omega(T, V, \mu), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+.$$

Se vor lista principalele consecințe ale proprietăților de omogenitate ale potențialului grand-canonic [obținute prin particularizarea relațiilor (2.108) – (2.111)], dar în acest caz apare particularitatea remarcabilă că este o transformată Legendre maximală:

i. formula de reducere față de V (nu mai este posibilă reducerea față de numărul de particule):

$$\Omega(T, V, \mu) = -V \omega(T, \mu), \quad (7.58)$$

unde $\omega \equiv \Omega/V$ este densitatea volumică de potențial grand-canonic;

ii. ecuațiile de stare sunt funcții omogene simple numai în raport cu volumul (considerând temperatura și potențialul chimic ca parametri auxiliari), astfel că se obțin următoarele formule de reducere

$$S(T, V, \mu) = V s(T, \mu), \quad (7.59a)$$

$$\mathfrak{P}(T, V, \mu) = \mathfrak{P}(T, \mu), \quad (7.59b)$$

$$N(T, V, \mu) = V n(T, \mu), \quad (7.59c)$$

unde $s \equiv S/V$ este densitatea volumică de entropie și $n \equiv N/V$ este densitatea volumică de particule; relațiile (7.59) sunt bazate pe faptul că entropia și numărul de particule sunt funcții omogene de gradul 1, iar presiunea este funcție omogenă de gradul 0 [se remarcă independența presiunii în raport cu volumul];

iii. forma diferențială a densității de potențial grand-canonic

$$d\omega = -s dT - n d\mu, \quad (7.60)$$

din care rezultă ecuațiile de stare reduse

$$s(T, \mu) = - \left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_{\mu}, \quad (7.61a)$$

$$n(T, \mu) = - \left(\frac{\partial \omega}{\partial \mu} \right)_T, \quad (7.61b)$$

și relația Maxwell redusă

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_\mu ; \quad (7.62)$$

iv. relația Euler are forma particulară corespunzătoare faptului că potențialul grand-canonic este în acest caz o transformată Legendre maximală

$$\Omega = - \mathfrak{P} V , \quad (7.63a)$$

și respectiv relația Euler redusă

$$\omega = - \mathfrak{P} . \quad (7.63b)$$

care arată că pentru fluidul neutru cu o singură componentă chimică densitatea volumică a potențialul grand-canonic este egală cu opusul presiunii.

d) Proprietățile de concavitate - convexitate ale potențialului grand-canonic sunt următoarele:

- este o funcție *concavă* în raport cu temperatura T și cu potențialul chimic μ ,
- este o funcție *convexă* în raport cu volumul V .

e) Ecuația Gibbs - Duhem pentru potențialul grand-canonic se obține prin particularizarea ecuației generale (2.112)

$$\Omega(T, V, \mu) - T \frac{\partial \Omega(T, V, \mu)}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Omega(T, V, \mu)}{\partial \mu} = \mathcal{U}(T, V, \mu) ,$$

care este o ecuație cu derivate parțiale în care se consideră cunoscută expresia energiei interne $\mathcal{U}(T, V, \mu)$.

f) Relația dintre potențialul grand-canonic și energia liberă se obține prin utilizarea definițiilor (7.18) și (7.53):

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= \inf_{S, N} [\mathcal{U}(S, V, N) - T S - \mu N] \\ &= \inf_N \left\{ \inf_S [\mathcal{U}(S, V, N) - T S] - \mu N \right\} \\ &= \inf_N \left\{ \mathcal{F}(T, V, N) - \mu N \right\} , \end{aligned}$$

sau prin explicitarea infimizării

$$\Omega(T, V, \mu) = \mathcal{F}(T, V, N) - \mu N \Big|_{N=N^0(T, V, \mu)} ,$$

unde $N^0(T, V, \mu)$ este o soluție a ecuației

$$\frac{\partial \mathcal{F}(T, V, N)}{\partial N} = \mu .$$

Rezultă că potențialul grand-canonic este egal cu transformata Legendre a energiei libere pe gradul de libertate chimic.

7.1.4 Coeficienți termodinamici

Se vor utiliza definițiile generale ale coeficienților termodinamici și relațiile generale dintre acești coeficienți care au fost prezentate în Capitolul 3 pentru a obține prin particularizare coeficienții cei mai importanți ai fluidului neutru. Apoi se vor deduce principalele relații dintre acești coeficienți, reluându-se demonstrațiile generale în cazul simplificat al fluidului neutru.

A. Definiții

Se vor relua definițiile generale ale principalilor coeficienți termodinamici, prin particularizare la fluidul neutru. Deoarece toți coeficienții importanți ai fluidului neutru implică sistemul termodinamic închis, se va efectua în mod sistematic reducerea în raport cu numărul de particule. Din punct de vedere matematic operația de reducere sistematică a tuturor mărimilor față de numărul de particule oferă avantajul formal foarte important că transformă o problemă cu 3 variabile într-o problemă cu 2 variabile.

Capacități calorice (sensibile) se obțin prin particularizarea relațiilor (3.4); pentru fluidul neutru sunt importante următoarele capacități calorice simple

- *capacitatea calorică isocoră*

$$C_{V,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (7.64a)$$

- *capacitatea calorică isobară*

$$C_{\mathfrak{p},N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathfrak{p},N}. \quad (7.64b)$$

Datorită faptului că aceste capacități calorice sunt mărimi extensive, iar pentru fluidul neutru variabila de reducere naturală este numărul de particule, se utilizează căldurile specifice:

- *căldura specifică isocoră*

$$c_V = \frac{C_{V,N}}{N} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v, \quad (7.65a)$$

- *căldura specifică isobară*

$$c_P = \frac{C_{\mathfrak{p},N}}{N} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\mathfrak{p}}, \quad (7.65b)$$

Coeficienți termici se obțin prin particularizarea relațiilor (3.14) și (3.15); pentru fluidul neutru sunt importanți următorii coeficienți termici simpli

- *coeficientul de dilatare isobar*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\mathfrak{p},N} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{p}}, \quad (7.66a)$$

- *coeficientul termic isocor al presiunii*

$$\beta = \frac{1}{\mathfrak{p}} \left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{\mathfrak{p}} \left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial T} \right)_v. \quad (7.66b)$$

Coeficienți de compresibilitate se obțin prin particularizarea relațiilor (3.11); pentru fluidul neutru sunt importanți următorii coeficienți de compresibilitate simpli

- *coeficientul de compresibilitate isoterm*

$$\kappa_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{p}} \right)_{T,N} = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{p}} \right)_T, \quad (7.67a)$$

- *coeficientul de compresibilitate adiabatic*

$$\kappa_S = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{p}} \right)_{S,N} = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{p}} \right)_s, \quad (7.67b)$$

B. Relații între coeficienți

Se vor prezenta deducerile pentru 3 relații importante dintre coeficienții termodinamici simpli ai fluidului neutru. Deși în Capitolul 3 au fost prezentate demonstrațiile relațiilor în cazul general, se vor relua aceste relații, pentru că în cazul prezent acestea sunt simplificate, astfel încât sunt mai facile.

Relația dintre coeficienții termici (coeficientul de dilatare isobară și coeficientul termic isocor al presiunii)

$$\beta = \frac{1}{\wp} \frac{\alpha}{\kappa_T}, \quad (7.68)$$

care este particularizarea relației (3.24).

Demonstrație: Se utilizează definiția (7.66b) a coeficientului termic isocor al presiunii, apoi se transformă derivata isocoră a presiunii în derivate ale volumului specific prin utilizarea formulei (A.21) a funcțiilor implicite, iar în final derivatele volumului specific sunt exprimate prin coeficientul de dilatare isobar și prin coeficientul de compresibilitate isoterm, conform definițiilor (7.66a) și (7.67a); atunci, rezultă egalitățile succesive:

$$\beta = \frac{1}{\wp} \left(\frac{\partial \wp}{\partial T} \right)_v = \frac{-1}{\wp} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_\wp}{\left(\frac{\partial v}{\partial \wp} \right)_T} = \frac{-1}{\wp} \frac{v \cdot \alpha}{-v \cdot \kappa_T}.$$

În ultimul termen, după simplificări banale, se obține relația (7.68). \square

Relația Reech raportul coeficienților de compresibilitate adiabatic și isoterm este egal cu raportul căldurilor specifice isocoră și isobară

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{c_V}{c_P}, \quad (7.69)$$

care este particularizarea relației (3.26).

Demonstrație: Se utilizează definiția coeficientului de compresibilitate adiabatic (7.67b) și se transformă derivata parțială într-un jacobian, conform relației (A.15), pentru a facilita schimbările de variabile; apoi se efectuează, cu formula (A.17), schimbarea de variabile care să producă coeficientul de compresibilitate isoterm, astfel că rezultă egalitățile următoare:

$$\kappa_S = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \wp} \right)_s = \frac{-1}{v} \frac{\partial (v, s)}{\partial (\wp, s)} = \frac{-1}{v} \frac{\partial (v, s)}{\partial (v, T)} \frac{\partial (v, T)}{\partial (\wp, T)} \frac{\partial (\wp, T)}{\partial (\wp, s)}.$$

În ultimul termen se transformă jacobianii în derivate parțiale și se utilizează formula (A.20) a funcțiilor implicite; în final se utilizează definițiile (7.65) și (7.67a) ale căldurilor specifice isocoră și isobară, respectiv a coeficientului de compresibilitate isoterm, astfel că rezultă

$$\kappa_S = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \wp} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_\wp = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \wp} \right)_T \cdot \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\wp} = \kappa_T \frac{c_V}{c_P},$$

care este echivalentă cu relația (7.69). \square

Relația Mayer pentru căldurile specifice

$$c_P - c_V = T v \frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \quad (7.70)$$

care este particularizarea relației (3.28).

Demonstrație: Se utilizează definiția căldurii specifice isobare (7.65b) și se transformă derivata parțială într-un jacobian, conform relației (A.15), pentru a facilita schimbările de variabile; apoi se efectuează, cu formula (A.17), schimbarea de variabile $(T, \mathfrak{P}) \rightarrow (T, v)$ care să conducă la căldura specifică isocoră, astfel că rezultă egalitățile următoare:

$$c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} = T \frac{\partial (s, \mathfrak{P})}{\partial (T, \mathfrak{P})} = T \frac{\partial (s, \mathfrak{P})}{\partial (T, v)} \frac{\partial (T, v)}{\partial (T, \mathfrak{P})}.$$

În ultimul termen, primul jacobian se exprimă ca un determinant de ordinul 2, iar al doilea se reduce la o simplă derivată parțială; după efectuarea operațiilor algebrice standard se obține

$$\begin{aligned} c_P &= T \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v & \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \\ \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v & \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T \end{vmatrix} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T \\ &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T. \end{aligned}$$

Primul termen al ultimei egalități se reduce la căldura specifică isocoră, datorită faptului că ultimele 2 derivate parțiale se anihilează reciproc, conform formulei (A.20), iar prima parte este membrul drept al definiției (7.65a)

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = c_V.$$

Al doilea termen al aceleiași egalități se transformă utilizând relația Maxwell a energiei libere reduse (7.27) pentru derivata parțială a entropiei, apoi se substituie derivatele parțiale rămase prin coeficienții termodinamici β și κ_T , conform definițiilor (7.66b) și respectiv (7.67a), iar în final se elimină coeficientul β cu ajutorul relației (7.68); atunci rezultă egalitățile următoare:

$$\begin{aligned} T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T &= T \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v \right]^2 \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T = T [\mathfrak{P} \beta]^2 (-v \kappa_T) \\ &= T \left(\frac{\alpha}{\kappa_T} \right)^2 (-v \kappa_T). \end{aligned}$$

În final, efectuând simplificările banale și adunând ultimele rezultate în egalitatea inițială se obține

$$c_P = c_V + T v \frac{\alpha^2}{\kappa_T},$$

care este echivalentă cu relația (7.70). □

7.1.5 Proprietăți specifice ale reprezentării energiei libere pentru fluidul neutru ca sistem închis

Se consideră că stările de echilibru ale fluidului neutru sunt descrise prin variabilele (T, V, N) , iar sistemul este închis ($N = \text{constant}$), astfel încât sunt active numai gradele de libertate termic și volumic.

În cazul acestei reprezentări termodinamice, potențialul termodinamic natural este energia liberă $\mathcal{F}(T, V, N)$, definit prin relația (7.18). Datorită faptului că sistemul este închis, este convenabil să se efectueze reducerea energiei libere în raport cu numărul de particule, conform relației (7.23), iar forma diferențială redusă este (7.25). Se vor prezenta principalele rezultate obținute asupra fluidului neutru utilizând reprezentarea redusă (T, v) .

A. Ecuația calorică de stare a fost definită prin relația (2.35), $\mathcal{U} = \mathcal{U}(T, V, N)$ și are următoarele proprietăți importante.

a) Utilizând definiția (2.35) împreună cu formulele de reducere (7.23) și (7.24a) se efectuează reducerea ecuației calorice de stare

$$u(T, V, N) = \mathcal{F}(T, V, N) + T \mathcal{S}(T, V, N) = N [f(T, v) + T s(T, v)] \equiv N u(T, v),$$

unde ecuația calorică de stare redusă este

$$u(T, v) = f(T, v) + T s(T, v). \quad (7.71)$$

b) Derivatele ecuației calorice de stare reduse se exprimă cu ajutorul căldurii specifice isocore și a ecuației de stare a presiunii:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_V, \quad (7.72)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v - \mathfrak{P}. \quad (7.73)$$

Demonstrație:

Se efectuează derivarea formală a definiției (7.71)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v + s + T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v;$$

primii doi termeni se reduc, conform ecuației de stare reduse (7.26a), iar ultimul termen este c_V , conform definiției (7.65a), astfel că se obține relația (7.72).

Pentru a doua derivată se procedează analog și prin derivarea formală a definiției (7.71) se obține

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T + T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T;$$

primul termen se reduce la presiune, conform ecuației de stare reduse (7.26b), iar al doilea termen se transformă în derivata presiunii prin utilizarea relației Maxwell (7.27), astfel că rezultă relația (7.73). \square

Pe baza relațiilor precedente se obțin următoarele proprietăți:

• forma diferențială a ecuației calorice de stare este complet determinată de cunoașterea căldurii specifice isocore $c_V(T, v)$ și a ecuației de stare a presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$

$$du = c_V dT + \left[T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v - \mathfrak{P} \right] dv,$$

care prin integrare, prin metoda utilizată pentru deducerea expresiei (A.9), conduce la obținerea ecuației calorice de stare reduse $u(T, v)$ până la o constantă aditivă;

• ecuația de stare a presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$ permite determinarea dependenței în raport cu volumul specific v a căldurii specifice isocore

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial T^2} \right)_v. \quad (7.74)$$

Demonstrație: Se vor prezenta 2 variante:

1. Se transformă derivata căldurii specifice în derivata mixtă a energiei interne, conform relației (7.72), se inversează ordinea de derivare și apoi se utilizează relația (7.73), rezultând setul de egalități

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v - \mathfrak{P} \right] = T \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial T^2} \right)_v.$$

2. Se utilizează definiția căldurii specifice isocoră (7.65a), apoi se inversează ordinea de derivare a entropiei specifice și în final se utilizează relația Maxwell (7.27), rezultând egalitățile

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v} \right)_T = T \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial T^2} \right)_v,$$

adică s-a obținut relația (7.74)⁹. \square

⁹Se observă că a doua variantă de demonstrație este mai directă și nu face apel la relațiile (7.72) – (7.73).

B. Coeficienții termodinamici simpli κ_T , α și β se obțin numai din cunoașterea ecuației de stare a presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$, prin transformarea derivatelor din definiții conform formulelor (A.20) – (A.21), sau utilizând direct definiția (în cazul coeficientului β):

$$\begin{aligned}\kappa_T &= \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T = \frac{-1}{v} \frac{1}{\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T} \\ \alpha &= \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} = \frac{-1}{v} \frac{\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T} \\ \beta &= \frac{1}{\mathfrak{P}} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v.\end{aligned}$$

Trebuie să se observe că dacă se cunosc coeficienții c_V , α și κ_T , atunci utilizând relația (7.68) se determină β , utilizând relația Mayer (7.70) se determină c_P și în final utilizând relația Reech (7.69) se determină κ_S .

C. Determinarea ecuației de stare a presiunii S-a arătat anterior că ecuația de stare a presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$ permite calcularea coeficienților termodinamici α și κ_T prin operații de derivare. Problema se poate inversa, adică se consideră cunoscute expresiile coeficienților de compresibilitate isotermă $\kappa_T(T, v)$ și de dilatare isobar $\alpha(T, v)$; atunci, din relațiile anterioare se pot exprima derivatele presiunii prin coeficienții precedenți

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T &= \frac{-1}{v \kappa_T} \\ \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v &= -v \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T \alpha = \frac{\alpha}{\kappa_T}\end{aligned}$$

astfel încât forma diferențială a presiunii (în raport cu variabilele T și v) este

$$d\mathfrak{P} = \frac{\alpha}{\kappa_T} dT - \frac{1}{v \kappa_T} dv. \quad (7.75)$$

Prin integrarea formei diferențiale precedente, utilizând metoda care a produs expresia (A.9), se obține expresia ecuației de stare $\mathfrak{P}(T, v)$ care conține o constantă aditivă arbitrară; această constantă se poate determina dacă se cunoaște o condiție suplimentară satisfăcută de presiune.

D. Determinarea termodinamicii din informația minimală Conform proprietăților prezentate anterior, informația minimală pentru a deduce termodinamica fluidului neutru ca sistem închis este cunoașterea *dependenței de temperatură* a căldurii specifice isocore $c_V(T, v)$ și a cunoașterii *totale* a ecuației de stare a presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$.

Atunci, se obțin succesiv următoarele rezultate.

- Dependența de volum a căldurii specifice isocore este determinată de ecuația de stare a presiunii, conform relației (7.74), astfel încât prin integrare în raport cu volumul se obține până la o constantă aditivă această căldură specifică (pentru determinarea constantei este necesar să se cunoască o condiție suplimentară satisfăcută de căldura specifică).

- Derivatele entropiei în raport cu temperatura și cu volumul specific se determină utilizând definiția căldurii specifice isocore (considerată cunoscută) (7.65a) și relația Maxwell redusă (7.27)

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v &= \frac{c_V}{T} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T &= \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v\end{aligned}$$

de unde rezultă forma diferențială a entropiei în reprezentarea (T, v) :

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v dv. \quad (7.76)$$

Prin integrarea formei diferențiale precedente, utilizând metoda care a produs expresia (A.9), se obține expresia celei de-a doua ecuații de stare $s(T, v)$ care conține o constantă aditivă arbitrară; această constantă se poate determina dacă se cunoaște o condiție suplimentară satisfăcută de presiune.

• Cunoscând cele 2 ecuații de stare $s(T, v)$ și $\mathfrak{P}(T, v)$ se obține forma diferențială a energiei libere reduse (7.25); atunci, prin integrare cu metoda utilizată la deducerea expresiei (A.9), se obține energia liberă redusă $f(T, v)$ până la o constantă aditivă. Energia liberă totală se obține cu relația (7.23), astfel încât constanta aditivă este multiplicată cu numărul de particule $\mathcal{F}(T, V, N) = N [f(T, V/N) + C]$.

Trebuie observat că atâta timp cât se consideră fluidul neutru ca sistem termodinamic închis, constanta aditivă a energiei libere reduse este fără importanță, deoarece singura mărime fizică observabilă dependentă de această constantă este potențialul chimic care are importanță numai când sistemul are frontiera permeabilă la particule.

7.1.6 Proprietăți specifice ale reprezentării entalpiei libere pentru fluidul neutru ca sistem închis

Se consideră că stările de echilibru ale fluidului neutru sunt descrise prin variabilele (T, \mathfrak{P}, N) , iar sistemul este închis ($N = \text{constant}$), astfel încât sunt active numai gradele de libertate termic și volumic.

În cazul acestei reprezentări termodinamice, potențialul termodinamic natural este entalpia liberă (potențialul Gibbs) $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N)$, definit prin relația (7.42). Datorită faptului că sistemul este închis, este convenabil să se efectueze reducerea entalpiei libere în raport cu numărul de particule, conform relației (7.47), iar forma diferențială redusă este (7.49).

Se vor prezenta principalele rezultate obținute asupra fluidului neutru utilizând reprezentarea redusă $(T, \mathfrak{P})^{10}$.

A. Ecuația calorică generalizată de stare a fost definită în Secțiunea 3.2.2 pentru un sistem termodinamic arbitrar; pentru fluidul neutru există o singură ecuație calorică generalizată de stare, aceasta fiind entalpia exprimată prin temperatură, presiune și număr de particule $\mathcal{H} = \mathcal{H}(T, \mathfrak{P}, N)$. În continuare se vor evidenția cele mai importante proprietăți ale acestei ecuații calorice de stare (pentru discuția prezentă).

a) Prin utilizarea definiției, împreună cu formulele de reducere (7.47) și (7.48a), se efectuează reducerea ecuației calorice generalizate de stare

$$\mathcal{H}(T, \mathfrak{P}, N) = \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N) + T S(T, \mathfrak{P}, N) = N [g(T, \mathfrak{P}) + T s(T, \mathfrak{P})] \equiv N h(T, \mathfrak{P}),$$

unde ecuația calorică generalizată de stare redusă este

$$h(T, \mathfrak{P}) = g(T, \mathfrak{P}) + T s(T, \mathfrak{P}). \quad (7.77)$$

b) Derivatele ecuației calorice generalizate de stare reduse se exprimă cu ajutorul căldurii specifice isobare și a ecuației de stare a volumului:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} = c_P, \quad (7.78)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_v \quad (7.79)$$

Demonstrație:

Se efectuează derivarea formală a definiției (7.77)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} + s + T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}};$$

¹⁰Prezentarea din această secțiune este similară cu cea din secțiunea precedentă.

primii doi termeni se anihilează, conform ecuației de stare reduse (7.50a), iar ultimul termen este c_P , conform definiției (7.65b), astfel că se obține relația (7.78).

Pentru a doua derivată se procedează analog și prin derivarea formală a definiției (7.77) se obține

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T = \left(\frac{\partial g}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T + T \left(\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T ;$$

primul termen este volumul specific, conform ecuației de stare reduse (7.50b), iar al doilea termen se transformă în derivata volumului prin utilizarea relației Maxwell (7.51), astfel că rezultă relația (7.79). \square

Pe baza relațiilor precedente se obțin următoarele proprietăți:

• forma diferențială a ecuației calorice generalizate de stare este complet determinată de cunoașterea căldurii specifice isobare $c_P(T, \mathfrak{P})$ și a ecuației de stare a volumului specific $v(T, \mathfrak{P})$

$$dh = c_P dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P}} \right] d\mathfrak{P} ,$$

iar apoi prin integrare, prin metoda utilizată pentru deducerea expresiei (A.9), se poate obține ecuația calorică generalizată de stare redusă $h(T, \mathfrak{P})$, până la o constantă aditivă;

• ecuația de stare a volumului $v(T, \mathfrak{P})$ permite determinarea dependenței în raport cu presiunea \mathfrak{P} a căldurii specifice isobare

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_{\mathfrak{P}} . \quad (7.80)$$

Demonstrație: Se vor prezenta 2 variante:

1. Se transformă derivata căldurii specifice în derivata mixtă a entalpiei, conform relației (7.78), se inversează ordinea de derivare și apoi se utilizează relația (7.79), rezultând setul de egalități

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T = \frac{\partial^2 h}{\partial \mathfrak{P} \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial h}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P}} \right] = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_{\mathfrak{P}} .$$

2. Se utilizează definiția căldurii specifice isobară (7.65b), apoi se inversează ordinea de derivare a entropiei specifice și în final se utilizează relația Maxwell (7.51), rezultând egalitățile

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T = T \frac{\partial^2 s}{\partial \mathfrak{P} \partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_{\mathfrak{P}} ,$$

adică s-a obținut relația (7.80)¹¹. \square

B. Coeficienții termodinamici simpli κ_T și α se obțin numai din cunoașterea ecuației de stare a volumului $v(T, \mathfrak{P})$, prin aplicarea directă a definițiilor (7.66a) și (7.67a)

$$\begin{aligned} \kappa_T &= \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T \\ \alpha &= \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P}} . \end{aligned}$$

Trebuie să se observe că dacă se cunosc coeficienții c_P , α și κ_T , atunci utilizând relația (7.68) se determină β , utilizând relația Mayer (7.70) se determină c_V și în final utilizând relația Reech (7.69) se determină κ_S .

¹¹Se observă că a doua variantă de demonstrație este mai directă și nu face apel la relațiile (7.78) - (7.79).

C. Determinarea ecuației de stare a volumului S-a arătat anterior că ecuația de stare a volumului $v(T, \mathfrak{P})$ permite calcularea coeficienților termodinamici α și κ_T prin operații de derivare. Problema se poate inversa, adică se consideră cunoscute expresiile coeficienților de compresibilitate isotermă $\kappa_T(T, \mathfrak{P})$ și de dilatare isobar $\alpha(T, \mathfrak{P})$; atunci, din relațiile anterioare se pot exprima derivatele logaritmului volumului prin coeficienții precedenți

$$\alpha(T, \mathfrak{P}) = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}},$$

$$\kappa_T(T, \mathfrak{P}) = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T = - \left(\frac{\partial \ln v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T,$$

astfel încât forma diferențială a volumului specific (în raport cu variabilele T și \mathfrak{P}) este

$$d \ln v = \alpha dT - \kappa_T d\mathfrak{P}. \quad (7.81)$$

Prin integrarea formei diferențiale precedente, utilizând metoda care a produs expresia (A.9), se obține expresia logaritmului ecuației de stare $v(T, \mathfrak{P})$ care conține o constantă aditivă arbitrară; această constantă se poate determina dacă se cunoaște o condiție suplimentară satisfăcută de volumul specific.

D. Determinarea termodinamicii din informația minimală Conform proprietăților prezentate anterior, informația minimală pentru a deduce termodinamica fluidului neutru ca sistem închis este cunoașterea *dependenței de temperatură* a căldurii specifice isobare $c_P(T, \mathfrak{P})$ și a cunoașterii *totale* a ecuației de stare a volumului $v(T, \mathfrak{P})$.

Atunci, se obțin succesiv următoarele rezultate.

- Dependența de presiune a căldurii specifice isobare este determinată de ecuația de stare a volumului, conform relației (7.80), astfel încât prin integrare în raport cu presiunea se obține până la o constantă aditivă această căldură specifică (pentru determinarea constantei este necesar să se cunoască o condiție suplimentară satisfăcută de căldura specifică).

- Derivatele entropiei în raport cu temperatura și cu presiunea se determină utilizând definiția căldurii specifice isobare (considerată cunoscută) (7.65b) și relația Maxwell redusă (7.51)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} = \frac{c_P}{T},$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}},$$

de unde rezultă forma diferențială a entropiei în reprezentarea (T, \mathfrak{P}) :

$$ds = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} dv. \quad (7.82)$$

Prin integrarea formei diferențiale precedente, utilizând metoda care a produs expresia (A.9), se obține expresia celei de-a doua ecuații de stare $s(T, \mathfrak{P})$ care conține o constantă aditivă arbitrară; această constantă se poate determina dacă se cunoaște o condiție suplimentară satisfăcută de presiune.

- Cunoșcând cele 2 ecuații de stare $s(T, \mathfrak{P})$ și $v(T, \mathfrak{P})$ se obține forma diferențială a entalpiei libere reduse (7.49); atunci, prin integrare cu metoda utilizată la deducerea expresiei (A.9), se obține entalpia liberă redusă $g(T, \mathfrak{P})$ până la o constantă aditivă. Entalpia liberă totală (potențialul Gibbs) se obține cu relația (7.47), astfel încât constanta aditivă este multiplicată cu numărul de particule $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N) = N [g(T, \mathfrak{P}) + C]$.

Trebuie observat că atâta timp cât se consideră fluidul neutru ca sistem termodinamic închis, constanta aditivă a entalpiei libere reduse este fără importanță, deoarece singura mărime fizică observabilă dependentă de această constantă este potențialul chimic care are importanță numai când sistemul are frontiera permeabilă la particule.

7.1.7 Procese termodinamice cuasi-statice

Se vor prezenta principalele procese termodinamice cuasi-statice ale unui fluid neutru ca sistem închis:

- procesele simple – *isoterm*, *izentrop* (adiabatic), *isocor* și *isobar*;
- procesele speciale – *iso-capacitate calorică* (politrop), *isoenergetic* (Joule – Gay-Lussac) și *isoentalpic* (Joule – Thomson).

Pentru fiecare dintre aceste procese se vor deduce mărimile caracteristice, care se vor exprima cu ajutorul coeficienților termodinamici simpli.

Pentru cele 4 procese termodinamice simple se vor deduce expresiile lucrului de compresie și ale cantității de căldură utilizând ca variabile diferiți parametri de stare; datorită faptului că pentru procesele simple unul dintre cei 4 parametri de stare (intensiv și extensiv) ale gradelor de libertate termodinamice active (adică gradul termic și gradul volumic) este constant rezultă că se pot utiliza cel mult 3 reprezentări termodinamice pentru descrierea fiecărui proces simplu: parametrul constant și unul dintre ceilalți 3 parametri de stare. De fapt, cu excepția procesului adiabatic, se preferă să se evite utilizarea entropiei ca variabilă, deoarece această mărime nu este direct observabilă; ca urmare, rămân numai 2 alegeri.

Conform formelor diferențiale generale (2.20) – (2.21) cantitatea de căldură și lucrul de compresie au următoarele expresii pentru procese cuasi-statice finite (între stările inițială "i" și finală "f")

$$Q_{if}^{(\varphi)} = \int_i^f T_\varphi dS_\varphi ,$$

$$L_{if}^{(\varphi)} = - \int_i^f \mathfrak{P}_\varphi dV_\varphi .$$

unde atât integralii T_φ și respectiv \mathfrak{P}_φ , cât și elementele diferențiale dS_φ , respectiv dV_φ au expresii dependente de proces și de variabila utilizată.

A. Procesul isoterm

Procesul *isoterm* este procesul cuasi-static al fluidului neutru în care *sistemul este închis și temperatura este constantă*

$$\begin{cases} T & = \text{constant} , \\ N & = \text{constant} . \end{cases}$$

Conform discuției anterioare, alături de variabilele constante (T, N), a treia variabilă va fi unul dintre parametrii de stare ai gradului volumic, sau *volumul* (adică se lucrează în reprezentarea energiei libere $\{T, V, N\}$), sau *presiunea* (adică se lucrează în reprezentarea potențialului Gibbs $\{T, \mathfrak{P}, N\}$); în primul caz ecuația procesului este $\mathfrak{P}(T, V, N) = \mathfrak{P}_{T,N}(V)$, iar în al doilea caz ecuația procesului este $V(T, \mathfrak{P}, N) = V_{T,N}(\mathfrak{P})$.

A.1. Cantitatea de căldură isotermă se va exprima pentru ambele alegeri ale variabilei de lucru – volumul sau presiunea.

i. Dacă se alege ca variabilă volumul, atunci variația infinezimală de entropie se exprimă prin diferențiala formală

$$dS_T(V) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} dV ;$$

utilizând una dintre relațiile Maxwell ale energiei libere (7.22a) și definiția coeficientului termic al presiunii (7.66b) derivata din diferențiala anterioară devine

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_{V,N} = \mathfrak{P} \beta ,$$

astfel că diferențiala isotermă a entropiei ca funcție de volum este

$$dS_T = \mathfrak{P} \beta dV .$$

Atunci, variația de entropie și cantitatea de căldură corespunzătoare pentru procesul izoterm în care volumul variază de la V_i la V_f sunt

$$\Delta S_{if}^{(T)} = \int_{V_i}^{V_f} \mathfrak{P} \beta \Big|_{(T,V,N)} dV, \quad (7.83a)$$

$$Q_{if}^{(T)} = T \Delta S_{if}^{(T)}. \quad (7.83b)$$

ii. Dacă se alege ca variabilă presiunea, atunci variația infinitezimală de entropie se exprimă prin diferențiala formală

$$dS_T(\mathfrak{P}) = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T,N} d\mathfrak{P};$$

utilizând una dintre relațiile Maxwell ale potențialului Gibbs (7.46a) și definiția coeficientului de dilatare isobară (7.66a) derivată din diferențiala anterioară devine

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T, N} \right)_{\mathfrak{P}} = -V \alpha,$$

astfel că diferențiala isotermă a entropiei ca funcție de presiune este

$$dS_T = -V \alpha d\mathfrak{P}.$$

Atunci, variația de entropie și cantitatea de căldură corespunzătoare pentru procesul izoterm în care presiunea variază de la \mathfrak{P}_i la \mathfrak{P}_f sunt

$$\Delta S_{if}^{(T)} = - \int_{\mathfrak{P}_i}^{\mathfrak{P}_f} V \alpha \Big|_{(T,\mathfrak{P},N)} d\mathfrak{P}, \quad (7.84a)$$

$$Q_{if}^{(T)} = T \Delta S_{if}^{(T)}. \quad (7.84b)$$

A.2. Lucrul de compresie izoterm se va exprima în mod similar cu exprimările cantității de căldură izotermă pentru ambele alegeri ale variabilei de lucru – volumul sau presiunea.

i. Dacă se alege ca variabilă volumul, atunci lucrul de compresie izoterm în care volumul variază de la V_i la V_f se scrie direct din definiție

$$\mathcal{L}_{if}^{(T)} = - \int_{V_i}^{V_f} \mathfrak{P}(T, V, N) dV. \quad (7.85a)$$

ii. Dacă se alege ca variabilă presiunea, atunci variația infinitezimală de volum se exprimă prin diferențiala formală

$$dV_T(\mathfrak{P}) = \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T,N} d\mathfrak{P};$$

utilizând definiția (7.67a) a coeficientului de compresibilitate isotermă κ_T expresia anterioară devine

$$dV_T(\mathfrak{P}) = -V \kappa_T d\mathfrak{P},$$

astfel încât lucrul de compresie izoterm în care presiunea variază de la \mathfrak{P}_i la \mathfrak{P}_f se scrie în forma

$$\mathcal{L}_{if}^{(T)} = \int_{\mathfrak{P}_i}^{\mathfrak{P}_f} \mathfrak{P} \cdot V \kappa_T \Big|_{(T,\mathfrak{P},N)} d\mathfrak{P}. \quad (7.85b)$$

B. Procesul adiabatic (izentrop)

Procesul *adiabatic* (sau altfel numit *izentrop*) este procesul cuasi-static al fluidului neutru în care *sistemul este închis și entropia este constantă*

$$\begin{cases} S = \text{constant}, \\ N = \text{constant}. \end{cases}$$

Conform discuției anterioare, alături de variabilele constante (S, N) , a treia variabilă va fi unul dintre parametrii de stare ai gradului volumic, sau *volumul* (adică se lucrează în reprezentarea termodinamică fundamentală $\{S, V, N\}$), sau *presiunea* (adică se lucrează în reprezentarea entalpiei $\{S, \mathfrak{P}, N\}$); de fapt, este utilizată în mod suplimentar și a treia reprezentare care are variabilele (V, \mathfrak{P}, N) , dar aceasta nu este o reprezentare standard (pentru că nu utilizează nici un parametru de stare termic, dar sunt prezenți ambii parametrii de stare volumici).

În funcție de reprezentarea utilizată ecuația procesului adiabatic se exprimă în următoarele forme

- i. $S(T, V, N) = \text{constant}$, de unde rezultă $f_1(T, V) = \text{constant}$;
- ii. $S(T, \mathfrak{P}, N) = \text{constant}$, de unde rezultă $f_2(T, \mathfrak{P}) = \text{constant}$;
- iii. din ecuația procesului adiabatic $S(T, V, N) = \text{constant}$ și cu ajutorul ecuației de stare $\mathfrak{P} = \mathfrak{P}(T, V, N)$ se elimină temperatura astfel încât rezultă pentru ecuația procesului adiabatic o relație de forma $f_3(V, \mathfrak{P}) = \text{constant}$.

B.1. Cantitatea de căldură adiabatică este nulă pentru oricare dintre cele 3 alegeri ale variabilei de lucru – volumul, presiunea, sau temperatura. Această proprietate este consecința directă a definiției procesului ca izentrop $S = \text{constant}$, de unde rezultă $dS = 0$, astfel că variația de entropie în procesul finit este nulă

$$\Delta S_{if}^{(ad)} = 0 . \quad (7.86)$$

Conform definiției (2.20), căldura infinitesimală este $\delta Q = T dS = 0$, astfel că pentru procesul adiabatic finit se obține

$$Q_{if}^{(ad)} = 0 . \quad (7.87)$$

B.2. Lucrul de compresie adiabatic se va exprima analog lucrului de compresie izoterm, dar pentru toate cele 3 alegeri ale variabilei de lucru – volumul, presiunea sau temperatura.

i. Dacă se alege ca variabilă volumul, atunci lucrul de compresie adiabatic în care volumul variază de la V_i la V_f se scrie direct din definiție

$$\mathcal{L}_{if}^{(ad)} = - \int_{V_i}^{V_f} \mathfrak{P}(S, V, N) dV . \quad (7.88a)$$

ii. Dacă se alege ca variabilă presiunea, atunci variația infinitesimală de volum se exprimă prin diferențiala formală

$$dV_S(\mathfrak{P}) = \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{S, N} d\mathfrak{P} ;$$

utilizând definiția (7.67b) a coeficientului de compresibilitate adiabatică κ_S expresia anterioară devine

$$dV_S(\mathfrak{P}) = -V \kappa_S d\mathfrak{P} ,$$

astfel încât lucrul de compresie adiabatic în care presiunea variază de la \mathfrak{P}_i la \mathfrak{P}_f se scrie în forma

$$\mathcal{L}_{if}^{(ad)} = \int_{\mathfrak{P}_i}^{\mathfrak{P}_f} \mathfrak{P} \cdot V \kappa_S \Big|_{(S, \mathfrak{P}, N)} d\mathfrak{P} . \quad (7.88b)$$

iii. Dacă se alege ca variabilă temperatura, atunci variația infinitesimală de volum se exprimă prin diferențiala formală

$$dV_S(T) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S, N} dT ;$$

dar derivata parțială adiabatică precedentă se transformă cu ajutorul formulei (A.21) a funcțiilor implicite în raportul derivatelor entropiei, iar derivata de la numărător se exprimă prin capacitatea calorică isocoră, conform definiției (7.64a) și derivata de la numitor se

transformă cu ajutorul relației Maxwell a energiei libere (7.22a), iar apoi se face apel la definiția (7.66b) a coeficientului termic al presiunii, obținându-se egalitățile

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}} = -\frac{C_{V,N}/T}{\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T}\right)_{V,N}} = \frac{-C_{V,N}}{T \mathfrak{P} \beta}.$$

Atunci, lucrul de compresie adiabatic în care temperatura variază de la T_i la T_f se scrie în forma

$$\mathcal{L}_{if}^{(ad)} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_{V,N}}{T \beta} \Big|_{(S,T,N)} dT. \quad (7.88c)$$

C. Procesul isocor

Procesul *isocor* este procesul cuasi-static al fluidului neutru în care *sistemul este închis și volumul este constant*

$$\begin{cases} V = \text{constant} \\ N = \text{constant} \end{cases}$$

Conform discuției de la începutul acestei secțiuni, alături de variabilele constante (V, N), a treia variabilă va fi sau *temperatura* [adică se lucrează în reprezentarea energiei libere $\{T, V, N\}$], sau *presiunea* [adică se lucrează în reprezentarea hibridă (care nu corespunde unui potențial termodinamic standard) $\{\mathfrak{P}, V, N\}$]; ecuația procesului este în primul caz de forma $\mathfrak{P}(T, V, N) = \mathfrak{P}_{V,N}(T)$, iar în al doilea caz este $T(\mathfrak{P}, V, N) = T_{V,N}(\mathfrak{P})$.

C.1. Cantitatea de căldură isocoră se va exprima pentru ambele alegeri ale variabilei de lucru – temperatura sau presiunea, în mod asemănător proceselor anterioare.

i. Dacă se alege ca variabilă temperatura, atunci variația infinitesimală de entropie se exprimă prin diferențiala formală, iar apoi derivata parțială se exprimă prin capacitatea calorică isocoră, conform definiției (7.64a)

$$dS_V(T) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} dT = \frac{C_{V,N}}{T} dT.$$

Atunci, variația de entropie și cantitatea de căldură corespunzătoare pentru procesului isocor în care temperatura variază de la T_i la T_f sunt

$$\Delta S_{if}^{(V)} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_{V,N}}{T} \Big|_{(T,V,N)} dT, \quad (7.89a)$$

$$Q_{if}^{(V)} = \int_{T_i}^{T_f} T dS_V(T) = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,N}(T, V, N) dT. \quad (7.89b)$$

ii. Dacă se alege ca variabilă presiunea, atunci variația infinitesimală de entropie se exprimă prin diferențiala formală

$$dS_V(\mathfrak{P}) = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{V,N} d\mathfrak{P}.$$

Derivata parțială isocoră a entropiei în raport cu presiunea nu este un coeficient termodinamic simplu, deoarece implică o reprezentare termodinamică hibridă; atunci, se va efectua schimbarea de variabile $(\mathfrak{P}, V, N) \rightarrow (T, V, N)$ cu ajutorul jacobienilor [vezi formulele (A.15) – (A.18)] iar ultimele derivate parțiale se exprimă prin capacitatea calorică isocoră și respectiv prin coeficientul termic isocor al presiunii, conform definițiilor (7.64a), respectiv (7.66b), și rezultă

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{V,N} = \frac{\partial(S, V, N)}{\partial(\mathfrak{P}, V, N)} = \frac{\partial(S, V, N)}{\partial(T, V, N)} \frac{\partial(T, V, N)}{\partial(\mathfrak{P}, V, N)} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T}\right)_{V,N}} = \frac{C_{V,N}/T}{\mathfrak{P} \beta},$$

astfel că diferențiala isocoră a entropiei ca funcție de presiune este

$$dS_V = \frac{C_{V,N}}{T} \frac{1}{\beta} d\beta .$$

Atunci, variația de entropie și cantitatea de căldură corespunzătoare pentru procesului isocor în care presiunea variază de la β_i la β_f sunt

$$\Delta S_{if}^{(V)} = \int_{\beta_i}^{\beta_f} \frac{C_{V,N}}{T} \frac{1}{\beta} \Big|_{(\beta, V, N)} d\beta , \quad (7.90a)$$

$$Q_{if}^{(V)} = \int_{\beta_i}^{\beta_f} T dS_V(\beta) = \int_{\beta_i}^{\beta_f} \frac{C_{V,N}}{\beta} \Big|_{(\beta, V, N)} d\beta . \quad (7.90b)$$

C.2. Lucrul de compresie isocor este nul pentru oricare dintre cele 2 alegeri ale variabilei de lucru – presiunea, sau temperatura. Această proprietate este consecința directă a definiției procesului ca isocor $V = \text{constant}$, de unde rezultă $dV = 0$.

Conform definiției (2.21), lucrul de compresie infinitezimal este $\delta \mathcal{L}_V = -\beta dV = 0$, astfel că pentru procesul isocor finit se obține

$$\mathcal{L}_{if}^{(V)} = 0 . \quad (7.91)$$

D. Procesul isobar

Procesul *isobar* este procesul cuasi-static al fluidului neutru în care *sistemul este închis și presiunea este constantă*

$$\begin{cases} \beta = \text{constant} , \\ N = \text{constant} . \end{cases}$$

Conform discuției de la începutul acestei secțiuni, alături de variabilele constante (β, N) , a treia variabilă va fi sau *temperatura* [adică se lucrează în reprezentarea entalpiei libere $\{T, \beta, N\}$], sau *volumul* [adică se lucrează în reprezentarea hibridă (care nu corespunde unui potențial termodinamic standard) $\{V, \beta, N\}$]; ecuația procesului este în primul caz de forma $V(T, \beta, N) = V_{\beta, N}(T)$, iar în al doilea caz este $T(V, \beta, N) = T_{\beta, N}(V)$.

D.1. Cantitatea de căldură isobară se va exprima pentru ambele alegeri ale variabilei de lucru – temperatura sau volumul, în mod analog cazurilor anterioare.

i. Dacă se alege ca variabilă temperatura, atunci variația infinitezimală de entropie se exprimă prin diferențiala formală, iar apoi derivata parțială se exprimă prin capacitatea calorică isobară, conform definiției (7.64b)

$$dS_{\beta}(T) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\beta, N} dT = \frac{C_{\beta, N}}{T} dT .$$

Atunci, variația de entropie și cantitatea de căldură corespunzătoare pentru procesului isobar în care temperatura variază de la T_i la T_f sunt

$$\Delta S_{if}^{(\beta)} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_{\beta, N}}{T} \Big|_{(T, \beta, N)} dT , \quad (7.92a)$$

$$Q_{if}^{(\beta)} = \int_{T_i}^{T_f} T dS_{\beta}(T) = \int_{T_i}^{T_f} C_{\beta, N}(T, \beta, N) dT . \quad (7.92b)$$

ii. Dacă se alege ca variabilă volumul, atunci variația infinitezimală de entropie se exprimă prin diferențiala formală

$$dS_{\beta}(V) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\beta, N} dV .$$

Derivata parțială isobară a entropiei în raport cu volumul nu este un coeficient termodinamic simplu, deoarece implică o reprezentare termodinamică hibridă; atunci, se va efectua schimbarea de variabile $(V, \beta, N) \rightarrow (T, \beta, N)$ cu ajutorul jacobienilor [vezi formulele (A.15) –

(A.18)] iar ultimele derivate parțiale se exprimă prin capacitatea calorică isobară și respectiv prin coeficientul de dilatare isobar, conform definițiilor (7.64b), respectiv (7.66a), adică se va proceda analog cazului isocor și rezultă

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\mathfrak{p},N} = \frac{\partial(S, \mathfrak{p}, N)}{\partial(V, \mathfrak{p}, N)} = \frac{\partial(S, \mathfrak{p}, N)}{\partial(T, \mathfrak{p}, N)} \frac{\partial(T, \mathfrak{p}, N)}{\partial(V, \mathfrak{p}, N)} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathfrak{p},N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\mathfrak{p},N}} = \frac{C_{\mathfrak{p},N}/T}{V \alpha},$$

astfel că diferențiala isobară a entropiei ca funcție de volum este

$$dS_{\mathfrak{p}}(V) = \frac{C_{\mathfrak{p},N}}{T V \alpha} dV.$$

Atunci, variația de entropie și cantitatea de căldură corespunzătoare pentru procesul isobar în care volumul variază de la V_i la V_f sunt

$$\Delta S_{if}^{(\mathfrak{p})} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{C_{\mathfrak{p},N}}{T V \alpha} \Big|_{(V, \mathfrak{p}, N)} dV, \quad (7.93a)$$

$$Q_{if}^{(\mathfrak{p})} = \int_{V_i}^{V_f} T dS_{\mathfrak{p}}(V) = \int_{V_i}^{V_f} \frac{C_{\mathfrak{p},N}}{V \alpha} \Big|_{(V, \mathfrak{p}, N)} dV. \quad (7.93b)$$

D.2. Lucrul de compresie isobar se va exprima, în mod similar cazului izoterm, pentru ambele alegeri ale variabilei de lucru – temperatura sau volumul.

i. Dacă se alege ca variabilă volumul, atunci lucrul de compresie izoterm în care volumul variază de la V_i la V_f se scrie direct din definiție

$$\mathcal{L}_{if}^{(P)} = - \int_{V_i}^{V_f} \mathfrak{p}(T, V) dV = - \mathfrak{p} (V_f - V_i). \quad (7.94a)$$

ii. Dacă se alege ca variabilă temperatura, atunci variația infinitezimală de volum se exprimă prin diferențiala formală

$$dV_{\mathfrak{p}}(T) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\mathfrak{p},N} dT;$$

utilizând definiția (7.66a) a coeficientului de dilatare isobară α expresia anterioară devine

$$dV_{\mathfrak{p}}(T) = V \alpha dT,$$

astfel încât lucrul de compresie isobar în care temperatura variază de la T_i la T_f se scrie în forma

$$\mathcal{L}_{if}^{(\mathfrak{p})} = \int_{T_i}^{T_f} \mathfrak{p} \cdot V \alpha \Big|_{(T, \mathfrak{p}, N)} dT. \quad (7.94b)$$

E. Procesul politrop

Procesul *politrop* este procesul cuasi-static al fluidului neutru în care *sistemul este închis și capacitatea calorică sensibilă este constantă*

$$\begin{cases} C_{\varphi} = \text{constant}, \\ N = \text{constant}. \end{cases}$$

Trebuie remarcat că, în general, un fluid neutru are mai multe procese care sunt caracterizate prin capacitate calorică sensibilă constantă (aceste procese nu sunt în mod necesar procese termodinamice simple) astfel încât politropa este o clasă de procese. De fapt, orice fluid neutru are cel puțin 2 procese politrope limită: procesul adiabatic (care are $C_{ad} = 0$) și

procesul isoterm (care are $C_T = \infty$)¹²; în afară de procesele adiabatic și isoterm, sunt posibile procese politrope cu capacitate calorică sensibilă finită și nenulă¹³. Se observă, de asemenea, că procesele isobar și isocor sunt procese politrope numai dacă $C_{\mathfrak{P},N}$ și respectiv $C_{V,N}$ sunt constante.

E.1. Cantitatea de căldură și variația de entropie politrope se obțin din definiția generală (3.1) a capacităților calorice sensibile. Astfel, utilizând temperatura ca variabilă se obțin pentru cantitatea de căldură și pentru variația de entropie implicate în procesul politrop φ următoarele expresii

$$C_\varphi = \frac{dQ_\varphi}{dT} \quad \Rightarrow \quad Q_{if}^{(\varphi)} = \int_{T_i}^{T_f} C_\varphi dT = C_\varphi (T_f - T_i), \quad (7.95)$$

$$C_\varphi = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\varphi \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{if}^{(\varphi)} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_\varphi}{T} dT = C_\varphi \ln \frac{T_f}{T_i}. \quad (7.96)$$

E.2. Lucrul de compresie politrop se poate calcula utilizând expresia generală

$$\mathcal{L}_{if}^{(\varphi)} = - \int_i^f \mathfrak{P}_\varphi dV_\varphi$$

numai dacă s-a determinat în prealabil ecuația procesului politrop $\mathfrak{P}_\varphi(T, v)$, $v_\varphi(T, \mathfrak{P})$, sau $T_\varphi(v, \mathfrak{P})$. Datorită faptului că procesul politrop nu este în general un proces simplu (mai mult, în acest caz există o clasă de procese) nu se pot scrie expresii generale ale lucrului de compresie utilizând diferite variabile (V , \mathfrak{P} sau T) și exprimând integrandul prin coeficienți termodinamici simpli.

E.3. Ecuația diferențială a procesului politrop se deduce mai simplu luând în considerare faptul că fluidul neutru este în acest caz un sistem termodinamic închis ($N = \text{const.}$); atunci, se efectuează reducerea mărimilor extensive în raport cu numărul de particule (pentru ecuația procesului politrop este necesar numai volumul specific $v = V/N$), astfel că una din formele posibile ale ecuației procesului politrop este¹⁴

$$\varphi(T, v) = \text{constant} \equiv \phi \quad (7.97)$$

de unde, prin explicitare în raport cu volumul se obține $v = v_\varphi(T, \phi)$.

Deși ecuația procesului politrop este dependentă de caracteristicile fluidului neutru¹⁵, totuși se poate deduce ecuația diferențială a procesului politrop, care este valabilă pentru un fluid neutru arbitrar, în forma

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_\varphi = \frac{c - c_V}{T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v}. \quad (7.98)$$

Demonstrație: Se utilizează expresia de definiție (3.2) a căldurii specifice (care pentru procesul politrop este, prin definiție, o constantă cunoscută) și forma generală a ecuației procesului politrop (7.97). Pentru a facilita exprimarea căldurii specifice politrope c_φ cu ajutorul căldurii specifice isocore c_V , a ecuației de stare $\mathfrak{P}(T, v)$ și a ecuației procesului politrop $v_\varphi(T)$ se procedează analog demonstrației pentru relația Mayer (7.70): se transformă derivata parțială

¹²Capacitățile calorice ale proceselor adiabatic și isoterm se obțin prin explicitarea definiției generale (3.1):

$$C_\varphi = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_\varphi}{\Delta T}.$$

Pentru procesul adiabatic $Q_\varphi = 0$ și $\Delta T \neq 0$, iar pentru procesul isoterm $Q_\varphi \neq 0$ și $\Delta T = 0$.

¹³Datorită faptului că procesul politrop nu este în mod necesar un proces simplu, este posibil ca să existe capacități calorice negative.

¹⁴S-a ales exprimarea prin variabilele reprezentării energiei libere (T, v), dar se poate face în mod analog tratarea cu variabilele reprezentării entalpiei libere (T, \mathfrak{P}).

¹⁵Se va arăta în continuare că această ecuație necesită cunoașterea căldurii specifice isocore (sau a ecuației calorice de stare) și a ecuației de stare pentru gradul volumic $\mathfrak{P}(T, v)$.

într-un jacobian, conform relației (A.15), pentru a facilita schimbările de variabile; apoi se efectuează, cu formula (A.17), schimbarea formală de variabile $(T, \varphi) \rightarrow (T, v)$ care să conducă la căldura specifică isocoră, astfel că rezultă egalitățile următoare:

$$c_\varphi = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\varphi = T \frac{\partial (s, \varphi)}{\partial (T, \varphi)} = T \frac{\partial (s, \varphi)}{\partial (T, v)} \frac{\partial (T, v)}{\partial (T, \varphi)}.$$

În ultimul termen, primul jacobian se exprimă ca un determinant de ordinul 2, iar al doilea se reduce la o simplă derivată parțială; după efectuarea operațiilor algebrice standard se obține

$$\begin{aligned} c_\varphi &= T \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v & \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \\ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_v & \left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_T \end{vmatrix} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_T} \\ &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_T \frac{1}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_T} - T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_v \frac{1}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_T}. \end{aligned}$$

Primul termen al ultimei egalități se reduce la căldura specifică isocoră, datorită faptului că ultimele 2 derivate parțiale se simplifică reciproc, iar prima parte este membrul drept al definiției (7.65a)

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_T \frac{1}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_T} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = c_v.$$

Al doilea termen al aceleiași egalități se transformă utilizând relația Maxwell a energiei libere reduse (7.27) pentru derivata parțială a entropiei, iar ultimele două derivate se combină conform formulei funcțiilor implicite (A.21) astfel că se obțin egalitățile următoare

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_T} = -T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_\varphi$$

Atunci, adunând ultimele rezultate în egalitatea inițială se obține

$$c_\varphi = c_v + T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_\varphi,$$

care este echivalentă cu relația (7.98). □

Din forma ecuației diferențiale (7.98), rezultă că prin cunoașterea caracteristicilor fundamentale ale fluidului neutru [adică informația termodinamică minimală, conform discuției de la pagina (168)] $c_v(T, v)$ și $\mathfrak{P}(T, v)$ determinarea ecuației proceselor politrope ale fluidului neutru considerat se reduce la integrarea acestei ecuații diferențiale; soluția ecuației diferențiale (7.98) este de forma $v_\varphi(T; c_\varphi, \phi)$, fiind dependentă parametric de căldura specifică politropă c_φ și de constanta de integrare " ϕ ".

F. Destinderea liberă în vid (procesul Joule – Gay-Lussac)

F.1. Definiția procesului: *destinderea liberă în vid* a unui fluid neutru este procesul definit în figura 7.2:

- se consideră incinta cu frontiere rigide și adiabatice care are 2 compartimente, iar cele 2 compartimente sunt separate printr-o frontieră internă rigidă și adiabatică, dar care are un dispozitiv de tip "robinet ideal" (dispozitivul permite cu un consum neglijabil de energie să se obțină fie poziția *închis*, când frontiera internă este total impermeabilă, fie poziția *deschis*, când frontiera internă este total permeabilă);

– inițial frontiera internă este total impermeabilă (robinetul ideal este închis) și unul dintre compartimente este vidat, iar celălalt compartiment conține fluidul neutru într-o stare de echilibru termodinamic (stare de echilibru împiedicat);

– dacă la un moment dat se comută robinetul ideal pe poziția deschis, atunci frontiera internă devine total permeabilă și fluidul neutru efectuează un proces de destindere liberă în vid ajungând în final să ocupe ambele compartimente ale incintei în mod uniform (starea finală fiind de asemenea o stare de echilibru termodinamic).

Trebuie remarcat că procesul real de destindere liberă în vid al unui fluid neutru (procesul Joule – Gay-Lussac), descris anterior, este un proces termodinamic nestatic (și ireversibil); atunci, pentru a utiliza formalismul termodinamicii proceselor de echilibru, se va considera procesul Joule – Gay-Lussac cuasi-static echivalent procesului anterior, care este un proces idealizat, obținut printr-o succesiune de procese infinitezimale de destindere liberă în vid.

Practic acest proces se realizează aproximativ considerând că în compartimentul care era inițial vidat se află un număr mare de frontiere interne foarte apropiate, având grosimi neglijabile (sau compensate printr-o ajustare corespunzătoare a spațiului acestui compartiment astfel încât să se obțină același volum total al incintei vidate ca și în cazul destinderii libere nestatice) și fiecare frontieră internă este prevăzută cu câte un “robinet ideal”.

În starea inițială toate robinetele sunt închise (frontierele interne sunt total impermeabile), iar fluidul se află într-o stare de echilibru termodinamic ocupând compartimentul fără frontiere interne al incintei; apoi se deschid în mod succesiv robinetele, astfel că fluidul neutru efectuează destinderi libere în vid cu creșteri infinitezimale ale volumului care pot fi considerate procese termodinamice cuasi-stactice, iar în final fluidul neutru ocupă întreaga incintă și se află într-o stare de echilibru termodinamic.

F.2. Constanta procesului: datorită condițiilor de definiție prezentate anterior, în orice etapă infinitezimală a procesului Joule – Gay-Lussac cuasi-static sunt realizate următoarele proprietăți:

- cantitatea de căldură (schimbată cu exteriorul) este nulă, pentru că frontiera externă este adiabatică

$$\delta Q = 0 .$$

- lucrul de compresie (efectuat în exterior) este nul, pentru că fluidul se destinde liber în vid

$$\delta \mathcal{L} = 0 .$$

Pe baza proprietăților precedente și utilizând forma diferențială a Principiului I al termodinamicii [adică relația (2.18), împreună cu relațiile (2.20) – (2.21)] rezultă că energia internă are variație nulă în cursul procesului

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L} = 0 \quad \Rightarrow \quad U = \text{constant} ,$$

adică, *procesul Joule – Gay-Lussac cuasi-static* este procesul *isoenergetic*¹⁶.

F.3. Coeficientul caracteristic al procesului: pentru procesul Joule – Gay-Lussac cuasi-static mărimea caracteristică este temperatura iar variabila naturală este volumul, astfel că se alege drept coeficient caracteristic al acestui proces viteza de variație isoenergetică a temperaturii în raport cu volumul $(\partial T / \partial V)_{U,N}$.

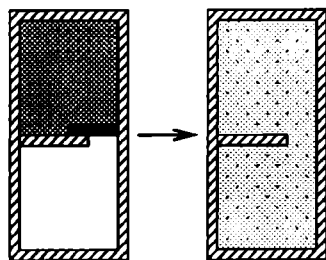


Figura 7.2: Destinderea liberă în vid (nestatică).

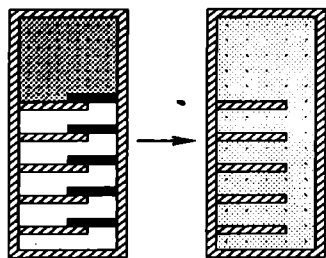


Figura 7.3: Procesul Joule – Gay-Lussac cuasi-static.

¹⁶Se poate arăta că destinderea liberă în vid este un proces isoenergetic și în cazul nestatic.

Utilizând rezultatele generale ale termodinamicii fluidului neutru se poate arăta că acest coeficient se exprimă prin coeficienți termodinamici simpli în forma

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{u,N} = \frac{\mathfrak{P}}{C_{V,N}} (1 - \beta T). \quad (7.99)$$

Demonstrație: Se vor prezenta 2 demonstrații, prima este de tipul demonstrației relației Mayer (7.70), iar a doua este bazată pe proprietatea (7.73) a ecuației calorice de stare.

1) Se se transformă derivata parțială într-un jacobian, conform relației (A.15), pentru a facilita schimbările de variabile; apoi se efectuează, cu formula (A.17), schimbarea de variabile $(V, \mathcal{U}) \rightarrow (V, S)$ care să conducă la reprezentarea termodinamică naturală pentru energia internă \mathcal{U} ca potențial termodinamic (de fapt, este reprezentarea termodinamică fundamentală energetică), astfel că rezultă egalitățile următoare:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{u,N} = \frac{\partial(T, \mathcal{U}, N)}{\partial(V, \mathcal{U}, N)} = \frac{\partial(T, \mathcal{U}, N)}{\partial(V, S, N)} \frac{\partial(V, S, N)}{\partial(V, \mathcal{U}, N)}.$$

În ultimul termen, primul jacobian se exprimă ca un determinant de ordinul 2, iar al doilea se reduce la o simplă derivată parțială; după efectuarea operațiilor algebrice standard se obține

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{u,N} &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} & \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}\right)_{S,N} & \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial S}\right)_{V,N} \end{vmatrix} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}}\right)_{V,N} \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial S}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}}\right)_{V,N} - \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}\right)_{S,N} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} \frac{1}{\left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial S}\right)_{V,N}}. \end{aligned}$$

Primul termen al ultimei egalități se reduce la prima derivată parțială, datorită faptului că ultimele 2 derivate parțiale se anihilează reciproc, conform formulei (A.20), iar această primă derivată se transformă cu formula funcțiilor implicite (A.21). Apoi numărătorul se transformă cu relația Maxwell a energiei libere (7.22a) iar rezultatul se exprimă prin coeficientul termic isocor al presiunii, conform definiției (7.66b); numitorul se exprimă prin capacitatea calorică isocoră, conform definiției (7.64a), astfel că se obțin egalitățile următoare:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial S}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}}\right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}} = - \frac{\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T}\right)_{V,N}}{\frac{C_{V,N}}{T}} \\ &= - \frac{T \mathfrak{P} \beta}{C_{V,N}}. \end{aligned}$$

Al doilea termen al aceleiași egalități se transformă astfel: prima și a treia derivată parțială definesc presiunea și respectiv temperatura, conform relațiilor (7.4b) – (7.4a), iar a doua derivată parțială se exprimă prin capacitatea calorică isocoră, conform definiției (7.64a); atunci rezultă egalitățile următoare:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}\right)_{S,N} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} \frac{1}{\left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial S}\right)_{V,N}} = - \mathfrak{P} \frac{T}{C_{V,N}} \frac{1}{T} = \frac{\mathfrak{P}}{C_{V,N}}.$$

În final, adunând ultimele rezultate în egalitatea inițială se obține

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{u,N} = - \frac{T \mathfrak{P} \beta}{C_{V,N}} + \frac{\mathfrak{P}}{C_{V,N}},$$

care este echivalentă cu relația (7.99). □

2) Pentru a simplifica notația se utilizează mărimi extensive reduse la numărul de particule, apoi se transformă derivata parțială isoenergetică în derivate parțiale cu variabilele reprezentării energiei libere utilizând formula funcțiilor implicite (A.21):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{u,N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = \frac{-1}{N} \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_v}.$$

Numărătorul fracției anterioare se transformă utilizând relația (7.73) și apoi definiția coeficientului β (7.66b)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T}\right)_v - \mathfrak{P} = T \mathfrak{P} \beta - \mathfrak{P}.$$

Numitorul aceleiași fracții se exprimă prin căldura specifică isocoră, conform relației (7.72)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_V.$$

Cu cele două rezultate anterioare coeficientul caracteristic al procesului Joule – Gay-Lussac devine

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{u,N} = \frac{-T \mathfrak{P} \beta + \mathfrak{P}}{N c_V},$$

care este echivalentă cu relația cerută. □

Observații:

i. Utilizând expresia (7.99) se obține variația de temperatură într-o etapă infinitezimală a procesului Joule – Gay-Lussac (în care volumul crește cu $\delta V > 0$)

$$\delta T_U = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{u,N} \delta V = \frac{\mathfrak{P}}{C_{V,N}} (1 - \beta T) \delta V;$$

datorită faptului că \mathfrak{P} , $C_{V,N}$ și δV sunt mărimi pozitive sensul variației de temperatură este determinat de mărimea βT : dacă $\beta T > 1$ atunci fluidul neutru se răcește (adică $\delta T_U < 0$), iar în caz contrar acesta se încălzește.

Pentru procesul total de destindere liberă cuasi-statică în vid $V_i \rightarrow V_f$ variația de temperatură sa obține prin integrarea relației precedente

$$\Delta T_{if} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\mathfrak{P}}{C_{V,N}} (1 - \beta T) \Big|_{(u,v,N)} dV.$$

ii. Variația de entropie într-o etapă infinitezimală a procesului (când volumul crește cu δV) este

$$\delta S_U = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{u,N} \delta V = \frac{\mathfrak{P}}{T} \delta V,$$

unde derivata isoenergetică a entropiei în raport cu volumul se exprimă prin raportul dintre presiune și temperatură, conform formei diferențiale termodinamice entropice a fluidului neutru

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{\mathfrak{P}}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN.$$

Se observă că toate mărimile din expresia variației de entropie sunt pozitive, astfel încât entropia fluidului neutru în procesul Joule – Gay-Lussac crește.

G. Procesul Joule – Thomson

G.1. Definiția procesului: procesul Joule – Thomson se realizează prin transportul cuasi-static și în condiții de izolare adiabatică a unui fluid neutru la o presiune mai mică, fiind ilustrat în figura 7.4:

– se consideră un cilindru având frontiera izolatoare adiabatică, în interior un perete slab permeabil (pentru a realiza transportul foarte lent al fluidului prin acest perete, astfel încât să se obțină cuasi-staticitatea procesului) și două pistoane etanșe și izolatoare adiabatic care se pot deplasa fără frecări cu suprafața cilindrului de o parte și de alta a peretelui slab permeabil (determinând astfel două compartimente separate prin peretele slab permeabil);

– inițial pistonul drept se află lipit de peretele median (deci volumul inițial al compartimentului drept este nul), iar pistonul stâng are o poziție corespunzătoare volumului V_i în compartimentul stâng aflându-se fluidul neutru într-o stare de echilibru termodinamic cu presiunea \mathfrak{P}_i ;

– se deplasează ambele pistoane în mod concertat și foarte lent spre dreapta astfel încât să se transfere particule ale fluidului neutru prin peretele median menținându-se presiunea în compartimentul stâng \mathfrak{P}_i și în compartimentul drept \mathfrak{P}_f (cele 2 presiuni rămân constante, iar $\mathfrak{P}_f \lesssim \mathfrak{P}_i$ – pentru a obține cuasi-staticitatea procesului de transfer al fluidului neutru prin peretele median);

– în starea finală pistonul stâng ajunge la peretele median, astfel că s-a transferat în mod cuasi-static întregul fluid neutru la o presiune puțin mai mică decât valoarea inițială.

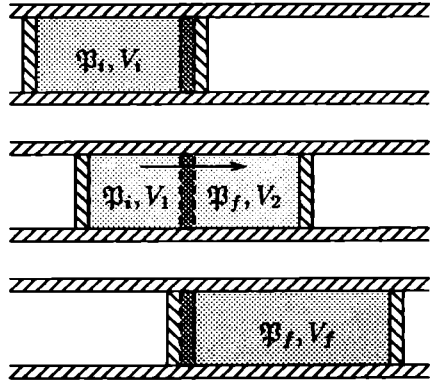


Figura 7.4: Definirea experimentală a procesului Joule – Thomson.

G.2. Constanta procesului: datorită condițiilor de definiție prezentate anterior, în orice etapă infinitesimală a procesului Joule – Thomson cuasi-static sunt realizate următoarele proprietăți ale fluidului neutru aflat parțial în compartimentul stâng ($V_1, \mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}_i$) și parțial în compartimentul drept ($V_2, \mathfrak{P}_2 = \mathfrak{P}_f$):

1. Cantitatea de căldură (schimbată cu exteriorul) este nulă, pentru că frontiera externă (cilindrul și cele două pistoane) este adiabatică

$$\delta Q = 0 .$$

2. Lucrul de compresie (efectuat în exterior prin cele două pistoane) este constituit din 2 contribuții isobare:

$$\delta \mathcal{L} = -\mathfrak{P}_i dV_1 - \mathfrak{P}_f dV_2 = -d(\mathfrak{P}_1 V_1) - d(\mathfrak{P}_2 V_2) = -d(\mathfrak{P}_1 V_1 + \mathfrak{P}_2 V_2) .$$

3. Energia internă a fluidului neutru este o mărime aditivă pe subsisteme

$$U = U_1 + U_2 .$$

Pe baza proprietăților precedente și utilizând forma diferențială a Principiului I al termodinamicii [adică relația (2.18), împreună cu relațiile (2.20) – (2.21)] rezultă că variația de energia internă este egală cu lucrul de compresie

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L} \quad \Rightarrow \quad d(U_1 + U_2) = -d(\mathfrak{P}_1 V_1 + \mathfrak{P}_2 V_2) ;$$

Atunci, trecând toate mărimile în membrul stâng și utilizând definiția entalpiei (7.30), care este de asemenea o mărime aditivă pe subsisteme, se obține

$$d(U_1 + \mathfrak{P}_1 V_1 + U_2 + \mathfrak{P}_2 V_2) \equiv d(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) \equiv d\mathcal{H} = 0 ,$$

de unde rezultă

$$\mathcal{H} = \text{constant} ,$$

adică, *procesul Joule – Thomson pentru fluidul neutru este un proces isoentalpic.*

De remarcat că în cazul studiat sistemul este închis ($N = \text{constant}$), astfel că entalpia specifică este de asemenea constantă: $h = \text{constant}$.

G.3. Coeficientul caracteristic al procesului: pentru procesul Joule – Thomson cuasi-static mărimea caracteristică este temperatura iar variabila naturală este presiunea, astfel că se alege drept coeficient caracteristic al acestui proces viteza de variație isoentalpică a temperaturii în raport cu presiunea $(\partial T/\partial \mathfrak{P})_{\mathcal{H},N}$.

Utilizând rezultatele generale ale termodinamicii fluidului neutru se poate arăta că acest coeficient se exprimă prin coeficienți termodinamici simpli în forma

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{H},N} = \frac{v}{c_V} (\alpha T - 1). \quad (7.100)$$

Demonstrație: Se vor prezenta 2 demonstrații care sunt similare cu cele pentru coeficientul caracteristic al procesului Joule – Gay-Lussac, prima este de tipul demonstrației relației Mayer (7.70), iar a doua este bazată pe proprietatea (7.78) – (7.79) a ecuației calorice generalizate de stare.

1) Se se transformă derivata parțială într-un jacobian, conform relației (A.15), pentru a facilita schimbările de variabile; apoi se efectuează, cu formula (A.17), schimbarea de variabile $(\mathfrak{P}, \mathcal{H}) \rightarrow (\mathfrak{P}, \mathcal{S})$ care să conducă la reprezentarea termodinamică naturală pentru entalpia \mathcal{H} ca potențial termodinamic, astfel că rezultă egalitățile următoare:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{H},N} = \frac{\partial(T, \mathcal{H}, N)}{\partial(\mathfrak{P}, \mathcal{H}, N)} = \frac{\partial(T, \mathcal{H}, N)}{\partial(\mathfrak{P}, \mathcal{S}, N)} \frac{\partial(\mathfrak{P}, \mathcal{S}, N)}{\partial(\mathfrak{P}, \mathcal{H}, N)}.$$

În ultimul termen, primul jacobian se exprimă ca un determinant de ordinul 2, iar al doilea se reduce la o simplă derivată parțială; după efectuarea operațiilor algebrice standard se obține

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{H},N} &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{S},N} & \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{S}}\right)_{\mathfrak{P},N} \\ \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{S},N} & \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{S}}\right)_{\mathfrak{P},N} \end{vmatrix} \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \mathcal{H}}\right)_{\mathfrak{P},N} \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{S},N} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{S}}\right)_{\mathfrak{P},N} - \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{S},N} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{S}}\right)_{\mathfrak{P},N} \frac{1}{\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{S}}\right)_{\mathfrak{P},N}}. \end{aligned}$$

Primul termen al ultimei egalități se reduce la prima derivată parțială, datorită faptului că ultimele 2 derivate parțiale se anihilează reciproc, conform formulei (A.20), iar această primă derivată se transformă cu formula funcțiilor implicite (A.21). Apoi numărătorul se transformă cu relația Maxwell a entalpiei libere (7.46a) iar rezultatul se exprimă prin coeficientul de dilatare isobar, conform definiției (7.66a); numitorul se exprimă prin capacitatea calorică isobară, conform definiției (7.64b), astfel că se obțin egalitățile următoare:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{S},N} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{S}}\right)_{\mathfrak{P},N} - \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{S},N} \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \mathcal{H}}\right)_{\mathfrak{P},N} &= \left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{S},N} = - \frac{\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P},N}} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P},N}}{\frac{C_{\mathfrak{P},N}}{T}} \\ &= - \frac{TV\alpha}{C_{\mathfrak{P},N}}. \end{aligned}$$

Al doilea termen al aceleiași egalități se transformă astfel: prima și a treia derivată parțială definesc volumul și respectiv temperatura, conform relațiilor (7.33b) – (7.33a), iar a doua derivată parțială se exprimă prin capacitatea calorică isobară, conform definiției (7.64b); atunci rezultă egalitățile următoare:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{S},N} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{S}}\right)_{\mathfrak{P},N} \frac{1}{\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{S}}\right)_{\mathfrak{P},N}} = V \frac{T}{C_{\mathfrak{P},N}} \frac{1}{T} = \frac{V}{C_{\mathfrak{P},N}}.$$

În final, adunând ultimele rezultate în egalitatea inițială se obține

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{H},N} = \frac{T V \alpha}{C_{\mathfrak{P},N}} - \frac{V}{C_{\mathfrak{P},N}},$$

care este echivalentă cu relația (7.100). □

2) Pentru a simplifica notația se utilizează mărimi extensive reduse la numărul de particule, apoi se transformă derivata parțială isoenergetică în derivate parțiale cu variabilele reprezentării energiei libere utilizând formula funcțiilor implicite (A.21):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{H},N} = \left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_h = -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_\mathfrak{P}}.$$

Numărătorul fracției anterioare se transformă utilizând relația (7.79) și apoi definiția coeficientului α (7.66a)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \mathfrak{P}}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\mathfrak{P} = v - T v \alpha.$$

Numitorul aceleiași fracții se exprimă prin căldura specifică isocoră, conform relației (7.78)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_\mathfrak{P} = c_P.$$

Cu cele două rezultate anterioare coeficientul caracteristic al procesului Joule - Thomson devine

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{H},N} = \frac{-v + T v \alpha}{c_P},$$

care este echivalentă cu relația cerută. □

Observații:

1) Utilizând expresia (7.100) se obține variația de temperatură într-o etapă infinitezimală al procesului Joule - Thomson (în care presiunea scade cu $\delta \mathfrak{P} < 0$)

$$\delta T_{\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{H},N} \delta \mathfrak{P} = \frac{v}{c_P} (\alpha T - 1) \delta \mathfrak{P};$$

datorită faptului că v și c_P sunt mărimi pozitive, iar $\delta \mathfrak{P} < 0$ sensul variației de temperatură este determinat de mărimea αT :

- dacă $\alpha T > 1$ atunci fluidul neutru se răcește (adică $\delta T_{\mathcal{H}} < 0$),
- dacă $\alpha T < 1$ atunci fluidul neutru se încălzește (adică $\delta T_{\mathcal{H}} > 0$),
- dacă $\alpha T = 1$ atunci fluidul neutru are efect Joule - Thomson nul (adică $\delta T_{\mathcal{H}} = 0$).

2) În cazul general coeficientul de dilatare isobar al unui fluid neutru este dependent de temperatură și de presiune $\alpha = \alpha(T, \mathfrak{P})$, astfel că există o mulțime de stări corespunzătoare unui efect Joule - Thomson nul, acestea fiind numite *stări de inversie* și sunt definite prin condiția

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{\mathcal{H},N} \Big|_{\text{inv}} = 0.$$

Din relația (7.100) se obține *temperatura de inversie* în funcție de presiune $T_{\text{inv}}(\mathfrak{P})$ ca soluție a ecuației

$$T_{\text{inv}} \cdot \alpha(T_{\text{inv}}, \mathfrak{P}) = 1,$$

iar figurarea stărilor de inversie în planul (\mathfrak{P}, T) este numită *curba de inversie*.

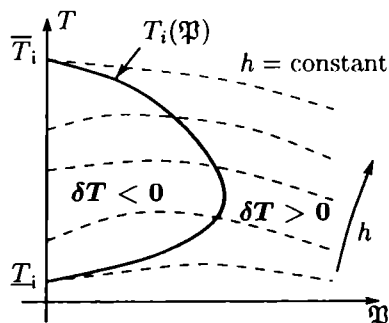


Figura 7.5: Curba de inversie.

În figura 7.5 sunt ilustrate curba de inversie și o familie de stări isoentalpice pentru un fluid neutru real; se observă următoarele caracteristici:

– temperatura de inversie are valori cuprinse în intervalul $(\underline{T}_i, \overline{T}_i)$, iar valorile extreme sunt numite *temperatura de inversie inferioară* \underline{T}_i și respectiv *temperatura de inversie superioară* \overline{T}_i ;

– curba de inversie împarte planul (\mathfrak{P}, T) al stărilor de echilibru ale fluidului neutru în două regiuni distincte: interiorul curbei de inversie (unde procesul Joule – Thomson produce răcirea fluidului neutru) și exteriorul curbei de inversie (unde procesul Joule – Thomson produce încălzirea fluidului neutru).

Ulterior, la studiul gazului van der Waals (care este un fluid neutru nebanal) se va determina în mod explicit curba de inversie.

7.2 Gazul ideal clasic

7.2.1 Informații empirice și rezultate fundamentale

Gazul ideal clasic (*definiție termodinamică*): este sistemul termodinamic de tip fluid neutru care satisface ecuația Clapeyron - Mendeleev

$$\mathfrak{P}V = N k_B T, \quad (7.101a)$$

unde k_B este *constanta Boltzmann*.

Se vor particulariza rezultatele generale ale fluidului neutru (prezentate în secțiunea precedentă) pentru cazul gazului ideal. Este convenabil să se evidențieze în primul rând proprietățile gazului ideal clasic ca sistem termodinamic închis ($N = \text{const.}$) și să se utilizeze parametrii de stare extensivi reduși la numărul de particule (v, s, u); reprezentarea termodinamică cea mai comodă este reprezentarea energiei libere, în care ecuația Clapeyron - Mendeleev are forma

$$\mathfrak{P}(T, v) = \frac{k_B T}{v}, \quad (7.101b)$$

iar forma diferențială a energiei libere reduse este dată de relația (7.25).

A. Dependența căldurii specifice isocore în raport cu volumul se obține cu ajutorul relației (7.74), care în cazul ecuației Clapeyron - Mendeleev devine

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial T^2} \right)_v = 0; \quad (7.102)$$

rezultatul anterior arată că în cazul gazului ideal clasic *căldura specifică isocoră este independentă de volum, putând fi cel mult o funcție de temperatură*

$$c_V(T, v) = \text{independent}(v) \quad \implies \quad c_V = c_V(T).$$

B. Informația termodinamică minimală, conform discuției din subsecțiunea 7.1.5, este conținută în ecuația Clapeyron - Mendeleev (7.101b) și căldura specifică isocoră ca funcție explicită de temperatură $c_V(T)$.

C. Conform relațiilor generale (7.72) – (7.73) și utilizând particularitățile gazului ideal clasic, derivatele ecuației calorice de stare sunt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v &= c_V(T), \\ \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T &= T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v - \mathfrak{P} = T \frac{k_B}{v} - \frac{k_B T}{v} = 0, \end{aligned}$$

iar ultima relație arată că gazul ideal clasic are *proprietatea Joule*

$$u(T, v) = \text{independent}(v).$$

Din relațiile precedente, considerând $c_V(T)$ o funcție cunoscută, se obține forma diferențială a energiei interne specifice, iar apoi prin integrare se obține ecuația calorică de stare determinată până la o constantă aditivă u_0

$$du(T) = c_V(T) dT \implies u(T) = \int c_V(T) dT + u_0. \quad (7.103)$$

Constanta aditivă u_0 a energiei interne se poate fixa printr-o alegere a valorii energiei interne minime $U_0(V, N)$.

D. Derivatele entropiei se obțin prin particularizarea relației (7.76)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v &= \frac{c_V}{T} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T &= \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T}\right)_v = \frac{k_B}{v}, \end{aligned}$$

de unde rezultă forma diferențială a entropiei în reprezentarea (T, v) :

$$ds = \frac{c_V}{T} dT + \frac{k_B}{v} dv.$$

Se observă că funcția coeficient a diferențialei temperaturii $c_V(T)/T$ este independentă de volumul specific, iar funcția coeficient a diferențialei volumului specific k_B/v este independentă de temperatură; atunci, prin integrare, conform relației (A.10) se obține entropia specifică $s(T, v)$ determinată până la o constantă aditivă s_0

$$\begin{aligned} s(T, v) &= \int \frac{c_V(T)}{T} dT + \int \frac{k_B}{v} dv + s_0 \\ &= \int \frac{c_V(T)}{T} dT + k_B \ln v + s_0, \end{aligned} \quad (7.104)$$

unde integrala în raport cu temperatura se poate efectua dacă se precizează funcția $c_V(T)$.

Entropia totală se obține utilizând relația (7.24a); se observă că la limita temperaturilor nule ($T \rightarrow 0$) entropia poate deveni divergentă, sau în cel mai fericit caz (când $c_V(T)$ este astfel încât integrala după temperatură este finită) această entropie tinde către o valoare dependentă de volum, rezultat care este în contradicție cu Principiul Planck (5.10). Rezultatul anterior semnifică proprietatea generală: *un fluid neutru care satisface ecuația Clapeyron - Mendeleev este un model valabil numai ca o aproximație pentru temperaturi mari, dar este în contradicție cu principiile termodinamicii în domeniul asimptotic al temperaturilor mici.*

E. Pe baza rezultatelor anterioare și utilizând relația (7.21), se obține energia liberă specifică

$$\begin{aligned} f(T, v) &= u(T, v) - T s(T, v) \\ &= \int c_V(T) dT + u_0 - T \int \frac{c_V(T)}{T} dT - k_B T \ln v - s_0 T, \end{aligned} \quad (7.105a)$$

iar apoi cu relația (7.23) se determină potențialul energia liberă al gazului ideal clasic

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(T, V, N) &= N f(T, v) \\ &= N \left\{ \int c_V(T) dT - T \int \frac{c_V(T)}{T} dT - k_B T \ln \frac{V}{N} - s_0 T + u_0 \right\}. \end{aligned} \quad (7.105b)$$

Trebuie remarcat că energia liberă $\mathcal{F}(T, V, N)$ ca potențial termodinamic conține toată informația termodinamică asupra sistemului considerat, astfel că expresia (7.105b) arată că prin precizarea căldurii specifice isocore și utilizând ecuația Clapeyron - Mendeleev se obțin toate caracteristicile termodinamice ale gazului ideal clasic¹⁷.

¹⁷Constantele de integrare u_0 și s_0 se pot determina pentru un fluid neutru, în principiu, dacă se utilizează condițiile asimptotice generale ale sistemelor termodinamice; așa cum s-a arătat anterior, în cazul studiat nu se pot utiliza condițiile asimptotice (la limita temperaturilor nule), pentru că modelul de gaz ideal clasic nu este corect din punct de vedere al principiilor termodinamicii în acest domeniu asimptotic, dar pe de altă parte aceste constante au o importanță practică redusă în domeniul temperaturilor ridicate deoarece coeficienții termodinamici uzuali, care se obțin prin derivări de ordinul 2 ale energiei libere în condiția de sistem închis, sunt independenți de aceste constante, iar potențialul chimic (care depinde de aceste constante) este neinteresant pentru un sistem termodinamic închis.

Deși rezultatele precedente oferă o descriere termodinamică completă a gazului ideal clasic, în cazul general când căldura specifică isocoră $c_V(T)$ este o funcție arbitrară de temperatură, se obțin dependențe complicate în raport cu temperatura ale ecuației calorice de stare, ale entropiei și ale energiei libere. Pentru a simplifica discuția se va discuta în continuare cazul cel mai simplu (din punct de vedere formal) când căldura specifică isocoră este constantă¹⁸

$$c_V(T) = \text{constant} \equiv b k_B ,$$

unde b este o constantă numerică, deoarece c_V are dimensionalitate fizică identică cu constanta Boltzmann.

7.2.2 Gazul ideal clasic cu capacitate calorică isocoră constantă

Se vor particulariza rezultatele generale precedente ale gazului ideal clasic (7.101) – (7.105), precum și celelalte rezultate ale fluidelor neutre în cazul particular cel mai simplu când se consideră căldura specifică isocoră constantă $c_V = b k_B$.

A. Potențiale termodinamice

A.1. Energia liberă se obține direct prin particularizarea relațiilor anterioare (7.103) – (7.105).

Conform relației (7.103), energia internă specifică este

$$u(T) = \int c_V(T) dT + u_0 = b k_B T + u_0 ;$$

datorită faptului că valoarea etalon a energiei interne este fixată prin convenție, se poate alege constanta aditivă ca fiind nulă $u_0 = 0$, astfel că ecuația calorică redusă de stare (energia internă specifică) devine

$$u(T) = b k_B T . \quad (7.106)$$

Conform relației (7.104), entropia specifică este

$$s(T, v) = \int \frac{c_V(T)}{T} dT + k_B \ln v + s_0 = b k_B \ln T + k_B \ln v + s_0 , \quad (7.107a)$$

iar entropia totală este

$$S(T, V, N) = N s\left(T, \frac{V}{N}\right) = N \left[b k_B \ln T + k_B \ln \frac{V}{N} + s_0 \right] . \quad (7.107b)$$

Asupra relațiilor (7.107) trebuie făcute următoarele observații:

i. la limita temperaturilor nule entropia este divergentă

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, N) = -\infty ,$$

rezultat care arată în mod direct că modelul gazului ideal clasic nu este corect la temperaturi joase;

ii. datorită faptului că entropia are dimensionalitate fizică identică cu constanta Boltzmann, se va nota constanta entropică în forma $s_0 = \sigma k_B$, unde σ este o constantă numerică adimensională; atunci, expresia (7.107a) a entropiei specifice se rescrie în următoarea formă condensată

$$s(T, v) = k_B \ln(e^\sigma T^b v) . \quad (7.107c)$$

Utilizând rezultatele anterioare, se obține pentru energia liberă specifică expresia condensată

$$f(T, v) = u(T, v) - T s(T, v) = -k_B T \ln(e^{\sigma-b} T^b v) , \quad (7.108a)$$

¹⁸ Considerarea unei capacități calorice simple constante (deci în particular a căldurii specifice isocore) este în contradicție cu Principiul III al termodinamicii, conform condiției asimptotice (5.12), dar s-a arătat anterior că modelul gazului ideal clasic este în general eronat pentru domeniul temperaturilor mici; atunci, trebuie să se interpreteze fizic acest model numai ca o *aproximație a unui gaz real (fizic) care se poate considera pentru stări corespunzătoare valorilor mari ale temperaturii.*

iar energia liberă totală devine

$$\mathcal{F}(T, V, N) = N f\left(T, \frac{V}{N}\right) = -N k_B T \ln \left[e^{\sigma-b} T^b \frac{V}{N} \right]. \quad (7.108b)$$

A.2. Potențialul Gibbs se obține exprimând volumul ca funcție de presiune cu ajutorul ecuației Clapeyron - Mendeleev

$$\mathfrak{P} = k_B T \frac{N}{V} \quad \Rightarrow \quad \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{\mathfrak{P}},$$

iar apoi efectuând transformarea Legendre a energiei libere pe gradul de libertate volumic

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N) &= \mathcal{F}(T, V, N) + \mathfrak{P} V \Big|_{V=Nk_B T/\mathfrak{P}} \\ &= -N k_B T \ln \left[k_B e^{\sigma-b-1} \frac{T^{b+1}}{\mathfrak{P}} \right]. \end{aligned} \quad (7.109)$$

A.3. Potențialul grand-canonic se determină cel mai simplu utilizând rezultatele precedente; datorită relației (7.52) se obține pentru potențialul chimic expresia

$$\mu(T, \mathfrak{P}) = \frac{\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N)}{N} = -k_B T \ln \left[k_B e^{\sigma-b-1} \frac{T^{b+1}}{\mathfrak{P}} \right],$$

iar prin inversare rezultă ecuația de stare grand-canonică a presiunii

$$\mathfrak{P}(T, \mu) = k_B e^{\sigma-b-1} T^{b+1} e^{\mu/(k_B T)}.$$

Atunci, pe baza relației (7.56) se obține potențialul grand-canonic

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -\mathfrak{P}(T, \mu) V \\ &= -k_B e^{\sigma-b-1} T^{b+1} e^{\mu/(k_B T)} V. \end{aligned} \quad (7.110)$$

A.4. Energia internă (ecuația termodinamică fundamentală) se obține exprimând temperatura ca ecuație de stare a reprezentării termodinamice fundamentale prin inversarea relației (7.107c)

$$T(s, v) = e^{-\sigma/b} e^{s/(b k_B)} v^{-1/b},$$

urmată de utilizarea relației (7.106), prin care rezultă ecuația termodinamică fundamentală redusă (la numărul de particule)

$$u(s, v) = b k_B e^{-\sigma/b} e^{s/(b k_B)} v^{-1/b};$$

atunci, ecuația termodinamică fundamentală se obține din rezultatul precedent cu ajutorul formulei de reducere (7.8)

$$\mathcal{U}(S, V, N) = N u\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) = N b k_B \exp\left(\frac{-\sigma}{b}\right) \exp\left(\frac{S}{b k_B N}\right) \left(\frac{N}{V}\right)^{1/b} \quad (7.111)$$

A.5. Entalpia este legată de energia internă prin relația de transformare Legendre pe gradul de libertate volumic (7.30) $\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, N) = \mathcal{U} + \mathfrak{P} V$; dar prin combinarea ecuației calorice de stare (7.106) cu ecuația Clapeyron - Mendeleev (7.101) se obține relația

$$\mathcal{U} = b \mathfrak{P} V,$$

astfel că expresia anterioară a entalpiei se poate scrie numai cu ajutorul energiei interne (dar exprimată prin variabilele entalpiei)

$$\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, N) = \frac{b+1}{b} \mathcal{U}(S, \mathfrak{P}, N);$$

pe de altă parte, relația anterioară dintre \mathcal{U} și $\mathfrak{P} - V$ permite eliminarea volumului, astfel că ecuația termodinamică fundamentală (7.111) devine

$$\mathcal{U} = N \mathfrak{b} k_B \exp\left(\frac{-\sigma}{\mathfrak{b}}\right) \exp\left(\frac{S}{\mathfrak{b} k_B N}\right) \left(N \frac{\mathfrak{b} \mathfrak{P}}{\mathcal{U}}\right)^{1/\mathfrak{b}}$$

și rezolvând ecuația algebrică în raport cu energia internă se obține

$$\mathcal{U} = \mathfrak{b} k_B^{b/(b+1)} \exp\left(\frac{S}{(b+1) k_B N}\right) \mathfrak{P}^{1/(b+1)} N.$$

În final, prin înlocuirea expresiei precedente în relația $\mathcal{H} - \mathcal{U}$ rezultă

$$\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, N) = (b+1) k_B^{b/(b+1)} \exp\left(\frac{S}{(b+1) k_B N}\right) \mathfrak{P}^{1/(b+1)} N. \quad (7.112)$$

B. Deducerea ecuației termodinamice fundamentale

Gazul ideal clasic cu căldură specifică isocoră constantă are proprietatea particulară remarcabilă că ecuația de stare Clapeyron - Mendeleev (7.101) și ecuația calorică de stare (7.106) pot fi considerate ca ecuații de stare reduse ale reprezentării termodinamice entropice fundamentale

$$\begin{aligned} \frac{1}{T}(u, v) &= \frac{\mathfrak{b} k_B}{u} \\ \frac{\mathfrak{P}}{T}(u, v) &= \frac{k_B}{v}. \end{aligned}$$

Astfel, conform discuției generale pentru deducerea expresiilor ecuației termodinamice fundamentale energetice a unui fluid neutru [vezi relațiile (7.16) și (7.17)], se poate utiliza aceeași metodă în varianta entropică, astfel că apar ca posibile 2 metode:

- integrarea directă a formei diferențiale termodinamice fundamentale entropice reduse,
- integrarea ecuației Gibbs - Duhem entropice.

1. Integrarea directă a formei diferențiale termodinamice fundamentale entropice reduse se obține prin particularizarea expresiei generale (2.14) la cazul unui fluid neutru urmată de substituirea celor 2 ecuații de stare entropice care au fost evidențiate anterior:

$$ds(u, v) = \frac{1}{T} du + \frac{\mathfrak{P}}{T} dv = \frac{\mathfrak{b} k_B}{u} du + \frac{k_B}{v} dv.$$

Datorită faptului că în acest caz forma diferențială totală exactă precedentă are funcțiile coeficienți dependente fiecare numai de variabila conjugată¹⁹ rezultă că se poate integra această formă diferențială prin simple primitivări, conform relației (A.10):

$$\begin{aligned} s(u, v) &= \mathfrak{b} k_B \int \frac{du}{u} + k_B \int \frac{dv}{v} + s'_0 \\ &= \mathfrak{b} k_B \ln u + k_B \ln v + k_B \sigma' \\ &= k_B \ln (e^{\sigma'} u^{\mathfrak{b}} v). \end{aligned}$$

Atunci, prin inversarea ecuației termodinamice fundamentale entropice reduse în raport cu energia internă (redușă) se obține ecuația termodinamică fundamentală energetică redusă, iar apoi prin utilizarea inversă a formulei de reducere (7.8) se obține ecuația termodinamică fundamentală energetică propriu zisă:

$$\mathcal{U}(S, V, N) = N u \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right) = \exp\left(-\frac{\sigma'}{\mathfrak{b}}\right) \cdot \exp\left(\frac{S}{\mathfrak{b} k_B N}\right) \cdot \frac{N^{1+1/\mathfrak{b}}}{V^{1/\mathfrak{b}}}. \quad (7.113)$$

¹⁹ Adică, în cazul studiat ecuația de stare a gradului de libertate termic depinde numai de energia internă și este independentă de volum ($1/T)(u, v) = (1/T)(u)$, iar ecuația de stare a gradului de libertate volumic depinde numai de volum dar este independentă de energia internă ($\mathfrak{P}/T)(u, v) = (\mathfrak{P}/T)(v)$.

Se observă că expresia (7.113) este echivalentă cu (7.111), singura diferență formală fiind a altă notație pentru constanta de integrare (care este nedeterminată).

2. Integrarea ecuației Gibbs - Duhem entropice se obține prin particularizarea ecuației generale (2.5) la cazul fluidului neutru

$$U d \frac{1}{T} + V d \frac{\mathfrak{P}}{T} - N d \frac{\mu}{T} = 0,$$

urmată de reducerea mărimilor extensive prin numărul de particule și apoi de exprimarea acestei relații ca formă diferențială a potențialului chimic entropic (exprimată prin variabilele reduse ale reprezentării termodinamice fundamentale entropice)

$$d \frac{\mu}{T} = u d \frac{1}{T} + v d \frac{\mathfrak{P}}{T}.$$

Dacă se substituie în diferențialele formei precedente ecuațiile de stare entropice ale gazului ideal clasic se obține

$$d \frac{\mu}{T} = -b k_B \frac{du}{u} - k_B \frac{dv}{v};$$

forma diferențială precedentă se integrează prin simple primitivări, conform relației (A.10) și rezultă

$$\frac{\mu}{T} = -b k_B \int \frac{du}{u} - k_B \int \frac{dv}{v} + \text{constant} = -k_B \ln(u^b v) + \text{constant}$$

Se observă că s-a obținut cea de-a treia ecuație de stare a reprezentării termodinamice fundamentale $\mu/T(u, v)$ (cu o constantă aditivă nedeterminată), astfel că utilizând ecuația Euler entropică (2.5), adaptată la cazul studiat, se obține ecuația termodinamică fundamentală entropică

$$s = \frac{1}{T} u + \frac{\mathfrak{P}}{T} v - \frac{\mu}{T} = \frac{b k_B}{u} u + \frac{k_B}{v} v + k_B \ln(u^b v) - \text{constant}$$

care este evident echivalentă cu rezultatul obținut anterior prin prima metodă.

C. Coeficienți termodinamici

S-a arătat anterior că pentru fluidul neutru ecuația de stare a presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$ determină coeficienții termodinamici simpli²⁰ α , β și \varkappa_T . Atunci, prin particularizarea rezultatelor pentru cazul ecuației de stare Clapeyron - Mendeleev [adică utilizarea definițiilor (7.66a) pentru coeficientul de dilatare isobar α , (7.66b) pentru coeficientul termic isocor al presiunii β și respectiv (7.67a) pentru coeficientul de compresibilitate isotermă \varkappa_T] se obține²¹:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} = \frac{1}{v} \frac{k_B}{\mathfrak{P}} = \frac{1}{T}, \quad (7.114a)$$

$$\beta = \frac{1}{\mathfrak{P}} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{\mathfrak{P}} \frac{k_B}{v} = \frac{1}{T}, \quad (7.114b)$$

$$\varkappa_T = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T = \frac{-1}{v} \frac{-k_B T}{\mathfrak{P}^2} = \frac{1}{\mathfrak{P}}; \quad (7.114c)$$

Pe de altă parte, cunoscând căldura specifică isocoră $c_V = b k_B$, prin utilizarea rezultatelor precedente și a relațiilor Mayer (7.70), respectiv Reech (7.69), se obțin căldura specifică isobară c_P și coeficientul de compresibilitate adiabatic \varkappa_S :

$$c_P = c_V + T v \frac{\alpha^2}{\varkappa_T} = b k_B + T v \frac{1/T^2}{1/\mathfrak{P}} = (b + 1) k_B, \quad (7.114d)$$

$$\varkappa_S = \varkappa_T \frac{c_V}{c_P} = \frac{b}{b + 1} \frac{1}{\mathfrak{P}}. \quad (7.114e)$$

Se observă că gazul ideal clasic cu capacitate calorică isocoră constantă are, de asemenea, capacitatea calorică isobară constantă.

²⁰Vezi discuția de la pagina 168.

²¹Se observă că rezultatele sunt independente de expresia căldurii specifice isocore, fiind determinate numai de ecuația de stare Clapeyron - Mendeleev.

D. Procese termodinamice

Se vor particulariza rezultatele obținute anterior pentru un fluid neutru arbitrar în cazul gazului clasic ideal, definit prin ecuația de stare Clapeyron - Mendeleev; conform relației (7.102), ecuația Clapeyron - Mendeleev impune o căldură specifică isocoră dependentă numai de temperatură $c_V(T)$ și independentă de volum, în particular putându-se considera cazul $c_V = \text{const.}$

Ecuatiile și mărimile caracteristice proceselor simple (isoterm, adiabatic, isocor și isobar) rezultă prin particularizări banale ale rezultatelor generale, astfel că vor fi omise și se vor discuta explicit numai procesele politrop, Joule - Gay-Lussac și Joule - Thomson.

D.1. Procesul politrop are ecuația diferențială dată în general de relația (7.98); atunci, în cazul studiat această ecuație devine

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\varphi = \frac{c - c_V(T, v)}{T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T}\right)_v} = \frac{c - c_V(T)}{T \frac{k_B}{v}}$$

și se observă că este o ecuație diferențială ordinară cu variabile separabile, având soluția generală de forma

$$\int \frac{c - c_V(T)}{k_B T} dT = \int \frac{dv}{v} + \text{constant}$$

sau exprimată echivalent în următoarea formă compactă

$$v \cdot \exp \left[\int \frac{c_V(T) - c}{k_B T} dT \right] = \text{constant} . \quad (7.115a)$$

Trebuie să se remarce două cazuri particulare ale proceselor politrope (determinate de valoarea căldurii specifice c , conform discuției generale de la pagina 178):

i. *procesul adiabatic* care are căldura specifică nulă $c_{ad} = 0$; în acest caz ecuația procesului adiabatic este

$$v \cdot \exp \left[\int \frac{c_V(T)}{k_B T} dT \right] = \text{constant} ,$$

iar rezultatul precedent este echivalent cu cel obținut din condiția $s(T, v) = \text{constant}$, unde se utilizează expresia generală (7.104) pentru entropia gazului ideal;

ii. *procesul isoterm* care are căldura specifică infinită $c_T = \infty$, caz în care nu se mai poate utiliza direct ecuația (7.115a), dar din ecuația de stare Clapeyron - Mendeleev rezultă

$$\mathfrak{P} v = \text{constant} ;$$

iii. celelalte 2 procese simple (isocor și isobar) nu sunt cazuri particulare de politrope dacă se consideră o căldură specifică isocoră dependentă de temperatură.

Situația se simplifică dacă se consideră cazul particular al unui gaz ideal cu căldură specifică isocoră constantă. Atunci, integrala în raport cu temperatura din ecuația (7.115a) se poate efectua în mod explicit și după transformări algebrice banale se obține ecuația proceselor politrope în forma următoare

$$T v^{k_B/(c_V - c)} = \text{constant} \quad (7.115b)$$

Ecuția precedentă se poate scrie cu variabilele volum specific v și presiune \mathfrak{P} eliminând temperatura cu ajutorul ecuației Clapeyron - Mendeleev; atunci, se obține ecuația proceselor politrope în forma

$$\mathfrak{P} v^\kappa = \text{constant} \quad (7.115c)$$

unde κ este numit *exponent politrop* și se exprimă prin căldurile specifice cu expresiile următoare:

$$\kappa = 1 + \frac{k_B}{c_V - c} = \frac{c_P - c}{c_V - c} , \quad (7.116)$$

(ultima expresie s-a obținut prin utilizarea relației Mayer).

Se poate utiliza în mod repetat ecuația Clapeyron - Mendeleev pentru a exprima ecuația proceselor politrope prin seturile de variabile (T, v) sau (T, \mathfrak{P}) ; atunci se obțin relațiile

$$T v^{\kappa-1} = \text{constant} \iff \mathfrak{P} T^{\kappa/(1-\kappa)} = \text{constant}$$

Cele 3 forme ale ecuației proceselor politrope se pot particulariza pentru următoarele cazuri simple:

Procesul	Căldura specifică	Exponentul politrop	Ecuația procesului
adiabatic	$c_{ad} = 0$	$\kappa_{ad} = c_P/c_V \equiv \gamma$	$\mathfrak{P} v^\gamma = \text{constant}$
isoterm	$c_T = \infty$	$\kappa_T = 1$	$\mathfrak{P} v = \text{constant}$
isocor	c_V	$\kappa_V = \infty$	$\mathfrak{P}/T = \text{constant}$
isobar	c_P	$\kappa_P = 0$	$v/T = \text{constant}$

D.2. Procesul Joule – Gay-Lussac are coeficientul caracteristic (pentru un fluid neutru arbitrar) dat de relația (7.99); particularizând rezultatul pentru cazul gazului ideal, când coeficientul termic isocor al presiunii β are expresia (7.114b) se obține

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = \frac{\mathfrak{P}}{c_V} (1 - \beta T) = 0, \quad (7.117)$$

altfel spus, gazul ideal are efect Joule – Gay-Lussac nul: $T = \text{constant}$ (la destinderea adiabatică și cuasi-statică în vid temperatura rămâne constantă).

Trebuie să se observe că acest rezultat este datorat faptului că gazul ideal are *proprietatea Joule*

$$U(T, V, N) = N u(T), \quad (\text{independent de } V)$$

Atunci, în condițiile când U și N sunt constante, iar V crește, rezultă că temperatura rămâne constantă.

D.3. Procesul Joule – Thomson are coeficientul caracteristic (pentru un fluid neutru arbitrar) dat de relația (7.100); particularizând rezultatul pentru cazul gazului ideal, când coeficientul termic de dilatare isobar α are expresia (7.114a) se obține

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_h = \frac{v}{c_P} (\alpha T - 1) = 0, \quad (7.118)$$

altfel spus, gazul ideal are efect Joule – Thomson nul: $T = \text{constant}$ (la transportul adiabatic, isoentalpic și cuasi-static al gazului temperatura rămâne constantă).

Trebuie să se observe că acest rezultat este consecința faptului că gazul ideal, având *proprietatea Joule*, se obține pentru entalpie

$$\mathcal{H}(T, \mathfrak{P}, N) = U + \mathfrak{P} V = N u(T) + N k_B T, \quad (\text{independent de } \mathfrak{P});$$

atunci, în condițiile când \mathcal{H} și N sunt constante, iar \mathfrak{P} scade, rezultă că temperatura rămâne constantă.

7.3 Gazul van der Waals

Anterior s-a prezentat cel mai simplu model de fluid neutru, care este numit *gazul ideal clasic*, dar rezultatele obținute cu acest model sunt în multe situații nesatisfăcătoare pentru comparația cu rezultatele analoge corespunzătoare unor gaze “fizice”.

Datorită acestor neconcordanțe s-au propus multe modele care să descrie comportarea gazelor fizice, iar unul dintre cele mai utilizate modele este cel propus de J. D. van der Waals.

7.3.1 Ecuația de stare van der Waals

Modelul numit *gazul (slab - neideal) van der Waals* este sistemul termodinamic de tip fluid neutru care satisface ecuația de stare a presiunii numită *ecuația de stare van der Waals*

$$\left(\mathfrak{P} + \frac{a N^2}{V^2}\right) (V - N b) = N k_B T, \quad (7.119a)$$

unde k_B este *constanta Boltzmann*, iar a și b sunt *constantele van der Waals* fiind dependente de natura gazului.

Ecuția anterioară are un rol similar cu ecuația de stare Clapeyron - Mendeleev²² astfel că se vor prezenta proprietățile modelului în mod analog cu cele ale gazului ideal clasic.

Este convenabil să se evidențieze în primul rând proprietățile gazului van der Waals ca sistem termodinamic închis ($N = \text{const.}$) și să se utilizeze parametrii de stare extensivi reduși la numărul de particule (v, s, u); reprezentarea termodinamică cea mai comodă este reprezentarea energiei libere, în care ecuația van der Waals are forma

$$\mathfrak{P}(T, v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (7.119b)$$

Discuția curbelor isoterme Isothermele corespunzătoare ecuației de stare van der Waals sunt reprezentate în figura 7.6 și evidențiază 2 tipuri de curbe:

– isoterme *supra-critice*, la temperaturi mari, care sunt curbe monoton descrescătoare (în raport cu volumul);

– isoterme *sub-critice*, la temperaturi mici, care sunt curbe monoton descrescătoare la valori mari și mici ale volumului, iar la valori intermediare (ale volumului) există o porțiune crescătoare.

Datorită faptului că la creșterea temperaturii porțiunea crescătoare a unei isoterme sub-critice scade, în virtutea continuității, trebuie admisă existența unei isoterme limită, numită *isoterma critică*, pentru care porțiunea crescătoare se reduce la un punct, acesta se numește *punctul critic* și este un punct de inflexiune al isotermei critice.

Vom nota parametrii de stare ai punctului critic prin v_c (volumul specific critic), \mathfrak{P}_c (presiunea critică) și T_c (temperatura critică); atunci, condițiile punctului critic, ca punct de inflexiune al isotermei critice, sunt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v}\right)_c &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial v^2}\right)_c &= 0. \end{aligned}$$

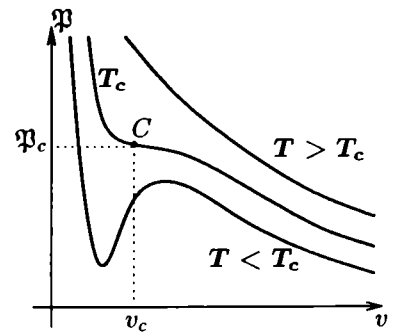


Figura 7.6: Cele 3 tipuri de isoterme van der Waals (supra-critică, sub-critică și critică).

Substituind ecuația van der Waals (7.119b) în condițiile precedente și efectuând operații standard, se obțin expresiile parametrilor de stare ai punctului critic ca funcții de constantele van der Waals ale gazului studiat:

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{k_B b}, \quad \mathfrak{P}_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (7.120)$$

Utilizând valorile parametrilor critici ca valori etalon pentru volume specifice, presiuni și temperaturi se introduc rapoartele parametrilor de stare ai gazului față de parametrii critici (aceste mărimi sunt evident adimensionale)

$$\omega = \frac{v}{v_c}, \quad \pi = \frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{P}_c}, \quad \tau = \frac{T}{T_c};$$

atunci, substituind parametrii de stare din ecuația van der Waals prin mărimile adimensionale corespunzătoare și apoi efectuând operații algebrice banale se obține forma adimensionalizată a ecuației de stare van der Waals:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right) (3\omega - 1) = 8\tau, \quad (7.121)$$

²² De fapt, se poate arăta că ecuația de stare van der Waals este o generalizare a ecuației de stare Clapeyron - Mendeleev, fiind dedusă cu ajutorul metodelor mecanicii statistice pe baza unui model în care particulele componente se comportă analog particulelor modelului care conduce la ecuația de stare Clapeyron - Mendeleev (pentru acest model particulele gazului nu au interacții mutuale), dar se iau în considerare interacții mutuale slabe între particule și volumul propriu al particulelor.

care este denumită *legea stărilor corespondente* pentru ecuația van der Waals. Proprietatea remarcabilă a legii stărilor corespondente este că noile unități de măsură ale parametrilor de stare "absorb" complet toate constantele specifice, astfel încât ecuația adimensională are numai coeficienți numerici *universali* (adică independenți de constante particulare ale gazului studiat)²³.

Trebuie făcută observația că porțiunea crescătoare a unei isoterme critice corespunde unor stări virtuale ale sistemului termodinamic care reprezintă o stare instabilă, conform rezultatelor din Capitolul 4, Secțiunea 4.3. De fapt, așa cum se discută în Secțiunea 6.2 din Capitolul 6, porțiunile de instabilitate ale isotermelor sub-critice corespund unei tranziții de fază de tip lichid - gaz, iar în acest caz trebuie efectuată o corecție a fiecărei isoterme critice: porțiunea instabilă și porțiunile meta-stabile (determinate prin *regula Maxwell*) se înlocuiesc prin *palierul tranziției de fază*, așa cum este ilustrat în figura 7.7.

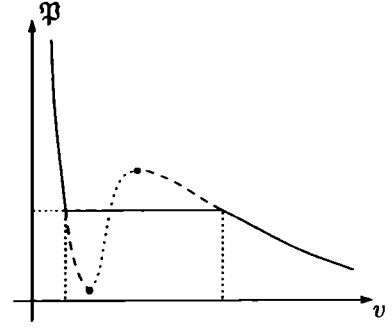


Figura 7.7: Corectarea isotermelor sub-critice: porțiunea instabilă este ilustrată prin curba punctată, iar porțiunile meta-stabile sunt figurate prin linii întrerupte.

Condițiile de slabă neidealitate Datorită faptului că ecuația de stare van der Waals poate fi considerată ca o generalizare a ecuației de stare Clapeyron - Mendeleev (numită ecuația de stare a gazului ideal), se va transforma această ecuație de stare, astfel încât să devină asimptotic ecuația de stare Clapeyron - Mendeleev și se vor determina condițiile asimptotice necesare (exprimate prin expresii ale parametrilor de stare).

Atunci, se efectuează următoarele transformări ale ecuației (7.119b):

$$\mathfrak{P}v = k_B T \frac{v}{v-b} - \frac{a}{v} = k_B T \left(\frac{1}{1-b/v} - \frac{a}{k_B T v} \right)$$

și se impune condiția

$$\mathfrak{P}v \approx k_B T;$$

se observă că expresia van der Waals se poate aproxima cu expresia Clapeyron - Mendeleev dacă sunt satisfăcute următoarele condiții

$$\frac{b}{v} \ll 1, \quad \frac{a}{k_B T v} \ll 1, \quad (7.122)$$

numite *condiții de slabă neidealitate*.

Dacă se utilizează expresiile parametrilor critici (7.120), condițiile de slabă neidealitate se pot exprima în forma

$$v \gg v_c, \quad vT \gg v_c T_c \implies T \ll T_c,$$

ceea ce semnifică stări cu volume specifice mari față de volumul critic (sistem foarte diluat) și temperaturi *nu* foarte mici față de temperatura critică.

7.3.2 Potențiale termodinamice

A. Informația termodinamică minimală, conform discuției din subsecțiunea 7.1.5, este conținută în ecuația van der Waals (7.119b) și în expresia căldurii specifice isocore ca funcție explicită de temperatură $c_V(T, \dots)$. Se observă că această informație minimală implică utilizarea reprezentării energiei libere (adică se utilizează variabilele T , V și N); de fapt se va discuta numai cazul când gazul este un sistem termodinamic închis, astfel că se vor utiliza numai parametrii extensivi reduși, iar forma diferențială a energiei libere reduse este dată de relația (7.25).

²³ Această proprietate de a fi posibilă o formă de tipul lege a stărilor corespondente pentru ecuația de stare a presiunii este o proprietate comună a modelelor de "gaze neideale", definite în mod similar modelului van der Waals (cu două constante specifice).

B. Dependența căldurii specifice isocore în raport cu volumul se obține cu ajutorul relației (7.74), care în cazul ecuației van der Waals devine

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial T^2}\right)_v = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{k_B}{v-b} = 0; \quad (7.123)$$

rezultatul anterior arată că în cazul gazului van der Waals *căldura specifică isocoră este independentă de volum, putând fi cel mult o funcție de temperatură*

$$c_V(T, v) = \text{independent}(v) \quad \Rightarrow \quad c_V = c_V(T).$$

C. Conform relațiilor generale (7.72) – (7.73) și utilizând particularitățile gazului van der Waals, derivatele ecuației calorice de stare sunt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v &= c_V(T), \\ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T}\right)_v - \mathfrak{P} = T \frac{k_B}{v-b} - \frac{k_B T}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}, \end{aligned}$$

iar ultima relație arată că gazul van der Waals *nu are proprietatea Joule*, adică energia internă este dependentă nu numai de temperatură, dar și de volum. Din relațiile precedente, considerând $c_V(T)$ o funcție cunoscută, se obține forma diferențială a energiei interne specifice, iar apoi prin integrare se obține ecuația calorică de stare determinată până la o constantă aditivă u_0

$$du(T) = c_V(T) dT + \frac{a}{v^2} dv \quad \Rightarrow \quad u(T, v) = \int c_V(T) dT - \frac{a}{v} + u_0. \quad (7.124)$$

Constanta aditivă u_0 a energiei interne se poate fixa printr-o alegere a valorii energiei interne minime $U_0(V, N)$.

D. Derivatele entropiei se obțin prin particularizarea relației (7.76)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v &= \frac{c_V}{T}, \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T &= \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T}\right)_v = \frac{k_B}{v-b}, \end{aligned}$$

de unde rezultă forma diferențială a entropiei în reprezentarea (T, v) :

$$ds = \frac{c_V}{T} dT + \frac{k_B}{v-b} dv.$$

Se observă că funcția coeficient a diferențialei temperaturii $c_V(T)/T$ este independentă de volumul specific, iar funcția coeficient a diferențialei volumului specific $k_B/(v-b)$ este independentă de temperatură; atunci, prin integrare, conform relației (A.10) se obține entropia specifică $s(T, v)$ determinată până la o constantă aditivă s_0

$$\begin{aligned} s(T, v) &= \int \frac{c_V(T)}{T} dT + \int \frac{k_B}{v-b} dv + s_0 \\ &= \int \frac{c_V(T)}{T} dT + k_B \ln(v-b) + s_0, \end{aligned} \quad (7.125)$$

unde integrala în raport cu temperatura se poate efectua dacă se precizează funcția $c_V(T)$.

Entropia totală se obține utilizând relația (7.24a); se observă că la limita temperaturilor nule ($T \rightarrow 0$) entropia poate deveni divergentă, sau în cel mai fericit caz (când $c_V(T)$ este astfel încât integrala după temperatură este finită) această entropie tinde către o valoare dependentă de volum, rezultat care este în contradicție cu Principiul Planck (5.10). Rezultatul anterior arată că *un fluid neutru care satisface ecuația van der Waals este un model valabil numai ca o aproximație pentru temperaturi mari, dar este în contradicție cu principiile termodinamicii în domeniul asimptotic al temperaturilor mici*²⁴.

²⁴Rezultatul este similar cu cel corespunzător gazului clasic ideal, fiind o consecință a dependenței liniare a presiunii în raport cu temperatura.

E. Pe baza rezultatelor anterioare și utilizând relația (7.21), se obține energia liberă specifică

$$f(T, v) = u(T, v) - T s(T, v) \\ = \left[\int c_V(T) dT - \frac{a}{v} + u_0 \right] - T \left[\int \frac{c_V(T)}{T} dT + k_B \ln(v - b) + s_0 \right], \quad (7.126a)$$

iar apoi cu relația (7.23) se determină potențialul energia liberă al gazului ideal clasic

$$\mathcal{F}(T, V, N) = N f(T, V/N). \quad (7.126b)$$

F. Trebuie făcută aceeași remarcă ca și la gazul ideal: energia liberă $\mathcal{F}(T, V, N)$ ca potențial termodinamic conține toată informația termodinamică asupra sistemului considerat, astfel că expresia (7.126b) arată că prin precizarea căldurii specifice isocore și utilizând ecuația van der Waals se obțin toate caracteristicile termodinamice ale gazului neideal corespunzător²⁵.

Potențialul chimic (exprimat cu variabilele energiei libere) se poate obține utilizând rezultatele precedente și consecința ecuației Euler (7.29)

$$\mu(T, v) = f(T, v) + v \wp(T, v),$$

fiind dependent de constanta entropică s_0 .

Expresia anterioară a energiei libere (7.126) este valabilă numai în domeniul de stabilitate în care sistemul se comportă ca o singură fază; conform discuției din Capitolul 6 Secțiunea 6.2, în domeniul stărilor corespunzătoare coexistenței fazelor (lichidă și gazoasă) expresia potențialului energie liberă trebuie corectată prin anvelopa convexă a expresiei inițiale.

G. Deși rezultatele precedente oferă o descriere termodinamică completă a gazului van der Waals, în cazul general când căldura specifică isocoră $c_V(T)$ este o funcție arbitrară de temperatură, se obțin dependențe complicate în raport cu temperatura ale ecuației calorice de stare, ale entropiei și ale energiei libere.

Trebuie remarcat că în cazul unei dependențe arbitrare $c_V(T)$ nu este posibil să se obțină expresii analitice pentru celelalte potențiale termodinamice ale gazului van der Waals.

Pentru a simplifica discuția se va considera în continuare cazul cel mai simplu (din punct de vedere formal) când căldura specifică isocoră este constantă²⁶

$$c_V(T) = \text{constant} \equiv b k_B,$$

unde b este o constantă numerică, deoarece c_V are dimensionalitate fizică identică cu constanta Boltzmann.

În cazul cel mai simplu, când gazul van der Waals are căldura specifică isocoră constantă, energia internă (ca ecuație calorică de stare) și entropia exprimate prin relațiile (7.124) și respectiv (7.125) se pot explicita efectuând integralele în raport cu temperatura și rezultă

$$u(T, v) = c_V T - \frac{a}{v} + u_0, \quad (7.127)$$

$$s(T, v) = c_V \ln T + k_B \ln(v - b) + s_0. \quad (7.128)$$

²⁵ Constantele de integrare u_0 și s_0 se pot determina pentru un fluid neutru, în principiu, dacă se utilizează condițiile asimptotice generale ale sistemelor termodinamice; așa cum s-a arătat anterior, în cazul studiat nu se pot utiliza condițiile asimptotice (la limita temperaturilor nule), pentru că modelul de gaz van der Waals nu este corect din punct de vedere al principiilor termodinamicii în acest domeniu asimptotic, dar pe de altă parte aceste constante au o importanță practică redusă în domeniul temperaturilor ridicate deoarece coeficienții termodinamici uzuali, care se obțin prin derivări de ordinul 2 ale energiei libere în condiția de sistem închis, sunt independenți de aceste constante, iar potențialul chimic (care depinde de aceste constante) este neinteresant pentru un sistem termodinamic închis.

²⁶ Considerarea unei capacități calorice simple constante (deci în particular a căldurii specifice isocore) este în contradicție cu Principiul III al termodinamicii, conform condiției asimptotice (5.12), dar s-a arătat anterior că modelul gazului van der Waals este în general eronat pentru domeniul temperaturilor mici; atunci, trebuie să se interpreteze fizic acest model numai ca o *aproximație a unui gaz real (fizic) care se poate considera pentru stări corespunzătoare valorilor mari ale temperaturii.*

Atunci, potențialul energie liberă are următoarea expresie:

$$\mathcal{F}(T, V, N) = N \left[c_V T - \frac{aN}{V} + u_0 - c_V T \ln T - k_B T \ln \left(\frac{V}{N} - b \right) - s_0 T \right]. \quad (7.129)$$

Din rezultatele precedente se obțin următoarele consecințe:

i. Se inversează relația (7.127) în raport cu temperatura și se substituie expresia obținută în relația (7.28)

$$T = \frac{1}{c_V} \left(u + \frac{a}{v} - u_0 \right) \implies s(u, v) = c_V \ln \frac{u + a/v - u_0}{c_V} + k_B \ln(v - b) + s_0. \quad (7.130)$$

Ecuția termodinamică fundamentală entropică se obține cu ajutorul formulei de reducere $S(U, V, N) = N s(U/N, V/N)$.

ii. Se inversează relația (7.128) în raport cu temperatura și se substituie expresia obținută în relația (7.27)

$$T = \exp[(s - s_0)/c_V] (v - b)^{-k_B/c_V} \implies u(s, v) = c_V \frac{e^{(s-s_0)/c_V}}{(v-b)^{k_B/c_V}} + \frac{a}{v} + u_0. \quad (7.131)$$

Ecuția termodinamică fundamentală energetică se obține cu ajutorul formulei de reducere $\mathcal{U}(S, V, N) = N u(S/N, V/N)$.

iii. Potențialul Gibbs $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N)$ se obține (în principiu) din energia liberă prin efectuarea unei transformări Legendre pe gradul de libertate volumic, ceea ce implică explicitarea volumului ca funcție de presiune și temperatură din ecuația de stare van der Waals; datorită faptului că ecuația de stare van der Waals este o ecuație algebrică de gradul 3 în raport cu volumul, chiar dacă există în principiu formulele de rezolvare ale lui Cardano, totuși aceste formule introduc o complexitate excesivă a soluțiilor, astfel încât nu se poate obține o expresie analitică a potențialului Gibbs²⁷.

iv. Potențialul Clausius (entalpia) $\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}, N)$ se obține (în principiu) din energia internă (ca ecuație termodinamică fundamentală) prin efectuarea unei transformări Legendre pe gradul de libertate volumic, ceea ce implică explicitarea volumului ca funcție de presiune și temperatură din ecuația de stare van der Waals, urmată de eliminarea temperaturii prin entropie. Așa cum s-a arătat anterior, expresia $v(T, \mathfrak{P})$ nu se poate obține într-o formă utilizabilă pentru operații analitice, astfel că nici acest potențial termodinamic nu poate fi utilizat în cazul gazului van der Waals.

v. Potențialul grand-canonic $\Omega(T, V, \mu)$ se obține (în principiu) din energia liberă prin efectuarea unei transformări Legendre pe gradul de libertate chimic, ceea ce implică explicitarea numărului de particule ca funcție de potențialul chimic, volum și temperatură din expresia $\mu(T, V, N)$; datorită faptului că potențialul chimic are o dependență transcendentă în raport cu numărul de particule, rezultă că nu este posibilă inversarea prin expresii analitice²⁸ a numărului de particule ca funcție de potențialul chimic. În consecință, pentru gazul van der Waals nu se poate obține o expresie analitică explicită a potențialului grand-canonic.

În concluzie, pentru gazul van der Waals (în cazul cel mai simplu, când capacitatea calorică isocoră are o expresie suficient de simplă ca funcție de temperatură) nu se pot obține expresii concrete ale potențialelor termodinamice energetice decât pentru energia liberă și pentru energia internă (ca ecuație termodinamică fundamentală).

7.3.3 Coeficienți termodinamici

S-a arătat anterior că pentru fluidul neutru ecuația de stare a presiunii $\mathfrak{P}(T, v)$ determină următorii coeficienți termodinamici simpli²⁹ α , β și κ_T . Atunci, prin particularizarea

²⁷ Principala dificultate apărută la manipularea soluțiilor Cardano pentru ecuația algebrică de gradul 3 este datorată faptului că aceste soluții au expresii analitice esențial diferite în funcție de valorile parametrilor ecuației; datorită faptului că sunt necesare soluțiile pentru valori arbitrare ale acestor coeficienți, rezultă expresii excesiv de complicate, astfel că reprezentarea potențialului Gibbs nu poate fi utilizată efectiv.

²⁸ Această inversare este posibilă numai prin analiză numerică, dar această metodă nu poate conduce la expresia potențialului grand-canonic.

²⁹ A se vedea discuția generală, prezentată la pagina 168. Trebuie să se observe că situația este similară cu cea a gazului ideal.

rezultatelor pentru cazul ecuației de stare van der Waals [adică utilizarea definițiilor (7.66a) pentru coeficientul de dilatare isobar α , (7.66b) pentru coeficientul termic isocor al presiunii β și respectiv (7.67a) pentru coeficientul de compresibilitate isotermă κ_T] se obțin expresiile coeficienților menționați³⁰. În cazul gazului van der Waals este convenabil să se prelucreze expresiile obținute astfel încât să se utilizeze constantele van der Waals (a și b) numai prin cantitățile care apar în criteriile de slabă neidealitate³¹ (7.22); atunci, se obțin următoarele expresii ale coeficienților α , β , κ_T :

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} = \frac{-1}{v} \frac{\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T} = \frac{1}{T} \frac{1 - \frac{b}{v}}{1 - \frac{2a}{k_B T v} \left(1 - \frac{b}{v} \right)}, \quad (7.132a)$$

$$\beta = \frac{1}{\mathfrak{P}} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \frac{1}{1 - \frac{a}{k_B T v} \left(1 - \frac{b}{v} \right)}, \quad (7.132b)$$

$$\kappa_T = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T = \frac{-1}{v} \frac{1}{\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial v} \right)_T} = \frac{v}{k_B T} \frac{\left(1 - \frac{b}{v} \right)^2}{1 - \frac{2a}{k_B T v} \left(1 - \frac{b}{v} \right)^2}. \quad (7.132c)$$

Pe de altă parte, cunoscând căldura specifică isocoră $c_V(T)$, prin utilizarea rezultatelor precedente și a relației Mayer (7.70) se obțin căldura specifică isobară c_P

$$c_P(T, v) = c_V + T v \frac{\alpha^2}{\kappa_T} = c_V(T) + \frac{k_B}{1 - \frac{2a}{k_B T v} \left(1 - \frac{b}{v} \right)^2}. \quad (7.132d)$$

Se observă că, spre deosebire de gazul ideal clasic cu căldura specifică isocoră constantă (care are, de asemenea, căldura specifică isobară constantă), la gazul van der Waals căldura specifică isobară este dependentă de temperatură și de volum, chiar dacă se consideră căldura specifică isocoră constantă³².

Se vor prezenta expresiile aproximative ale coeficienților α , κ_T și c_P în limita de slabă neidealitate, când se pot efectua dezvoltările în serie Taylor în ordinul 1 pentru expresiile (7.132) utilizând condițiile (7.122):

$$\alpha \approx \frac{1}{T} \left(1 - \frac{b}{v} + \frac{2a}{k_B T v} \right), \quad (7.133a)$$

$$\kappa_T \approx \frac{v}{k_B T} \left(1 - \frac{2b}{v} + \frac{2a}{k_B T v} \right), \quad (7.133b)$$

$$c_P \approx c_V(T) + k_B \left(1 + \frac{2a}{k_B T v} \right). \quad (7.133c)$$

7.3.4 Procese termodinamice

Se vor particulariza rezultatele obținute anterior pentru un fluid neutru arbitrar în cazul gazului van der Waals, utilizând o metodă similară cu cea utilizată pentru procesele termodinamice cuasi-stactice remarcabile ale gazului ideal; conform relației (7.123), ecuația van der Waals impune o căldură specifică isocoră dependentă numai de temperatură $c_V(T)$ și independentă de volum, în particular putându-se considera cazul $c_V = \text{constant}$.

³⁰Se observă că rezultatele sunt independente de expresia căldurii specifice isocore, fiind determinate numai de ecuația de stare van der Waals.

³¹Principalele motive pentru utilizarea exprimării prin cantitățile criteriilor slab neideale sunt următoarele:

- mărimile respective sunt adimensionale și expresiile rezultante sunt mai ușor manipulabile;
- se poate efectua direct aproximarea de slabă neidealitate în orice ordin.

³²Altfel spus, modelul gazului van der Waals nu este compatibil cu o căldură specifică isobară constantă, dar admite o căldură specifică isocoră constantă.

1. **Ecuatiile proceselor simple (isoterm, isocor și isobar)** rezultă direct din ecuația de stare a presiunii:

i. ecuația procesului isoterm $\left(\mathfrak{P} + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = \text{constant}$,

ii. ecuația procesului isocor $\mathfrak{P} - \frac{k_B T}{v - b} = \text{constant}$,

iii. ecuația procesului isobar $\frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} = \text{constant}$.

2. **Ecuatia procesului adiabatic** se obține (în cazul general) din expresia (7.125) a entropiei pentru cazul $s(T, v) = \text{constant}$; efectuând condensarea expresiei entropiei și eliminând termenii constanți, se obține:

$$(v - b) \cdot \exp \left[\int \frac{c_V(T)}{k_B T} dT \right] = \text{constant}. \quad (7.134)$$

În cazul particular când se consideră căldura specifică isocoră constantă se poate efectua integrala din ecuația anterioară și rezultă

$$(v - b) T^{c_V/k_B} = \text{constant},$$

sau eliminând temperatura cu ajutorul ecuației de stare van der Waals ecuația adiabatei devine

$$\left(\mathfrak{P} + \frac{a}{v^2}\right) (v - b)^\gamma = \text{constant}, \quad (7.135a)$$

unde γ este *exponentul adiabatic* având expresia

$$\gamma \equiv \frac{k_B}{c_V} + 1. \quad (7.135b)$$

Se observă că, spre deosebire de gazul ideal, exponentul adiabatic nu este egal cu raportul căldurilor specifice $\gamma \neq c_P/c_V$, datorită faptului că la gazul van der Waals nu este valabilă relația $c_P - c_V = k_B$.

3. **Procesul politrop** are ecuația diferențială dată în general de relația (7.98); atunci, în cazul studiat această ecuație devine

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\varphi = \frac{c - c_V(T, v)}{T \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T}\right)_v} = \frac{c - c_V(T)}{T \frac{k_B}{v - b}}$$

și se observă că este o ecuație diferențială ordinară cu variabile separabile, având soluția generală de forma

$$\int \frac{c - c_V(T)}{k_B T} dT = \int \frac{dv}{v - b} + \text{constant}$$

sau exprimată echivalent în următoarea formă compactă

$$(v - b) \cdot \exp \left[\int \frac{c_V(T) - c}{k_B T} dT \right] = \text{constant} \quad (7.136a)$$

Trebuie să se remarce două cazuri particulare ale proceselor politrope (determinate de valoarea căldurii specifice c , conform discuției generale de la pagina 178):

i. *procesul adiabatic* care are căldura specifică nulă $c_{ad} = 0$; în acest caz ecuația procesului adiabatic este identică cu ecuația (7.134);

ii. *procesul isoterm* care are căldura specifică infinită $c_T = \infty$, caz în care nu se mai poate utiliza direct ecuația (7.136a), dar din ecuația de stare van der Waals rezultă

$$\left(\mathfrak{P} + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = \text{constant}$$

iii. celelalte 2 procese simple (isocor și isobar) nu sunt cazuri particulare de politrope dacă se consideră o căldură specifică isocoră dependentă de temperatură.

Situația se simplifică dacă se consideră cazul particular al unui gaz van der Waals cu căldură specifică isocoră constantă. Atunci, integrala în raport cu temperatura din ecuația (7.136a) se poate efectua în mod explicit și după transformări algebrice banale se obține ecuația proceselor politrope în forma următoare

$$T (v - b)^{k_B / (c_V - c)} = \text{constant} . \quad (7.136b)$$

Ecuația precedentă se poate scrie cu variabilele volum specific v și presiune \mathfrak{P} eliminând temperatura cu ajutorul ecuației van der Waals; atunci, se obține ecuația proceselor politrope în forma

$$\left(\mathfrak{P} + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)^\kappa = \text{constant} , \quad (7.136c)$$

unde κ este numit *exponent politrop* și se exprimă prin căldurile specifice cu expresiile următoare:

$$\kappa = 1 + \frac{k_B}{c_V - c} . \quad (7.137)$$

Ecuația proceselor politrope (7.136c) se poate particulariza pentru următoarele cazuri simple:

Procesul	Căldura specifică	Exponentul politrop
adiabatic	$c_{ad} = 0$	$\kappa_{ad} = \gamma$
isoterm	$c_T = \infty$	$\kappa_T = 1$
isocor	c_V	$\kappa_V = \infty$

Trebuie să se observe că deși există similitudini formale între ecuațiile politropelor și între valorile exponenților politropi ale unor politrope particulare pentru gazul ideal și pentru gazul van der Waals, totuși în cazul procesului isobar apar deosebiri: *isobara gazului van der Waals nu este o politropă particulară* datorită faptului că nu se poate considera $c_P = \text{constant}$ ³³.

4. Procesul Joule – Gay-Lussac are coeficientul caracteristic (pentru un fluid neutru arbitrar) dat de relația (7.99); particularizând rezultatul pentru cazul gazului van der Waals, când coeficientul termic isocor al presiunii β are expresia (7.132b) se obține

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = \frac{\mathfrak{P}}{c_V} (1 - \beta T) = \frac{1}{c_V} \left[\mathfrak{P} - T^2 \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_v \right] = - \frac{a}{c_V v^2} . \quad (7.138)$$

Datorită faptului că $(\partial T / \partial v)_u < 0$, rezultă că la destindere ($\delta V > 0$) gazul van der Waals se răcește $\delta T = (\partial T / \partial v)_u \delta v > 0$.

5. Procesul Joule – Thomson are coeficientul caracteristic (pentru un fluid neutru arbitrar) dat de relația (7.100); rezultatul se poate particulariza pentru cazul gazului van der Waals, când coeficientul termic de dilatare isobar α are expresia (7.132a), iar căldura specifică isobară are expresia (7.132d), dar se obține o expresie foarte complicată și fără relevanță.

În cazul de slabă neidealitate coeficientul de dilatare isobar are expresia simplificată (7.133a), astfel că se obține rezultatul aproximativ

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}} \right)_h \approx \frac{1}{c_P} \left(\frac{2a}{k_B T} - b \right) .$$

Expresia aproximativă anterioară conduce la o temperatură de inversie unică (rezultată din condiția $(\partial T / \partial \mathfrak{P})_h = 0$)

$$T_i \approx \frac{2a}{k_B b} = \frac{4}{27} T_c .$$

³³ Dacă se face analogia cu gazul ideal (pentru gazul ideal isobara este o politropă particulară corespunzând unui exponent politrop nul) atunci pentru gazul van der Waals există politropa cu $\kappa = 0$, care corespunde la o căldură specifică $c = c_V + k_B$, dar în acest caz ecuația procesului obținută prin particularizarea ecuației (7.136c) este $\mathfrak{P} + a/v^2 = \text{constant}$, care nu este ecuația isobarei.

Se observă că aproximația de slabă neidealitate conduce la o curbă de inversie care este o dreaptă orizontală

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_h = \begin{cases} > 0 & \text{pentru } T < T_i \\ < 0 & \text{pentru } T > T_i, \end{cases}$$

astfel că aproximația utilizată este nesatisfăcătoare pentru deducerea curbei de inversie.

Dacă se utilizează expresia exactă (conform modelului van der Waals) pentru coeficientul de dilatare isobar (7.132a), atunci se obține pentru coeficientul caracteristic al procesului Joule – Thomson expresia

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_h = \frac{b}{c_P(T, v)} \frac{\frac{2a}{k_B T v} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 - 1}{1 - \frac{2a}{k_B T v} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2}, \quad (7.139)$$

unde $c_P(T, v)$ are expresia (7.132d). Deși expresia precedentă pentru coeficientul caracteristic al efectului Joule – Thomson este complicată, totuși se poate determina curba de inversie, datorită faptului că această curbă se obține ca mulțimea punctelor unde se anulează coeficientul caracteristic.

Pe baza condițiilor de stabilitate (4.17) – (4.18) rezultă că $c_P > 0$ și de asemenea numitorul fracției este pozitiv (datorită faptului că $\kappa_T > 0$, iar acest coeficient termodinamic are expresia (7.132c) în care apar numai mărimi pozitive alături de mărimea discutată); atunci anularea coeficientului efectului Joule – Thomson se poate obține numai prin anularea numitorului expresiei (7.139), adică rezultă condiția

$$1 - \frac{b}{v_i} = \sqrt{\frac{b k_B T}{2a}},$$

care reprezintă ecuația curbei de inversie în variabilele (v, T) . Substituind rezultatul anterior în ecuația van der Waals se obține curba de inversie în variabilele (T, \mathfrak{P}) :

$$\mathfrak{P}_i(T) = \frac{k_B T}{v_i(T) - b} - \frac{a}{v_i^2(T)} = \frac{a}{b^2} \left(1 - \sqrt{\frac{b k_B T}{2a}}\right) \left(3 \sqrt{\frac{b k_B T}{2a}} - 1\right). \quad (7.140)$$

Este convenabil să se exprime curba de inversie în formă adimensională utilizând expresiile parametrilor critici (7.120) și adimensionalizând parametrii de stare în raport cu parametrii critici; atunci se obține

$$\pi = 27 \left(1 - \sqrt{\frac{4}{27} \tau}\right) \left(3 \sqrt{\frac{4}{27} \tau} - 1\right).$$

Din rezultatul precedent, la limita presiunilor nule ($\mathfrak{P}_i = 0$) se obțin temperaturile de inversie inferioară (T_1) și superioară (T_2):

$$T_1 = \frac{2a}{b k_B} = \frac{27}{4} T_c, \quad T_2 = \frac{2a}{9b k_B} = \frac{3}{4} T_c,$$

iar curba de inversie este ilustrată în figura 7.8. Se remarcă, de asemenea, că din expresia (7.139) rezultă prin trecere la limită o valoare negativă a coeficientului

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{P}}\right)_h < 0, \quad \text{pentru } v \text{ și } T \text{ mari};$$

atunci rezultă prin continuitate că în interiorul curbei de inversie coeficientul efectului Joule – Thomson este pozitiv și deci gazul van der Waals se răcește.

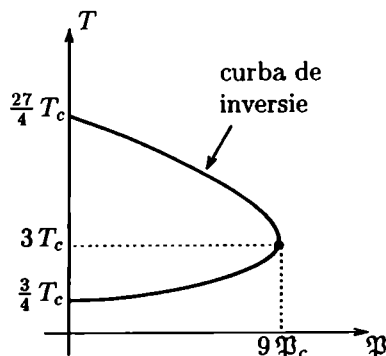


Figura 7.8: Curba de inversie.

Capitolul 8

Radiația termică

8.1 Noțiuni fundamentale

Radiația termică este câmpul electro-magnetic prezent într-o incintă cu pereți termostați și aflat în condiții de echilibru termodinamic cu pereții incintei.

Pentru a defini radiația termică se consideră o incintă vidată (pentru simplitate)¹ care are volumul V și cu pereții aflați la temperatura T ; situația este ilustrată în figura 8.1.

În *situația de echilibru* există procese de emisie și absorbție a radiației electro-magnetice de către atomii care sunt constituenți ai pereților; ca urmare, rezultă următoarele consecințe:

– în incintă există un câmp electromagnetic care este numit *radiație termică*;

– din punct de vedere microscopic radiația termică este constituită din *fotoni*, dar cantitatea de radiație (numărul de fotoni) *nu este constant*: $N_f \neq \text{const.}$;

– considerând radiația termică un sistem termodinamic, se observă că pereții termostați ai incintei sunt (pentru radiație) un rezervor termic și de particule $\mathcal{R}_{T,\mu}$, adică situația se reprezintă simbolic în forma

$$\mathcal{S} \cup \bigcup_{S,N} \mathcal{R}_{T,\mu} .$$

Pentru a putea studia din punct de vedere termodinamic radiația termică sunt necesare unele informații asupra unor proprietăți generale ale acestui sistem termodinamic, deduse din rezultate empirice sau din raționamente netermodinamice. Astfel se vor evidenția următoarele proprietăți:

- Radiația termică este un sistem de tip *fluid neutru*, în sensul că există numai gradele de libertate termic, volumic și chimic, iar parametrii de stare energetici corespunzători sunt

$$\left\{ \begin{array}{l} S, \quad V, \quad N \\ T, \quad -\mathcal{P}, \quad \mu \end{array} \right.$$

- *Legile Kirchhoff (globale)*²:

- radiația termică este un sistem termodinamic *omogen și isotrop*,
- radiația termică are proprietăți *independente de forma și natura pereților* incintei,

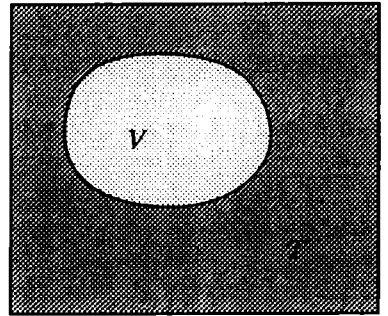


Figura 8.1: Condițiile pentru radiația termică.

¹Radiația termică există, de asemenea, într-o incintă care conține un mediu arbitrar slab absorbant pentru radiația electro-magnetică, dar în acest caz apar complicații neesențiale.

²Legile Kirchhoff pentru radiația termică se pot demonstra utilizând Principiul 2 al termodinamicii, prin reducere la absurd.

- proprietățile radiației termice sunt dependente numai de temperatura T și de volumul V incintei.

Se observă că legile Kirchhoff implică *independența mărimilor termodinamice* ale radiației termice față de numărul de fotoni³ N_f ; în consecință, ecuația termodinamică fundamentală (energetică) a radiației termice $\mathcal{U}(S, V, N_f)$ este independentă de numărul de fotoni (N_f), iar potențialul chimic al radiației termice este nul (pentru toate stările de echilibru):

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial N_f} \right)_{T, V} = 0. \quad (8.1)$$

Astfel, radiația termică poate fi considerată un fluid neutru anomal pe gradul de libertate chimic:

- mărimile termodinamice sunt independente de numărul de fotoni (altfel spus, numărul de fotoni nu este o mărime observabilă la nivel termodinamic),
 - potențialul chimic este nul.
- Formula presiunii (deductibilă prin metodele electrodinamicii) stabilește că presiunea exercitată de radiația termică pe pereții incintei este egală cu o treime din densitatea volumică de energie internă:

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{3} \frac{\mathcal{U}}{V}. \quad (8.2)$$

Demonstrarea proprietăților preliminare ale radiației termice (legile Kirchhoff și formula presiunii)

a) **Intensitatea radiației** (într-un punct M cu vectorul de poziție \mathbf{r} și pe o direcție cu versorul \mathbf{u}) este mărimea care caracterizează local toate proprietățile radiației termice, notată $I(\mathbf{r}, \mathbf{u})$ și definită astfel:

- se consideră o suprafață foarte mică Σ_r , cu aria δA , centrată în punctul $M(\mathbf{r})$ și cu normala \mathbf{n} făcând unghiul θ cu direcția versorului \mathbf{u} ,

- se consideră un unghi solid⁴ foarte mic $\delta\Omega_u$, în vecinătatea direcției versorului \mathbf{u} , conform figurii 8.2,

- se alege un interval temporal infintezimal dt și se notează $dE(\mathbf{r}, \mathbf{u}; \Sigma, \delta\Omega)$ ca fiind energia radiației termice care trece, în acest interval de timp, prin suprafața Σ_r , având direcția de propagare în interiorul unghiului solid $\delta\Omega$; atunci, intensitatea radiației este

$$I(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = \frac{dE(\mathbf{r}, \mathbf{u}; \Sigma, \delta\Omega)}{\delta A \cdot \cos\theta \cdot \delta\Omega \cdot dt}. \quad (8.3)$$

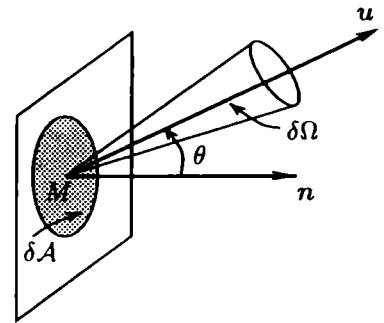


Figura 8.2: Definierea intensității radiației termice.

b) **Legile Kirchhoff (globale)** se pot enunța în mod precis, utilizând intensitatea radiației termice, în felul următor:

- intensitatea radiației termice este independentă de punctul $M(\mathbf{r})$ și de direcția \mathbf{u} (adică radiația termică este omogenă și isotropă);
- intensitatea radiației termice este independentă de natura și forma pereților incintei, fiind dependentă numai de temperatura T a pereților.

³ Acest rezultat este numit *anomia gradului de libertate chimic* al radiației termice, fiind o particularitate specifică a acestui sistem.

⁴ Unghiul solid Ω este mărimea geometrică, care caracterizează o mulțime de direcții emergente dintr-un punct și care trec prin interiorul unei curbe închise. Pentru o definiție cantitativă, se consideră conul cu vârful în punctul menționat anterior și care conține pe suprafața sa respectiva curbă; se alege un punct (arbitrar) în interiorul conului și se trasează o sferă cu centrul în vârful conului și care trece prin punctul respectiv. Atunci,

$$\Omega = \frac{\mathcal{A}}{r^2},$$

unde r este raza sferei, iar \mathcal{A} este aria porțiunii din sferă aflată în interiorul conului (se justifică prin raționament geometric elementar că definiția anterioară este independentă de alegerea punctului interior).

Se observă că, din legile lui Kirchhoff rezultă că $I(T)$ este o funcție universală (adică dependența de temperatură a intensității radiației termice este aceeași în toate situațiile).

Pentru a demonstra legile lui Kirchoff, se consideră o cavitate suplimentară, având pereții cu forma geometrică arbitrară și constituiți dintr-o substanță arbitrară, dar având *aceeași temperatură* T ca și prima cavitate. Se consideră un ghid de lumină ideal (fără fenomene absorbante) care transmite radiația electromagnetică dintr-un punct M și cu o direcție de propagare \mathbf{u} din prima cavitate⁵, până într-un punct M' și pe direcția de propagare \mathbf{u}' din cavitatea suplimentară⁶. Conform *principiului reciprocității transmițerii radiației* (din optica geometrică), ghidul de lumină trebuie să transmită, de asemenea, radiație în sens invers (din cavitatea suplimentară, până în prima cavitate). Prin construcție, se poate considera că ghidul are capetele identice, adică $\delta\mathcal{A} = \delta\mathcal{A}'$ și $\delta\Omega = \delta\Omega'$; pe de altă parte, *la echilibru termodinamic* când ambele cavități au temperaturi egale, în intervalul dt ghidul trebuie să transmită energii radiante egale între ambele cavități:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE'}{dt},$$

deoarece, în caz contrar s-ar obține un rezultat în contradicție cu consecințele directe ale principiilor termodinamicii.

Dacă prin absurd energia transmisă din prima cavitate dE ar fi diferită față de energia transmisă din cavitatea suplimentară dE' , atunci s-ar realiza un dispozitiv (este vorba de ghidul de lumină ideal, definit anterior) care realizează un *transport net de energie* între două sisteme aflate la *aceeași temperatură*, dar acest dispozitiv să nu sufere modificări.

Conform principiilor termodinamicii, aplicate la un proces ciclic, monoterm și cuasi-static, se obțin următoarele rezultate:

- variația de energie internă este nulă

$$\Delta\mathcal{U}_c = \mathcal{Q}_c + \mathcal{L}_c = 0,$$

- variația *isotermă* de entropie este nulă

$$\Delta\mathcal{S}_c^{(T)} = \frac{1}{T} \mathcal{Q}_c = 0,$$

de unde se obține că lucrul este nul $\mathcal{L}_c = 0$.

Astfel s-a arătat că ipoteza anterioară (transferul net de energie de la o cavitate la cealaltă) este absurdă, deoarece implică un proces ciclic monoterm (la aceeași temperatură în orice etapă a procesului) care furnizează lucru, fiind astfel în contradicție cu consecințele fundamentale ale principiilor termodinamicii.

Ca urmare, concluzia obligatorie este egalitatea cantităților de energie din ambele sensuri.

Pe baza raționamentelor anterioare, se obține următorul set de egalități:

$$I(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \equiv \frac{dE(\mathbf{r}, \mathbf{u}; \Sigma, \delta\Omega)}{\delta\mathcal{A} \cdot \delta\Omega \cdot dt} = \frac{dE'(\mathbf{r}', \mathbf{u}'; \Sigma', \delta\Omega')}{\delta\mathcal{A}' \cdot \delta\Omega' \cdot dt} \equiv I'(\mathbf{r}', \mathbf{u}'),$$

adică intensitățile radiațiilor termice din cele două capete ale ghidului de lumină *sunt egale*.

Datorită faptului că cele două cavități au pereți constituiți din substanțe arbitrare și cu forme arbitrare, rezultă independența intensității radiației termice de forma și de natura pereților incintei.

În continuare se păstrează fixat capătul ghidului din cavitatea suplimentară (adică în punctul M' și cu direcția \mathbf{u}'), variind numai poziția și orientarea capătului din prima cavitate;

⁵De fapt, este radiația care traversează suprafața foarte mică de arie $\delta\mathcal{A}$, centrată în punctul M , orientată normal la direcția \mathbf{u} și care are direcția de propagare conținută în interiorul unghiului solid foarte mic $\delta\Omega$, care este centrat pe direcția \mathbf{u} .

⁶De fapt, trebuie definit mai exact astfel: capătul ghidului de lumină aflat în cavitatea suplimentară are suprafața foarte mică cu aria $\delta\mathcal{A}'$ și radiația emergentă se propagă pe o direcție din interiorul unghiului solid foarte mic $\delta\Omega'$.

datorită faptului că egalitatea precedentă a intensităților $I = I'$, rămâne valabilă, rezultă independența intensității radiației termice față de punctul M (omogenitate) și față de direcția \mathbf{u} (isotropie).

În concluzie, intensitatea radiației termice este o funcție universală de temperatură T .

c) Relația dintre intensitatea radiației și densitatea de energie radiantă se obține în modul următor:

Luând în considerare faptul că radiația electromagnetică se propagă în spațiu cu viteza luminii c , energia dE care traversează în intervalul temporal dt elementul de suprafață cu aria δA sub incidența oblică caracterizată de unghiul polar θ , se află în cilindrul cu generatoarea $dl = c dt$ și care are volumul $dV_{\mathbf{u}} = \delta A \cdot dl \cdot \cos \theta$, așa cum este ilustrat în figura 8.3.

Dacă se utilizează definiția intensității radiației, atunci energia radiației care traversează în intervalul temporal dt elementul de suprafață cu aria δA și are direcția de propagare conținută în unghiul solid infinitesimal $d\Omega_{\mathbf{u}}$ este $dE_{\mathbf{u}} = I \cdot (\delta A \cdot \cos \theta) \cdot d\Omega_{\mathbf{u}} \cdot dt$, iar densitatea corespunzătoare de energie radiantă este

$$du_{\mathbf{u}} \equiv \frac{dE_{\mathbf{u}}}{dV_{\mathbf{u}}} = \frac{I \cdot \delta A \cdot \cos \theta \cdot d\Omega_{\mathbf{u}} \cdot dt}{\delta A \cdot c \cdot dt \cdot \cos \theta} = \frac{I}{c} d\Omega_{\mathbf{u}}.$$

Considerând toate direcțiile de propagare și utilizând legea Kirchhoff (adică: I este independent de direcție), se obține densitatea volumică totală de energie radiantă:

$$u \equiv \frac{U}{V} = \int_{(4\pi)} du_{\mathbf{u}} = \frac{I}{c} \int_{(4\pi)} d\Omega_{\mathbf{u}} = \frac{4\pi}{c} I, \quad (8.4)$$

care este relația cerută.

Se observă, conform legii Kirchhoff, că densitatea de energie radiantă este o funcție universală dependentă numai de temperatură $u(T)$.

d) Formula presiunii radiației se obține astfel: Conform electrodinamicii, radiația electromagnetică cu direcția de propagare fixată de versorul \mathbf{u} , are un impuls legat de energie prin relația $\delta \mathbf{P} = (\delta E/c) \mathbf{u}$.

Așa cum este ilustrat în figura 8.4, se consideră radiația care este incidentă pe porțiunea de arie δA din suprafața pereților (alesă în mod convențional ca fiind planul Oxy) și are direcția de propagare în interiorul unghiului solid $d\Omega_{\mathbf{u}} = \sin \theta d\theta d\varphi$, din vecinătatea direcției versorului \mathbf{u} , care este definit prin unghiurile sferice (θ, φ) .

Impulsul radiației incidente în intervalul de timp infinitesimal dt , pe elementul de suprafață δA și cu direcția de propagare în vecinătatea direcției \mathbf{u} este (în mărime):

$$dP(u) = \frac{1}{c} dE_{\mathbf{u}} = \frac{1}{c} I \delta A \cos \theta d\Omega_{\mathbf{u}} dt.$$

Impulsul total al radiației, transmis în intervalul de timp dt elementului de suprafață δA , datorat tuturor orientărilor posibile, se obține prin însumare vectorială; dacă se efectuează descompunerea impulsului $d\mathbf{P}(u)$ în componentă normală $dP_n = dP \cdot \cos \theta$ și în componentă tangențială $dP_t = dP \cdot \sin \theta$ la suprafață, se observă că se produce o compensare a componentelor tangențiale (componentele tangențiale sunt perechi care au fiecare rezultanta nulă) și rezultanta tuturor impulsurilor este suma componentelor normale, sumarea efectuându-se pentru toate orientările lui \mathbf{u} , adică: $0 \leq \theta \leq \pi/2$ și $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

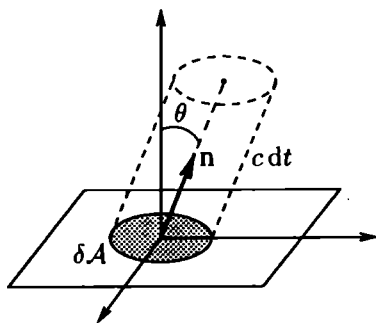


Figura 8.3: Deducerea relației dintre u și I .

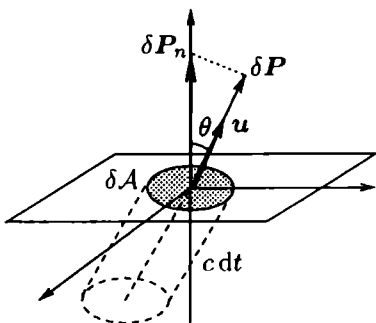


Figura 8.4: Deducerea formulei presiunii radiației.

Efectuând integrarea se obține:

$$dP_{\text{inc}} = \int_{(\Omega_+)} dP_n(\mathbf{u}) = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} d\theta \sin \theta d\varphi \frac{I}{c} \cos^2 \theta \delta A dt = \frac{2\pi}{3} \frac{I}{c} \delta A dt .$$

În condiții de echilibru termodinamic există procese de absorbție și de emisie a radiației electromagnetice de către pereții incintei, iar pentru fiecare porțiune a suprafeței pereților procesele de emisie sunt la echilibru dinamic cu procesele de absorbție.

Anterior s-a evaluat numai impulsul corespunzător radiației absorbite (având toate orientările posibile); dacă se consideră procesele de emisie, se obține un impuls total egal cu dP_{inc} dar orientat invers, ceea ce implică un impuls de recul opus acestui impuls al proceselor de emisie. Atunci, luând în considerare toate procesele radiației (emisie și absorbție), variația totală a impulsului radiației (corespunzător porțiunii de arie δA și intervalului temporal dt) are mărimea $dP = 2 dP_{\text{inc}}$ și este orientat normal la această porțiune a suprafeței.

Conform teoremei variației impulsului (din mecanică), forța exercitată de radiație asupra porțiunii δA este egală cu viteza de variație a impulsului, adică $\delta F = dP/dt$, iar presiunea corespunzătoare este densitatea superficială de forță, adică $\mathfrak{P} = \delta F/\delta A$; efectuând calculele și utilizând relația $u - I$ (dedusă anterior), se obține:

$$\mathfrak{P} = \frac{2 dP_{\text{inc}}}{\delta A dt} = \frac{4\pi I}{3c} = \frac{1}{3} u ,$$

adică relația (8.2). □

8.2 Deducerea ecuației termodinamice fundamentale

Descrierea naturală a stărilor de echilibru ale radiației termice se face pe baza condițiilor externe în care este definit acest sistem

$$\mathfrak{S} \bigcup_{S,N} \mathfrak{R}_{T,\mu=0} ,$$

adică radiația termică trebuie considerată un sistem termodinamic aflat în contact termic și chimic (frontiera este diatermă și permeabilă chimic) cu un rezervor termic și de particule.

Atunci, variabilele naturale ale radiației termice sunt *temperatura* T , *volumul* V (ambele mărimi având valori pozitive arbitrare) și *potențialul chimic nul* $\mu = 0$; în consecință, potențialul termodinamic natural al radiației termice este *potențialul grand-canonic pentru valori nule ale potențialului chimic* $\Omega(T, V, \mu = 0)$.

Pentru obținerea rezultatelor ulterioare sunt necesare următoarele observații asupra potențialului grand-canonic cu valori nule ale variabilei potențial chimic $\Omega|_{\mu=0}$:

- conform definiției (7.53), potențialul grand-canonic se obține din ecuația termodinamică fundamentală prin transformări Legendre pe gradele termic și chimic:

$$\Omega(T, V, \mu) \Big|_{\mu=0} = \inf_{S,N} \left[\mathcal{U}(S, V, N) - T S - \mu N \right] \Big|_{\mu=0} ;$$

dar în definiția anterioară N este o mărime superfluă (nu apare în expresia energiei interne și datorită valorii nule a potențialului chimic dispăre ultimul termen), astfel că utilizând definiția (7.18) a energiei libere se obține

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) \Big|_{\mu=0} &= \inf_S \left[\mathcal{U}(S, V) - T S \right] = \mathcal{F}(T, V) \\ &= \mathcal{U}(T, V) - T \mathcal{S}(T, V) . \end{aligned} \quad (8.5)$$

- Potențialul grand-canonic al radiației termice are forma diferențială dată de formula generală (7.55) în care se consideră potențialul chimic constant (la valoarea nulă)

$$d\Omega \Big|_{\mu=0} = - \mathcal{S}(T, V) dT - \mathfrak{P}(T, V) dV . \quad (8.6)$$

- Formula (7.63), obținută din ecuația Euler, este un rezultat general al potențialului grand-canonic care este independent de valoarea potențialului chimic, astfel că această formulă se scrie în cazul radiației termice în forma

$$\Omega(T, V, \mu = 0) = -\mathfrak{P}(T) \cdot V, \quad (8.7)$$

unde s-a efectuat particularizarea $\mathfrak{P}(T, V/N) = \mathfrak{P}(T)$, datorită independenței presiunii față de numărul de fotoni.

Datorită faptului că în cazul radiației termice nu se poate utiliza ca variabilă numărul de particule, pentru simplificarea operațiilor matematice se vor reduce mărimile extensive la volum, obținându-se densități volumice corespunzătoare⁷; astfel, introducând densitatea de entropie $s \equiv S/V$ și densitatea de energie internă $u \equiv U/V$ se obțin formulele de reducere (datorate proprietăților de omogenitate)

$$\begin{cases} S(T, V) = V s(T), \\ U(T, V) = V u(T). \end{cases}$$

Pe baza rezultatelor precedente, se poate deduce expresia densității de energie internă ca funcție explicită de temperatură:

$$u = a T^4, \quad (8.8)$$

unde a este o constantă universală; această relație este numită *legea Stefan - Boltzmann*⁸.

Demonstrație: Utilizând forma diferențială (8.6) și relația (8.7) se exprimă entropia cu ajutorul presiunii:

$$S(T, V) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu=0} = \frac{d\mathfrak{P}(T)}{dT} \cdot V;$$

atunci, în relația (8.5) se substituie expresia precedentă a entropiei, energia internă prin densitatea sa volumică și a potențialului grand-canonic prin relația (8.7), astfel că rezultă relația

$$-\mathfrak{P}(T) \cdot V = V \cdot u(T) - T \cdot \frac{d\mathfrak{P}(T)}{dT} \cdot V.$$

În relația precedentă se efectuează simplificarea prin volum și se înlocuiește presiunea conform relației (8.2); după operații algebrice banale rezultă

$$T u'(T) = 4 u(T).$$

Relația anterioară este o ecuație diferențială ordinară de ordinul 1 cu variabile separabile care are soluția generală

$$\ln u = 4 \ln T + \ln a,$$

unde a este o constantă de integrare.

Se observă că soluția precedentă este echivalentă cu legea Stefan - Boltzmann. \square

Cu ajutorul legii Stefan - Boltzmann se obțin ecuația calorică de stare și entropia radiației termice:

$$U(T, V) = u(T) V = a T^4 V, \quad (8.9)$$

$$S(T, V) = \frac{d\mathfrak{P}(T)}{dT} V = \frac{1}{3} \frac{du(T)}{dT} V = \frac{4a}{3} T^3 V. \quad (8.10)$$

Din relațiile precedente se obțin următoarele proprietăți asimptotice ale radiației termice:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} S &= 0, \\ \lim_{T \rightarrow \infty} U &= \infty, \end{aligned}$$

⁷Se observă că în cazul radiației termice volumul V este singurul parametru de stare extensiv natural.

⁸Expresia radianței totale a corpului negru, care este proporțională cu densitatea de energie a radiației termice, a fost obținută prin măsurători experimentale de către Josef Stefan, iar apoi Ludwig Boltzmann a dedus teoretic (prin raționamente termodinamice) expresia respectivă.

adică radiația termică satisface Principiul 3 al termodinamicii (Planck) și este un sistem termodinamic "normal" (în sensul definiției de la pagina 9).

Prin substituirea relațiilor (8.9) – (8.10) în formula (8.5) se obține expresia potențialului grand-canonic al radiației termice, care este potențialul termodinamic natural al acestui sistem:

$$\Omega(T, V, \mu = 0) = \mathcal{U}(T, V) - T \mathcal{S}(T, V) = -\frac{a}{3} T^4 V. \quad (8.11)$$

Utilizând relația (8.7) și expresia potențialului grand-canonic rezultă presiunea radiației termice ca funcție de temperatură⁹

$$\mathfrak{P}(T) = \frac{a}{3} T^4. \quad (8.12)$$

Rezultatele anterioare permit determinarea ecuației termodinamice fundamentale a radiației termice (fie în varianta energetică, fie în varianta entropică); astfel, din expresia entropiei (8.9) se poate obține temperatura prin inversare

$$T = \left(\frac{3}{4a} \frac{\mathcal{S}}{V} \right)^{1/3}$$

iar apoi, prin substituirea expresiei precedente a temperaturii $T(S, V)$ în expresia (8.10) a energiei interne și efectuarea unor simplificări banale, rezultă

$$\mathcal{U}(S, V) = \left(\frac{3}{4} \right)^{4/3} \frac{1}{a^{1/3}} \mathcal{S}^{4/3} V^{-1/3}, \quad (8.13a)$$

care este *ecuația termodinamică fundamentală energetică a radiației termice*.

Ecuația precedentă se poate inversa în raport cu entropia, astfel că se obține *ecuația termodinamică fundamentală entropică a radiației termice*:

$$\mathcal{S}(\mathcal{U}, V) = \frac{4}{3} a^{1/4} \mathcal{U}^{3/4} V^{1/4}, \quad (8.13b)$$

8.3 Potențiale termodinamice

Pentru deducerea unor potențiale termodinamice este convenabil să se utilizeze relația Euler; prin particularizarea relației generale (2.24) și prin analogie cu relația Euler a fluidului neutru (7.6) în cazul când potențialul chimic este nul se obține

$$\mathcal{U} = T \mathcal{S} - \mathfrak{P} V. \quad (8.14)$$

Datorită anomaliei gradului de libertate chimic ($\mu = 0$ și absența variabilei N din toate mărimile termodinamice) vor exista unele anomalii ale potențialelor termodinamice ale radiației termice. Anterior s-a determinat expresia potențialului grand-canonic (8.11) (care este potențialul termodinamic natural al sistemului) și expresia energiei interne ca ecuație termodinamică fundamentală; în continuare se vor discuta celelalte potențiale termodinamice energetice: energia liberă, entalpia și potențialul Gibbs.

1. Energia liberă coincide cu potențialul grand-canonic, conform relației (8.5), adică

$$\mathcal{F}(T, V) = \Omega(T, V, \mu = 0) = -\frac{a}{3} T^4 V. \quad (8.15)$$

Se observă o primă anomalie a potențialelor termodinamice ale radiației termice: egalitatea energiei libere cu potențialul grand-canonic, care în general sunt potențiale termodinamice distincte, corespunzând la tipuri diferite de rezervoare (termostat simplu pentru energia liberă și respectiv termostat și rezervor de particule pentru potențialul grand-canonic).

⁹Rezultatul se poate obține, în mod echivalent, combinând legea Stefan - Boltzmann (8.8) cu relația (8.2) pentru presiune.

2. Entalpia se obține din definiția generală (2.81), prin analogie cu relația analoagă (7.30) a fluidului neutru, urmată de utilizarea relației Euler (8.14)

$$\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}) = \mathcal{U} + \mathfrak{P} V = T(\mathfrak{P}) S .$$

Din expresia presiunii (8.12) se obține prin inversare temperatura

$$T(\mathfrak{P}) = \left(\frac{3}{a} \mathfrak{P} \right)^{1/4} ,$$

astfel că rezultă următoarea expresie a entalpiei ca potențial termodinamic:

$$\mathcal{H}(S, \mathfrak{P}) = \left(\frac{3}{a} \mathfrak{P} \right)^{1/4} S . \quad (8.16)$$

3. Potențialul Gibbs se poate defini în mod formal prin particularizarea relației generale (2.93), adică transformarea Legendre a ecuației termodinamice fundamentale energetice pe gradele de libertate termic și volumic, în mod similar cu definiția pentru fluidul neutru (7.42); în cazul radiației termice, datorită formei particulare a relației Euler (8.14) se obține un rezultat *identic nul*:

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N) = \inf_{S, V} [\mathcal{U}(S, V) - T S + \mathfrak{P} V] = 0 .$$

Se observă o altă anomalie a sistemului studiat: *potențialul Gibbs nu este un potențial termodinamic*; acest rezultat este datorat faptului că temperatura T și presiunea \mathfrak{P} nu sunt variabile independente în cazul radiației termice, iar pe de altă parte potențialul Gibbs are ca variabile naturale temperatura, presiunea și numărul de particule.

8.4 Coeficienți și procese termodinamice

Se va evidenția că anomalia gradului chimic are implicații asupra proceselor termodinamice și a coeficienților asociați acestor procese.

A. Procese

1. Conform relației (8.12) presiunea radiației termice este dependentă numai de temperatură, fiind independentă de volum, $\mathfrak{P}(T)$; în consecință, *isobara coincide cu isoterma*. Datorită acestei anomalii nu se pot considera mărimi care se exprimă prin derivata parțială isobară în raport cu temperatura $(\partial \cdots / \partial T)_{\mathfrak{P}}$ sau prin derivata parțială isotermă în raport cu presiunea $(\partial \cdots / \partial \mathfrak{P})_T$.

2. Ecuația adiabatei în variabilele $(T - V)$ se obține din expresia entropiei (8.10) în condiția $S(T, V) = \text{constant}$; eliminând constantele parazite rezultă

$$T^3 V = \text{constant} . \quad (8.17a)$$

În relația anterioară se poate exprima temperatura prin presiune, conform formulei (8.12), astfel încât se obține ecuația adiabatei exprimată prin variabilele (\mathfrak{P}, V)

$$\mathfrak{P} V^{4/3} = \text{constant} . \quad (8.17b)$$

Se observă că ecuația procesului adiabatic este de tipul ecuației Poisson (valabilă pentru gazul ideal clasic)

$$\mathfrak{P} V^\gamma = \text{constant} , \quad (8.17c)$$

unde

$$\gamma = \frac{4}{3} \quad (8.18)$$

este exponentul adiabatic al radiației termice. Trebuie să se observe că, spre deosebire de cazul gazului ideal clasic, exponentul adiabatic al radiației termice *nu este corelat de căldurile specifice isobară și isocoră*¹⁰.

¹⁰Se va arăta în continuare că pentru radiația termică nici nu există o căldură specifică isobară, astfel că similitudinea formală a ecuațiilor proceselor adiabactice este întâmplătoare.

B. Coeficienți termodinamici simpli

Se vor prezenta coeficienții termodinamici simpli prin analogie cu coeficienții corespondenți ai gazului ideal, definiți prin formulele (7.65) – (7.67).

- Capacitatea calorică isocoră este

$$C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V ; \quad (8.19)$$

utilizând expresia entropiei $S(T, V)$ (8.10) se obține

$$C_V = 4 a T^3 V .$$

- Capacitatea calorică isobară este

$$C_{\mathfrak{P}} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} ; \quad (8.20)$$

dar datorită imposibilității existenței derivatei isobare în raport cu temperatura acest coeficient termodinamic *nu este definit pentru radiația termică*.

- Coeficientul de dilatare isobar este

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} ; \quad (8.21)$$

dar datorită imposibilității existenței derivatei isobare în raport cu temperatura acest coeficient termodinamic *nu este definit pentru radiația termică*.

- Coeficientul termic isocor al presiunii este

$$\beta \equiv \frac{1}{\mathfrak{P}} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial T} \right)_V ; \quad (8.22)$$

utilizând expresia presiunii $\mathfrak{P}(T)$ (8.12) se obține

$$\beta = \frac{4}{T} .$$

- Coeficientul de compresibilitate isotermă este

$$\kappa_T \equiv \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T ; \quad (8.23)$$

dar datorită imposibilității existenței derivatei isoterme în raport cu presiunea, acest coeficient termodinamic *nu este definit pentru radiația termică*.

- Coeficientul de compresibilitate adiabatică este

$$\kappa_S \equiv \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}} \right)_S ; \quad (8.24)$$

derivata adiabatică se poate transforma cu ajutorul formulei funcțiilor implicite (A.21) în raportul derivatelor entropiei în raport cu temperatura și cu volumul

$$\kappa_S = \frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{P}} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\mathfrak{P}}} = \frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{d\mathfrak{P}}}{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T} .$$

Utilizând expresiile (8.10) și (8.12) se efectuează derivatele și după simplificări banale se obține

$$\kappa_S = \frac{3}{4} \frac{1}{\mathfrak{P}} .$$

8.5 Descompunerea spectrală a radiației termice

A. Definiții spectrale

Anterior s-a discutat radiația termică sub raport global, fără să se ia în considerare că aceasta este constituită dintr-un set de câmpuri electromagnetice monocromatice cu diferite fracvențe (sau, altfel formulat, cu diferite lungimi de undă, deoarece în vid relația $\nu - \lambda$ pentru undele electromagnetice este $\nu = c/\lambda$) și cu diferite polarizări.

Din punct de vedere electrodinamic diferitele componente monocromatice sunt independente (se poate considera că nu interacționează), existând numai interacții între aceste componente și pereții incintei, prin procese de absorbție și de emisie, pentru fiecare componentă în mod separat. Atunci, radiația termică este asemănătoare cu un amestec ideal (care are componente independente) aflat în contact cu un rezervor termic și de particule pentru fiecare componentă (specie de particule); în cazul radiației termice, se poate considera că diferitele radiații monocromatice (fiecare având toate direcțiile de propagare posibile) sunt subsisteme independente ($\mathfrak{S}^{(\nu)}$ este subsistemul radiației termice care are frecvența ν), iar pereții incintei sunt un rezervor termic și chimic (pentru toate componentele monocromatice):

$$\left(\bigcup_{\nu} \mathfrak{S}^{(\nu)} \right) \cup \mathfrak{R}_{T, \{\mu_{\nu}=0\}} .$$

Deși se poate evidenția experimental (la nivel macroscopic) contribuția termodinamică a componentelor monocromatice polarizate care au fracvențele într-un interval spectral îngust ($\nu, \nu + \delta\nu$), prin utilizarea unor filtre spectrale și a unor dispozitive polarizoare, totuși numerele corespunzătoare de particule (fotoni) *nu sunt observabile la nivel macroscopic*; această proprietate are ca implicație faptul că pereții incintei impun potențialul chimic la *valoarea nulă pentru fiecare subsistem* ($\mu_{\nu} = 0$).

Pentru radiația termică, care are frecvențe într-un interval spectral foarte mic ($\nu, \nu + \delta\nu$), definesc *intensitatea spectrală* \tilde{I}_{ν} și *densitatea spectrală de energie* \tilde{u}_{ν} (în scara frecvențelor), prin următoarele relații:

$$\tilde{I}_{\nu} \equiv \lim_{\delta\nu \rightarrow 0} \frac{\delta I(\nu)}{\delta\nu} \iff I = \int_0^{\infty} d\nu \tilde{I}_{\nu} , \quad (8.25)$$

$$\tilde{u}_{\nu} \equiv \lim_{\delta\nu \rightarrow 0} \frac{\delta u(\nu)}{\delta\nu} \iff u = \int_0^{\infty} d\nu \tilde{u}_{\nu} , \quad (8.26)$$

unde $\delta I(\nu)$ și $\delta u(\nu)$ sunt contribuția la intensitate, respectiv la densitatea de energie a radiațiilor monocromatice cu frecvențele în intervalul considerat.

În acest caz se pot repeta unele dintre raționamentele efectuate anterior pentru întreaga radiație termică, adaptându-le la subsistemul $\mathfrak{S}^{(\nu)}$, obținându-se următoarele rezultate:

a) legile Kirchhoff (spectrale): intensitatea spectrală \tilde{I}_{ν} este dependentă (ca funcție universală) numai de frecvență și de temperatură, dar este independentă de starea de polarizare (adică, radiația termică este nepolarizată), de punctul din incintă (omogenitate), de direcția de propagare (isotropie), precum și de proprietăți particulare ale pereților (formă sau natură).

Demonstrația este similară cu cea prezentată anterior pentru *legile Kirchhoff globale*, fiind realizată cu ajutorul unui ghid de lumină care transmite radiație între două cavități aflate la aceeași temperatură, dar în acest caz ghidul de lumină este prevăzut cu filtre spectrale și cu polarizoare.

b) Relația dintre intensitatea spectrală și densitatea spectrală de energie este analoagă cu relația globală corespondentă (8.4), adică are forma:

$$\tilde{u}_{\nu} = \frac{4\pi}{c} \tilde{I}_{\nu} . \quad (8.27)$$

Demonstrația este asemănătoare cu cea efectuată pentru relația globală. Trebuie să se remarce că, din relația precedentă rezultă că $\tilde{u}_{\nu}(T, \nu)$ este o funcție universală, dependentă numai de temperatura incintei și de frecvența componentei monocromatice considerate.

c) **Discuția proceselor ne-isocore:** se poate defini o contribuție spectrală la presiune și se poate efectua un raționament de tipul celui care a condus la legea Stefan - Boltzmann, dar utilizând numai o componentă spectrală; totuși, aceste operații sunt fără o utilitate apreciabilă, deoarece apare următoarea dificultate majoră: *prin variația volumului se produce o variație a frecvenței, datorită efectului Doppler* (peretele fiind mobil, acesta se comportă ca o sursă de radiație aflată în mișcare). Ca urmare, în procesele care implică o variație de volum, fiecare componentă monocromatică se deplasează în locul altei componente ($\nu \rightarrow \nu'$), astfel încât este preferabil să nu se adapteze rezultatele globale care au fost făcute pentru energia internă, potențialul grand-canonic, sau pentru coeficienți termodinamici.

B. Legea Wien

Legea Wien stabilește că *densitatea spectrală de energie radiantă este caracterizată de o funcție universală dependentă numai de raportul dintre frecvență și temperatură*, conform următoarei relații:

$$\tilde{u}_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right). \quad (8.28)$$

Demonstrație:¹¹ Se consideră o transformare adiabatică și cuasi-statică a cavității în care este conținută radiația termică, transformare în cursul căreia cavitatea rămâne asemenea cu ea însăși (adică o dilatare/comprimare uniformă). Trebuie să se observe că efectuarea transformării adiabatice implică absența transferului de căldură între sistem (radiația) și rezervor (pereții incintei), care se realizează prin procese de emisie și absorbție; ca urmare, este necesar ca în cursul transformării să se considere pereții reflectanți perfecți, iar în final pereții redevin emițători/absorbanți având temperatura finală a radiației, conform ecuației adiabatei (8.17a): $T^3 V = \text{constant}$, sau în termeni de parametri ai stărilor extreme (pentru procesul adiabatic considerat)¹²:

$$T_0^3 V_0 = T^3 V. \quad (8.29)$$

Datorită efectului Doppler, în cursul procesului adiabatic are loc o variație a frecvențelor simultan cu variația de volum¹³. Din fericire, nu este necesar să se efectueze raționamentul detaliat și complex al analizei modificărilor frecvențelor la reflexii pe pereții mobili, datorită faptului că se poate face un raționament geometric simplu (care corelează direct parametrii stărilor inițială și finală): *dacă se efectuează o dilatare/comprimare uniformă* (a tuturor dimensiunilor incintei), atunci *toate lungimile caracteristice ale radiației termice se modifică cu același factor de scalare*, adică

$$\lambda \sim L \sim V^{1/3}.$$

Atunci, rezultă relația pentru modificarea lungimilor de undă:

$$\frac{V}{\lambda^3} = \text{constant} \iff \frac{V_0}{\lambda_0^3} = \frac{V}{\lambda^3}. \quad (8.30)$$

Datorită relației dintre frecvență și lungime de undă ($\lambda = c/\nu$), relația (8.30) se rescrie cu ajutorul frecvențelor în forma:

$$\nu^3 V = \text{constant} \iff \nu_0^3 V_0 = \nu^3 V. \quad (8.31)$$

Combinând egalitățile (8.29) și (8.31), rezultă relația dintre frecvență și temperatură (în cursul procesului adiabatic):

$$\frac{\nu}{T} = \text{constant} \iff \frac{\nu_0}{T_0} = \frac{\nu}{T}, \quad (8.32)$$

¹¹Se va prezenta o demonstrație modificată, față de demonstrația lui Wien, care este prezentată în lucrările clasice de termodinamică (cea mai completă prezentare a acestei demonstrații este în lucrarea lui M. Planck). Această demonstrație este inspirată de lucrările lui Ș. Țițeica și G. Wannier.

¹²Se vor nota în mod sistematic cu indicele "0" parametrii stării inițiale și fără indice se vor nota parametrii stării finale.

¹³Deducerea relației dintre frecvențe (sau lungimi de undă) și volum este discutată detaliat în lucrarea lui M. Planck, repetându-se argumentarea lui M. Wien; raționamentele sunt destul de complexe și de laborioase.

care este numită *relația de deplasare a lui Wien* (în cursul procesului adiabatic frecvențele componentelor monocromatice variază proporțional cu temperatura).

Pe baza rezultatelor anterioare se poate discuta relația de transformare a densității spectrale de energie. Astfel, prin combinarea legii (globale) Stefan - Boltzmann (8.8), combinată cu relația (8.26), se obține invariantul următor:

$$\frac{1}{T^4} \int_0^\infty d\nu \tilde{u}_\nu(T, \nu) = a = \text{constant} ,$$

care adaptat la procesul adiabatic, considerat anterior, devine:

$$\frac{1}{T^4} \int_0^\infty d\nu \tilde{u}_\nu(T, \nu) = \frac{1}{T_0^4} \int_0^\infty d\nu_0 \tilde{u}_\nu(T_0, \nu_0) ,$$

sau, utilizând relația (8.32) pentru a avea ca variabilă de integrare frecvența finală în ambele integrale

$$\int_0^\infty \frac{1}{T^4} \tilde{u}_\nu(T, \nu) d\nu = \int_0^\infty \frac{1}{T_0^4} \tilde{u}_\nu\left(T_0, \frac{T_0\nu}{T}\right) \frac{T_0}{T} d\nu .$$

În relația precedentă, conform *hipotezei lui Wien*¹⁴, se pot egala integranzii, astfel că (după simplificări banale) se obține:

$$\tilde{u}_\nu(T, \nu) = \frac{T^3}{T_0^3} \tilde{u}_\nu\left(T_0, \frac{T_0\nu}{T}\right) = \nu^3 \frac{T^3}{T_0^3 \nu^3} \tilde{u}_\nu\left(T_0, T_0 \frac{\nu}{T}\right) . \quad (8.33)$$

În ultima relație se observă că temperatura T_0 se poate considera fixată (adică o temperatură etalon, care nu este precizată), iar

$$f\left(\frac{\nu}{T}\right) \equiv \frac{1}{T_0^3} \left(\frac{\nu}{T}\right)^{-3} \tilde{u}_\nu\left(T_0, T_0 \frac{\nu}{T}\right)$$

este o funcție universală, dependentă numai de o singură variabilă; atunci rezultă direct legea lui Wien (8.28). \square

Trebuie să se observe că legea Wien, deși reduce problema densității spectrale de energie radiantă la o singură funcție universală $f(\nu/T)$, totuși nu se poate deduce această funcție prin metode exclusiv termodinamice.

B. Consecințe ale legii Wien

a) Verificarea legii Stefan - Boltzmann. Se substituie expresia densității spectrale de energie dată de legea Wien (8.28) în formula de descompunere spectrală a densității de energie (8.26) și se efectuează în integrală schimbarea de variabilă $x = \nu/T$; atunci se obține legea Stefan - Boltzmann (8.8):

$$u(T) = \int_0^\infty d\nu \tilde{u}_\nu(T, \nu) = \int_0^\infty d\nu \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) = T^4 \int_0^\infty dx x^3 f(x) \equiv a T^4 ,$$

unde ultima integrală este egală cu o constantă universală, datorită faptului că $f(x)$ este o funcție universală. Se observă, în plus, că pentru a avea convergența integralei, funcția $f(x)$ trebuie să fie finită la valori mici ale argumentului ($x \ll 1$) și scade rapid către valoarea nulă la valori mari ale argumentului ($x \gg 1$).

¹⁴Hipoteza lui Wien este echivalentă cu a considera ca un invariant adiabatic mărimea $\tilde{u}_\nu(T, \nu) d\nu/T$, ceea ce se poate motiva pe baza analizei anterioare (conținută în relația de deplasare a lui Wien), unde s-a arătat că fiecare componentă monocromatică se comportă independent de celelalte, dar în cursul unei transformări adiabatică cuasi-stație fiecare componentă "ia locul altei componente", prin modificarea frecvenței.

b) Legile de deplasare ale lui Wien în scara frecvențelor. Densitatea spectrală de energie radiantă $\tilde{u}_\nu(T, \nu)$ are graficul isoterm (adică figurarea funcției față de frecvență, la o temperatură fixată) de forma ilustrată în figura 8.5, având un singur maxim la frecvența ν_M . Frecvența corespunzătoare maximului ν_M se determină din condiția de anulare a derivatei densității de energie $\tilde{u}_\nu(T, \nu)$ în raport cu frecvența ν (la T fixat); utilizând expresia densității de energie dată de legea Wien se obține ecuația:

$$3\nu^2 f\left(\frac{\nu}{T}\right) + \frac{\nu^3}{T} f'\left(\frac{\nu}{T}\right) = 0, \quad (\nu = \nu_M).$$

Ecuația precedentă se adimensionalizează, introducând variabila $x = \nu/T$, astfel că se obține următoarea ecuație universală:

$$3f(x) + x f'(x) = 0,$$

care are o soluție x_M (universală, dar care nu poate fi determinată prin metode exclusiv termodinamice).

Utilizând soluția precedentă se obține *legile de deplasare ale lui Wien* (în scara frecvențelor):

a) frecvența maximului este proporțională cu temperatura

$$\nu_M = x_M T, \tag{8.34}$$

b) maximul densității spectrale de energie este proporțional cu cubul temperaturii

$$\tilde{u}_\nu \Big|_{\max} = x_M^3 f(x_M) T^3. \tag{8.35}$$

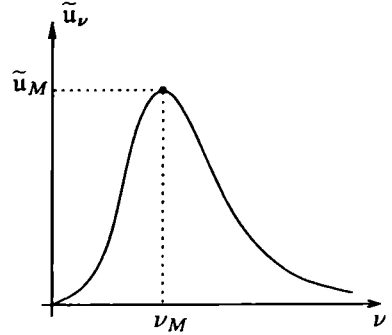


Figura 8.5: Graficul calitativ al densității spectrale de energie în scara frecvențelor, cu evidențierea maximului.

c) Legile de deplasare ale lui Wien în scara lungimilor de undă. Rezultatele precedente se pot reexprima în scara lungimilor de undă, adică se introduce *densitatea spectrală de energie radiantă în scara lungimilor de undă* prin relația¹⁵

$$u(T) = \int_0^\infty d\lambda u_\lambda(T, \lambda).$$

Datorită relației $\lambda = c/\nu$, se obține prin diferențiere $d\nu = -(c/\lambda^2) d\lambda$, astfel că din definiția (8.26) rezultă:

$$u(T) = \int_\infty^0 \frac{-c}{\lambda^2} d\nu \tilde{u}_\nu\left(T, \frac{c}{\lambda}\right) = \int_0^\infty d\lambda \frac{c}{\lambda^2} \tilde{u}_\nu\left(T, \frac{c}{\lambda}\right);$$

atunci, densitatea spectrală de energie în scara lungimilor de undă este legată de mărimea corespondentă în scara frecvenței prin relația

$$u_\lambda(T, \lambda) = \frac{c}{\lambda^2} \tilde{u}_\nu\left(T, \frac{c}{\lambda}\right). \tag{8.36}$$

Utilizând forma (8.28) a legii Wien, rezultă formula corespunzătoare în scara lungimilor de undă:

$$u_\lambda(T, \lambda) = \frac{c^4}{\lambda^5} f\left(\frac{c}{\lambda T}\right) \equiv \frac{1}{\lambda^5} \varphi(\lambda T), \tag{8.37}$$

unde $\varphi(\lambda T) \equiv c^4 f(c/\lambda T)$.

Se poate repeta discuția asupra maximului densității spectrale de energie radiantă, de această dată însă definită în scara lungimilor de undă. Din graficul ilustrat în figura 8.5 rezultă că densitatea spectrală de energie radiantă în scara lungimilor de undă este de asemenea o curbă cu un singur maxim, acest grafic fiind ilustrat în figura 8.6.

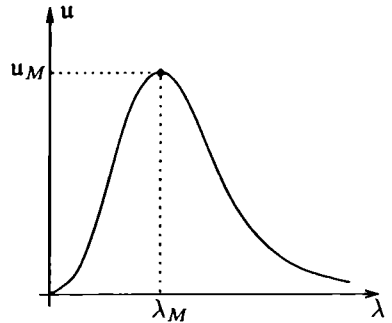


Figura 8.6: Graficul calitativ al densității spectrale de energie în scara lungimilor de undă, cu evidențierea maximului.

¹⁵Din punct de vedere istoric, trebuie să se remarce că inițial s-a utilizat numai densitatea spectrală de energie radiantă în scara lungimilor de undă.

Abcisa maximumului (în scara λ) se obține din anularea derivatei funcției $u_\lambda(T, \lambda)$ în raport cu variabila λ (la T fixată); astfel se obține ecuația pentru λ_M în forma:

$$-\frac{5}{\lambda^6} \varphi(\lambda T) + \frac{T}{\lambda^5} \varphi'(\lambda T) = 0 .$$

Ecuația precedentă se adimensionalizează prin introducerea variabilei $y = \lambda T$, iar ecuația devine:

$$-5 \varphi(y) + y \varphi'(y) = 0 ,$$

care are o soluție y_M (număr adimensional).

Cu ajutorul soluției precedente rezultă relația dintre lungimea de undă corespunzătoare maximumului densității spectrale de energie λ_M și temperatura respectivă:

$$\lambda_M \cdot T = y_M , \quad (8.38)$$

iar valoarea maximă a funcției este:

$$(u_\lambda)_{\max} = \frac{\varphi(y_M)}{y_M^5} T^5 . \quad (8.39)$$

Ultimele două relații sunt numite *legile de deplasare ale lui Wien* (în scara lungimilor de undă) arătând că $\lambda_M \sim 1/T$ și $(u_\lambda)_{\max} \sim T^5$.

Capitolul 9

Sisteme deformabile elastice

9.1 Descrierea mecanică a mediilor deformabile

Se consideră un mediu continuu elastic în care se produc deformații și în care se crează tensiuni. Pentru a putea construi termodinamica sistemului elastic este necesar ca în prealabil să se introducă principalele proprietăți ale deformațiilor și tensiunilor elastice¹.

9.1.1 Tensorul deformațiilor

Se consideră 2 particule foarte apropiate dintr-un mediu elastic care inițial este nedeformat, când particulele se află în punctele $P(\mathbf{r})$ și $Q(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})$; se crează o deformare arbitrară și foarte mică caracterizată prin elongația ρ (în general neomogenă), astfel încât pozițiile particulelor devin punctele $P'(\mathbf{r} + \rho(\mathbf{r}))$ și $Q'(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r} + \rho(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}))$.

Conform relațiilor geometrice, ilustrate în figura 9.1, vectorul de poziție relativ dintre cele două particule variază prin deformare

$$\delta\mathbf{r} \longrightarrow \delta\mathbf{r}' = [\mathbf{r} + \delta\mathbf{r} + \rho(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})] - [\mathbf{r} + \rho(\mathbf{r})],$$

astfel încât variația vectorului de poziție relativ, datorită deformării mici, se exprimă în aproximația liniară (dezvoltarea Taylor de ordinul 1):

$$\delta\mathbf{r}' - \delta\mathbf{r} = \rho(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) = (\delta\mathbf{r} \cdot \nabla) \rho(\mathbf{r}), \quad (9.1a)$$

sau explicit, utilizând coordonatele cartesiene

$$\delta x'_i - \delta x_i = \sum_{j=x,y,z} \delta x_j \frac{\partial}{\partial x_j} \rho_i. \quad (9.1b)$$

Relațiile (9.1) se pot exprima în mod condensat, prin definirea *tensorului deformațiilor* $\hat{\mathbf{y}}(\mathbf{r})$, care are componentele cartesiene (y_{ij}) :

$$y_{ij} \equiv \frac{\partial \rho_i}{\partial x_j}; \quad (9.2)$$

atunci relația (9.1a) devine: $\delta\mathbf{r}' - \delta\mathbf{r} = \delta\mathbf{r} : \hat{\mathbf{y}}$.

Din definiția (9.2) se observă că tensorul deformațiilor este un tensor de ordinul 2 fără simetrie; ca urmare, se poate descompune $\hat{\mathbf{y}}$ în parte simetrică și parte antisimetrică

$$\hat{\mathbf{y}} = \hat{\mathbf{e}} + \hat{\mathbf{a}},$$

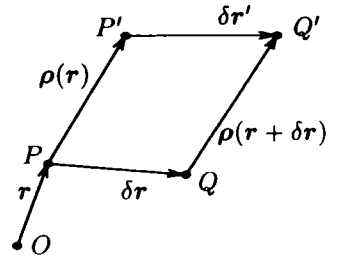


Figura 9.1: Vectorii utilizați pentru definirea tensorului deformațiilor.

¹Strict vorbind, studiul deformațiilor și al tensiunilor dintr-un sistem elastic este domeniul mecanicii mediilor continue, dar se presupune că aceste noțiuni nu au fost predate anterior studenților din anul III.

unde componentele cartesiene ale părții simetrice ε_{ij} și ale părții anti-simetrice a_{ij} au expresiile:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \rho_j}{\partial x_i} \right), \quad (9.3a)$$

$$a_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \rho_j}{\partial x_i} \right). \quad (9.3b)$$

Se poate arăta că partea anti-simetrică \hat{a} descrie rotații rigide ale solidului elastic, care sunt irelevante pentru descrierea termodinamică; atunci, partea simetrică $\hat{\varepsilon}$, care descrie deformații interne, este singura parte a tensorului deformațiilor care este importantă pentru studiul termodinamic al solidului elastic².

Asupra componentelor cartesiene simetrice ε_{ij} ale tensorului deformațiilor trebuie făcute următoarele observații:

- componentele diagonale $\varepsilon_{ii} = \partial \rho_i / \partial x_i$ ($i = x, y, z$) reprezintă dilatări (sau comprimări) liniare de-a lungul axei de coordonate respective Ox_i ;
- componentele nediagonale $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx}$, $\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx}$ și $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy}$ reprezintă deformări unghiulare, adică variația unghiului dintre vectori de poziție relativi, care sunt inițial (înaintea deformării) paraleli cu axele de coordonate respective;
- variația relativă a elementului (infinitesimal) de volum este exprimată prin urma tensorului simetric al deformațiilor³:

$$\delta V \rightarrow \delta V' = \delta V (1 + \text{tr}\{\hat{\varepsilon}\}), \quad (9.4)$$

unde $\text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ este urma tensorului $\hat{\varepsilon}$.

9.1.2 Tensorul tensiunilor

În cazul când corpul este nedeformat, particulele constitutive se află în poziții de echilibru, astfel că în fiecare domeniu din interiorul corpului rezultanta forțelor este nulă.

Dacă se deformează corpul, particulele constitutive ajung în poziții de neechilibru, ceea ce implică interacții cu rază scurtă de acțiune între particule (care tind să aducă particulele în poziții de echilibru) numite *forțe de tensiune interne*. În absența unor câmpuri externe (gravitaționale, electrice, magnetice, etc.), particulele dintr-un domeniu interacționează cu exteriorul prin forțe superficiale (pe frontieră), astfel încât forțele volumice din domeniul considerat se pot exprima în mod echivalent prin forțe superficiale.

Din punct de vedere matematic, echivalența anterioară implică exprimarea forței totale dintr-un domeniu \mathcal{F} , fie prin integrala pe volumul domeniului a densității volumice de forță \mathbf{f} , fie prin integrala pe frontiera domeniului a unei densități superficiale de forță, care este componenta normală a unui tensor de ordinul 2, numit *tensorul tensiunilor* $\hat{\mathbf{t}} \equiv (t_{ij})_{ij=x,y,z}$:

$$\mathbf{F}(\mathcal{D}) = \int_{V(\mathcal{D})} \mathbf{f} \, dV = \int_{\Sigma(\mathcal{D})} \hat{\mathbf{t}} \cdot \mathbf{n} \, dA. \quad (9.5)$$

Din definiția (9.5) rezultă următoarele proprietăți ale tensorului tensiunilor.

1. Utilizând teorema Gauss, se transformă integrala de suprafață în integrală de volum, astfel că se obține relația dintre densitatea volumică de forță și tensorul tensiunilor:

$$\mathbf{f} = \text{div} \hat{\mathbf{t}} \iff f_i = \sum_{j=x,y,z} \frac{\partial t_{ji}}{\partial x_j}. \quad (9.6)$$

2. $\hat{\mathbf{t}}$ este un tensor simetric de ordinul 2, adică pentru componentele cartesiene este valabilă egalitatea $t_{ij} = t_{ji}$.

²Neglijarea părții anti-simetrice (\hat{a}) semnifică eliminarea eventualelor rotații de ansamblu ale solidului, prin alegerea sistemului de coordonate aflat în rotație solidară cu solidul.

³Deoarece în continuare se va utiliza numai partea simetrică a tensorului deformațiilor $\hat{\varepsilon}$, se va denumi pe scurt *tensorul deformațiilor* numai această parte simetrică.

Proprietatea enunțată se obține considerând tensorul antisimetric dual momentului forțelor asupra domeniului \mathcal{D} :

$$\begin{aligned}\mathfrak{M}_{ij} &= \int_{V(\mathcal{D})} (x_i f_j - x_j f_i) dV \\ &= \int_{V(\mathcal{D})} \sum_{k=x,y,z} \left(x_i \frac{\partial t_{kj}}{\partial x_k} - x_j \frac{\partial t_{ki}}{\partial x_k} \right) dV \\ &= \int_{V(\mathcal{D})} \sum_{k=x,y,z} \frac{\partial}{\partial x_k} (x_i t_{kj} - x_j t_{ki}) dV - \int_{V(\mathcal{D})} \sum_{k=x,y,z} \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_k} t_{kj} - \frac{\partial x_j}{\partial x_k} t_{ki} \right) dV.\end{aligned}$$

Primul termen din ultima egalitate se exprimă ca o integrală de suprafață, conform teoremei Gauss:

$$\int_{V(\mathcal{D})} \sum_{k=x,y,z} \frac{\partial}{\partial x_k} (x_i t_{kj} - x_j t_{ki}) dV = \oint_{\Sigma(\mathcal{D})} \sum_{k=x,y,z} (x_i t_{kj} - x_j t_{ki}) n_k dA,$$

iar cel de-al doilea termen devine:

$$\int_{V(\mathcal{D})} \sum_{k=x,y,z} \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_k} t_{kj} - \frac{\partial x_j}{\partial x_k} t_{ki} \right) dV = \int_{V(\mathcal{D})} (t_{ij} - t_{ji}) dV.$$

Datorită faptului că \mathfrak{M}_{ij} trebuie să se exprime ca o integrală de suprafață, rezultă că integrala volumică (termenul al doilea) este identic nulă, adică se obține simetria tensorului tensiunilor.

3. Se poate determina semnificația fizică a componentelor cartesiene ale tensorului tensiunilor:

- componentele diagonale ale tensorului tensiunilor reprezintă componentele normale ale densității superficiale de forță pe suprafața perpendiculară axei respective:

$$t_{ii} = \frac{\delta F_i}{\delta A_i} \quad (i = x, y, z),$$

unde δF_i este componenta forței pe direcția normalei la suprafața δA_i ;

- componentele nediagonale reprezintă forțe tangențiale

$$t_{ij} = \frac{\delta F_i}{\delta A_j} \quad (i \neq j; \quad i, j = x, y, z),$$

unde δF_i este componenta forței pe direcția tangentă Ox_i la suprafața δA_j , care are normala pe direcția axei Ox_j .

4. În cazul compresiunii uniforme (aplicarea unei forțe de presiune), forța elastică este orientată pe direcția normalei la suprafață (către exterior), astfel că relația (9.5) devine:

$$\delta F = \hat{t} : n \delta A = -\mathfrak{P} n \delta A,$$

de unde rezultă că tensorul tensiunilor se reduce la un scalar:

$$t_{ij} = -\mathfrak{P} \delta_{ij}. \quad (9.7)$$

9.1.3 Lucrul de deformare al forțelor elastice

Se consideră o variație a câmpului elongațiilor (care sunt produse de forțe de tensiune) $\delta \rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})$; atunci, lucrul (infinitesimal) al forțelor de tensiune efectuat în domeniul în care se află solidul elastic este:

$$\delta \mathcal{L}_d(\mathcal{D}) = - \int_{V(\mathcal{D})} \mathbf{f} \cdot \delta \rho dV = - \int_{V(\mathcal{D})} \sum_{i,j} \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} \delta \rho_i dV.$$

Se efectuează o integrare prin părți, obținându-se două integrale

$$\delta \mathcal{L}_d(\mathcal{D}) = - \int_{V(\mathcal{D})} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial x_j} (t_{ij} \delta \rho_i) dV + \int_{V(\mathcal{D})} \sum_{i,j} t_{ij} \frac{\partial (\delta \rho_i)}{\partial x_j} dV .$$

Prima integrală se transformă, conform teoremei Gauss, într-o integrală pe suprafața domeniului și se calculează în ipoteza că *tensiunile sunt nule pe suprafața domeniului*:

$$\int_{V(\mathcal{D})} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial x_j} (t_{ij} \delta \rho_i) dV = \oint_{\Sigma(\mathcal{D})} \sum_{i,j} t_{ij} (\delta \rho_i) n_j dA = 0 .$$

A doua integrală se transformă, pe baza simetriei tensorului tensiunilor, astfel că integrandul se poate exprima prin tensorul deformațiilor:

$$\sum_{i,j} t_{ij} \frac{\partial (\delta \rho_i)}{\partial x_j} = \sum_{i,j} t_{ij} \left[\frac{\partial (\delta \rho_i)}{\partial x_j} + \frac{\partial (\delta \rho_j)}{\partial x_i} \right] = \sum_{i,j} t_{ij} \delta \varepsilon_{ij} .$$

Atunci, lucrul de deformare al forțelor elastice are expresia

$$\delta \mathcal{L}_d(\mathcal{D}) = \int_{V(\mathcal{D})} \hat{\mathbf{t}}(\mathbf{r}) : \delta \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{r}) dV . \quad (9.8)$$

Se vor semnală următoarele observații asupra rezultatului precedent.

a. Expresia (9.8) implică ipoteza *anulării tensiunilor pe frontiera domeniului considerat*. Pentru a satisface această condiție pentru un sistem termodinamic finit, este necesar să se definească sistemul studiat ca un sistem compus: corpul elastic tensionat este înconjurat de un fluid (care nu este tensionabil).

b. Sistemul elastic fiind în general neomogen, trebuie considerată expresia lucrului ca integrală de volum; în consecință, densitatea volumică de lucru elastic determină parametri de stare termodinamici ai gradului de libertate elastic:

- parametrul de stare intensiv elastic este $P_d = \hat{\mathbf{t}}$ (tensorul tensiunilor),
- parametrul de stare extensiv redus (densitatea volumică a parametrului de stare extensiv) este $x_d \equiv \delta X_d / \delta V = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ (tensorul deformațiilor).

c. În cazul solidului elastic supus la o compresie uniformă, tensorul tensiunilor se exprimă prin presiune, conform relației (9.7); atunci, densitatea volumică de lucru elastic este:

$$\frac{\delta(\delta \mathcal{L}_d)}{\delta V} = \sum_{i,j} t_{ij} d\varepsilon_{ij} = -\mathfrak{P} \sum_i d\varepsilon_{ii} = -\mathfrak{P} d(\text{tr}\{\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\}) .$$

Dar utilizând relația (9.4) se obține:

$$\frac{\delta(\delta \mathcal{L}_d)}{\delta V} = -\mathfrak{P} \frac{\delta V' - \delta V}{\delta V} ,$$

care pentru cazul omogen se poate integra și se obține

$$\delta \mathcal{L}_d = -\mathfrak{P} dV . \quad (9.9)$$

Se observă, de asemenea, că în acest caz (solid omogen cu compresie uniformă) are loc relația

$$\hat{\mathbf{t}} : \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = \sum_{ij} t_{ij} \varepsilon_{ij} = -\mathfrak{P} \text{tr}\{\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\} = -\mathfrak{P} \frac{V - V_0}{V_0} . \quad (9.10)$$

9.2 Termodinamica solidului elastic

Se consideră un solid elastic arbitrar, care în cazul general este *neomogen*. Datorită neomogenității este necesar să se utilizeze densitățile volumice (definite față de volumul nedeformat V_0) ale tuturor mărimilor extensive:

$$x = \frac{\delta X}{\delta V} \iff X = \int_{V_0} x(\mathbf{r}) dV , \quad (9.11)$$

astfel că se stabilesc relații locale între mărimile termodinamice (parametrii intensivi și densități volumice ale parametrilor extensivi), iar apoi mărimile extensive totale se obțin prin integrare pe volumul corpului elastic.

Pentru simplitate, se va considera cazul când solidul elastic nu are grade de libertate termodinamice suplimentare (electric, magnetic, etc.) și când acesta conține o singură specie chimică.

9.2.1 Potențiale termodinamice

Conform definiției anterioare, solidul tensionat are 3 grade de libertate termodinamice locale (pentru domeniul infinitezimal de volum δV): termic, elastic și chimic.

Considerând elementul de volum (nedeformat) δV , care este centrat pe punctul cu vectorul de poziție \mathbf{r} , se definesc densitatea de energie internă $u = \delta \mathcal{U} / \delta V$, densitatea de entropie $s = \delta S / \delta V$, densitatea de particule $n = \delta N / \delta V$; atunci ecuația termodinamică fundamentală (energetică) a porțiunii considerate se exprimă prin densități în forma redusă $u(s, \hat{\epsilon}, n)$, iar forma diferențială, conform expresiei (9.8) pentru densitatea de lucru elastic, este

$$du = T ds + \sum_{i,j} t_{ij} d\epsilon_{ij} + \mu dn. \quad (9.12)$$

Efectuând transformări Legendre, se pot defini potențiale termodinamice, care se pot exprima prin densități (analog energiei interne)⁴.

Astfel, densitatea de energie liberă este

$$f \equiv \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta V} = u - T s, \quad (9.13a)$$

cu forma diferențială

$$df = -s dT + \sum_{i,j} t_{ij} d\epsilon_{ij} + \mu dn. \quad (9.13b)$$

De asemenea, densitatea de potențial Gibbs este

$$g \equiv \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta V} = u - T s - \sum_{i,j} t_{ij} \epsilon_{ij}, \quad (9.14a)$$

având forma diferențială

$$dg = -s dT - \sum_{ij} \epsilon_{ij} dt_{ij} + \mu dn. \quad (9.14b)$$

Se observă că se pot defini în mod analog alte potențiale termodinamice: entalpia, potențialul grand-canonic sau potențiale entropice (dar utilizarea acestora este mai restrânsă).

În cazul particular cel mai simplu, când solidul elastic este omogen, toate densitățile volumice ale mărimilor extensive caracteristice ale solidului sunt constante spațial, astfel încât relația generală (9.11) devine:

$$X = x \cdot V_0, \quad (9.15)$$

unde X este \mathcal{U} , \mathcal{S} , N , \mathcal{F} , \mathcal{G} , etc.

Se observă că parametrul extensiv elastic (corespunzător densității $\hat{\epsilon}$) este $X_d = V_0 \hat{\epsilon}$, dar sistemul posedă numai 3 grade de libertate termodinamice, gradul volumic fiind inclus în gradul elastic ($V_0 = \text{constant}$).

Atunci, ecuația termodinamică fundamentală are forma $\mathcal{U}(S, V_0 \hat{\epsilon}, N)$, iar (9.12) se poate rescrie în forma

$$d\mathcal{U} = T dS + \sum_{i,j} t_{ij} V_0 d\epsilon_{ij} + \mu dN. \quad (9.16)$$

⁴Datorită faptului că se vor exclude tranzițiile de fază, se vor putea utiliza definițiile clasice pentru transformările Legendre care produc potențiale termodinamice.

Datorită faptului că în acest caz $\mathcal{U}(S, V_0 \hat{\epsilon}, N)$ este o funcție omogenă de gradul 1, este valabilă relația Euler:

$$\mathcal{U} = T S + \sum_{i,j} t_{ij} \cdot V_0 \epsilon_{ij} + \mu N, \quad (9.17a)$$

sau exprimată prin densități:

$$\mathbf{u} = T \mathbf{s} + \sum_{i,j} t_{ij} \epsilon_{ij} + \mu \mathbf{n}. \quad (9.17b)$$

Potențialele termodinamice au în cazul omogen proprietăți anologice cu cele ale ecuației termodinamice fundamentale; în particular, din relațiile (9.14a) și (9.17b) se obține pentru potențialul Gibbs o relație cu potențialul chimic, care este similară cu cea a fluidului neutru:

$$\mathcal{G} = \mu N. \quad (9.18)$$

Dacă se consideră, în plus față de omogenitate, că solidul elastic este supus unei compresii uniforme, atunci utilizând definiția potențialului Gibbs (9.14a) și relația (9.10), se obține:

$$\mathcal{G} = V_0 \left(\mathbf{u} - T \mathbf{s} - \sum_{i,j} t_{ij} \epsilon_{ij} \right) = \mathcal{U} - T S + \mathfrak{P} (V - V_0),$$

adică, spre deosebire de fluidul neutru, potențialul Gibbs conține termenul suplimentar $-\mathfrak{P} V_0$.

9.2.2 Coeficienți termodinamici

Când se consideră un solid elastic arbitrar (în general neomogen), este necesar să se utilizeze coeficienți termodinamici locali, care sunt definiți analog cazului general, dar numai cu ajutorul densităților volumice ale parametrilor extensivi.

A. Definiții

Se vor prezenta principalii coeficienți termodinamici locali simpli corespunzători densității constante ($\mathbf{n} = \text{constant}$) și unele relații remarcabile între acești coeficienți.

A.1. Densități de capacități calorice (sensibile) se definesc prin particularizarea relațiilor (3.3); există 2 tipuri de capacități calorice simple, cu următoarele densități volumice corespunzătoare:

- densitatea volumică a capacității calorice la deformări constante

$$c_{\{\epsilon\}} = T \left(\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T} \right)_{\{\epsilon\}, \mathbf{n}}, \quad (9.19a)$$

- densitatea volumică a capacității calorice la tensiuni constante

$$c_{\{t\}} = T \left(\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial T} \right)_{\{t\}, \mathbf{n}}. \quad (9.19b)$$

Cu privire la capacitățile calorice simple ale solidelor elastice sunt necesare următoarele observații:

– sunt posibile definiții mixte, când din cele 9 componente cartesiene (dintre care numai 6 sunt distincte) ale tensorilor $\hat{\epsilon}$ sau \hat{t} , se consideră pentru o parte din componentele constante cele ale tensorului deformațiilor iar pentru restul componentelor constante cele ale tensorului tensiunilor;

– în cazul sistemului omogen, se pot utiliza căldurile specifice corespondente densităților volumice definite anterior:

$$c_{\mathbf{x}} = \frac{1}{N} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}} = \frac{V_0}{N} c_{\mathbf{x}},$$

unde "x" este $\{\epsilon\}$ sau $\{t\}$.

A.2. Coeficienți elastici de compleanță se definesc analog susceptibilităților termodinamice simple, particularizate pe gradul de libertate elastic când parametrii de stare (intensivi și extensivi reduși) sunt tensori:

$$\kappa_{ij,kl}^{(x)} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{x,\{t\}}, \quad (9.20)$$

unde $x = T$ sau s (pentru coeficienții isotermi, respectiv adiabatici), iar $\{t\}'$ reprezintă restul componentelor tensorului tensiunilor.

Asupra coeficienților elastici de compleanță sunt necesare următoarele observații:

- acești coeficienți sunt generalizarea coeficienților de compresibilitate ai fluidului neutru;
- datorită relațiilor Maxwell [în cazul coeficienților isotermi, se utilizează forma diferențială a densității potențialului Gibbs (9.14b)] există relațiile de simetrie

$$\kappa_{ij,kl}^{(x)} = \kappa_{kl,ij}^{(x)}; \quad (9.21)$$

- tensorii $\hat{\varepsilon}$ și \hat{t} sunt simetrici, având numai 6 componente (cartesiene) distincte, implicând $6 \times 6 = 36$ seturi de indici pentru coeficienții elastici de compleanță; dar datorită relațiilor de simetrie (9.21), numărul componentelor distincte este $6 + (36 - 6)/2 = 21$;

- condițiile de stabilitate (4.14), adaptate la cazul prezent, impun pozitivitatea⁵ tuturor minorilor principali ai matricilor tensorilor $\hat{\kappa}^{(x)}$:

$$\det_n |\hat{\kappa}^{(x)}| > 0, \quad (n = 1, \dots, 6).$$

În particular, elementele diagonale sunt pozitive: $\kappa_{ij,ij}^{(x)} > 0$, unde x este T sau s .

A.3. Coeficienți elastici de rigiditate se definesc în mod similar cu coeficienții elastici de compleanță, dar inversând operațiile de derivare (și menținând constante componente ale tensorului deformațiilor):

$$a_{ij,kl}^{(x)} = \left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right)_{x,\{\varepsilon\}}, \quad (9.22)$$

unde $x = T$ sau s (pentru coeficienții isotermi, respectiv adiabatici), iar $\{\varepsilon\}'$ reprezintă restul componentelor tensorului deformațiilor.

Se remarcă proprietăți similare cu proprietățile coeficienților elastici de compleanță:

- relațiile de simetrie:

$$a_{ij,kl}^{(x)} = a_{kl,ij}^{(x)}, \quad (9.23)$$

[în cazul coeficienților isotermi, se utilizează relațiile Maxwell ale formei diferențiale pentru densitatea energiei libere (9.13b)];

- tensorii $\hat{a}^{(x)}$ au 21 componente distincte (din 36 seturi de indici);
- condițiile de stabilitate (4.14), adaptate la cazul prezent, impun pozitivitatea tuturor minorilor principali ai matricilor tensorilor $\hat{a}^{(x)}$:

$$\det_n |\hat{a}^{(x)}| > 0, \quad (n = 1, \dots, 6).$$

În particular, elementele diagonale sunt pozitive: $a_{ij,ij}^{(x)} > 0$, unde x este T sau s .

A.4 Coeficienți termici se utilizează următorii coeficienți termici simpli, obținuți prin adaptarea definițiilor generale (3.14) – (3.15):

- a. coeficienți termici pentru deformări (la tensiuni constante)

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\{t\}}, \quad (9.24)$$

- b. coeficienți termici pentru tensiuni (la deformări constante)

$$\beta_{ij} = \left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial T} \right)_{\{\varepsilon\}}. \quad (9.25)$$

⁵Se va face în mod sistematic presupunerea că solidul elastic nu efectuează tranziții de fază, astfel că potențialele termodinamice nu pot deveni semi-concave sau semi-convexe.

B. Relații remarcabile între coeficienți termodinamici simpli

B.1. Relația între tensorii coeficienților elastici de rigiditate și de compleanță isotermi:

$$\hat{\kappa}^{(T)} = \left(\hat{a}^{(T)} \right)^{-1}, \quad (9.26)$$

(între tensorii coeficienților adiabatici există o relație analogă).

Demonstrație:

Se efectuează diferențialele formale ale ecuațiilor de stare $t_{ij}(T, \hat{\epsilon}, \mathbf{n})$ și $\epsilon_{kl}(T, \hat{t}, \mathbf{n})$ la temperatură T și densitate \mathbf{n} constante:

$$\begin{aligned} dt_{ij} \Big|_{T, \mathbf{n}} &= \sum_{k,l} \left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} \right)_{T, \mathbf{n}, \{\epsilon\}} d\epsilon_{kl} = \sum_{k,l} a_{ij,kl}^{(T)} d\epsilon_{kl} \\ d\epsilon_{kl} \Big|_{T, \mathbf{n}} &= \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \epsilon_{kl}}{\partial t_{ij}} \right)_{T, \mathbf{n}, \{t\}} dt_{ij} = \sum_{i,j} \kappa_{ij,kl}^{(T)} dt_{ij}. \end{aligned}$$

Se consideră că setul diferențialelor $\{dt_{ij}\}_{i,j}$ este un sistem de ecuații liniare pentru setul $\{d\epsilon_{ij}\}_{i,j}$, iar acesta prin rezolvare devine:

$$d\epsilon_{kl} = \sum_{i,j} \frac{\Delta(a)_{kl,ij}}{\Delta(\hat{a})} dt_{ij},$$

unde $\Delta(\hat{a})$ este determinantul matricii tensorului $\hat{a}^{(T)}$, iar $\Delta(a)_{kl,ij}$ este determinantul minorului elementului $a_{kl,ij}^{(T)}$; atunci, din compararea celor două forme diferențiale ale $d\epsilon_{kl}$, se obține:

$$\kappa_{kl,ij}^{(T)} = \frac{\Delta(a)_{kl,ij}}{\Delta(\hat{a})} = \left([\hat{a}^{(T)}]^{-1} \right)_{kl,ij}$$

adică matricea tensorului coeficienților elastici de compleanță este egală cu inversa matricii tensorului coeficienților elastici de rigiditate. \square

B.2. Relațiile între coeficienții elastici și coeficienții termici:

$$\alpha_{ij} = - \sum_{k,l} \kappa_{ij,kl}^{(T)} \cdot \beta_{kl}, \quad (9.27a)$$

$$\beta_{ij} = - \sum_{k,l} a_{ij,kl}^{(T)} \cdot \alpha_{kl}. \quad (9.27b)$$

Se observă că relațiile (9.27) sunt generalizarea relațiilor (3.24).

Demonstrație:

Se efectuează diferențierea formală a ecuației de stare $\epsilon_{ij}(T, \hat{t}, \mathbf{n})$ la densitate \mathbf{n} constantă:

$$d\epsilon_{ij} \Big|_{\mathbf{n}} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\{t\}, \mathbf{n}} dT + \sum_{k,l} \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{T, \mathbf{n}, \{t\}} dt_{kl},$$

de unde rezultă:

$$\frac{d\epsilon_{ij}}{dT} \Big|_{\mathbf{n}} = \alpha_{ij} + \sum_{k,l} \kappa_{ij,kl}^{(T)} \frac{dt_{kl}}{dT} \Big|_{\mathbf{n}};$$

atunci, în relația precedentă, considerând deformări constante, se obține:

$$\alpha_{ij} + \sum_{k,l} \kappa_{ij,kl}^{(T)} \left(\frac{\partial t_{kl}}{\partial T} \right)_{\{\epsilon\}, \mathbf{n}} = 0,$$

adică relația (9.27a).

Relația (9.27b) se obține în mod similar, sau prin inversarea primei relații și utilizarea proprietății (9.26). \square

B.3. Relația Mayer pentru densități de capacități calorice:

$$c_{\{t\}} - c_{\{\epsilon\}} = T \sum_{ij,kl} a_{ij,kl}^{(T)} \cdot \alpha_{ij} \cdot \alpha_{kl} . \quad (9.28)$$

Demonstrație: Se efectuează diferențierea formală a ecuației de stare $s(T, \hat{\epsilon}, n)$ în condiția $n = \text{constant}$:

$$ds|_n = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\{\epsilon\},n} dT + \sum_{ij} \left(\frac{\partial s}{\partial \epsilon_{ij}} \right)_{T,\{\epsilon\}',n} d\epsilon_{ij} = \frac{1}{T} c_{\{\epsilon\}} dT - \sum_{ij} \beta_{ij} d\epsilon_{ij} ,$$

unde s-au utilizat definițiile (9.19), (9.21) și relații Maxwell pentru forma diferențială a densității de energie liberă (9.13b).

Din relația anterioară rezultă

$$c_{\{t\}} \equiv T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\{t\},n} = T \left\{ \frac{1}{T} c_{\{\epsilon\}} - \sum_{ij} \beta_{ij} \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\{t\}} \right\} = c_{\{\epsilon\}} - T \sum_{ij} \beta_{ij} \cdot \alpha_{ij} .$$

În final, utilizând relația (9.27b), se obține din relația precedentă egalitatea următoare

$$c_{\{t\}} - c_{\{\epsilon\}} = T \sum_{i,j} \left(\sum_{k,l} a_{ij,kl}^{(T)} \cdot \alpha_{kl} \right) \alpha_{ij} ,$$

adică relația Mayer (9.28). □

B.4. Relația Mayer - Le Chatelier pentru coeficienți elastici de rigiditate:

$$a_{ij,kl}^{(S)} - a_{ij,kl}^{(T)} = \frac{T}{c_{\{\epsilon\}}} \beta_{ij} \cdot \beta_{kl} . \quad (9.29)$$

Demonstrație:

Se efectuează diferențierea formală a ecuației de stare $t_{ij}(T, \hat{\epsilon}, n)$ la $n = \text{constant}$:

$$dt_{ij}|_n = \left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial T} \right)_{\{\epsilon\},n} dT + \sum_{k,l} \left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} \right)_{T,\{\epsilon\}',n} d\epsilon_{kl} = \beta_{ij} dT - \sum_{k,l} a_{ij,kl}^{(T)} d\epsilon_{kl} ,$$

unde s-au utilizat definițiile (9.25) și (9.22).

Din relația anterioară rezultă, pentru un proces adiabatic:

$$\left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} \right)_{s,\{\epsilon\}',n} = \beta_{ij} \left(\frac{\partial T}{\partial \epsilon_{kl}} \right)_{s,\{\epsilon\}',n} + a_{ij,kl}^{(T)} .$$

Derivata adiabatică a temperaturii se transformă cu ajutorul formulei funcțiilor implicite (A.21) în derivate ale densității de entropie:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \epsilon_{kl}} \right)_{s,\{\epsilon\}',n} = - \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial \epsilon_{kl}} \right)_{T,\{\epsilon\}',n}}{\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\{\epsilon\},n}} = \frac{\left(\frac{\partial t_{kl}}{\partial T} \right)_{\{\epsilon\},n}}{\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\{\epsilon\},n}} = \frac{T \beta_{kl}}{c_{\{\epsilon\}}} ,$$

unde ultimile egalități s-au obținut utilizând relațiile Maxwell ale formei diferențiale pentru densitatea de energie liberă (9.13b), precum și definițiile (9.25), (9.19).

Atunci, se obține

$$a_{ij,kl}^{(S)} = \beta_{ij} \frac{T \beta_{kl}}{c_{\{\epsilon\}}} + a_{ij,kl}^{(T)} ,$$

adică relația (9.29). □

B.5. Relația Reech pentru capacități calorice și pentru determinanții matricilor tensorilor coeficienților elastici de rigiditate:

$$\frac{c_{\{t\}}}{c_{\{\varepsilon\}}} = \frac{\Delta(\hat{a}^{(S)})}{\Delta(\hat{a}^{(T)})}. \quad (9.30)$$

Demonstrație:

Se utilizează definițiile (9.19) ale densității capacităților calorice, precum și proprietăți generale ale jacobianilor, rezultând setul de egalități:

$$\frac{c_{\{t\}}}{c_{\{\varepsilon\}}} = \frac{T \frac{\partial (s, \{t\})}{\partial (T, \{t\})}}{T \frac{\partial (s, \{\varepsilon\})}{\partial (T, \{\varepsilon\})}} = \frac{\partial (s, \{t\})}{\partial (s, \{\varepsilon\})} \frac{\partial (s, \{\varepsilon\})}{\partial (s, \{t\})} \cdot \frac{1}{\frac{\partial (s, \{\varepsilon\})}{\partial (T, \{t\})} \frac{\partial (T, \{t\})}{\partial (T, \{\varepsilon\})}} = \frac{\frac{\partial (s, \{t\})}{\partial (s, \{\varepsilon\})}}{\frac{\partial (T, \{t\})}{\partial (T, \{\varepsilon\})}}.$$

Dar utilizând definițiile jacobianilor, se obține:

$$\frac{c_{\{t\}}}{c_{\{\varepsilon\}}} = \frac{\det \left| \left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right)_{s, \{\varepsilon\}', n} \right|_{ij, kl}}{\det \left| \left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right)_{T, \{\varepsilon\}', n} \right|_{ij, kl}} = \frac{\Delta(\hat{a}^{(S)})}{\Delta(\hat{a}^{(T)})},$$

adică relația cerută. □

În încheierea prezentării coeficienților termodinamici simpli ai solidului elastic se vor semnală următoarele observații.

- Există relații suplimentare de tipul celor evidențiate anterior.
- Există o analogie cu fluidul neutru, dată de următorul tabel de corespondențe:
 - coeficienții elastici de compleanță $\kappa_{ij,kl}^{(x)}$ corespund coeficienților de compresibilitate (susceptibilități volumice) χ_x ;
 - coeficienții elastici de rigiditate $a_{ij,kl}^{(x)}$ corespund la inversii coeficienților de compresibilitate $1/\chi_x$;
 - coeficienții termici α_{ij}, β_{ij} corespund la coeficientul de dilatare isobar α și respectiv la coeficientul termic isocor al presiunii β ;
 - densitățile capacităților calorice $c_{\{\varepsilon\}}, c_{\{t\}}$ corespund la căldurile specifice isocoră c_V și isobară c_P .
- Procedând analog cu discuția făcută în Capitolul 5, se obțin comportările coeficienților termodinamici la temperaturi joase:

- densitățile volumice ale capacităților calorice simple tind către valori nule:

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_{\{\varepsilon\}} \rightarrow 0, \quad (9.31a)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_{\{t\}} \rightarrow 0. \quad (9.31b)$$

- considerând densitatea de entropie $s(T, \hat{\mathbf{l}}, n)$ ca o ecuație de stare în reprezentarea potențialului Gibbs, și utilizând formularea Nernst pentru Principiul III al termodinamicii, se obțin pentru derivatele isoterme ale entropiei comportări asimptotice nule:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t_{ij}} \right)_{T, \{t\}', n} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\{t\}, n} = \alpha_{ij} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (9.32)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 s}{\partial t_{ij} \partial t_{kl}} \right)_{T, \{t\}', n} &= \frac{\partial}{\partial t_{kl}} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\{t\}, n} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{T, \{t\}', n} \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \kappa_{ij,kl}^{(T)} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \end{aligned} \quad (9.33)$$

- rezultate analoge se obțin din ecuația densității de entropie $\varepsilon(T, \hat{\varepsilon}, \mathbf{n})$ în reprezentarea energiei libere:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{T, \{\varepsilon\}', \mathbf{n}} = - \left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial T} \right)_{\{\varepsilon\}, \mathbf{n}} = -\beta_{ij} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (9.34)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{T, \{\varepsilon\}', \mathbf{n}} &= - \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{kl}} \left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial T} \right)_{\{\varepsilon\}, \mathbf{n}} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right)_{T, \{\varepsilon\}', \mathbf{n}} \\ &= - \frac{\partial}{\partial T} a_{ij,kl}^{(T)} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \end{aligned} \quad (9.35)$$

9.2.3 Determinarea parțială a potențialelor din ecuația de stare elastică

Pe baza definițiilor anterioare, se va deduce forma generală a ecuației elastice de stare și apoi se vor determina expresiile părților elastice ale potențialelor termodinamice și se vor evidenția consecințele generale asupra coeficienților termodinamici.

Trebuie să se observe că un solid are comportare elastică (adică există numai deformații care dispar în absența tensiunilor) numai dacă se consideră deformații, respectiv tensiuni, mici; ca urmare, este suficientă aproximația liniară a dezvoltării Taylor pentru deformații, ca funcție de tensiuni.

Pentru a efectua dezvoltarea Taylor menționată anterior, se consideră o stare etalon la temperatura T_0 , în care solidul este nedeformat ($\hat{\varepsilon}^0 = 0$) și nu există tensiuni ($\hat{\mathbf{t}}^0 = 0$). În raport cu starea etalon, dacă se produc deformații isoterme (la T_0), atunci apar tensiuni legate direct de deformații, dar dacă se consideră deformații neisoterme, atunci aceste deformații sunt parțial termice (ca efecte de dilatare termice) și parțial mecanice (ca efecte produse de tensiuni).

A. Ecuațiile de stare elastice

Se efectuează dezvoltarea Taylor formală a componentelor tensorului deformațiilor, ca funcții de componentele tensorului tensiunilor, care se poate aproxima în ordinul 1:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(T, \hat{\mathbf{t}}, \mathbf{n}) &= \varepsilon_{ij}(T, \hat{\mathbf{t}} = 0, \mathbf{n}) + \sum_{k,l} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{T, \{\mathbf{t}\}', \mathbf{n}} \Big|_{\mathbf{t}=0} t_{kl} + \dots \\ &\approx \varepsilon_{ij}^0(T, \mathbf{n}) + \sum_{k,l} \kappa_{ij,kl}^{(T)}(T, \mathbf{n}) \cdot t_{kl}, \end{aligned} \quad (9.36)$$

unde s-a utilizat definiția (9.20) pentru coeficienții de compleanță și s-a introdus tensorul deformațiilor $\hat{\varepsilon}^0$ corespunzătoare dilatării termice (în absența tensiunilor).

Dacă se consideră temperaturi apropiate de temperatura etalon ($T \approx T_0$), și se ține cont de faptul că starea etalon este nedeformată, atunci se poate exprima deformarea termică $\hat{\varepsilon}^0$ în forma

$$\varepsilon_{ij}^0(T, \mathbf{n}) \approx \varepsilon_{ij}^0(T_0, \mathbf{n}) + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial T} \right)_{\mathbf{n}} \Big|_{T_0} (T - T_0) = \alpha_{ij}^0 \cdot (T - T_0), \quad (9.37)$$

unde α_{ij}^0 este coeficientul de dilatare liberă (în absența tensiunilor) la temperatura etalon.

Relația dintre deformații și tensiuni (9.36) se poate inversa, utilizând relația (9.26), astfel că rezultă (*legea Hooke*):

$$t_{ij}(T, \hat{\varepsilon}, \mathbf{n}) \approx \sum_{k,l} a_{ij,kl}^{(T)}(T, \mathbf{n}) \cdot \left[\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^0(T, \mathbf{n}) \right]. \quad (9.38)$$

În cazul stărilor cu temperaturi apropiate de temperatura etalon ($T \approx T_0$), utilizând relația (9.27), se obține din relația precedentă

$$t_{ij}(T, \hat{\varepsilon}, \mathbf{n}) \approx \sum_{k,l} a_{ij,kl}^{(T)}(T, \mathbf{n}) \cdot \varepsilon_{kl} + \beta_{ij}^0 \cdot (T - T_0). \quad (9.39)$$

B. Determinarea parțială a densității energiei libere și consecințe

Ecuțiile (9.39) se pot considera ecuațiile de stare ale reprezentării energiei libere, conform formei diferențiale (9.13b)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{T, \{\varepsilon\}', n} = t_{ij}(T, \hat{\varepsilon}, n);$$

atunci, prin integrare parțială în raport cu componentele tensorului deformațiilor (la temperatură și densitate constante) se obține densitatea de energie liberă în forma:

$$f(T, \hat{\varepsilon}, n) = f_0(T, n) + f_d(T, \hat{\varepsilon}, n), \quad (9.40a)$$

unde $f_0(T, n)$ este densitatea de energie liberă în absența deformațiilor, iar $f_d(T, \hat{\varepsilon}, n)$ este partea elastică a densității de energie liberă, având expresia generală:

$$f_d(T, \hat{\varepsilon}, n) = \frac{1}{2} \sum_{ij, kl} a_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \cdot \varepsilon_{ij} \cdot \varepsilon_{kl} - \sum_{ij, kl} a_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \cdot \varepsilon_{ij}^0(T, n) \cdot \varepsilon_{kl}. \quad (9.40b)$$

Utilizând aproximația (9.39) pentru temperaturi apropiate de temperatura standard $T \approx T_0$, se poate scrie f_d în forma:

$$f_d(T, \hat{\varepsilon}, n) \approx \frac{1}{2} \sum_{ij, kl} a_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \cdot \varepsilon_{ij} \cdot \varepsilon_{kl} + (T - T_0) \sum_{ij} \beta_{ij}^0 \cdot \varepsilon_{ij}. \quad (9.40c)$$

Proprietatea de factorizarea energiei libere în parte corespunzătoare absenței deformațiilor și parte elastică se propagă în ecuația de stare a entropiei:

$$s(T, \hat{\varepsilon}, n) = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{\{\varepsilon\}, n} = s_0(T, n) + s_d(T, \hat{\varepsilon}, n), \quad (9.41a)$$

unde $s_0(T, n) = -(\partial f_0 / \partial T)_n$ este densitatea volumică de entropie în absența deformațiilor, iar $s_d(T, \hat{\varepsilon}, n)$ este partea elastică a densității de entropie:

$$s_d(T, \hat{\varepsilon}, n) = -\frac{1}{2} \sum_{ij, kl} \left(\frac{\partial}{\partial T} a_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \right)_n \varepsilon_{ij} \cdot \varepsilon_{kl} - \sum_{ij, kl} \left(\frac{\partial}{\partial T} [a_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \cdot \varepsilon_{ij}^0(T, n)] \right)_n \varepsilon_{kl}; \quad (9.41b)$$

pentru temperaturi apropiate de temperatura standard $T \approx T_0$, se poate scrie s_d în forma:

$$s_d(T, \hat{\varepsilon}, n) \approx -\frac{1}{2} \sum_{ij, kl} \left(\frac{\partial}{\partial T} a_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \right)_n \varepsilon_{ij} \cdot \varepsilon_{kl} - \sum_{ij} \beta_{ij}^0 \cdot \varepsilon_{ij}. \quad (9.41c)$$

Cu ajutorul expresiei densității de entropie (9.41), se obține densitatea de capacitate calorică la deformări constante ca suma de parte neelastică (pentru absența deformațiilor) și parte elastică:

$$c_{\{\varepsilon\}} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\{\varepsilon\}, n} = c_V^0(T, n) + c_{\{\varepsilon\}}^d(T, \hat{\varepsilon}, n), \quad (9.42a)$$

$$c_{\{\varepsilon\}}^d(T, \hat{\varepsilon}, n) = -\frac{1}{2} T \sum_{ij, kl} \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} a_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \right)_n \varepsilon_{ij} \cdot \varepsilon_{kl} - T \sum_{ij, kl} \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} [a_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \cdot \varepsilon_{ij}^0(T, n)] \right)_n \varepsilon_{kl}. \quad (9.42b)$$

Pe de altă parte, din ecuația de stare elastică (9.39), pe baza definițiilor (9.24) și (9.27), se obține dependența de deformări a coeficienților termici:

$$\beta_{ij} = \sum_{k, l} \left(\frac{\partial}{\partial T} a_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \right)_n \varepsilon_{kl} - \sum_{k, l} \left(\frac{\partial}{\partial T} [a_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \cdot \varepsilon_{kl}^0(T, n)] \right)_n, \\ \equiv \beta_{ij}^d + \beta_{ij}^0 \quad (9.43a)$$

$$\alpha_{ij} = - \sum_{kl} \kappa_{ij, kl}^{(T)} \cdot \beta_{kl} \equiv \alpha_{ij}^d + \alpha_{ij}^0. \quad (9.43b)$$

C. Determinarea parțială a densității potențialului Gibbs și consecințe

Se procedează analog cu discuția precedentă (pentru densitatea de energie liberă) și se consideră relațiile (9.36) ca fiind ecuațiile de stare elastice ale reprezentării potențialului Gibbs, conform formei diferențiale (9.14b):

$$\left(\frac{\partial g}{\partial t_{ij}} \right)_{T, \{t\}', n} = -\varepsilon_{ij}(T, \hat{t}, n);$$

atunci, prin integrare parțială în raport cu componentele tensorului tensiunilor (la temperatură și densitate constante) se obține densitatea de potențial Gibbs în formă factorizată:

$$g(T, \hat{t}, n) = f_0(T, n) + g_d(T, \hat{t}, n), \quad (9.44a)$$

unde $f_0(T, n) = g(T, \hat{t} = \hat{0}, n)$ este densitatea de energie liberă în absența tensiunilor, [conform definițiilor (9.13a) și (9.14b)], iar $g_d(T, \hat{t}, n)$ este partea elastică a densității potențialului Gibbs, având expresia generală:

$$g_d(T, \hat{t}, n) = -\frac{1}{2} \sum_{ij, kl} \kappa_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \cdot t_{ij} \cdot t_{kl} - \sum_{i, j} \varepsilon_{ij}^0(T, n) \cdot t_{ij}. \quad (9.44b)$$

Utilizând aproximația (9.37) pentru temperaturi apropiate de temperatura standard $T \approx T_0$, se poate scrie g_d în forma:

$$g_d(T, \hat{t}, n) \approx -\frac{1}{2} \sum_{ij, kl} \kappa_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \cdot t_{ij} \cdot t_{kl} - (T - T_0) \sum_{i, j} \alpha_{ij}^0 \cdot t_{ij}. \quad (9.44c)$$

În mod analog cazului anterior, factorizarea potențialului Gibbs în parte corespunzătoare absenței tensiunilor și parte elastică implică factorizarea ecuația de stare a entropiei [obținută cu ajutorul formei diferențiale (9.14b)]:

$$s(T, \hat{t}, n) = -\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{\{t\}, n} = s_0(T, n) + s_d(T, \hat{t}, n), \quad (9.45a)$$

unde $s_0(T, n) = -(\partial f_0 / \partial T)_n$ este densitatea de entropie în absența tensiunilor, iar $s_d(T, \hat{t}, n)$ este partea elastică a densității de entropie:

$$s_d(T, \hat{t}, n) = \frac{1}{2} \sum_{ij, kl} \left(\frac{\partial}{\partial T} \kappa_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \right)_n t_{ij} \cdot t_{kl} - \sum_{i, j, kl} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial T} \right)_n t_{kl}; \quad (9.45b)$$

pentru temperaturi apropiate de temperatura standard $T \approx T_0$, se poate scrie s_d în forma:

$$s_d(T, \hat{t}, n) \approx \frac{1}{2} \sum_{ij, kl} \left(\frac{\partial}{\partial T} \kappa_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \right)_n t_{ij} \cdot t_{kl} + \sum_{i, j} \alpha_{ij}^0 \cdot t_{ij}. \quad (9.45c)$$

Trebuie să se observe că expresiile (9.41) și (9.45) definesc *aceeași* mărime fizică, densitatea de entropie, dar exprimată în variabile diferite: T, n și \hat{t} sau $\hat{\varepsilon}$.

Cu ajutorul expresiei densității de entropie (9.45), se obține densitatea de capacitate calorică la tensiuni constante ca suma de parte neelastice (pentru absența tensiunilor) și parte elastică:

$$c_{\{t\}} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\{t\}, n} = c_V^0(T, n) + c_{\{t\}}^d(T, \hat{t}, n), \quad (9.46a)$$

$$c_{\{t\}}^d(T, \hat{t}, n) = \frac{1}{2} T \sum_{ij, kl} \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \kappa_{ij, kl}^{(T)}(T, n) \right)_n t_{ij} \cdot t_{kl} + T \sum_{i, j} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_{ij}^0}{\partial T^2} \right)_n t_{ij}. \quad (9.46b)$$

Se poate arăta că prin utilizarea expresiilor (9.46) și (9.42) se verifică relațiile Mayer (9.28)⁶.

⁶Se va omite prezentarea verificărilor pentru relațiile generale, cum este relația Mayer, deoarece calculele sunt elementare, însă destul de lungi.

Pe de altă parte, din ecuația de stare elastică (9.36), pe baza definiției (9.24), se obțin coeficienții termici ai deformațiilor, care au formă factorizată (în parte neelastică și parte elastică):

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^d + \alpha_{ij}^0, \quad (9.47a)$$

unde

$$\alpha_{ij}^0 = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}^0}{\partial T} \right)_n, \quad (9.47b)$$

$$\alpha_{ij}^d = \sum_{kl} \left(\frac{\partial}{\partial T} \kappa_{ij,kl}^{(T)} \right)_n t_{kl}, \quad (9.47c)$$

iar expresiile generale precedente sunt echivalente cu (9.43b).

9.3 Sisteme elastice isotrope și omogene

În secțiunea precedentă s-au prezentat cele mai importante rezultate termodinamice ale unui solid elastic arbitrar (anisotrop și neomogen). Datorită faptului că problema generală este foarte complexă, în continuare se va considera cazul simplificat, când solidul elastic este nu numai *liniar* (satisface legea Hooke), dar în plus este *omogen* (adică densitățile volumice ale mărimilor extensive caracteristice sunt constante spațial) și *isotrop* (tensorul deformațiilor are simetrie la rotații continue).

Se va arăta că, din considerente generale de simetrie, se poate construi forma generală a densității de energie liberă, ca funcție de componentele tensorului deformațiilor, urmând apoi să se particularizeze rezultatele generale obținute în secțiunea precedentă.

9.3.1 Construcția potențialului termodinamic

Se alege *starea etalon* definită prin temperatura T_0 și absența deformațiilor sau ale tensiunilor; se observă că, la o temperatură arbitrară ($T \neq T_0$) se produc 2 tipuri de deformații: *termice* (efecte de dilatare în absența unor tensiuni externe) și *mechanice* (produse în mod direct de către tensiuni externe). Pentru a obține o semnificație fizică a expresiei generale a densității de energie liberă (9.40), se va efectua dezvoltarea Taylor formală a lui $f(T, \hat{\varepsilon}, n)$ în ordinarul 2 față de componentele tensorului deformațiilor⁷ și se vor separa termenii corespunzători efectelor de dilatare, de termenii datorati tensiunilor:

$$f(T, \hat{\varepsilon}, n) = f(T, \hat{0}, n) + \sum_{i,j} \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{T,n} \Big|_{\varepsilon=0} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ij,kl} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{T,n} \Big|_{\varepsilon=0} \varepsilon_{ij} \cdot \varepsilon_{kl} + \dots \quad (9.48)$$

Aupra expresiei (9.48), a densității de energie liberă, se pot evidenția următoarele particularități, datorate *isotropiei* sistemului elastic.

- $f(T, \hat{0}, n) = f_0(T, n)$ este densitatea de energie liberă în absența deformațiilor.
- Termenii de ordinul 1 și 2 se pot simplifica deoarece isotropia tensorului deformațiilor are drept consecință că $f(T, \hat{\varepsilon}, n)$ este un scalar; ca urmare, în expresia (9.48) trebuie să existe numai combinații scalare ale tensorului deformațiilor $\hat{\varepsilon}$. Pe de altă parte, $\hat{\varepsilon}$ este un tensor simetric de ordinul 2, iar teoria matematică a tensorilor simetrici de ordinul 2 arată că există un singur scalar de ordinul 1: $\text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} \equiv \sum_i \varepsilon_{ii}$ și există numai 2 scalari de ordinul 2: $(\text{tr}\{\hat{\varepsilon}\})^2$ și $\text{tr}\{\hat{\varepsilon}^2\}$.

Pe baza observațiilor anterioare, se poate rescrie expresia generală (9.48) în forma (corespunzătoare isotropiei):

$$f(T, \hat{\varepsilon}, n) \approx f_0(T, n) + A(T, n) \cdot \text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} + \frac{\lambda(T, n)}{2} (\text{tr}\{\hat{\varepsilon}\})^2 + \mu(T, n) \cdot \text{tr}\{\hat{\varepsilon}^2\}, \quad (9.49)$$

⁷ Pentru a avea comportarea elastică, este necesar să se considere numai deformații mici, astfel că trebuie utilizată dezvoltarea Taylor de ordin minim; din expresia (9.40) rezultă că o comportare elastică (liniară) a tensiunilor implică ordinul 2 pentru dezvoltarea Taylor.

adică isotropia sistemului implică exprimarea derivatelor de ordinul 1 ale densității de energie liberă prin scalarul $A(T, n)$, iar derivatele de ordinul 2 prin scalarii $\lambda(T, n)$ și $\mu(T, n)$, numiți *coeficienți Lamé*.

Pentru a separa contribuțiile diferitelor tipuri de deformări, se vor utiliza următoarele observații:

1. Derivatele de ordinul 1 ale densității de energie liberă sunt componentele tensorului tensiunilor, iar acestea se anulează la $T = T_0$ și la deformații nule:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{T, n} \Big|_{T=T_0, \varepsilon=0} = t_{ij}^0 \Big|_{T_0} = 0,$$

de unde rezultă că termenul de ordinul 1 satisface condiția $A(T_0, n) = 0$; pentru temperaturi apropiate de temperatura etalon ($T \approx T_0$) se poate utiliza aproximația liniară pentru dezvoltarea Taylor în raport cu temperatura: $A(T, n) \approx a(n) \cdot (T - T_0)$.

2. Există 2 tipuri elementare de deformații ale unui solid isotrop: *alunecări* (când se modifică forma, dar volumul rămâne constant) și *comprimări/dilatări* (când se modifică volumul, dar forma rămâne constantă). Conform proprietăților generale ale tensorului deformațiilor $\hat{\varepsilon} = (\varepsilon_{ij})$, urma acestui tensor (tr) este legată direct de variația relativă a volumului, așa cum rezultă din relația (9.4); pe de altă parte, componentele diagonale ale tensorului deformațiilor reprezintă dilatări/comprimări, iar componentele nedigonale ale acestui tensor reprezintă deformări unghiulare. Datorită acestor proprietăți, este posibil să se descompună tensorul $\hat{\varepsilon}$ în parte de alunecare $\hat{\varepsilon}^{(a)}$, care satisface condiția de urmă nulă $\text{tr}\{\hat{\varepsilon}^{(a)}\} = 0$, și parte de dilatare/comprimare $\hat{\varepsilon}^{(c)}$, care se reduce la un scalar $\hat{\varepsilon}^{(c)} = \varepsilon^{(c)} \hat{1}$:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{(a)} + \varepsilon_{ij}^{(c)} \implies \begin{cases} \varepsilon_{ij}^{(a)} = \varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} (\text{tr}\{\hat{\varepsilon}\}) \delta_{ij} \\ \varepsilon_{ij}^{(c)} = \frac{1}{3} (\text{tr}\{\hat{\varepsilon}\}) \delta_{ij} \end{cases} \quad (9.50)$$

Pe baza acestei descompunerii, combinațiile scalare din dezvoltarea Taylor (9.49) se rescriu în forma:

$$\text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} = \text{tr}\{\hat{\varepsilon}^{(c)}\} = \sum_i \varepsilon_{ii}, \quad (9.51a)$$

$$\begin{aligned} \text{tr}\{\hat{\varepsilon}^2\} &= \text{tr}\{(\hat{\varepsilon}^{(a)})^2\} + \text{tr}\{(\hat{\varepsilon}^{(c)})^2\} + 2 \text{tr}\{\hat{\varepsilon}^{(a)} : \hat{\varepsilon}^{(c)}\} \\ &= \sum_{i,j} \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right]^2 + \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right)^2, \end{aligned} \quad (9.51b)$$

pentru că termenul mixt $2 \text{tr}\{\hat{\varepsilon}^{(a)} : \hat{\varepsilon}^{(c)}\}$ este evident nul:

$$\text{tr}\{\hat{\varepsilon}^{(a)} : \hat{\varepsilon}^{(c)}\} = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij}^{(a)} \cdot \frac{1}{3} \text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} \delta_{ij} = \frac{1}{3} \text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} \sum_i \varepsilon_{ii}^{(a)} = 0,$$

(datorită definițiilor celor două părți).

Cu ajutorul observațiilor anterioare, se descompune densitatea de energie liberă în părți elementare (în raport cu tipurile de deformații):

$$f(T, \hat{\varepsilon}, n) = f_0(T, n) + f_t(T, \hat{\varepsilon}^{(c)}, n) + f_c(T, \hat{\varepsilon}^{(c)}, n) + f_a(T, \hat{\varepsilon}^{(a)}, n), \quad (9.52)$$

unde termenii elementari corespunzători diferitelor tipuri de deformații sunt:

- $f_t(T, \hat{\varepsilon}^{(c)}, n)$ este termenul corespunzător dilatării termice:

$$f_t(T, \hat{\varepsilon}^{(c)}, n) = A(T, n) \text{tr}\{\hat{\varepsilon}^{(c)}\} = A(T, n) \sum_i \varepsilon_{ii}; \quad (9.53a)$$

- $f_c(T, \hat{\varepsilon}^{(c)}, n)$ este termenul corespunzător deformărilor de dilatare/comprimare:

$$f_c(T, \hat{\varepsilon}^{(c)}, n) = \frac{1}{2} \left[\lambda(T, n) + \frac{2}{3} \mu(T, n) \right] (\text{tr}\{\hat{\varepsilon}^{(c)}\})^2 \equiv \frac{K(T, n)}{2} \left(\sum_i \varepsilon_{ii} \right)^2; \quad (9.53b)$$

- $f_a(T, \hat{\varepsilon}^{(a)}, \mathbf{n})$ este termenul corespunzător deformărilor de alunecare:

$$f_a(T, \hat{\varepsilon}^{(a)}, \mathbf{n}) = \mu(T, \mathbf{n}) \operatorname{tr}\{(\hat{\varepsilon}^{(a)})^2\} = \mu(T, \mathbf{n}) \sum_{ij} \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right]^2. \quad (9.53c)$$

Conform descompunerii anterioare (9.52) – (9.53), $\mu(T, \mathbf{n})$ este numit *modulul de alunecare*, iar $K(T, \mathbf{n}) \equiv \lambda(T, \mathbf{n}) + (2/3) \mu(T, \mathbf{n})$ este numit *modulul de compresie uniformă*.

Dacă se consideră solidul elastic la temperatura etalon [$T = T_0$, când termenul liniar din dezvoltarea Taylor (9.49) se anulează], atunci densitatea de energie liberă are o dependență pătratică față de componentele tensorului deformațiilor; conform proprietăților generale ale potențialelor termodinamice, $f(T, \hat{\varepsilon}, \mathbf{n})$ este o funcție *convexă* față de variabilele extensive reduse (ale gradelor de libertate pe care nu s-a efectuat transformarea Legendre) $\hat{\varepsilon}, \mathbf{n}$. Atunci forma pătratică (a densității de energie liberă) este pozitiv definită, ceea ce implică *pozitivitatea coeficienților Lamé*:

$$\begin{aligned} \mu(T_0, \mathbf{n}) &> 0, \\ \lambda(T_0, \mathbf{n}) &> 0. \end{aligned}$$

În virtutea continuității, coeficienții Lamé sunt pozitivi de asemenea în vecinătatea temperaturii etalon ($T \approx T_0$)⁸; se observă că modulul de compresie uniformă este pozitiv: $K > 0$.

9.3.2 Ecuatiile elastice de stare

Din forma generală a densității de energie liberă [adică expresiile (9.52) – (9.53), sau mai simplu din expresia (9.49)] se obțin prin derivări formale în raport cu componentele tensorului deformațiilor [datorită formei diferențiale (9.13b)], ecuațiile elastice de stare:

$$t_{ij}(T, \hat{\varepsilon}, \mathbf{n}) = \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{T, \{\varepsilon\}', \mathbf{n}} = A(T, \mathbf{n}) \delta_{ij} + \lambda(T, \mathbf{n}) \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} + 2\mu(T, \mathbf{n}) \varepsilon_{ij}.$$

Pentru a avea semnificația fizică a termenilor din ecuațiile de stare elastice, se efectuează descompunerea (9.50) pentru tensorul deformațiilor, astfel că componentele tensorului tensiunilor (ca ecuații elastice de stare) se factorizează în funcție de deformațiile elementare:

$$t_{ij}(T, \hat{\varepsilon}, \mathbf{n}) = t_{ij}^{(T)}(T, \mathbf{n}) + t_{ij}^{(c)}(T, \hat{\varepsilon}^{(c)}, \mathbf{n}) + t_{ij}^{(a)}(T, \hat{\varepsilon}^{(a)}, \mathbf{n}), \quad (9.54)$$

unde termenii descompunerii (tipurile de tensiuni) sunt:

- $t_{ij}^{(T)}(T, \mathbf{n})$ sunt tensiuni datorate efectelor de dilatare termică:

$$t_{ij}^{(T)}(T, \mathbf{n}) = A(T, \mathbf{n}) \delta_{ij}; \quad (9.55a)$$

- $t_{ij}^{(c)}(T, \hat{\varepsilon}^{(c)}, \mathbf{n})$ sunt tensiuni datorate deformărilor de dilatare/comprimare:

$$t_{ij}^{(c)}(T, \hat{\varepsilon}^{(c)}, \mathbf{n}) = 3 K(T, \mathbf{n}) \cdot \varepsilon_{ij}^{(c)} = K(T, \mathbf{n}) \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij}; \quad (9.55b)$$

- $t_{ij}^{(a)}(T, \hat{\varepsilon}^{(a)}, \mathbf{n})$ sunt tensiuni datorate deformărilor de alunecare:

$$t_{ij}^{(a)}(T, \hat{\varepsilon}^{(a)}, \mathbf{n}) = 2 \mu(T, \mathbf{n}) \cdot \varepsilon_{ij}^{(a)} = 2 \mu(T, \mathbf{n}) \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right]. \quad (9.55c)$$

Se vor evidenția următoarele observații asupra ecuațiilor de stare elastice (9.54).

1. S-a separat contribuția asupra componentelor tensorului tensiunilor, datorate efectelor de dilatare $t_{ij}^{(T)}$, față de contribuțiile deformațiilor $t_{ij}^{(c)} + t_{ij}^{(a)}$; această ultimă contribuție (numită *tensiune Hooke*) este constituită din partea de dilatare/comprimare și partea de alunecare.

⁸De fapt, T_0 a fost aleasă arbitrar, astfel încât se obține pozitivitatea coeficienților Lamé la orice temperatură.

2. Ecuațiile elastice de stare fiind liniare (în raport cu deformațiile), acestea se pot inversa, rezultând expresiile componentelor tensorului deformațiilor ca funcție de tensiuni:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{(T)} + \varepsilon_{ij}^{(t)}, \quad (9.56)$$

unde

- $\varepsilon_{ij}^{(T)}$ sunt deformări termice, produse prin efecte de dilatare:

$$\varepsilon_{ij}^{(T)} = -\frac{A}{3K} \delta_{ij}; \quad (9.57a)$$

- $\varepsilon_{ij}^{(t)}$ sunt deformări Hooke, produse prin aplicarea unor tensiuni mecanice:

$$\varepsilon_{ij}^{(t)} = \frac{1}{2\mu} t_{ij} + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{3K} - \frac{1}{2\mu} \right) \left(\sum_k t_{kk} \right) \delta_{ij}. \quad (9.57b)$$

Demonstrație: Din expresia explicită a componentelor tensorului tensiunilor

$$t_{ij} = A \delta_{ij} + 2\mu \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} \right) \delta_{ij} \right] + K \left(\text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} \right) \delta_{ij}$$

se obține

$$\text{tr}\{\hat{t}\} = 3A + 3K \cdot \text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} \implies \text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} = \frac{1}{3K} \text{tr}\{\hat{t}\} - \frac{A}{K}.$$

Atunci relația inițială se inversează în raport cu componentele tensorului deformațiilor:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= \frac{1}{2\mu} t_{ij} - \frac{A}{2\mu} \delta_{ij} - \frac{1}{2\mu} \left(K - \frac{2}{3} \mu \right) \left(\text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} \right) \delta_{ij} \\ &= \frac{1}{2\mu} t_{ij} - \frac{A}{2\mu} \delta_{ij} - \frac{1}{2\mu} \left(K - \frac{2}{3} \mu \right) \left(\frac{1}{3K} \text{tr}\{\hat{t}\} - \frac{A}{K} \right) \delta_{ij}, \end{aligned}$$

de unde, după operații algebrice banale, rezultă expresiile (9.56) – (9.57). \square

3. În cazul deformațiilor isoterme ($T = T_0$), dispar efectele de dilatare termică, adică $A(T_0, n) = 0$, astfel că ecuațiile de stare elastice devin *legea Hooke*:

$$\begin{aligned} t_{ij} &= \lambda \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}, \\ \varepsilon_{ij} &= \frac{-\lambda}{2\mu(3\lambda + 2\mu)} \left(\sum_k t_{kk} \right) \delta_{ij} + \frac{1}{2\mu} t_{ij}. \end{aligned}$$

4. Ecuațiile de stare elastice inversate (9.56) – (9.57) se pot exprima într-o formă mai concisă, prin definirea *modulului Young* E și a *coeficientului Poisson* σ :

$$E \equiv \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad (9.58a)$$

$$\sigma \equiv \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \quad (9.58b)$$

Atunci se obțin ecuațiile condensate:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E} \left[(1 + \sigma) t_{ij} - \sigma \left(\sum_k t_{kk} \right) \delta_{ij} \right] - \frac{A}{3K} \delta_{ij}, \quad (9.59)$$

sau în mod explicit, pe componentele cartesiene:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} t_{xx} - \frac{\sigma}{E} t_{yy} - \frac{\sigma}{E} t_{zz} - \frac{A}{3K}, \quad (9.60a)$$

$$\varepsilon_{yy} = -\frac{\sigma}{E} t_{xx} + \frac{1}{E} t_{yy} - \frac{\sigma}{E} t_{zz} - \frac{A}{3K}, \quad (9.60b)$$

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{\sigma}{E} t_{xx} - \frac{\sigma}{E} t_{yy} + \frac{1}{E} t_{zz} - \frac{A}{3K}, \quad (9.60c)$$

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1+\sigma}{E} t_{xy}, \quad (9.60d)$$

$$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1+\sigma}{E} t_{yz}, \quad (9.60e)$$

$$\varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xz} = \frac{1+\sigma}{E} t_{zx}. \quad (9.60f)$$

Utilizând forma generală (9.36) pentru ecuațiile elastice de stare se obțin expresiile coeficienților elastici de compleanță isotermi $\kappa_{ij,kl}^{(T)}$, în cazul isotrop, exprimați prin constantele E și σ ; de asemenea, rezultă pentru deformările de dilatare termică componente diagonale egale

$$\varepsilon_{xx}^0 = \varepsilon_{yy}^0 = \varepsilon_{zz}^0 = \frac{-A}{3K},$$

iar componentele nediagonale sunt nule $\varepsilon_{xy}^0 = \varepsilon_{yz}^0 = \varepsilon_{zx}^0 = 0$.

În vecinătatea temperaturii etalon ($T \approx T_0$), componentele părții corespunzătoare dilatării termice ale tensorului deformațiilor se exprimă prin coeficientul de dilatare liberă α_{ij}^0 , conform relației (9.37), de unde rezultă pentru coeficientul $A(T, n)$ expresia aproximativă: $A(T, n) \approx -K(T_0, n) \alpha^0(n) (T - T_0)$, unde s-a notat $\alpha^0 \equiv \text{tr}\{\hat{\alpha}^0\} = 3\alpha_{xx}^0$.

Pe baza definițiilor (9.58) se pot exprima coeficienții Lamé cu ajutorul modulului Young și a coeficientului Poisson:

$$\lambda = \frac{\sigma E}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\sigma)}, \quad K = \frac{E}{3(1-2\sigma)}. \quad (9.61)$$

Atunci, pe baza consecințelor condițiilor de stabilitate $\mu > 0$, $K > 0$ rezultă condițiile următoare asupra coeficienților E și σ :

$$E > 0, \quad -1 < \sigma < 1/2. \quad (9.62)$$

5. În mod similar se pot discuta formele explicite ale ecuațiilor elastice de stare directe (9.54), obținându-se expresiile particulare ale coeficienților elastici de rigiditate isotermi $a_{ij}^{(T)}$ în cazul isotrop, prin comparație cu forma generală (9.39). Expresiile componentelor cartesiene ale tensorului tensiunilor (ca ecuații elastice de stare) în notație condensată sunt următoarele:

$$t_{ij} = \frac{E}{1+\sigma} \left[\varepsilon_{ij} + \frac{\sigma}{1-2\sigma} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right] + A \delta_{ij}, \quad (9.63)$$

sau explicitat:

$$t_{xx} = (2\mu + \lambda) \varepsilon_{xx} + \lambda \varepsilon_{yy} + \lambda \varepsilon_{zz} + A, \quad (9.64a)$$

$$t_{yy} = \lambda \varepsilon_{xx} + (2\mu + \lambda) \varepsilon_{yy} + \lambda \varepsilon_{zz} + A, \quad (9.64b)$$

$$t_{zz} = \lambda \varepsilon_{xx} + \lambda \varepsilon_{yy} + (2\mu + \lambda) \varepsilon_{zz} + A, \quad (9.64c)$$

$$t_{xy} = t_{yx} = 2\mu \varepsilon_{xy}, \quad (9.64d)$$

$$t_{yz} = t_{zy} = 2\mu \varepsilon_{yz}, \quad (9.64e)$$

$$t_{zx} = t_{xz} = 2\mu \varepsilon_{zx}. \quad (9.64f)$$

6. Prin utilizarea modului Young și a coeficientului Poisson, în locul coeficienților Lamé, se pot exprima termenii corespunzători deformațiilor (de dilatare/comprimare și de alungire) ai densității de energie liberă (adică partea elastică) în următoarea formă:

$$\begin{aligned} f_d \equiv f_c + f_a &= \frac{\lambda}{2} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right)^2 + \mu \sum_{ij} (\varepsilon_{ij})^2 \\ &= \frac{E}{2(1+\sigma)} \left[\frac{\sigma}{1-2\sigma} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right)^2 + \sum_{ij} (\varepsilon_{ij})^2 \right]. \end{aligned} \quad (9.65)$$

9.3.3 Deformații isoterme particulare

Dacă solidul este omogen și isotrop, atunci câmpul deformațiilor este uniform și, în consecință, câmpul tensiunilor este de asemenea uniform; ca urmare, câmpurile tensiunilor și deformațiilor se determină complet din condițiile la limită și cu ajutorul legii Hooke (ecuația de stare elastică).

Pentru simplificarea discuțiilor asupra deformațiilor și tensiunilor particulare, se vor considera numai deformații isoterme (la $T = T_0$), când *efectele de dilatare termică sunt absente*, ceea ce implică anularea termenului A din ecuațiile elastice de stare $\hat{\varepsilon}(T, \hat{\mathbf{t}}, \mathbf{n})$ sau $\hat{\mathbf{t}}(T, \hat{\varepsilon}, \mathbf{n})$, reprezentate prin relațiile (9.59), respectiv (9.63).

Se vor discuta, prin particularizarea rezultatelor generale anterioare, două tipuri de deformații simple: compresie uniformă și deformații omogene în bare cilindrice (adică tracțiuni simple și tracțiuni uni-axiale).

A. Compresie uniformă

Dacă asupra solidului elastic se aplică o presiune constantă (spațial) pe frontieră \mathfrak{P} , atunci tensorul tensiunilor este reducibil la un scalar constant, conform relației (9.7).

Variația relativă (considerată mică) a volumului corpului se exprimă cu ajutorul urmei (tr) tensorului deformațiilor, datorită relației (9.3); utilizând rezultate obținute pentru deducerea expresiilor (9.57) a legii Hooke, se poate exprima urma tensorului deformațiilor cu ajutorul urmei tensorului tensiunilor și a modului de compresie, astfel că variația relativă a volumului devine:

$$\frac{\delta V}{V_0} = \text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} = \frac{1}{3K} \text{tr}\{\hat{\mathbf{t}}\}.$$

Datorită relației (9.7), urma tensorului tensiunilor este $\text{tr}\{\hat{\mathbf{t}}\} = -3\mathfrak{P}$, astfel că se obține:

$$\frac{\delta V}{V_0} = -\frac{1}{K} \mathfrak{P}. \quad (9.66)$$

Luând în considerare că rezultatele elastice sunt valabile numai pentru deformări și presiuni mici, se poate calcula coeficientul de compresie isotermă (definit analog ca la fluidul neutru)

$$\kappa_T \equiv \frac{-1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T \approx \frac{-1}{V_0} \frac{\delta V}{\mathfrak{P}} = \frac{1}{K},$$

ceea ce justifică terminologia utilizată pentru coeficientul K (adică "modulul de compresie").

B. Deformații omogene în bare

Se consideră o bară elastică cilindrică, având axa paralelă cu axa Oz și supusă la forțe de tracțiune (alungire/comprimare) aplicate la capete \mathbf{F} , situație ilustrată în figura 9.2. Dacă forțele de tracțiune sunt repartizate uniform pe suprafețele transversale de arie A , atunci presiunea corespunzătoare (pe aceste suprafețe transversale de la capetele barei) este $\mathfrak{P} = F/A$.

B.1 Tracțiuni simple În acest caz suprafața laterală a barei este liberă (fără tensiuni), iar deformațiile sunt omogene $\hat{\epsilon} = \text{const.}(\mathbf{r})$; conform legii Hooke, tensiunile sunt de asemenea omogene $\hat{\mathbf{t}} = \text{const.}(\mathbf{r})$.

Pentru a determina componentele tensorului tensiunilor din condițiile la limită, se utilizează relația (9.5) particularizată la cazul omogen, pentru a exprima forța pe una dintre suprafețele transversale cu ajutorul tensiunilor:

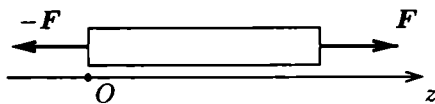


Figura 9.2: Bara omogenă cilindrică.

$$\delta \mathbf{F} = \hat{\mathbf{t}} : \mathbf{n} \delta \mathcal{A}, \quad (9.67)$$

unde \mathbf{n} este versorul normalei la suprafață (considerată plană).

- Pe suprafața laterală (Σ_l) versorul normalei are componenta de-a lungul axei cilindrului nulă $\mathbf{n} = (n_x, n_y, 0)$, iar forța este nulă; atunci, din relația (9.67) rezultă:

$$\delta \mathbf{F}_l = \sum_{i=x,y,z} \left(\sum_{j=x,y,z} t_{ij} \cdot n_j \right) \epsilon_i \delta \mathcal{A}_l = 0,$$

unde $\{\epsilon_i\}_{i=x,y,z}$ sunt versorii axelor de coordonate. Relația anterioară fiind valabilă pe toate porțiunile suprafeței laterale, se obțin egalitățile:

$$t_{iz} \cdot n_x + t_{iy} \cdot n_y = 0, \quad (i = x, y, z).$$

Din condițiile anterioare și luând în considerare simetria tensorului tensiunilor, rezultă:

$$\begin{aligned} t_{iz} &= t_{zi} = 0 \\ t_{iy} &= t_{yi} = 0 \end{aligned} \quad (i = x, y, z),$$

adică: tensorul tensiunilor, în această situație, are o singură componentă nenulă care este t_{zz} .

- Pe suprafața de bază din dreapta (conform figurii 9.2), normala este $\mathbf{n} = \epsilon_z$, iar forța $\mathbf{F} = \mathfrak{P} \mathcal{A} \epsilon_z$; atunci, relația (9.67) devine:

$$\mathfrak{P} \mathcal{A} \epsilon_z = \sum_{i=x,y,z} t_{iz} \cdot \epsilon_i \mathcal{A},$$

adică $t_{zz} = \mathfrak{P}$.

Din raționamentul anterior s-a determinat tensorul tensiunilor:

$$t_{ij} = \mathfrak{P} \delta_{iz} \delta_{jz}. \quad (9.68)$$

Având expresia tensorului tensiunilor, se obțin componentele tensorului deformațiilor din legea Hooke (9.59); rezultă un tensor diagonal:

$$\begin{cases} \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -\frac{\sigma}{E} \mathfrak{P}, \\ \epsilon_{zz} = \frac{1}{E} \mathfrak{P}, \\ \epsilon_{ij} = 0, \quad (i \neq j). \end{cases} \quad (9.69)$$

Se vor menționa următoarele consecințe ale expresiilor (9.69) pentru componentele tensorului deformațiilor.

- Conform interpretării generale, componentele diagonale ale tensorului deformațiilor reprezintă alungiri (sau comprimări) pe direcția axei respective; atunci, alungirea relativă longitudinală este:

$$\frac{\delta l_{\parallel}}{l_{\parallel}} = \epsilon_{zz} = \frac{1}{E} \mathfrak{P}, \quad (9.70)$$

(adică se obține definiția standard a *modulului de tracțiune Young*).

- Conform aceleiași interpretări, alungirea (sau comprimarea) relativă transversală este:

$$-\frac{\delta l_{\perp}}{l_{\perp}} = \varepsilon_{zz} = \frac{\sigma}{E} \mathfrak{P}, \quad (9.71)$$

de unde rezultă definiția standard a *coeficientului de contracție transversală Poisson* (ca raport al contracției relative transversale și al alungirii relative longitudinale).

- Variația relativă a volumului rezultă din relația (9.3), care în acest caz devine:

$$\frac{\delta V}{V_0} = \text{tr}\{\hat{\varepsilon}\} = \frac{1-2\sigma}{E} \mathfrak{P},$$

sau prin utilizarea relației (9.61), se obține⁹

$$\frac{\delta V}{V_0} = \frac{1}{3K} \mathfrak{P}. \quad (9.72)$$

• Partea elastică a densității de energie liberă, care are expresia (9.65), se poate exprima în cazul particular studiat în prezent prin utilizarea ca variabilă a presiunii (adică se obține expresia f_d numai ca valoare, dar nu ca potențial termodinamic, pentru că se utilizează o variabilă nenaturală); deoarece

$$\sum_i \varepsilon_{ii} = \frac{1-2\sigma}{E} \mathfrak{P}, \quad \sum_i (\varepsilon_{ii})^2 = \frac{1+2\sigma^2}{E^2} \mathfrak{P}^2,$$

se obține

$$f_d = \frac{E}{2(1+\sigma)} \left[\frac{\sigma}{1-2\sigma} \left(\frac{1-2\sigma}{E} \mathfrak{P} \right)^2 + \frac{1+2\sigma^2}{E^2} \mathfrak{P}^2 \right] = \frac{1+2\sigma^2}{2E} \mathfrak{P}^2. \quad (9.73)$$

B.2 Tracțiuni uni-axiale În acest caz, spre deosebire de cazul anterior, se aplică tensiuni pe suprafața laterală a barei astfel încât aria suprafeței transversale A să fie constantă (adică bara are numai deformații longitudinale, care sunt alungiri sau comprimări, dar sunt absente deformațiile transversale)¹⁰.

Conform condițiilor, tensorul deformațiilor are o singură componentă nenulă, anume ε_{zz} , adică:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon \delta_{iz} \delta_{jz}. \quad (9.74)$$

Utilizând legea Hooke (9.63) se obțin componentele corespunzătoare ale tensorului tensiunilor, care este în acest caz un tensor diagonal:

$$\begin{cases} t_{xx} = t_{yy} = -E \frac{\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \varepsilon, \\ t_{zz} = E \frac{1-\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \varepsilon, \\ \varepsilon_{ij} = 0, \quad (i \neq j). \end{cases} \quad (9.75)$$

Datorită faptului că $t_{zz} = \mathfrak{P}$ (presiunea pe suprafețele transversale), se pot exprima rezultatele anterioare în forma:

$$\varepsilon_{zz} \equiv \varepsilon = \frac{(1+\sigma)(1-2\sigma)}{E(1-\sigma)} \mathfrak{P},$$

$$t_{xx} = t_{yy} = \frac{\sigma}{1-\sigma} \mathfrak{P}.$$

De asemenea, partea elastică a densității de energie liberă (9.65), exprimată prin presiune¹¹, este:

$$f_d = \frac{E}{2(1+\sigma)} \left[\frac{\sigma}{1-2\sigma} \varepsilon^2 + \varepsilon^2 \right] = \frac{(1+\sigma)(1-2\sigma)}{2E(1-\sigma)} \mathfrak{P}^2. \quad (9.76)$$

⁹Se observă că s-a obținut un rezultat diferit, față de cazul compresiiei uniforme (discutat anterior), când este valabilă relația (9.66).

¹⁰În ultima parte a acestui capitol se studiază, prin metode elementare, termodinamica unei bare elastice, la care se neglijează deformațiile transversale, fără să se considere tensiuni transversale care să compenseze contracțiile Poisson.

¹¹În această expresie densitatea de energie liberă nu este potențial termodinamic, pentru că se utilizează ca variabilă presiunea.

9.3.4 Coeficienți și procese termodinamice

Se vor utiliza rezultatele generale din secțiunea 9.2 pentru a obține cele mai importante proprietăți ale coeficienților și proceselor termodinamice ale sistemelor elastice isotrope.

Datorită faptului că sistemele elastice au o mare varietate de proprietăți termodinamice (inclusiv în cazul simplificat, când sistemul elastic este isotrop), se vor prezenta numai proprietățile termodinamice utilizând reprezentarea energiei libere ($T, \hat{\epsilon}, n$) și – pentru a asigura o mai mare simplitate – se vor neglija variațiile de densitate (adică se va efectua în mod sistematic aproximația $n \approx \text{const.}$)¹².

Potențialul termodinamic natural al sistemului, energia liberă, are densitatea volumică dată de expresiile (9.52) – (9.53). Utilizând forma diferențială (9.13b) și procedând analog cu deducerea expresiei (9.41), se obține pentru densitatea de entropie:

$$s(T, \hat{\epsilon}, n) = s_0(T, n) + s_d(T, \hat{\epsilon}, n), \quad (9.77)$$

unde $s_0(T, n)$ este densitatea de entropie în absența deformațiilor, iar $s_d(T, \hat{\epsilon}, n)$ este partea din densitatea de entropie datorată deformațiilor (de dilatare termică, sau produse de tensiuni mecanice):

$$s_d(T, \hat{\epsilon}, n) = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_n \sum_i \epsilon_{ii} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_n \sum_{ij} \left[\epsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \epsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right]^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_n \left(\sum_k \epsilon_{kk} \right)^2; \quad (9.78)$$

Se vor semnală principalele consecințe ale expresiei precedente a densității de entropie în cazul temperaturilor apropiate de temperatura etalon ($T \approx T_0$).

a. Coeficienții $A(T, n)$, $\mu(T, n)$ și $K(T, n)$ se pot aproxima în următoarele forme:

$$\begin{aligned} A(T, n) &= -K \cdot \alpha^0 \cdot (T - T_0), \\ \mu(T, n) &= \mu, \\ K(T, n) &= K, \end{aligned} \quad (9.79)$$

unde α^0 , μ și K se tratează ca fiind constante.

b. Pe baza aproximațiilor anterioare, partea elastică a densității de entropie devine:

$$s_d(T, \hat{\epsilon}, n) \approx K \alpha^0 \sum_i \epsilon_{ii}; \quad (9.80a)$$

(se observă că în aproximația K și μ constante, partea elastică a densității de entropie este determinată numai de termenul corespunzător dilatării termice).

c. Pe de altă parte, densitatea de entropie în absența deformațiilor (partea neelastică) se poate aproxima prin dezvoltarea Taylor de ordinul 1 față de temperatură, astfel că această parte a densității de entropie se exprimă cu ajutorul densității de capacitate calorică isocoră:

$$s_0(T, n) \approx s_0(T_0, n) + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_n \Big|_{T_0} (T - T_0) = s_0(T_0, n) + \frac{c_V^0}{T_0} (T - T_0). \quad (9.80b)$$

d. Ecuația procesului adiabatic, la temperaturi apropiate de temperatura etalon (cu aproximațiile introduse anterior) are forma:

$$s_0 + \frac{c_V^0}{T_0} (T - T_0) + K \alpha^0 \sum_i \epsilon_{ii} = \text{constant}. \quad (9.81)$$

¹²Evident, o discuție similară se poate face utilizând reprezentarea potențialului Gibbs ($T, \hat{\epsilon}, n$), sau orice altă reprezentare termodinamică.

Din ecuația precedentă a procesului adiabatic se obține aproximativ variația temperaturii la deformarea adiabatică ($T_0, \hat{\varepsilon}^0 = \hat{\mathbf{0}} \rightarrow T, \hat{\varepsilon}$):

$$T - T_0 \approx -\frac{T_0}{c_V^0} K \cdot \alpha^0 \sum_i \varepsilon_{ii}. \quad (9.82)$$

e. Utilizând aproximația precedentă (pentru variația adiabatică a temperaturii), precum și legea Hooke isotermă (9.54) - (9.55), se poate deduce (aproximativ) relația dintre componentele tensorului tensiunilor și componentele tensorului deformațiilor pentru procese adiabatică (când $T \approx T_0$):

$$\begin{aligned} t_{ij}^{(\text{ad})} &= A(T, \mathbf{n}) \delta_{ij} + 2\mu(T, \mathbf{n}) \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right] + K(T, \mathbf{n}) \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \\ &\approx -K \cdot \alpha^0 \cdot (T - T_0) \delta_{ij} + 2\mu \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right] + K \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \\ &\approx K \left(1 + \frac{T_0 (\alpha^0)^2}{c_V^0} K \right) \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} + 2\mu \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right]. \end{aligned}$$

Prin comparație cu relația analogă isotermă (aproximată pentru $T \approx T_0$)¹³:

$$t_{ij}^{(T)} = K \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} + 2\mu \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right];$$

relația adiabatică precedentă se rescrie introducând *modulul de compresie uniformă adiabatică* $K^{(\text{ad})}$ și *modulul de alunecare adiabatic* $\mu^{(\text{ad})}$, în forma:

$$t_{ij}^{(\text{ad})} = K^{(\text{ad})} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} + 2\mu^{(\text{ad})} \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right], \quad (9.83)$$

de unde rezultă¹⁴

$$K^{(\text{ad})} \approx K \left[1 + \frac{T_0 (\alpha^0)^2}{c_V^0} K \right], \quad \mu^{(\text{ad})} \approx \mu. \quad (9.84)$$

f. Pe baza rezultatelor anterioare, se poate obține forma aproximativă ecuației termodinamice fundamentale (energetică) pentru solidul elastic.

Considerând temperatura și densitatea constante ($T, \mathbf{n} = \text{constant}$), din densitatea de energie liberă

$$f - f_0 = \frac{K}{2} \left(\sum_i \varepsilon_{ii} \right)^2 + \mu \sum_{i,j} \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right]^2;$$

se obțin ecuațiile elastice de stare

$$t_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{T, \{\varepsilon\}', \mathbf{n}} = K \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} + 2\mu \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right].$$

În mod analog discuției anterioare, dar considerând acum densitatea de entropie și densitatea de particule constante ($s, \mathbf{n} = \text{constant}$), efectuând integrări (parțiale) față de componentele

¹³ Rezultatul se obține din relațiile (9.54) - (9.55) cu aproximația corespunzătoare temperaturilor $T \approx T_0$, când $A \approx 0$, $\mu \approx \text{const.}$, $K \approx \text{const.}$

¹⁴ Modulul de compresie uniformă adiabatic $K^{(\text{ad})}$ se poate obține, prin utilizarea relațiilor Mayer și Reech, împreună cu relația (9.67):

$$K^{(\text{ad})} = \frac{1}{\varkappa_S} = \frac{1}{\varkappa_T} \frac{c_P^0}{c_V^0} = K \frac{c_V^0 + \frac{T(\alpha^0)^2}{\varkappa_T}}{c_V^0} = K \left[1 + \frac{T_0 (\alpha^0)^2}{c_V^0} K \right].$$

tensorului deformațiilor (în mod similar cu operațiile care ar fi condus la construcția energiei libere din ecuațiile de stare elastice isoterme), se obține:

$$u(\boldsymbol{\varepsilon}, \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}, \mathbf{n}) - u^0(T, \mathbf{n}) = \frac{K^{(\text{ad})}}{2} \left(\sum_i \varepsilon_{ii} \right)^2 + \mu^{(\text{ad})} \sum_{i,j} \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \left(\sum_k \varepsilon_{kk} \right) \delta_{ij} \right]^2, \quad (9.85)$$

care este ecuația termodinamică fundamentală (aproximativă) scrisă în formă locală (ca densitate volumică).

9.4 Termodinamica barei elastice

9.4.1 Definiții și informații empirice

Se alege cazul particular cel mai simplu când sistemul termodinamic este o bară elastică uni-dimensională; atunci, se vor neglija deformările transversale ale barei (adică se va considera că aria transversală a barei \mathcal{A} este aproximativ constantă) și se vor studia numai deformările longitudinale (alungiri și comprimări).

Modelul barei elastice uni-dimensionale implică următoarele observații.

a) Bara elastică este un cilindru cu aria bazei \mathcal{A} și lungimea l ; datorită faptului că aria \mathcal{A} se consideră constantă, volumul barei $V = \mathcal{A} \cdot l$ nu este o mărime relevantă și se preferă să se lucreze cu lungimea l .

b) Se consideră că bara este un sistem termodinamic închis, având a cantitate de substanță constantă: $N = \text{constant}$; atunci, gradul de libertate chimic este înghețat.

c) Există 2 tipuri de alungiri-comprimări ale barei:

- *termice* produse prin efecte de dilatare termică,
- *mecanice* produse prin acțiuni ale unor forțe externe.

Se alege starea etalon a barei la temperatura T_0 și în absența forței externe $X_{\text{ext}} = 0$, iar atunci bara are lungimea etalon $L = l(T_0, 0)$.

În absența forței externe (când are loc dilatarea liberă a barei) lungimea barei la temperatura T este $l_0(T) \equiv l(T, 0)$.

În prezența forței externe ($X_{\text{ext}} \neq 0$) bara se deformează isoterm $l_0(T) \rightarrow l(T, X)$, unde X este coordonata pe direcția barei a forței elastice interne \mathbf{X} (care este egală în mărime și opusă ca orientare forței externe $\mathbf{X} = -\mathbf{X}_{\text{ext}}$). Se definește *elongația* $y(T, X)$ ca fiind deformarea (alungire sau comprimare) produsă isoterm de forța externă

$$y(T, X) \equiv l(T, X) - l_0(T);$$

se remarcă că X și y au semne contrare, cum rezultă din figura 9.3.

Pentru a putea construi termodinamica barei elastice se vor considera cunoscute următoarele informații empirice asupra acestui sistem.

- În cazul barei libere ($X = 0$) se cunosc
 - coeficientul de dilatare termică liberă (liniară)

$$\alpha_0 \equiv \frac{1}{L} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{X=0} = \frac{1}{L} \frac{dl_0(T)}{dT}, \quad (9.86)$$

- capacitatea calorică liberă

$$C_0 \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=0} = T \frac{dS_0(T)}{dT}, \quad (9.87)$$

unde $S_0(T)$ este entropia barei libere. Pentru simplitate se ca considera aproximația când coeficienții anteriori [$\alpha_0(T)$ și $C_0(T)$] sunt constanți.

• În cazul barei tensionate ($X \neq 0$) se consideră că bara are o comportare elastică, adică forța elastică X este proporțională cu elongația, conform *legii Hooke*:

$$X = -k(T) \cdot y, \quad (9.88)$$

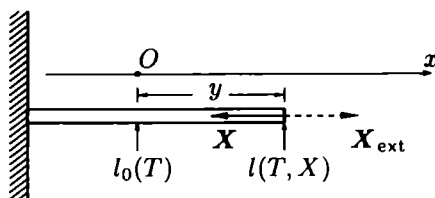


Figura 9.3: Geometria barei elastice.

unde $k(T)$ este *coeficientul elastic isoterm*, fiind considerat o funcție cunoscută de temperatură¹⁵.

Se vor evidenția următoarele observații asupra legii Hooke:

i. relația (9.88) poate fi interpretată fie ca ecuația de stare a forței $X(T, l)$, fie ca ecuația de stare a lungimii $l(T, X)$

$$X(T, l) = -k(T) [l - l_0(T)] , \quad (9.89a)$$

$$l(T, X) = l_0(T) - \frac{1}{k(T)} X ; \quad (9.89b)$$

ii. lucrul mecanic elementar efectuat de forța elastică X pentru a produce o variație a lungimii barei dl este

$$\delta \mathcal{L}_{el} = -X \cdot dl ,$$

din care rezultă că parametrul extensiv al gradului de libertate elastic este lungimea barei, iar parametrul intensiv conjugat este opusul coordonatei forței elastice

$$\begin{cases} X_{el} = l , \\ P_{el} = -X . \end{cases}$$

Conform modelului prezentat anterior pentru descrierea stărilor de echilibru termodinamic se vor utiliza următorii parametri de stare:

$$\begin{cases} S & l & N = \text{constant} , \\ T & -X & \mu . \end{cases}$$

Din lista precedentă se observă că

- gradul de libertate volumic este inclus în gradul de libertate liniar,
- gradul de libertate chimic este "înghețat";

atunci, sistemul are numai 2 grade de libertate termodinamice efective: gradul de libertate termic și gradul de libertate elastic (liniar)¹⁶.

Forma diferențială termodinamică fundamentală este

$$dU = T dS - X dl + \mu dN , \quad (9.90)$$

(ultimul termen este nul datorită faptului că $dN = 0$).

Se vor utiliza 2 reprezentări termodinamice:

a. reprezentarea energiei libere, în care potențialul termodinamic este

$$\mathcal{F}(T, l, N) = \inf_S [U(S, l, N) - T S] \quad (9.91)$$

și are forma diferențială

$$d\mathcal{F} = -S dT - X dl + \mu dN , \quad (9.92)$$

(ultimul termen este nul datorită faptului că $dN = 0$);

b. reprezentarea entalpiei libere, în care potențialul termodinamic este

$$\mathcal{G}(T, X, N) = \inf_{S, l} [U(S, l, N) - T S + X l] \quad (9.93)$$

și are forma diferențială

$$d\mathcal{G} = -S dT + l dX + \mu dN , \quad (9.94)$$

(ultimul termen este nul datorită faptului că $dN = 0$).

Datorită faptului că gradul de libertate chimic este înghețat se va omite în continuare să se mai noteze numărul de particule N ca variabilă a potențialelor.

¹⁵ Coeficientul elastic isoterm (în cadrul aproximației de neglijare a deformărilor transversale) este exprimat prin modulul Young, conform relației $k = E A/l$.

¹⁶ Se observă că în aproximația definită anterior bara elastică este un sistem termodinamic "simplu".

9.4.2 Potențiale termodinamice și ecuații de stare

A. Bara liberă ($X = 0$)

Dacă se consideră că asupra barei nu acționează forțe externe de deformare, sistemul are numai un singur grad de libertate termodinamic activ, anume *gradul termic* și singura variabilă este temperatura T .

În aceste condiții se utilizează definiția coeficientului de dilatare liberă (9.86), aproximată ca fiind independent de temperatură, și valoarea etalon a lungimii barei $l_0(T_0) = L$, obținându-se prin integrare expresia lungimii libere (netensionate) a barei elastice

$$l_0(T) = L [1 + \alpha_0 (T - T_0)] , \quad (9.95)$$

care este bine-cunoscuta *lege de dilatare termică liberă*.

Utilizând definiția (9.87) a capacității calorice libere a barei, de asemenea aproximată ca fiind independentă de temperatură, se obține pentru entropia barei netensionate expresia

$$S_0(T) = \int_{T_0}^T \frac{C_0}{T'} dT' + S_0(T_0) = C_0 \ln \frac{T}{T_0} + S_0(T_0) . \quad (9.96)$$

Capacitatea calorică a barei libere C_0 este definită la forță nulă (adică la parametrul intensiv elastic constant, cu valoare nulă); atunci, conform relației generale (3.20) această capacitate calorică este egală cu derivata entalpiei (ca ecuație calorică de stare)

$$C_0 = C_X \Big|_{X=0} = \frac{\partial \mathcal{H}(T, X)}{\partial T} \Big|_{X=0} .$$

Pe de altă parte, entalpia este definită ca transformata Legendre energetică pe gradul elastic, astfel încât la forță nulă este egală cu energia internă:

$$\mathcal{H}(T, X) \Big|_{X=0} = [\mathcal{U}(T, X) - X i] \Big|_{X=0} = \mathcal{U}_0(T) .$$

Ca urmare rezultă

$$C_0 = \frac{d\mathcal{U}_0(T)}{dT} ;$$

atunci, prin integrare (de la temperatura etalon T_0 la temperatura curentă T) se obține ecuația calorică de stare "liberă" (a barei netensionate)

$$\mathcal{U}_0(T) = \int_{T_0}^T C_0 dT' + \mathcal{U}_0(T_0) = C_0 (T - T_0) + \mathcal{U}_0(T_0) . \quad (9.97)$$

Datorită faptului că în absența forței deformatoare atât energia liberă cât și potențialul Gibbs sunt egale cu energia liberă a barei nedeformate $\mathcal{F} \Big|_{X=0} = \mathcal{G} \Big|_{X=0} \equiv \mathcal{F}_0(T)$, se obține

$$\mathcal{F}_0(T) = \mathcal{U}_0(T) - T S_0(T) . \quad (9.98)$$

B. Bara tensionată ($X \neq 0$ sau $l \neq l_0$)

Studiul barei tensionate se poate efectua uzual în două variante: utilizarea variabilelor (T, l), sau utilizarea variabilelor (T, X).

B.1. Studiul cu variabilele T, l implică energia liberă $\mathcal{F}(T, l)$ drept potențialul termodinamic natural al sistemului.

Pe baza formei diferențiale (9.92) și a legii Hooke în forma (9.89a) se obține expresia derivatei energiei libere în raport cu lungimea barei

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial l} \right)_T = -X(T, l) = k(T) [l - l_0(T)] .$$

Prin integrare parțială în raport cu lungimea barei l rezultă

$$\mathcal{F}(T, l) = \mathfrak{F}(T) + \int_{l_0(T)}^l dl' k(T) [l' - l_0(T)] ;$$

dar utilizând condiția $\mathcal{F}(T, l)|_{l=l_0(T)} = \mathcal{F}_0(T)$ se obține că funcția de integrare este energia liberă a barei nedeformate $\mathfrak{F}(T) = \mathcal{F}_0(T)$, iar energia liberă a barei elastice (în cadrul aproximației enunțate) se exprimă în forma

$$\mathcal{F}(T, l) = \mathcal{F}_0(T) + \mathcal{F}_d(T, l) , \quad (9.99a)$$

unde $\mathcal{F}_d(T, l)$ este partea energiei libere corespunzătoare deformărilor elastice

$$\mathcal{F}_d(T, l) = \frac{k(T)}{2} [l - l_0(T)]^2 . \quad (9.99b)$$

Expresia anterioară conține întreaga termodinamică a barei elastice (evident, în cadrul aproximațiilor efectuate); consecința importantă a expresiei (9.99) constă în faptul că mărimile obținute prin derivate ale energiei libere vor fi constituite ca sume din termenul corespunzător barei libere (netensionate) și termenul corespunzător deformației elastice.

Prin utilizarea formei diferențiale (9.92) se obține entropia

$$S(T, l) = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right)_l \equiv S_0(T) + S_d(T, l) , \quad (9.100)$$

unde

$$S_0(T) \equiv - \frac{d \mathcal{F}_0(T)}{dT}$$

este entropia barei netensionate, având expresia (9.96), iar

$$S_d(T, l) \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{F}_d}{\partial T} \right)_l = - \frac{1}{2} \frac{dk(T)}{dT} [l - l_0(T)]^2 + L \alpha_0 \cdot k(T) [l - l_0(T)] , \quad (9.101)$$

este partea elastică a entropiei barei.

Ecuția calorică de stare se obține, prin inversarea transformării Legendre, din energia liberă

$$U(T, l) = \mathcal{F}(T, l) + T S(T, l) \equiv U_0(T) + U_d(T, l) , \quad (9.102)$$

unde $U_0(T)$ este energia internă a barei netensionate, având expresia (9.97), iar

$$\begin{aligned} U_d(T, l) &\equiv \mathcal{F}_d(T, l) + T S_d(T, l) \\ &= \frac{1}{2} \left[k(T) - T \frac{dk(T)}{dT} \right] [l - l_0(T)]^2 + L \alpha_0 \cdot T k(T) [l - l_0(T)] , \end{aligned} \quad (9.103)$$

este partea elastică a energiei interne.

Se observă că expresia $ky^2/2$ este *partea elastică a energiei libere*, adică \mathcal{F}_d conform relației (9.99b); pe baza expresiei (9.103) rezultă că această mărime poate fi egală cu *partea elastică a energiei interne* \mathcal{F}_d numai dacă se consideră o constantă elastică $k(T)$ care *nu depinde de temperatură* și bara elastică are *dilatate termică neglijabilă* (ceea ce implică un coeficient de dilatare termică liberă nul: $\alpha_0 = 0$)¹⁷.

B.2. Studiul cu variabilele T, X implică potențialul Gibbs $\mathcal{G}(T, X)$ în calitate de potențial termodinamic natural al sistemului.

Construcția potențialului Gibbs se poate efectua printr-o metodă similară cu cea utilizată anterior pentru construcția energiei libere. Pe baza formei diferențiale (9.93) și a legii Hooke în forma (9.89b) se obține expresia derivatei potențialului Gibbs în raport cu coordonata forței elastice

$$\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial X} \right)_T = l(T, X) = l_0(T) - \frac{1}{k(T)} X .$$

¹⁷Trebuie să se observe că situația $k(T) = \text{constant}$ și $\alpha_0 = 0$ este nefizică, astfel că în general $ky^2/2 \neq U_d$.

Prin integrare parțială în raport cu coordonata forței elastice X rezultă

$$\mathcal{G}(T, X) = \mathfrak{G}(T) + \int_0^X dX' \left[l_0(T) - \frac{1}{k(T)} X' \right];$$

dar utilizând condiția $\mathcal{G}(T, X)|_{X=0} = \mathcal{F}_0(T)$ se obține că funcția de integrare este energia liberă a barei nedeformate $\mathfrak{G}(T) = \mathcal{F}_0(T)$, iar potențialul Gibbs al barei elastice (în cadrul aproximației enunțate) se exprimă în forma

$$\mathcal{G}(T, X) = \mathcal{F}_0(T) + \mathcal{G}_d(T, X), \quad (9.104)$$

unde $\mathcal{G}_d(T, X)$ este partea potențialului Gibbs corespunzătoare deformărilor elastice

$$\mathcal{G}_d(T, X) = l_0(T) X - \frac{X^2}{2k(T)}.$$

Rezultatul anterior se putea deduce din expresiile energiei libere (9.99), împreună cu ecuația de stare (9.89), prin efectuarea transformării Legendre a energiei libere în raport cu gradul de libertate elastic

$$\mathcal{G}(T, X) = \mathcal{F}(T, l) + X l |_{l=l(T, X)}.$$

Potențialul Gibbs în forma (9.103) conține o informație termodinamică echivalentă cu energia liberă în forma (9.99) și prezintă aceeași particularitate: mărimile obținute prin derivate ale potențialului Gibbs vor fi constituite ca sume din termenul corespunzător barei libere (netensionate) și termenul corespunzător deformației elastice.

Prin utilizarea formei diferențiale (9.93) se obține entropia [exprimată în acest caz prin variabilele (T, X)]

$$S(T, X) = - \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_X \equiv S_0(T) + S_d(T, X), \quad (9.105)$$

unde

$$S_0(T) \equiv - \frac{d \mathcal{F}_0(T)}{dT}$$

este entropia barei netensionate, având expresia (9.96), iar

$$S_d(T, X) \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{G}_d}{\partial T} \right)_X = - \frac{dk(T)}{dT} \frac{X^2}{2k^2(T)} - L \alpha_0 \cdot X \quad (9.106)$$

este partea elastică a entropiei barei.

Trebuie să se remarce faptul că expresiile (9.100) – (9.101) și respectiv (9.105) – (9.106) sunt echivalente, ele corespunzând la aceleași mărimi fizice, dar care este exprimată prin alte variabile.

9.4.3 Coeficienți termodinamici

Se vor deduce expresiile celor mai importanți coeficienți termodinamici simpli ai barei elastice. Datorită aproximațiilor implicate în definiția modelului studiat se pot defini pentru bara elastică numai o parte dintre coeficienții termodinamici generali. Trebuie să se observe că pentru unii coeficienți se vor utiliza definiții modificate față de definițiile generale prezentate în Capitolul 3.

A. Coeficientul de dilatare liniară este definit prin expresia

$$\alpha \equiv \frac{1}{L} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_X. \quad (9.107)$$

Utilizând legea Hooke în forma (9.89b) și definiția coeficientului de dilatare termică liberă a barei (9.86), se obține

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dl_0(T)}{dT} + \frac{dk(T)}{dT} \frac{X}{Lk^2(T)} \equiv \alpha_0 + \alpha_d(T, X), \quad (9.108)$$

unde

$$\alpha_d(T, X) = \frac{dk(T)}{dT} \frac{X}{Lk^2(T)}$$

este "partea elastică" a coeficientului de dilatare.

Se observă că pentru coeficientul de dilatare al barei se pot considera două contribuții: contribuția dilatării termice pure (în absența tensiunilor) α_0 și contribuția elastică α_d .

De asemenea, rezultatul anterior se poate exprima prin variabilele (T, l) , astfel că se obține

$$\alpha_d(T, l) = \frac{dk(T)}{dT} \frac{l - l_0(T)}{Lk(T)} .$$

B. Coeficientul de compresibilitate isotermă este definit prin expresia

$$\kappa_T \equiv \frac{-1}{L} \left(\frac{\partial l}{\partial X} \right)_T . \quad (9.109)$$

Efectuând derivarea cu ajutorul legii Hooke (9.89b) se obține

$$\kappa_T = \frac{1}{Lk(T)} , \quad (9.110)$$

rezultat datorat numai "părții elastice" și în plus dependent numai de temperatură.

C. Capacitatea calorică isocoră (este de fapt capacitatea calorică la lungime constantă) este prin definiție

$$C_l \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l . \quad (9.111)$$

Utilizând expresiile (9.100) – (9.101) ale entropiei și definiția capacității calorice a barei netensionate (9.96) rezultă forma factorizată

$$C_l(T, l) = C_0(T) + C_{l,d}(T, l) ,$$

unde

$$\begin{aligned} C_{l,d}(T, l) &\equiv T \left(\frac{\partial S_d}{\partial T} \right)_l \\ &= T \left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2 k(T)}{dT^2} [l - l_0(T)]^2 + 2L\alpha_0 \frac{dk(T)}{dT} [l - l_0(T)] - (L\alpha_0)^2 k(T) \right\} . \end{aligned} \quad (9.112)$$

este partea elastică a capacității calorice isocore.

D. Capacitatea calorică isobară (este de fapt capacitatea calorică la forță constantă) este prin definiție

$$C_X \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X . \quad (9.113)$$

Utilizând expresiile (9.105) – (9.106) ale entropiei și definiția capacității calorice a barei netensionate (9.96) se obține (analog cazului anterior)

$$C_X(T, X) = C_0(T) + C_{X,d}(T, X) ,$$

unde

$$C_{X,d}(T, X) \equiv T \left(\frac{\partial S_d}{\partial T} \right)_X = T \left[\frac{d^2}{dT^2} \frac{1}{k(T)} \right] \frac{X^2}{2} . \quad (9.114)$$

este partea elastică a capacității calorice isobare.

Pe baza expresiilor anterioare ale celor 4 coeficienți termodinamici se verifică prin calcul direct relația Mayer pentru capacitățile calorice:

$$C_X - C_l = TL \frac{\alpha^2}{\kappa_T} . \quad (9.115)$$

9.4.4 Procese termodinamice

Datorită modelului foarte simplificat al barei elastice se vor discuta numai 2 procese: deformarea adiabatică și deformarea isotermă.

A. Deformarea adiabatică

Ecuția procesului de deformare adiabatică cuasi-statică a barei elastice se obține din expresiile entropiei (9.100) – (9.101), pentru utilizarea variabilelor (T, l) , respectiv (9.105) – (9.106) pentru utilizarea variabilelor (T, X) . Eliminând constantele superflue, ecuația procesului adiabatic, exprimată prin variabilele (T, X) este

$$C_0 \ln T - L\alpha_0 X + \frac{X^2}{2} \frac{dk^{-1}(T)}{dT} = \text{constant} . \quad (9.116)$$

Pentru a obține variația de temperatură în timpul unei deformări (prin aplicarea unei forțe specificate) se calculează coeficientul diferențial aplicând formula de derivare a funcțiilor implicite

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X}$$

dar derivata de la numărător se exprimă prin capacitatea calorică, conform definiției (9.113)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X = \frac{C_X}{T} ,$$

iar derivata de la numitor, prin utilizarea relației Maxwell corespunzătoare formei diferențiale (9.94) și a definiției coeficientului de dilatare (9.107) se exprimă în forma

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T = - \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_X = - L\alpha .$$

Atunci, coeficientul diferențial al temperaturii este

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_S = \frac{L\alpha T}{C_X} . \quad (9.117)$$

Rezultatul anterior arată că sensul variației de temperatură la deformări adiabatică este determinat de semnul coeficientului de dilatare termică α (aceasta este singura mărime care poate fi sau pozitivă, sau negativă); de exemplu, considerând coeficientul de dilatare pozitiv, la alungire adiabatică bara se răcește¹⁸:

$$\delta T_{\text{ad}} \approx \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_S \delta X < 0 .$$

B. Deformarea isotermă

Se consideră procesul de deformare cuasi-statică isotermă, la temperatura T , în care forța elastică variază de la valoarea nulă $X_i = 0$ la valoarea $X_f = X$; conform expresiilor (9.105) – (9.106), variația de entropie în acest proces este

$$\begin{aligned} \Delta S_{0 \rightarrow X}^{(T)} &= S(T, X) - S(T, 0) = S_d(T, X) \\ &= -L\alpha_0 X + \frac{X^2}{2} \frac{dk^{-1}(T)}{dT} , \end{aligned} \quad (9.118)$$

iar cantitatea de căldură schimbată de bară cu mediul exterior este

$$Q_{0 \rightarrow X}^{(T)} = T \Delta S_{0 \rightarrow X}^{(T)} .$$

¹⁸În acest caz coeficientul diferențial este pozitiv, după cum rezultă din expresia (9.117), iar forța variază de la o valoare nulă (a coordonatei) la o valoare negativă, corespunzătoare unei alungiri.

Capitolul 10

Sisteme electrizabile și magnetizabile

Sistemele constituite din medii electrizabile sau magnetizabile posedă, pe lângă proprietățile electrice (respectiv magnetice) și proprietăți comune sistemelor termodinamice (termice, volumice, chimice); mai mult, există corelații între proprietățile electrice (magnetice) și proprietățile termice sau volumice.

Datorită faptului că există o mare varietate de situații și de proprietăți corespunzătoare, în acest capitol se vor prezenta succint numai principalele caracteristici ale celor mai simple sisteme electrizabile sau magnetizabile.

În cazul acestor sisteme apar dificultăți suplimentare față de sistemele termodinamice discutate în capitolele anterioare, datorită neomogenității inerente a sistemelor studiate și datorită cuplajului special între gradul de libertate volumic și gradul de libertate electric (respectiv magnetic). Aceste dificultăți au avut ca rezultat utilizarea unor metode diferite de studiu în literatură, fiind necesare unele modificări ale unor mărimi termodinamice standard, care au fost introduse în capitolele precedente pentru sisteme termodinamice simple.

Pentru a oferi o relație cu prezentările din alte lucrări, se vor discuta sistemele electrizabile (respectiv magnetizabile) prin mai multe metode și se vor semnală posibile utilizări abuzive ale unor concepte introduse inițial în termodinamica standard.

Deși majoritatea sistemelor electrizabile sau magnetizabile sunt solide, pentru a nu lungi în mod excesiv expunerea (dar în același timp pentru a păstra condiția ca această expunere să fie inteligibilă), se va discuta explicit numai cazul când sistemul este de tip fluid cu o singură specie de particule, neglijând astfel efecte de anisotropie și complicațiile introduse de teoria elasticității.

Trebuie să se remarce că în cadrul termodinamicii proceselor cuasi-statice se consideră numai stări de echilibru, astfel încât vor fi prezente numai câmpuri electrostatice și magnetostatice. Deși există efecte de interferență între fenomene electrice și fenomene magnetice, acestea sunt mici; ca urmare, pentru a simplifica expunerea, se vor studia separat sistemele electrizabile și sistemele magnetizabile, evidențiindu-se totodată similitudinile formale dintre aceste două categorii de sisteme.

10.1 Sisteme electrizabile

10.1.1 Rezultate generale electrodinamice

Conform electrodinamicii, câmpul electrostatic creat de o distribuție de sarcini electrice aflate în repaus, într-un mediu electrizabil (dielectric) este caracterizat prin câmpurile vectoriale *intensitatea câmpului electric* $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ și prin *intensitatea inducției electrice* $\mathcal{D}(\mathbf{r})$, care satisfac ecuațiile Maxwell electrostatice:

$$\text{rot } \mathcal{E}(\mathbf{r}) = 0, \quad (10.1a)$$

$$\text{div } \mathcal{D}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}), \quad (10.1b)$$

unde $\rho(\mathbf{r})$ este densitatea volumică de sarcină liberă (se exclud sarcinile de polarizare).

Din ecuația (10.1a) rezultă că $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ este un câmp irrotational, adică derivă dintr-un potențial electrostatic $\Phi(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}) = -\text{grad } \Phi(\mathbf{r}). \quad (10.2)$$

De asemenea, pe suprafața unui conductor încărcat cu sarcină electrică densitatea superficială de sarcină σ este legată de componenta normală (orientată spre conductor) a inducției electrice prin relația:

$$\mathcal{D}_n = -\sigma. \quad (10.3)$$

Sub influența câmpului electrostatic dielectricul se polarizează (se produc sarcini de polarizare), fiind caracterizat de *momentul electric dipolar* \mathcal{P} , respectiv de *polarizație* (densitatea volumică de moment electric dipolar) $\mathbf{P}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) \equiv \lim_{\delta V \rightarrow 0} \frac{\delta \mathcal{P}(\mathbf{r})}{\delta V(\mathbf{r})} \iff \mathcal{P} = \int_V d^3\mathbf{r} \mathbf{P}(\mathbf{r}). \quad (10.4)$$

Cu ajutorul polarizației se obține relația între vectorii caracteristici ai câmpului electrostatic:

$$\mathcal{D}(\mathbf{r}) = \bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}(\mathbf{r}), \quad (10.5)$$

unde $\bar{\epsilon}_0$ este permitivitatea electrică a vidului (o constantă universală dependentă de sistemul de unități).

Relația generală dintre intensitatea câmpului electric $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ și polarizație $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ este

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \bar{\epsilon}_0 \hat{\chi}_e(\mathcal{E}, \mathbf{r}) : \mathcal{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}_0(\mathbf{r}), \quad (10.6a)$$

unde \mathbf{P}_0 este polarizația spontană, iar $\hat{\chi}_e$ este tensorul susceptibilității electrice (care în general este dependent de câmpul electric).

Pentru simplitate, se va considera numai cazul particular când nu există polarizare spontană (adică absența fenomenelor fero-electrice) $\mathbf{P}_0 = 0$, iar dielectricul este liniar și isotrop (atunci $\hat{\chi}_e$ este reductibil la un scalar independent de câmpul electric); în acest ultim caz relația (10.6a) devine:

$$\mathbf{P} = \bar{\epsilon}_0 \chi_e \mathcal{E}, \quad (10.6b)$$

iar relația (10.5) permite obținerea unei relații de proporționalitate și de paralelism între vectorii de câmp:

$$\mathcal{D} = \bar{\epsilon}_0(1 + \chi_e) \mathcal{E}. \quad (10.7)$$

În cazurile uzuale susceptibilitatea dielectricilor de tipul menționat anterior este dependentă de temperatură și de densitatea de particule (sau de presiune) în forma:

$$\chi_e = n \bar{\chi}_e(T, \mathfrak{P}), \quad (10.8)$$

unde $n \equiv N/V$ este densitatea de particule, iar $\bar{\chi}_e$ este susceptibilitatea specifică (per particulă)¹.

Strict vorbind, expresia concretă a susceptibilității electrice per particulă este o informație empirică de tipul unei ecuații termice de stare; se vor considera în mod explicit două cazuri simple:

– dielectric *ideal*

$$\bar{\chi}_e(T) = \frac{K}{T}, \quad (10.9a)$$

– dielectric *neideal*

$$\bar{\chi}_e(T, \mathfrak{P}) = \frac{K}{T - \Theta(\mathfrak{P})}, \quad (10.9b)$$

unde K este o constantă de material (numită *constantă Curie*), iar $\Theta(\mathfrak{P})$ este o funcție de presiune cu dimensiune de temperatură.

¹Se poate defini momentul electric dipolar per particulă prin relația $\mathcal{P} = N \mathbf{p}$, din care rezultă susceptibilitatea per particulă printr-o relație analogă cu (10.6b) $\mathbf{p} = \bar{\epsilon}_0 \bar{\chi}_e \mathcal{E}$.

Pe baza relațiilor generale ale electrostaticii, se poate deduce expresia *lucrului electric* infinitesimal, ca lucrul furnizat dielectricului termo-izolat la variația câmpului electric:

$$\delta \mathcal{L}_e = \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \, \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \delta \mathcal{D}, \quad (10.10)$$

cu condiția ca sistemul să se afle în domeniul cu volumul $V_0 = \text{constant}$, iar în exteriorul acestui domeniu câmpul electrostatic să fie nul.

Demonstrație:

Câmpul electrostatic din dielectric este creat de sarcini aflate pe conductori; se consideră situația din figura 10.1, unde în domeniul cu volumul V_0 și cu suprafața exterioară fixă Σ_0 , se află dielectrici și un conductor (care are suprafața Σ_1) având sarcina electrică q_{ex} (respectiv densitatea de sarcină σ) și care este sursa de câmp electrostatic².

În condițiile definite anterior, lucrul electric (infinitesimal) este lucrul furnizat pentru transportul sarcinii foarte mici δq_{ex} din exterior (regiunea de câmp nul) până pe suprafața Σ_1 a conductorului, aflată la potențialul electrostatic Φ :

$$\delta \mathcal{L}_e = \Phi \delta q_{\text{ex}}.$$

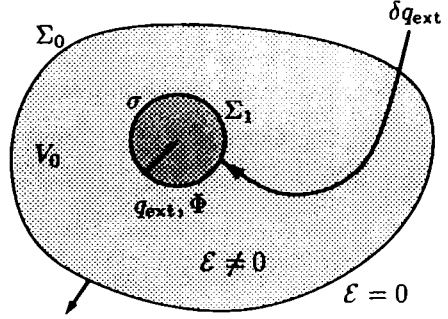


Figura 10.1: Sistemul ales pentru evaluarea lucrului electric.

Pentru a exprima lucrul electric prin vectorii câmpului electrostatic se observă că sarcina q_{ex} de pe conductorul intern poate fi scrisă cu ajutorul componente normale a inducției electrice, conform relației (10.3):

$$q_{\text{ex}} = \oint_{\Sigma_1} \sigma \, dA = - \oint_{\Sigma_1} \mathcal{D}_n \, dA,$$

din care rezultă că o variație a sarcinii δq_{ex} implică o variație a inducției electrice $\delta \mathcal{D}$ (suprafața Σ_1 este fixă); datorită faptului că potențialul electrostatic Φ este constant pe suprafața Σ_1 , expresia lucrului electric se poate scrie în forma:

$$\delta \mathcal{L}_e = - \oint_{\Sigma_1} dA \, \mathbf{n}_1 \cdot \Phi \delta \mathcal{D}.$$

Integrala pe suprafața Σ_1 se poate transforma în integrală de volum, utilizând teorema Gauss:

$$\int_{\mathcal{D}} dV \, \text{div} \, \mathbf{a} = \oint_{\partial \mathcal{D}} dA \, \mathbf{n} \cdot \mathbf{a};$$

atunci se obține

$$\delta \mathcal{L}_e = - \int_V dV \, \text{div} \, (\Phi \delta \mathcal{D}) + \oint_{\Sigma_0} dA \, \mathbf{n}_0 \cdot \Phi \delta \mathcal{D}.$$

Prin definirea condițiilor, pe suprafața exterioară Σ_0 potențialul electrostatic Φ și inducția electrică \mathcal{D} sunt nule, astfel încât integrala de suprafață $\oint_{\Sigma_0} \dots$ are contribuție nulă.

Pentru integrala de volum se pot efectua următoarele transformări ale integrandului:

$$\begin{aligned} \text{div} \, (\Phi \delta \mathcal{D}) &= \text{grad} \, \Phi \cdot \delta \mathcal{D} + \Phi \, \text{div} \, (\delta \mathcal{D}) = -\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \delta \mathcal{D} + \Phi \, \delta(\text{div} \, \mathcal{D}) \\ &= -\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \delta \mathcal{D}, \end{aligned}$$

datorită relației (10.2) și a faptului că nu există alte sarcini libere în dielectric:

$$\text{div} \, \mathcal{D} = \rho_{\text{int}} = 0.$$

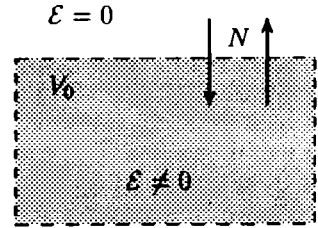
În final, prin comasarea rezultatelor anterioare, se obține relația (10.10). □

²Pentru a asigura generalitatea situației, nu se fac ipoteze asupra dielectricului din domeniul ales, astfel că se subînțelege cazul neomogen.

Trebuie să se remarce faptul că expresia (10.10) a lucrului electric, implică obligatoriu un domeniu de integrare cu volum fixat (V_0) și în plus anularea câmpului electric în exteriorul acestui domeniu.

Ca urmare, există două metode de a trata termodinamica dielectricilor pe baza expresiei lucrului electric (și a condițiilor necesare pentru valabilitatea acestei expresii).

1. Metoda sistemului deschis: se consideră un domeniu din spațiu fixat (cu volumul $V = \text{const.}$) în care există câmp electrostatic, iar în exteriorul acestui domeniu câmpul electrostatic este nul; sistemul studiat este dielectricul aflat în acest domeniu, ca sistem termodinamic deschis (dielectricul umple complet domeniul, dar există dielectric în exterior, la câmp nul, pentru că frontiera domeniului este total permeabilă).



Relativ la această situație se observă următoarele particularități:

- sistemul studiat (porțiunea din dielectric aflată în câmp electrostatic) are volumul fixat ($V = V_0 = \text{constant}$), dar este un sistem termodinamic deschis ($N \neq \text{constant}$);
- efectele electro-strictive (variația volumului datorită variației câmpului electrostatic) se manifestă prin variații ale numerelor de particule, adică prin variații ale densității de particule $n \equiv N/V_0 \neq \text{constant}$;
- în cazul cel mai simplu, când se consideră un câmp electrostatic omogen³, în domeniul cu volumul V_0 , lucrul electric infinezimal se poate scrie în forma

$$\delta \mathcal{L}_e = \mathcal{E} \delta(V_0 \mathcal{D}), \quad (10.11)$$

care implică următoarea definiție pentru parametri de stare electrice (extensiv și intensiv):

$$\begin{cases} X_e = V_0 \mathcal{D} = \mathcal{D} \\ P_e = \mathcal{E} \end{cases} \quad (10.12)$$

[în acest caz $V = \text{const.}$, adică gradul de libertate volumic al sistemului este înghețat; dar trebuie să se remarce că expresia $\delta \mathcal{L}_e = \mathcal{E} \delta(V \mathcal{D})$ în cazul când volumul sistemului V poate să varieze este *incorectă*].

2. Metoda sistemului închis: se consideră dielectricul înconjurat de un mediu fluid neelectrizabil (adică dielectricul studiat nu ocupă întregul spațiu în care există câmp electric).

Atunci, este necesar să se definească sistemul compus corespunzător întregului spațiu în care există câmp electric

$$\mathcal{S}^{(\tau)} = \mathcal{S} \cup \mathcal{S}',$$

unde \mathcal{S} este sistemul electrizabil, care are volumul V , iar \mathcal{S}' este un sistem auxiliar neelectrizabil care ocupă volumul $V' = V_0 - V$, așa cum este ilustrat în figura 10.3.

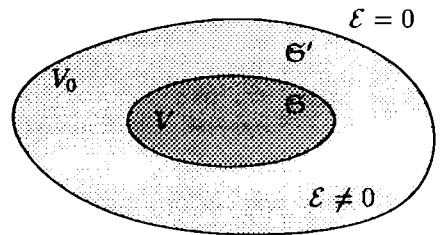


Figura 10.3: Modelul sistem închis.

Trebuie să se remarce că sistemul auxiliar, cu proprietăți electrice neglijabile, este necesar pentru a asigura condiția $\mathcal{E} \rightarrow 0$ către frontiera domeniului de volum V_0 , iar pe de altă parte să se creeze o presiune asupra dielectricului; astfel, volumul dielectricului nu este fixat și se pot evidenția în mod direct efecte de electro-strictiune.

³Situația se realizează considerând un condensator plan cu plăci apropiate astfel ca să se aproximeze câmpul electrostatic ca fiind nul în exteriorul condensatorului; spațiul din interiorul și exteriorul condensatorului este umplut cu un dielectric fluid. Conform definițiilor anterioare, sistemul studiat este numai partea din dielectric aflată în interiorul condensatorului, iar frontiera acestui sistem este mentală.

Datorită faptului că polarizarea \mathbf{P} este nenulă numai în domeniul V , care este ocupat de subsistemul \mathfrak{S} , se transformă expresia (10.10) pe baza relației (10.5), pentru a extrage lucrul de electrizare asupra subsistemului \mathfrak{S}

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{L}_e^{(\tau)} &= \int_{V_0} d^3\mathbf{r} \, \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \delta\mathcal{D} = \int_{V_0} d^3\mathbf{r} \, \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_0 \delta\boldsymbol{\varepsilon} + \int_{V_0} d^3\mathbf{r} \, \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \delta\mathbf{P} \\ &\equiv \delta W_{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(\tau)} + \delta\mathcal{L}_p,\end{aligned}$$

unde $\delta W_{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(\tau)}$ este variația de energie a câmpului electric din volumul total V_0 , iar $\delta\mathcal{L}_p$ este lucrul pentru electrizarea (polarizarea) dielectricului.

Primul termen permite separarea contribuției celor două subsisteme la variația de energie a câmpului electrostatic:

$$\begin{aligned}\delta W_{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(\tau)} &= \int_{V_0} d^3\mathbf{r} \, \delta\left(\frac{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_0 \boldsymbol{\varepsilon}^2}{2}\right) = \delta\left\{\int_V d^3\mathbf{r} \, \frac{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_0 \boldsymbol{\varepsilon}^2}{2}\right\} + \delta\left\{\int_{V'} d^3\mathbf{r} \, \frac{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_0 \boldsymbol{\varepsilon}^2}{2}\right\} \\ &= \delta W_{\boldsymbol{\varepsilon}} + \delta W'_{\boldsymbol{\varepsilon}}.\end{aligned}$$

Al doilea termen, interpretabil ca lucrul de polarizare electrică, este dat numai de către dielectric; pentru a include posibile efecte electro-strictive se va scrie acest termen în forma

$$\delta\mathcal{L}_p = \int_{V_0} d^3\mathbf{r} \, \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \delta\mathbf{P} = \int_{V_f} d^3\mathbf{r} \, \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{P}_f - \int_{V_i} d^3\mathbf{r} \, \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{P}_i = \delta\left\{\int_V d^3\mathbf{r} \, \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{P}\right\}\Bigg|_{\boldsymbol{\varepsilon}=\text{const.}}$$

adică lucrul de polarizare implică variația polarizării $\delta\mathbf{P}$ și a volumului δV dielectricului în condiția câmpului electric constant: $\boldsymbol{\varepsilon} = \text{const.}$ (în cursul procesului).

Pe baza rezultatelor precedente se poate separa contribuția lucrului electric asupra dielectricului studiat ($\delta\mathcal{L}_e$) de cea asupra subsistemului neelectrizable auxiliar ($\delta W'_{\boldsymbol{\varepsilon}}$):

$$\delta\mathcal{L}_e^{(\tau)} = \delta\mathcal{L}_e + \delta W'_{\boldsymbol{\varepsilon}}, \quad (10.13a)$$

$$\delta\mathcal{L}_e = \delta\mathcal{L}_p + \delta W_{\boldsymbol{\varepsilon}}. \quad (10.13b)$$

Pentru lucrul electric asupra dielectricului studiat (subsistemul \mathfrak{S}) se remarcă două interpretări pentru cazul când \mathfrak{S} este omogen⁴:

1. se ia în considerare numai lucrul de polarizare $\delta\mathcal{L}_p$ și se neglijează în mod sistematic energia câmpului electric din interiorul dielectricului $\delta W_{\boldsymbol{\varepsilon}}$; atunci lucrul de polarizare în câmp electric uniform poate fi exprimat cu ajutorul momentului electric dipolar

$$\delta\mathcal{L}_p = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \delta \int_V d^3\mathbf{r} \, \mathbf{P} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \delta\mathcal{P}; \quad (10.14)$$

2. se estimează contribuțiile ambilor termeni din expresia (10.13b), cu particularizările datorate omogenității sistemului:

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{L}_p &= \boldsymbol{\varepsilon} d\mathcal{P} = \boldsymbol{\varepsilon} d(V\mathbf{P}), \\ dW_{\boldsymbol{\varepsilon}} &= d\left(\frac{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_0 \boldsymbol{\varepsilon}^2}{2} V\right) = -\frac{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_0 \boldsymbol{\varepsilon}^2}{2} dV + \boldsymbol{\varepsilon} d(V\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_0 \boldsymbol{\varepsilon}).\end{aligned}$$

de unde se obține lucrul electric total efectuat de dielectric în forma

$$\delta\mathcal{L}_e = \delta\mathcal{L}_p + dW_{\boldsymbol{\varepsilon}} = -\frac{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_0 \boldsymbol{\varepsilon}^2}{2} dV + \boldsymbol{\varepsilon} d(V\mathcal{D}), \quad (10.15)$$

ultima expresie fiind interpretabilă ca un lucru efectuat pe două grade de libertate (volumic și electric).

Se observă că pentru dielectrici isotropi vectorii $\boldsymbol{\varepsilon}$, \mathcal{D} și \mathbf{P} sunt coliniari; ca urmare, pentru simplificarea scrierii, se va omite în continuare notația vectorială.

⁴Condiția de sistem omogen, implică un câmp electric uniform $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \text{const.}$ în subsistemul \mathfrak{S} , iar această proprietate se poate realiza numai dacă se consideră că dielectricul este un elipsoid aflat într-un câmp electric extern uniform.

10.1.2 Potențiale termodinamice

Se va discuta, pentru simplitate, cazul când sistemul electrizabil studiat este omogen și de tipul fluid, fiind înconjurat de un mediu neelectrizabil. Atunci, forma diferențială termodinamică fundamentală este:

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L}_V + \delta \mathcal{L}_e + \delta \mathcal{L}_N . \quad (10.16)$$

Pentru tratarea termodinamică a sistemului electrizabil există mai multe metode, în funcție de alegerea variabilelor fundamentale (corespunzător alegerii expresiei concrete a lucrului electric $\delta \mathcal{L}_e$).

A. Metoda pseudo-potențialelor

Se substituie expresia (10.13b) – (10.14) pentru lucrul electric, precum și expresiile pentru căldură și pentru celelalte forme de lucru; atunci, forma diferențială termodinamică fundamentală are expresia explicită:

$$dU = T dS - \mathfrak{P} dV + \mathcal{E} d\mathcal{P} + dW_{\mathcal{E}} + \mu dN . \quad (10.17)$$

Se observă că forma diferențială precedentă conține un termen $dW_{\mathcal{E}}$ care este din punct de vedere matematic este o diferențială totală exactă, iar din punct de vedere fizic reprezintă variația de energie a câmpului electric aflat în spațiul ocupat de dielectric; prin trecerea acestei mărimi în membrul drept se obține:

$$d\tilde{U} = T dS - \mathfrak{P} dV + \mathcal{E} d\mathcal{P} + \mu dN , \quad (10.18)$$

unde $\tilde{U} \equiv U - W_{\mathcal{E}}$ este numită *pseudo-energia internă* a dielectricului⁵.

Se pot face următoarele observații asupra formei diferențiale (10.18):

- $\tilde{U}(S, V, \mathcal{P}, N)$ este echivalentă cu ecuația termodinamică fundamentală a sistemului, în sensul că aceasta conține informația termodinamică totală asupra sistemului (adică permite obținerea ecuațiilor de stare prin derivări)⁶; pe de altă parte, pseudo-energia nu are proprietăți de convexitate precizate (deoarece s-a obținut prin scăderea unei energii din întreaga energie internă a sistemului);

- $\tilde{U}(S, V, \mathcal{P}, N)$ este o funcție omogenă de gradul 1 (pentru că se obține prin diferența a două funcții omogene de grad 1);

- considerând forma diferențială (10.18) similară cu forma diferențială termodinamică fundamentală, rezultă că parametrii de stare electrice sunt⁷

$$\begin{cases} \tilde{X}_e = \mathcal{P} = PV , \\ \tilde{P}_e = \mathcal{E} ; \end{cases}$$

- dacă se efectuează transformata Legendre din funcția $\tilde{U}(S, V, \mathcal{P}, N)$, atunci se obțin mărimi de tipul potențialelor termodinamice (în sensul că, prin derivări, produc ecuațiile de stare ale dielectricului); totuși, aceste mărimi nu sunt potențiale termodinamice veritabile (în primul rând datorită absenței proprietăților de convexitate-concavitate necesare), astfel că sunt uzual numite *pseudo-potențiale termodinamice*.

În continuare se vor discuta succint numai cele mai utilizate pseudo-potențiale: *pseudo-energia liberă electrică* și *pseudo-potențialul Gibbs electric*.

⁵Datorită faptului că în expresia $W_{\mathcal{E}} = V \bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2 / 2$ se consideră intensitatea câmpului electric în prezența dielectricului, această energie este datorată atât vidului, cât și dielectricului; ca urmare, \tilde{U} nu este energia internă a dielectricului (din care s-ar fi extras energia câmpului electric în vid), ci este o mărime artificială.

⁶Se va arăta ulterior că derivatele pseudo-energiei (de fapt ale pseudo-potențialelor deduse din pseudo-energie) sunt ecuații de stare corecte.

⁷Se observă că prin utilizarea pseudo-energiei interne, s-a modificat parametrul de stare electric intensiv ($V \mathcal{D} \rightarrow V \mathcal{P}$), dar a rămas nemodificat parametrul de stare electric intensiv (\mathcal{E}).

a.1. Pseudo-energia liberă electrică este transformata Legendre pe gradele de libertate termic și electric⁸

$$\tilde{\mathcal{F}}^* \equiv \tilde{U} - T S - \mathcal{E} \mathcal{P}, \quad (10.19)$$

având forma diferențială⁹:

$$d\tilde{\mathcal{F}}^* = -S dT - \mathfrak{P} dV - \mathcal{P} d\mathcal{E} + \mu dN, \quad (10.20)$$

care permite deducerea ecuațiilor de stare în reprezentarea (T, V, \mathcal{E}, N) .

Se consideră cazul cel mai simplu, când în absența câmpului electric, dielectricul se comportă ca un fluid neutru, având energia liberă $\mathcal{F}_0(T, V, N)$ și când se cunoaște susceptibilitatea electrică $\chi_e(T, V/N)$; atunci, se poate considera cunoscută ecuația de stare electrică (expresia momentului electric dipolar):

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}^*}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T, V, N} = -\mathcal{P}(T, V, \mathcal{E}, N) = -\bar{\epsilon}_0 \chi_e(T, V/N) \mathcal{E} V.$$

Prin integrarea parțială în raport cu câmpul electric și ținând cont de faptul că în absența câmpului electric pseudo-energia liberă electrică se reduce la energia liberă (propriu zisă, adică potențialul Helmholtz):

$$\tilde{\mathcal{F}}^* \Big|_{\mathcal{E}=0} = \mathcal{U}_0 - T S_0 = \mathcal{F}_0(T, V, N),$$

se obține:

$$\tilde{\mathcal{F}}^*(T, V, \mathcal{E}, N) = \mathcal{F}_0(T, V, N) + \mathcal{F}_{el}^*(T, V, \mathcal{E}, N), \quad (10.21a)$$

$$\mathcal{F}_{el}^*(T, V, \mathcal{E}, N) \equiv -\frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \chi_e(T, V/N) V, \quad (10.21b)$$

adică, pseudo-energia liberă electrică a dielectricului este suma dintre energia liberă în absența câmpului electric și partea electrică \mathcal{F}_{el}^* .

Proprietatea de aditivitate a pseudo-energiei libere electrice se transmite ecuațiilor de stare neelectrice: entropia, presiunea și potențialul chimic (care sunt fiecare o sumă dintre partea neelectrică corespunzătoare absenței câmpului electric și partea electrică):

$$S(T, V, \mathcal{E}, N) = -\left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}^*}{\partial T} \right)_{V, \mathcal{E}, N} = S_0(T, V, N) + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial T} \right)_{V, N} V, \quad (10.22a)$$

$$\mathfrak{P}(T, V, \mathcal{E}, N) = -\left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}^*}{\partial V} \right)_{T, \mathcal{E}, N} = \mathfrak{P}_0(T, V, N) + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial (\chi_e V)}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad (10.22b)$$

$$\mu(T, V, \mathcal{E}, N) = \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}^*}{\partial N} \right)_{T, V, \mathcal{E}} = \mu_0(T, V, N) - \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial N} \right)_{T, V} V. \quad (10.22c)$$

a.2. Pseudo-potențialul Gibbs electric se definește analog cazului anterior, ca transformata Legendre pe gradele de libertate termic, volumic și electric¹⁰

$$\tilde{\mathcal{G}}^* \equiv \tilde{U} - T S + \mathfrak{P} V - \mathcal{E} \mathcal{P}, \quad (10.23)$$

având forma diferențială

$$d\tilde{\mathcal{G}}^* = -S dT + V d\mathfrak{P} - \mathcal{P} d\mathcal{E} + \mu dN, \quad (10.24)$$

⁸Datorită absenței proprietăților corecte de convexitate, se va utiliza numai definiția clasică a transformării Legendre.

⁹Strict vorbind, $\tilde{\mathcal{F}}^*$ este un potențial Gibbs simplu, astfel că terminologia uzuală este criticabilă.

¹⁰Datorită absenței proprietăților corecte de convexitate, se va utiliza (la fel ca și în cazul precedent) numai definiția clasică a transformării Legendre.

care permite deducerea ecuațiilor de stare în reprezentarea $(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N)$.

Se consideră cazul cel mai simplu (analog cazului anterior), când în absența câmpului electric, dielectricul se comportă ca un fluid neutru, având potențialul Gibbs propriu zis (entalpia liberă) $\mathcal{G}_0(T, \mathfrak{P}, N)$ și se cunoaște susceptibilitatea electrică $\bar{\chi}_e(T, \mathfrak{P})$; atunci, se poate considera cunoscută ecuația de stare electrică (expresia momentului electric dipolar):

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{G}}^*}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T, \mathfrak{P}, N} = -\mathcal{P}(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) = -\bar{\epsilon}_0 \bar{\chi}_e(T, \mathfrak{P}) \mathcal{E} N .$$

Prin integrarea parțială în raport cu câmpul electric și ținând cont de faptul că în absența câmpului electric pseudo-potențialul Gibbs electric se reduce la potențialul Gibbs propriu zis:

$$\tilde{\mathcal{G}}^* \Big|_{\mathcal{E}=0} = \mathcal{U}_0 - T \mathcal{S}_0 + \mathfrak{P} V_0 = \mathcal{G}_0(T, \mathfrak{P}, N) ,$$

se obține:

$$\tilde{\mathcal{G}}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) = \mathcal{G}_0(T, \mathfrak{P}, N) + \mathcal{G}_{\text{el}}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) , \quad (10.25a)$$

$$\mathcal{G}_{\text{el}}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) \equiv -\frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \bar{\chi}_e(T, \mathfrak{P}) N , \quad (10.25b)$$

adică, pseudo-potențialul Gibbs electric al dielectricului este suma dintre potențialul Gibbs în absența câmpului electric și partea electrică $\mathcal{G}_{\text{el}}^*$.

Proprietatea de aditivitate a pseudo-potențialului Gibbs electric se transmite ecuațiilor de stare neelectrice: entropia, volumul și potențialul chimic (care sunt fiecare o sumă dintre partea neelectrică corespunzătoare absenței câmpului electric și partea electrică):

$$\mathcal{S}(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) = -\left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{G}}^*}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}, \mathcal{E}, N} = \mathcal{S}_0(T, \mathfrak{P}, N) + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} N , \quad (10.26a)$$

$$V(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) = \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{G}}^*}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T, \mathcal{E}, N} = V_0(T, \mathfrak{P}, N) - \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T N , \quad (10.26b)$$

$$\mu(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) = \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{G}}^*}{\partial N} \right)_{T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}} = \mu_0(T, \mathfrak{P}, N) - \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \bar{\chi}_e(T, \mathfrak{P}) . \quad (10.26c)$$

Se observă în plus că, pseudo-potențialul Gibbs electric este o transformată Legendre maximală, astfel încât datorită relației Euler se obține egalitatea

$$\tilde{\mathcal{G}}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) = \mu(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}) N . \quad (10.27)$$

B. Metoda potențialelor modificate (G. Nenciu)

Se utilizează expresia (10.15) a lucrului electric, fără să se extragă termeni de tipul diferențiale totale exacte din energia internă a dielectricului; atunci, forma diferențială (10.16) se explicitează în felul următor:

$$\begin{aligned} dU &= T d\mathcal{S} - \left(\mathfrak{P} + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \right) dV + \mathcal{E} d(\mathcal{D} V) + \mu dN \\ &= T d\mathcal{S} - \pi dV + \mathcal{E} d\mathcal{D} + \mu dN . \end{aligned} \quad (10.28)$$

Se observă că în acest caz lucrul electric are contribuții pe două grade de libertate termodinamice, astfel că trebuie să se redefiniească parametrii de stare volumici și electrici:

$$X_V = V , \quad P'_V = -\pi \equiv -\left(\mathfrak{P} + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \right) , \quad (10.29a)$$

$$X'_\mathcal{E} = \mathcal{D} \equiv \mathcal{D} V , \quad P'_\mathcal{E} = \mathcal{E} . \quad (10.29b)$$

În acest ultim caz apar următoarele particularități asupra parametrilor de stare electrice (atât pentru cel extensiv, cât și pentru cel intensiv), ceea ce necesită precauții în utilizarea acestei metode:

- V și $\mathcal{D} \equiv \mathcal{D} V$ trebuie să fie considerate variabile independente,
- presiunea efectivă are o contribuție suplimentară electrică $\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2/2$.

Deși metoda potențialelor modificate implică utilizarea unor parametri de stare neobișnuiți, totuși se obține avantajul principal că $\mathcal{U}(S, V, \mathcal{D}, N)$ este ecuația termodinamică fundamentală veritabilă, fiind astfel o funcție *convexă* și *omogenă de gradul 1*; ca urmare, este asigurată relația Euler:

$$\mathcal{U} = T S - \pi V + \mathcal{E} \mathcal{D} + \mu N, \quad (10.30)$$

și se pot defini potențiale termodinamice veritabile prin transformări Legendre. Din relația Euler (10.30) rezultă prin trecere la variabile uzuale relația

$$\mathcal{U} = T S - \mathfrak{P} V + \mathcal{E} P V + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} V + \mu N,$$

care asigură că $\tilde{\mathcal{U}} \equiv \mathcal{U} - W_{\mathcal{E}}$ este o funcție omogenă de gradul 1 în raport cu variabilele (S, V, P, N) .

Pentru a face comparația cu rezultatele metodei pseudo-potențialelor, se vor discuta numai potențialele termodinamice *energia liberă electrică* și *potențialul Gibbs electric*.

b.1. Energia liberă electrică este transformata Legendre pe gradele de libertate termic și electric

$$\mathcal{F}^*(T, V, \mathcal{E}, N) \equiv \inf_{S, \mathcal{D}} \left\{ \mathcal{U}(S, V, \mathcal{D}, N) - T S - \mathcal{E} \mathcal{D} \right\}, \quad (10.31)$$

având forma diferențială¹¹:

$$d \mathcal{F}^* = -S dT - \pi dV - \mathcal{D} d\mathcal{E} + \mu dN. \quad (10.32)$$

Se vor evidenția următoarele proprietăți ale energiei libere electrice $\mathcal{F}^*(T, V, \mathcal{E}, N)$.

1. La câmp electric nul se reduce la energia liberă (potențialul Helmholtz)

$$\mathcal{F}^*(T, V, 0, N) = \mathcal{U}_0(T, V, N) - T S_0(T, V, N) = \mathcal{F}_0(T, V, N).$$

2. Ecuația de stare electrică este

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}^*}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T, V, N} = -\mathcal{D}(T, V, \mathcal{E}, N) = -\bar{\epsilon}_0 [1 + \chi_e(T, V/N)] \mathcal{E} V.$$

3. Prin integrarea parțială în raport cu câmpul electric și utilizarea condiției de câmp electric nul, rezultă expresia generală a energiei libere electrice (pentru un dielectric liniar și omogen)

$$\mathcal{F}^*(T, V, \mathcal{E}, N) = \mathcal{F}_0(T, V, N) - \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} [1 + \chi_e(T, V/N)] V. \quad (10.33)$$

4. $\mathcal{F}^*(T, V, \mathcal{E}, N)$ este o funcție *concavă* în variabilele T și \mathcal{E} ; ca urmare, rezultă relația

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}^*}{\partial \mathcal{E}^2} \right)_{T, V, N} = -\bar{\epsilon}_0 [1 + \chi_e] V < 0,$$

de unde rezultă "condiția de stabilitate" $\chi_e > -1$. (Se constată că în realitate se realizează o condiție mai puternică $\chi_e > 0$, dar nu din cauze termodinamice).

¹¹Strict vorbind, \mathcal{F}^* este un potențial Gibbs simplu, astfel că terminologia uzuală este criticabilă.

5. Ecuațiile de stare deduse din expresia (10.33) sunt:

$$S(T, V, \mathcal{E}, N) = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}^*}{\partial T} \right)_{V, \mathcal{E}, N} = S_0(T, V, N) + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial T} \right)_{V, N} V, \quad (10.34a)$$

$$\pi(T, V, \mathcal{E}, N) = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}^*}{\partial V} \right)_{T, \mathcal{E}, N} = \mathfrak{P}_0(T, V, N) + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left[1 + \left(\frac{\partial (\chi_e V)}{\partial V} \right)_{T, N} \right], \quad (10.34b)$$

$$\mu(T, V, \mathcal{E}, N) = \left(\frac{\partial \mathcal{F}^*}{\partial N} \right)_{T, V, \mathcal{E}} = \mu_0(T, V, N) - \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial N} \right)_{T, V} V. \quad (10.34c)$$

Datorită faptului că $\pi = \mathfrak{P} + \bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2/2$, rezultă că ecuațiile de stare (10.34) sunt identice cu ecuațiile (10.22), ceea ce arată că \mathcal{F}^* (pseudo-potențialul corespondent lui \mathcal{F}^*) produce ecuații de stare corecte.

Din relația (10.33) rezultă că energia liberă (potențialul Helmholtz) este

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}^* + \mathcal{E} \mathcal{D} = \mathcal{F}_0 + \frac{\mathcal{E} \mathcal{D}}{2} V,$$

de unde rezultă că partea electrică a densității volumice de energie liberă este:

$$f_{el} \equiv \frac{\mathcal{F} - \mathcal{F}_0}{V} = \frac{\mathcal{E} \mathcal{D}}{2}.$$

Trebuie să se remarce că în multe lucrări expresia precedentă a părții electrice a densității de energie este considerată în mod eronat ca partea electrică a densității de energie internă.

În mod corect energia internă are expresia

$$U = \mathcal{F}^* + T S + \mathcal{E} \mathcal{D} = (\mathcal{F}_0 + T S_0) + \left(\frac{\mathcal{E} \mathcal{D}}{2} + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} T \frac{\partial \chi_e}{\partial T} \right) V,$$

de unde rezultă partea electrică a densității volumice de energie internă

$$u_{el} = \frac{U - U_0}{V} = \frac{\mathcal{E} \mathcal{D}}{2} + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} T \frac{\partial \chi_e}{\partial T} \neq \frac{\mathcal{E} \mathcal{D}}{2}.$$

b.2. Potențialul Gibbs electric se definește analog cazului anterior, ca transformata Legendre pe gradele de libertate termic, volumic și electric

$$\mathcal{G}^*(T, \pi, \mathcal{E}, N) \equiv \inf_{S, V, \mathcal{D}} \left\{ U(S, V, \mathcal{D}, N) - T S + \pi V - \mathcal{E} \mathcal{D} \right\}, \quad (10.35)$$

având forma diferențială

$$d\mathcal{G}^* = -S dT + V d\pi - \mathcal{D} d\mathcal{E} + \mu dN. \quad (10.36)$$

Conform definiției, \mathcal{G}^* este o transformată Legendre maximală, astfel că din relația Euler se obține:

$$\mathcal{G}^* = \mu N. \quad (10.37)$$

Pe de altă parte, înlocuind variabilele π și \mathcal{D} , conform definițiilor (10.29), rezultă că *potențialul Gibbs electric este egal cu pseudo-potențialul Gibbs electric*¹² (dar au variabile diferite):

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^*(T, \pi, \mathcal{E}, N) &= \tilde{\mathcal{G}}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) \\ \pi &= \mathfrak{P} + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2}. \end{aligned}$$

Pe baza proprietății precedente rezultă că ecuațiile de stare deduse din potențialul \mathcal{G}^* sunt identice cu ecuațiile (10.22); se observă însă că este preferabilă utilizarea pseudo-potențialului $\tilde{\mathcal{G}}^*$, datorită faptului că acesta are variabile mai naturale decât potențialul corespunzător \mathcal{G}^* .

¹²Egalitatea $\mathcal{G}^* = \tilde{\mathcal{G}}^*$ (ca mărimi, dar nu ca funcții) se poate obține direct prin comparația consecințelor ecuației Euler (10.27) și (10.37).

C. Potențiale termodinamice pentru sisteme deschise

Anterior s-a arătat că lucrul electric implică două metode de tratare a dielectricilor: ca subsistem închis al unui sistem compus (situație discutată anterior), sau ca sistem deschis aflat într-un volum fixat (iar câmpul electric este nenul numai în domeniul de volum fixat).

Dacă se utilizează a doua metodă de tratare, atunci lucrul electric are expresia (10.11) și sistemul electrizabil posedă numai 3 grade de libertate termodinamice: termic, electric și chimic (gradul de libertate volumic este înghețat); atunci, forma diferențială fundamentală este

$$dU = T dS + \mathcal{E} d(V_0 \mathcal{D}) + \mu dN . \quad (10.38)$$

Dintre potențialele termodinamice, obținute prin transformări Legendre ale ecuației termodinamice fundamentale $U(S, V_0 \mathcal{D}, N) \equiv U(S, \mathcal{D}, N; V_0)$, se va discuta numai energia liberă electrică:

$$\mathcal{F}^*(T, \mathcal{E}, N; V_0) \equiv \inf_{S, \mathcal{D}} \left\{ U(S, \mathcal{D}, N; V_0) - T S - \mathcal{E} \mathcal{D} \right\} , \quad (10.39)$$

care are următoarele proprietăți:

1. forma diferențială:

$$d\mathcal{F}^* = -S dT - V_0 \mathcal{D} d\mathcal{E} + \mu dN ; \quad (10.40)$$

2. la câmp electric nul se reduce la energia liberă (potențialul Helmholtz)

$$\mathcal{F}^*(T, 0, N; V_0) = \mathcal{U}_0(T, N; V_0) - T \mathcal{S}_0(T, N; V_0) = \mathcal{F}_0(T, N; V_0) ;$$

3. prin integrarea ecuației de stare electrice $V_0 \mathcal{D}(T, \mathcal{E}, N) = V_0 [1 + \chi_e] \bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}$, se obține

$$\mathcal{F}^*(T, \mathcal{E}, N; V_0) = \mathcal{F}_0(T, N; V_0) - V_0 \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} [1 + \chi_e(T, V/N)] . \quad (10.41)$$

Se observă că se obțin rezultate echivalente cu cele ale metodei anterioare, cu simplificarea că gradul de libertate volumic este înghețat.

10.1.3 Coeficienți și procese termodinamice

A. Definiții ale principalilor coeficienți termodinamici

Datorită faptului că un dielectric posedă (în cazul cel mai simplu, când este fluid) 4 grade de libertate, există un număr mare de coeficienți termodinamici simpli; din cauza acestei complexități, se vor prezenta numai coeficienții uzuali, corespunzători sistemelor dielectrice închise ($N = \text{constant}$).

a.1. Călduri specifice (sensibile) se definesc pentru procese "φ" neisoterme:

$$c_\varphi = \frac{1}{N} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\varphi = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\varphi \quad (10.42)$$

În cazul când procesul φ este simplu, se obțin următoarele călduri specifice isobare/isocore și isopolarizare/isocâmp: $c_{V,p}$, $c_{V,\mathcal{E}}$, $c_{P,p}$, $c_{P,\mathcal{E}}$.

a.2. Călduri specifice latente se definesc pentru procese "ψ" isoterme:

$$\lambda_\psi^{(a)} = \frac{1}{N} T \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_\psi = T \left(\frac{\partial s}{\partial a} \right)_\psi . \quad (10.43)$$

Cazul cel mai important este pentru "ψ" procesul isoterm-isobar și parametrul a este câmpul electric $a = \mathcal{E}$, când se obține *coeficientul electro-caloric isobar* λ și procesul conjugat isoterm-isocâmp cu $a = \mathfrak{P}$, când se obține *coeficientul piezo-caloric isocâmp* $\lambda_{\mathcal{E}}^{(P)}$:

$$\lambda = T \left(\frac{\partial s}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T,\mathfrak{P}} , \quad \lambda_{\mathcal{E}}^{(P)} = T \left(\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T,\mathcal{E}} . \quad (10.44)$$

a.3. Susceptibilitățile (termodinamice) sunt de două categorii: pentru gradul volumic (în acest caz se numesc *coeficienți de compresibilitate*) și pentru gradul electric (în acest caz sunt *susceptibilități electrice*)

$$\kappa_{\varphi} = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{\varphi} = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{\varphi}, \quad (10.45)$$

$$\chi_{\psi}^{(el)} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\psi} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\psi}. \quad (10.46)$$

În cazurile simple "φ" este un proces isoterm/adiabatic și isopolarizare/isocâmp; rezultă coeficienții de compresibilitate simpli următori: $\kappa_{T,P}$, $\kappa_{T,\mathcal{E}}$, $\kappa_{s,P}$ și $\kappa_{s,\mathcal{E}}$. Analog "ψ" ca proces simplu este isoterm/adiabatic și isocor/isobar, rezultând următoarele susceptibilități electrice simple: $\chi_{T,v}^{(el)}$, $\chi_{T,\mathfrak{P}}^{(el)}$, $\chi_{s,v}^{(el)}$ și $\chi_{s,\mathfrak{P}}^{(el)}$.

Se observă pe baza relației (10.6b) că susceptibilitatea electrică isotermă este proporțională cu susceptibilitatea utilizată în electrodinamică:

$$\chi_{T,v}^{(el)} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T,v} = \bar{\epsilon}_0 \chi_e(T, v).$$

a.4. Coeficienții termici sunt de două categorii, corespunzător celor 2 grade de libertate netermice-nechimice (gradul volumic și gradul electric). Dacă se consideră numai coeficienții termici ai parametrilor extensivi, atunci se definesc următoarele tipuri de coeficienți simpli:

- *coeficienți de dilatare isobari* (și isopolarizare/isocâmp)

$$\alpha_y = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P},y,N} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P},y}, \quad (10.47)$$

unde indicele y este \mathcal{P} sau \mathcal{E} ;

- *coeficienți piro-electrici* (și isocori/isobari)

$$\pi_a = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{\mathcal{E},a,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\mathcal{E},a}, \quad (10.48)$$

unde indicele a este V (pentru volum V) sau P (pentru presiune \mathfrak{P}).

a.5. Coeficienți micști care exprimă corelații dintre gradele de libertate volumic și electric; se vor menționa următorii coeficienți simpli:

- *coeficientul electro-strictiv*

$$\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T,\mathfrak{P},N} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T,\mathfrak{P}}; \quad (10.49)$$

- *coeficientul piezo-electric*

$$\varrho = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T,\mathcal{E},N} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T,\mathcal{E}}. \quad (10.50)$$

B. Relații între coeficienți simpli

Datorită numărului mare de coeficienți termodinamici, existenți pentru dielectrici, trebuie făcută o selecție asupra prezentării relațiilor posibile dintre coeficienții simpli; ca urmare, se vor prezenta numai cele mai importante relații: relații de simetrie (consecințe ale unor relații Maxwell) și relații speciale (de tipul Reech - Mayer).

Pentru a evidenția relații de simetrie exprimate prin variabilele temperatură, presiune și intensitatea câmpului electric ($T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}$) pentru sistem închis ($N = \text{constant}$), se utilizează

forma diferențială a pseudo-potențialului Gibbs redus $\tilde{g}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E})$, care se obține prin formulele generale de reducere din relațiile (10.23) – (10.24):

$$d\tilde{g}^* = -s dT + v d\mathfrak{P} - p d\mathcal{E} . \quad (10.51)$$

Din forma diferențială precedentă rezultă 3 ecuații Maxwell care se pot exprima prin coeficienți simpli, rezultând relații de simetrie între acești coeficienți:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{T, \mathcal{E}} = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P}, \mathcal{E}} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{\mathcal{E}}^{(P)} = -T v \alpha_{\mathcal{E}} , \quad (10.52a)$$

(relația între coeficientul piezo-caloric isocâmp și coeficientul de dilatare isobar-isocâmp);

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mathcal{E}}\right)_{T, \mathfrak{P}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P}, \mathcal{E}} \quad \Rightarrow \quad \lambda = T \pi_P , \quad (10.52b)$$

(relația între coeficientul electro-caloric isobar și coeficientul piro-electric isobar);

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \mathcal{E}}\right)_{T, \mathfrak{P}} = - \left(\frac{\partial p}{\partial \mathfrak{P}}\right)_{T, \mathcal{E}} \quad \Rightarrow \quad v \gamma = -\varrho , \quad (10.52c)$$

(relația între coeficientul electro-strictiv și coeficientul piezo-electric).

Relații Reech se obțin prin particularizarea relației (3.26), rezultând egalitatea rapoartelor căldurilor specifice isobare, ale coeficienților de compresibilitate și ale susceptibilităților electrice (isoterme și respectiv adiabatice):

$$\frac{c_{P, \mathfrak{P}}}{c_{P, \mathcal{E}}} = \frac{\kappa_{s, \mathcal{E}}}{\kappa_{T, \mathcal{E}}} = \frac{\chi_{s, \mathfrak{P}}^{(el)}}{\chi_{T, \mathfrak{P}}^{(el)}} . \quad (10.53)$$

Analog, prin particularizarea relației Mayer pentru călduri specifice (3.28) se obține

$$c_{P, \mathcal{E}} - c_{P, \mathfrak{P}} = T v \frac{\alpha_{\mathcal{E}}^2}{\chi_{T, \mathfrak{P}}^{(el)}} . \quad (10.54)$$

Relații similare cu (10.53) – (10.54) se pot obține pentru coeficienții asociați altor seturi de procese simple (de exemplu: isocore, isopolarizare).

C. Factorizarea unor coeficienți simpli

O caracteristică importantă a unor coeficienți termodinamici este dată de *proprietatea de factorizare*: expresia coeficientului respectiv este suma dintre partea corespunzătoare absenței câmpului electric (ca la fluidul neutru) și “partea electrică”, rezultat datorat factorizării ecuațiilor de stare.

Se va ilustra factorizarea unor coeficienți utilizând variabilele reprezentării Gibbs electrice¹³ ($T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N$); în acest caz ecuațiile de stare au formele date de relațiile (10.26).

Entropia este dată de relația (10.26), adică prin omiterea variabilelor (pentru a simplifica scrierea, dar și pentru a putea utiliza variabilele convenabile) se poate exprima în forma

$$S = S_0 + S_{el} , \quad (10.55)$$

unde S_0 este entropia dielectricului ca fluid neutru, în absența câmpului electric, iar S_{el} este partea electrică a entropiei:

$$S_{el} = \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial T}\right)_{\mathfrak{P}} N = \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial T}\right)_v V . \quad (10.56)$$

¹³Trebuie să se remarce că pentru a obține unii coeficienți va fi necesar să se utilizeze în mod temporar alte reprezentări termodinamice.

Conform definiției generale (10.42), rezultă că se obține o factorizare a căldurilor specifice:

$$c_{\varphi} = c_{\varphi}^{(0)} + c_{\varphi}^{(el)}, \quad (10.57)$$

unde $c_{\varphi}^{(0)} = T(\partial s^{(0)}/\partial T)_{\varphi}$ este căldura specifică a dielectricului în absența câmpului electric, iar $c_{\varphi}^{(el)} = T(\partial s^{(el)}/\partial T)_{\varphi}$ este partea electrică a căldurii specifice.

Pentru procesele isobare apar căldurile specifice la câmp electric constant sau la polarizare electrică constantă. Din relația (10.56) rezultă

$$c_{P,\mathcal{E}}^{(el)} = T \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2}. \quad (10.58)$$

Pentru a obține $c_{P,p}^{(el)}$ se exprimă entropia electrică S_{el} cu ajutorul momentului electric dipolar (în locul câmpului electric), pe baza relației (10.6b):

$$S_{el} = \frac{p^2}{2\bar{\epsilon}_0 \bar{\chi}_e^2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} N = \frac{-p^2}{2\bar{\epsilon}_0} \left(\frac{\partial (\bar{\chi}_e)^{-1}}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} N;$$

atunci rezultă pentru partea electrică a căldurii specifice isobare-isopolarizare expresia:

$$c_{P,p}^{(el)} = \frac{-p^2}{2\bar{\epsilon}_0} T \left(\frac{\partial^2 (\bar{\chi}_e)^{-1}}{\partial T^2} \right)_{\mathfrak{P}}. \quad (10.59)$$

Se observă că pentru un dielectric ideal $(\bar{\chi}_e)^{-1} \sim T$, astfel că rezultă $c_{P,p}^{(el)} = 0$, adică $c_{P,p} = c_p^{(0)}$ (căldura specifică isopolarizare este independentă de câmpul electric)¹⁴.

Este interesant să se remarce că pentru dielectricii ideali energia internă are de asemenea proprietăți particulare. Partea electrică a densității volumice de energie internă pentru un dielectric arbitrar are expresia

$$u^{(el)} = \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(1 + \chi_e + T \frac{\partial \chi_e}{\partial T} \right).$$

Pentru un dielectric ideal se obține că această densitate de energie este egală cu densitatea de energie a câmpului electric $u^{(el)} = \bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2/2 = w_{el}$, adică întreaga energie electrică este dată numai de către câmpul electric, fără să existe contribuție de la procese de polarizare electrică. Comportarea căldurilor specifice isopolarizare și a energiei interne sunt similare cu fluidele neutre care satisfac ecuația Clapeyron - Mendeleev, justificându-se astfel termenul "ideal" pentru dielectricii cu susceptibilitate Curie.

Spre deosebire de căldurile specifice, coeficientul electro-caloric isobar are contribuție numai de la partea electrică a entropiei:

$$\lambda = \bar{\epsilon}_0 \mathcal{E} T \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}}.$$

Volumul este dat de relația (10.26b), adică se poate exprima în forma:

$$V = V_0 + V_{el},$$

unde V este volumul dielectricului ca fluid neutru, în absența câmpului electric, iar V_{el} este partea electrică a volumului:

$$V_{el} = -\frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T N. \quad (10.60)$$

Conform definițiilor generale (10.45) și respectiv (10.47), coeficienții de compresibilitate isotermă $\kappa_{T,\mathcal{E}}$ și coeficientul de dilatare isobară $\alpha_{\mathcal{E}}$ (ambii la câmp constant) se factorizează

¹⁴ Pentru căldura isocoră corespunzătoare se obține același rezultat $c_{V,\mathfrak{P}}^{(el)} = c_V$.

în parte neelectrică (corespunzătoare dielectricului ca fluid neutru la câmp nul) și parte electrică:

$$\kappa_{T,\mathcal{E}} = \kappa_T^{(0)} + \kappa_{T,\mathcal{E}}^{(el)}, \quad (10.61a)$$

$$\alpha_{\mathcal{E}} = \alpha^{(0)} + \alpha_{\mathcal{E}}^{(el)}, \quad (10.61b)$$

unde¹⁵

$$\kappa_{T,\mathcal{E}}^{(el)} = \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2v_0} \left(\frac{\partial^2 \bar{\chi}_e}{\partial \mathfrak{P}^2} \right)_T, \quad (10.62a)$$

$$\alpha_{\mathcal{E}}^{(el)} = - \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2v_0} \frac{\partial^2 \bar{\chi}_e}{\partial T \partial \mathfrak{P}}. \quad (10.62b)$$

Spre deosebire de coeficienții precedenți, coeficientul electro-strictiv rezultă numai din partea electrică a ecuației de stare volumică¹⁶

$$\gamma \approx - \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}}{v_0} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T. \quad (10.63)$$

D. Procese termodinamice

Pe baza rezultatelor anterioare se vor discuta cele mai semnificative procese termodinamice ale dielectricilor (se va alege cazul când se utilizează setul de variabile T , \mathfrak{P} , \mathcal{E} , $N = \text{constant}$).

d.1. Electrizare izotermă Se consideră dielectricul aflat inițial la câmp electric nul ($T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}_i = 0, N$) și se aplică în mod izoterm-isobar câmpul electric, astfel încât starea finală are parametrii ($T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}_f = \mathcal{E}, N$).

Utilizând expresia (10.26a) pentru entropie, cantitatea de căldură transferată în acest proces este

$$\begin{aligned} Q_{if} &= T \Delta S_{if} = T \left\{ S(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) - S(T, \mathfrak{P}, 0, N) \right\} \\ &= \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} T \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} N. \end{aligned} \quad (10.64)$$

Datorită faptului că $\bar{\chi}_e(T, \mathfrak{P})$ este în general o funcție descrescătoare în raport cu temperatura, rezultă că în procesul de electrizare dielectricul cedează căldură: $Q_{if} < 0$.

d.2. Deelectrizare adiabatic-isobară Se consideră dielectricul aflat inițial în câmp electric \mathcal{E} și având temperatura T_i ; printr-un proces adiabatic-isobar cuasi-static câmpul electric este redus la valoarea nulă.

Datorită faptului că ecuația procesului este $S(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) = \text{constant}$, cu condițiile suplimentare $\mathfrak{P} = \text{constant}$ și $N = \text{constant}$, atunci prin utilizarea expresiei (10.26a), se obține ecuația temperaturii:

$$S(T_i, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) + S(T_f, \mathfrak{P}, 0, N);$$

adică după simplificări banale, se obține:

$$s^0(T_i, \mathfrak{P}) + \frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} = s^0(T_f, \mathfrak{P}). \quad (10.65)$$

Datorită faptului că susceptibilitatea electrică este în general o funcție descrescătoare în raport cu temperatura $(\partial \bar{\chi}_e / \partial T)_{\mathfrak{P}} < 0$ și că entropia $s^0(T, \mathfrak{P})$ este o funcție crescătoare de temperatură, rezultă $s_i < s_f$, adică dielectricul se răcește la deelectrizarea adiabatică: $T_f < T_i$.

¹⁵ De fapt, factorizarea se obține numai dacă se consideră că efectele electrice sunt mici, astfel ca să se poată aproxima $v \approx v_0$ la numitori.

¹⁶ Se consideră că efectele electro-strictive sunt mici, astfel că se poate face aproximația $v \approx v_0$, la numitor.

d.3. Efecte electro-strictive și piezo-electrice

Efectul electro-strictiv constă în variația volumului dielectricului datorită variației câmpului electric, în condiții isoterm-isobare (dielectricul fiind în condiția de sistem termodinamic închis)¹⁷; coeficientul electro-strictiv este definit prin expresia (10.49).

Efectul piezo-electric constă în variația momentului electric dipolar al dielectricului, datorită variației de presiune, în condiții isoterme și la câmp electric constant (în plus, dielectricul fiind în condiția de sistem termodinamic închis)¹⁸; coeficientul piezo-electric este definit prin expresia (10.50).

Între coeficienții celor două efecte este relația de simetrie (10.53), iar expresiile corespunzătoare pot fi explicitate prin utilizarea susceptibilității electrice:

$$\gamma = -\frac{1}{v} \varrho = \frac{-\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}}{v} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T. \quad (10.66)$$

Se observă că pentru a avea un efect electro-strictiv și un piezo-electric este necesar ca $\bar{\chi}_e$ să depindă de presiune; conform expresiilor (10.9), rezultă că numai dielectricii neideali prezintă aceste efecte.

Utilizând ecuația de stare volumică (10.26b), se poate evalua efectul electro-strictiv global, adică variația volumului dielectricului, la electrizarea isoterm-isobară:

$$\Delta V_{if}(\mathcal{E}) = V(T, \mathfrak{P}, \mathcal{E}, N) - V(T, \mathfrak{P}, 0, N) = -\frac{\bar{\epsilon}_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T N. \quad (10.67)$$

Din expresia precedentă rezultă că în cazul când susceptibilitatea electrică este o funcție descrescătoare de presiune ($\partial \bar{\chi}_e / \partial \mathfrak{P} < 0$), atunci se obține o contracție (o micșorare a volumului) la electrizarea dielectricului.

10.2 Sisteme magnetizabile

Termodinamica sistemelor magnetizabile are multe similitudini formale cu termodinamica sistemelor electrizabile; de fapt, se va arăta că se pot obține majoritatea rezultatelor pentru sisteme magnetizabile prin simple substituții din relații corespondente valabile pentru sisteme dielectrice.

Datorită faptului că similitudinea este numai formală, existând diferențe fizice, iar pe de altă parte pentru a asigura o autonomie față de secțiunea precedentă, se va face o prezentare succintă a termodinamicii sistemelor magnetizabile în mod independent de rezultatele obținute în cazul dielectricilor. Pentru a evidenția similitudinile formale între sistemele electrizabile și sistemele magnetizabile, se va căuta maxim posibil să se asigure o prezentare analogă celei din cazul dielectricilor.

10.2.1 Rezultate generale electrodinamice

Conform electrodinamicii, câmpul magnetostatic creat de o distribuție de curenți electrici staționari, într-un mediu magnetizabil este caracterizat prin câmpurile vectoriale *intensitatea inducției magnetice* $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ și prin *intensitatea câmpului magnetic* (excitația magnetică) $\mathbf{H}(\mathbf{r})$, care satisfac ecuațiile Maxwell magnetostatice:

$$\text{rot } \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}(\mathbf{r}), \quad (10.68a)$$

$$\text{div } \mathbf{B}(\mathbf{r}) = 0, \quad (10.68b)$$

unde $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ este densitatea volumică a curenților de conducție (se exclud curenții de magnetizare).

¹⁷ Adică efectul electro-strictiv se poate considera ca răspunsul volumic al dielectricului la o perturbare electrică.

¹⁸ Se observă că efectul piezo-electric se poate considera ca răspunsul electric al dielectricului la o perturbare volumică, fiind conjugat efectului electro-strictiv.

Sub influența câmpului magnetostatic se produce o magnetizare a mediului (apar curenți de magnetizare), fiind caracterizat de *momentul magnetic dipolar* \mathcal{M} , respectiv de *magnetizație* (densitatea volumică de moment magnetic dipolar) $\mathbf{M}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) \equiv \lim_{\delta V \rightarrow 0} \frac{\delta \mathcal{M}(\mathbf{r})}{\delta V(\mathbf{r})} \iff \mathcal{M} = \int_V d^3\mathbf{r} \mathbf{M}(\mathbf{r}) . \quad (10.69)$$

Cu ajutorul magnetizației se obține relația între vectorii caracteristici ai câmpului magnetostatic:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\bar{\mu}_0} \mathbf{B}(\mathbf{r}) - \mathbf{M}(\mathbf{r}) , \quad (10.70)$$

unde $\bar{\mu}_0$ este permeabilitatea magnetică a vidului (o constantă universală dependentă de sistemul de unități).

Relația generală dintre intensitatea câmpului magnetic $\mathcal{H}(\mathbf{r})$ și magnetizație $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ este

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \hat{\chi}_m(\mathcal{H}, \mathbf{r}) : \mathcal{H}(\mathbf{r}) + \mathbf{M}_0(\mathbf{r}) , \quad (10.71a)$$

unde \mathbf{M}_0 este magnetizația spontană, iar $\hat{\chi}_m$ este tensorul susceptibilității magnetice (care în general este dependent de câmpul magnetic).

Pentru simplitate, se va considera numai cazul particular când nu există magnetizare spontană (adică absența fenomenelor fero-magnetice) $\mathbf{M}_0 = 0$, iar mediul magnetizabil este liniar și isotrop (atunci $\hat{\chi}_m$ este reductibil la un scalar independent de câmpul magnetic); în acest ultim caz relația (10.71a) devine:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathcal{H} , \quad (10.71b)$$

iar relația (10.70) permite obținerea unei relații de proporționalitate și de paralelism între vectorii de câmp:

$$\mathbf{B} = \bar{\mu}_0(1 + \chi_m) \mathcal{H} . \quad (10.72)$$

În cazurile uzuale susceptibilitatea mediilor magnetizabile de tipul menționat anterior este dependentă de temperatură și de densitatea de particule (sau de presiune) în forma:

$$\chi_m = n \bar{\chi}_m(T, \mathfrak{P}) , \quad (10.73)$$

unde $n \equiv N/V$ este densitatea de particule, iar $\bar{\chi}_m$ este susceptibilitatea specifică (per particulă)¹⁹.

Strict vorbind, expresia concretă a susceptibilității magnetice per particulă este o informație empirică de tipul unei ecuații termice de stare. Pe baza tipurilor de susceptibilități specifice, mediile magnetizabile liniare se clasifică în două categorii:

a. medii *diamagnetice*, care au susceptibilități specifice negative, dependente foarte slab de temperatură și de presiune²⁰

$$\bar{\chi}_m(T, \mathfrak{P}) \approx \text{constant} < 0 ; \quad (10.74a)$$

b. medii *paramagnetice*, care au susceptibilități specifice pozitive, dar cu valori mici; la rândul lor, paramagneții sunt de două tipuri:

– paramagneți *ideali*, care au susceptibilități de tipul Curie, independente de presiune

$$\bar{\chi}_m(T) = \frac{K}{T} , \quad (10.74b)$$

– paramagneți *neideali*, care au susceptibilități de tipul Curie - Weiss

$$\bar{\chi}_m(T, \mathfrak{P}) = \frac{K}{T - \Theta(\mathfrak{P})} , \quad (10.74c)$$

unde K este o constantă de material (numită *constantă Curie*), iar $\Theta(\mathfrak{P})$ este o funcție de presiune cu dimensiune de temperatură.

¹⁹Se poate defini momentul magnetic dipolar per particulă prin relația $\mathcal{M} = N \mathbf{m}$, din care rezultă susceptibilitatea per particulă printr-o relație analoagă cu (10.71b) $\mathbf{m} = \bar{\chi}_m \mathcal{H}$.

²⁰Se observă că în acest caz magnetizarea este opusă câmpului magnetic, conform relației (10.71).

Pe baza relațiilor generale ale magnetostaticii, se poate deduce expresia *lucrului magnetic* infinitesimal, ca lucrul furnizat mediului magnetizabil și termo-izolat la variația câmpului magnetic:

$$\delta \mathcal{L}_m = \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \mathcal{H} \cdot \delta \mathbf{B}, \quad (10.75)$$

cu condiția ca sistemul să se afle în domeniul cu volumul $V_0 = \text{constant}$, iar în exteriorul acestui domeniu câmpul magnetostatic să fie nul.

Demonstrație:

Câmpul magnetostatic din sistemul magnetizabil este creat de curenți electrici de conducție; se consideră situația din figura 10.4, unde în domeniul cu volumul V_0 și cu suprafața exterioară fixă Σ_0 , se află medii magnetizabile și conductori electrici²¹.

Spre deosebire de cazul electrostatic, în cazul magnetostatic nu se poate evalua direct lucrul magnetic, deoarece forțele magnetice nu sunt forțe conservative, iar pe de altă parte, variația câmpului magnetic produce un câmp electric prin fenomenul de inducție electro-magnetică, conform ecuației Maxwell - Faraday

$$\text{rot } \mathcal{E}(\mathbf{r}) = - \frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (10.76)$$

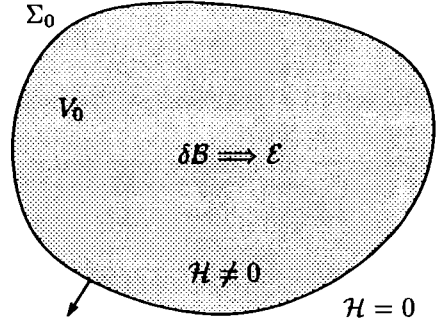


Figura 10.4: Sistemul ales pentru evaluarea lucrului magnetic.

De aceea, pentru a evalua lucrul magnetic ca variație de energie a câmpului magnetic din domeniul considerat anterior, trebuie să se evalueze lucrul electric asupra curenților (surse de câmp magnetic) produs de câmpul electric indus prin variația câmpului magnetic.

Se consideră o variație infinitesimală a câmpului magnetic $\delta \mathbf{B}(\mathbf{r})$ produsă în intervalul infinitesimal de timp δt ; câmpul electric indus efectuează în intervalul de timp δt asupra curenților lucrul

$$\delta \mathcal{L}_{el} = \delta t \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \mathbf{j} \cdot \mathcal{E}. \quad (10.77)$$

Utilizând ecuația (10.68a) se transformă integrandul astfel:

$$\mathbf{j} \cdot \mathcal{E} = \mathcal{E} \cdot \text{rot } \mathcal{H} = \text{div} (\mathcal{H} \times \mathcal{E}) + \mathcal{H} \cdot \text{rot } \mathcal{E},$$

rezultând pentru lucrul electric expresia

$$\delta \mathcal{L}_{el} = \delta t \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \text{div} (\mathcal{H} \times \mathcal{E}) + \delta t \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \mathcal{H} \cdot \text{rot } \mathcal{E}.$$

Primul termen se transformă în integrală de suprafață, utilizând teorema Gauss, iar această integrală este nulă datorită ipotezei de anulare a câmpului magnetic pe frontiera domeniului

$$\int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \text{div} (\mathcal{H} \times \mathcal{E}) = \oint_{\Sigma_0} dA \mathbf{n}_0 \cdot (\mathcal{H} \times \mathcal{E}) = 0;$$

în al doilea termen se utilizează ecuația Maxwell - Faraday (10.76) și se introduce variația inducției magnetice prin relația $(\partial \mathbf{B} / \partial t) \delta t = \delta \mathbf{B}$, astfel că rezultă

$$\delta t \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \mathcal{H} \cdot \text{rot } \mathcal{E} = - \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \mathcal{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \delta t = - \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \mathcal{H} \cdot \delta \mathbf{B}.$$

Observând că lucrul electric determinat anterior trebuie să fie compensat printr-un lucru furnizat din exterior, rezultă că lucrul magnetic furnizat sistemului la o variație infinitesimală a câmpului magnetic este $\delta \mathcal{L}_m = - \delta \mathcal{L}_{el}$, de unde rezultă expresia (10.75). \square

Trebuie să se remarce faptul că expresia (10.75) a lucrului magnetic, implică obligatoriu un domeniu de integrare cu volum fixat (V_0) și în plus anularea câmpului magnetic în exteriorul acestui domeniu.

²¹ Pentru a asigura generalitatea situației, nu se fac ipoteze asupra mediului magnetizabil din domeniul ales, astfel că se subînțelege cazul neomogen.

Comparând expresia lucrului magnetic cu expresia lucrului electric (10.10) se remarcă similitudinea formală între aceste expresii, ceea ce implică următoarea regulă de substituție pentru a obține rezultate magnetice din rezultate electrice:

$$\begin{cases} \mathcal{E} & \rightarrow \mathcal{H} \\ \mathcal{D} & \rightarrow \mathcal{B}. \end{cases}$$

Totuși această similitudine este numai formală, deoarece din punct de vedere fizic vectorii de câmp electrici și magnetici corespondenți sunt $\mathcal{E} \leftrightarrow \mathcal{B}$ și $\mathcal{D} \leftrightarrow \mathcal{H}$.

În continuare se vor prezenta consecințele expresiei lucrului magnetic (10.75) în mod analog cu prezentarea expusă anterior pentru cazul electric.

Există două metode de a trata termodinamica sistemelor magnetizabile pe baza expresiei lucrului magnetic (și a condițiilor necesare pentru valabilitatea acestei expresii).

1. Metoda sistemului deschis: se consideră un domeniu din spațiu fixat (cu volumul $V = \text{constant}$) în care există câmp magnetostatic, iar în exteriorul acestui domeniu câmpul magnetostatic este nul; sistemul studiat este mediul magnetizabil aflat în acest domeniu, ca sistem termodinamic deschis (mediul magnetizabil umple complet domeniul, dar există substanță magnetizabilă în exterior, la câmp nul, pentru că frontiera domeniului este total permeabilă).

Relativ la această situație se observă următoarele particularități:

- sistemul studiat (porțiunea din mediul magnetizabil aflată în câmp magnetostatic) are volumul fixat ($V = V_0 = \text{constant}$), dar este un sistem termodinamic deschis ($N \neq \text{constant}$);
- efectele magneto-strictive (variația volumului datorită variației câmpului magnetostatic) se manifestă prin variații ale numerelor de particule, adică prin variații ale densității de particule $n \equiv N/V_0 \neq \text{constant}$;
- în cazul cel mai simplu, când se consideră un câmp magnetostatic omogen²², în domeniul cu volumul V_0 , lucrul magnetic infinitezimal se poate scrie în forma

$$\delta \mathcal{L}_m = \mathcal{H} \delta(V_0 \mathcal{B}), \quad (10.78)$$

care implică următoarea definiție pentru parametrii de stare magnetici (extensiv și intensiv):

$$\begin{cases} X_m & = V_0 \mathcal{B} \equiv \mathfrak{B}, \\ P_m & = \mathcal{H}; \end{cases} \quad (10.79)$$

[în acest caz $V = \text{constant}$, adică gradul de libertate volumic al sistemului este înghețat; dar trebuie să se remarce că expresia $\delta \mathcal{L}_m = \mathcal{H} \delta(V \mathcal{B})$ în cazul când volumul sistemului V poate să varieze este *incorectă*].

2. Metoda sistemului închis Se consideră mediul magnetizabil înconjurat de un mediu fluid nemagnetizabil (adică mediul magnetizabil studiat nu ocupă întregul spațiu în care există câmp magnetic).

Atunci, este necesar să se definească sistemul compus corespunzător întregului spațiu în care există câmp magnetic

$$\mathfrak{S}^{(\tau)} = \mathfrak{S} \cup \mathfrak{S}',$$

unde \mathfrak{S} este sistemul magnetizabil, care are volumul V , iar \mathfrak{S}' este un sistem auxiliar nemagnetizabil care ocupă volumul $V' = V_0 - V$, așa cum este ilustrat în figura 10.6.

²²Situația se realizează considerând un solenoid cilindric foarte lung, astfel ca să se aproximeze câmpul magnetostatic ca fiind nul în exteriorul solenoidului; spațiul din interiorul și exteriorul solenoidului este umplut cu un mediu magnetizabil fluid (paramagnetic sau diamagnetic). Conform definițiilor anterioare, sistemul studiat este numai partea din mediul magnetizabil aflată în interiorul solenoidului, iar frontiera acestui sistem este mentală.

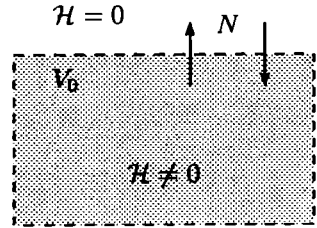


Figura 10.5: Modelul sistem deschis.

Trebuie să se remarce că sistemul auxiliar, cu proprietăți magnetice neglijabile, este necesar pentru a asigura condiția $\mathcal{H} \rightarrow 0$ către frontiera domeniului de volum V_0 , iar pe de altă parte să se creeze o presiune asupra mediului magnetizabil; astfel, volumul mediului magnetizabil nu este fixat și se pot evidenția în mod direct efecte de magneto-stricțiune.

Datorită faptului că magnetizarea \mathbf{M} este nenulă numai în domeniul V , care este ocupat de subsistemul \mathfrak{S} , se transformă expresia (10.75) pe baza relației (10.70), pentru a extrage lucrul de magnetizare asupra subsistemului \mathfrak{S}

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L}_m^{(\tau)} &= \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \mathcal{H} \cdot \delta \mathbf{B} = \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \mathcal{H} \cdot \bar{\mu}_0 \delta \mathcal{H} + \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \mathcal{H} \cdot \bar{\mu}_0 \delta \mathbf{M} \\ &\equiv \delta W_{\mathcal{H}}^{(\tau)} + \delta \mathcal{L}_M, \end{aligned}$$

unde $\delta W_{\mathcal{H}}^{(\tau)}$ este variația de energie a câmpului magnetic din volumul total V_0 , iar $\delta \mathcal{L}_M$ este lucrul pentru magnetizarea mediului magnetizabil.

Primul termen permite separarea contribuției celor două subsisteme la variația de energie a câmpului magnetostatic:

$$\begin{aligned} \delta W_{\mathcal{H}}^{(\tau)} &= \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \delta \left(\frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \right) = \delta \left\{ \int_V d^3 \mathbf{r} \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \right\} + \delta \left\{ \int_{V'} d^3 \mathbf{r} \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \right\} \\ &= \delta W_{\mathcal{H}} + \delta W'_{\mathcal{H}}. \end{aligned}$$

Al doilea termen, interpretabil ca lucrul de magnetizare, este dat numai de către subsistemul magnetizabil; pentru a include posibile efecte magneto-stricitive se va scrie acest termen în forma

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L}_M &= \int_{V_0} d^3 \mathbf{r} \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \delta \mathbf{M} = \int_{V_f} d^3 \mathbf{r} \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \mathbf{M}_f - \int_{V_i} d^3 \mathbf{r} \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \mathbf{M}_i \\ &= \delta \left\{ \int_V d^3 \mathbf{r} \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \mathbf{M} \right\} \Big|_{\mathcal{H}=\text{const.}} \end{aligned}$$

adică lucrul de magnetizare implică variația magnetizării $\delta \mathbf{M}$ și a volumului δV mediului magnetizabil în condiția câmpului magnetic constant: $\mathcal{H} = \text{constant}$ (în cursul procesului).

Pe baza rezultatelor precedente se poate separa contribuția lucrului magnetic asupra mediului magnetizabil studiat ($\delta \mathcal{L}_m$) de cea asupra subsistemului nemagnetizabil auxiliar ($\delta W'_{\mathcal{H}}$):

$$\delta \mathcal{L}_m^{(\tau)} = \delta \mathcal{L}_m + \delta W'_{\mathcal{H}}, \quad (10.80a)$$

$$\delta \mathcal{L}_m = \delta \mathcal{L}_M + \delta W_{\mathcal{H}}. \quad (10.80b)$$

Pentru lucrul magnetic asupra mediului magnetizabil studiat (subsistemul \mathfrak{S}) se remarcă două interpretări pentru cazul când \mathfrak{S} este omogen²³:

1. se ia în considerare numai lucrul de magnetizare $\delta \mathcal{L}_M$ și se neglijează în mod sistematic energia câmpului magnetic din interiorul mediului magnetizabilului $\delta W_{\mathcal{H}}$; atunci lucrul de magnetizare în câmp magnetic uniform poate fi exprimat cu ajutorul momentului magnetic dipolar

$$\delta \mathcal{L}_M = \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \delta \int_V d^3 \mathbf{r} \mathbf{M} = \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \delta \mathcal{M}; \quad (10.81)$$

²³ Condiția de sistem omogen, implică un câmp magnetic uniform $\mathcal{H}(\mathbf{r}) = \text{constant}$ în subsistemul \mathfrak{S} , iar această proprietate se poate realiza numai dacă se consideră că mediul magnetizabil este un elipsoid aflat într-un câmp magnetic extern uniform.

$\mathcal{H} = 0$

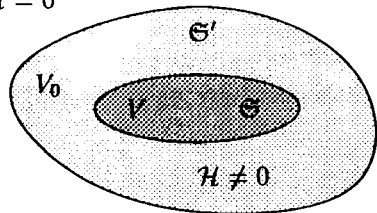


Figura 10.6: Modelul sistem închis.

2. se estimează contribuțiile ambilor termeni din expresia (10.80b), cu particularizarea datorate omogenității sistemului:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L}_M &= \bar{\mu}_0 \mathcal{H} d\mathcal{M} = \bar{\mu}_0 \mathcal{H} d(VM), \\ dW_{\mathcal{H}} &= d\left(\frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} V\right) = -\frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} dV + \mathcal{H} d(V\bar{\mu}_0 \mathcal{H}). \end{aligned}$$

de unde se obține lucrul magnetic total efectuat de sistemul magnetic în forma

$$\delta \mathcal{L}_m = \delta \mathcal{L}_M + dW_{\mathcal{H}} = -\frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} dV + \mathcal{H} d(VB), \quad (10.82)$$

ultima expresie fiind interpretabilă ca un lucru efectuat pe două grade de libertate (volumic și magnetic).

Se observă că pentru sisteme magnetizabile isotrope vectorii \mathcal{H} , \mathcal{B} și \mathcal{M} sunt coliniari; ca urmare, pentru simplificarea scrierii, se va omite în continuare notația vectorială.

10.2.2 Potențiale termodinamice

Se va discuta, pentru simplitate, cazul când sistemul magnetizabil studiat este omogen și de tipul fluid, fiind înconjurat de un mediu nemagnetizabil. Atunci, forma diferențială termodinamică fundamentală este:

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L}_V + \delta \mathcal{L}_m + \delta \mathcal{L}_N. \quad (10.83)$$

Pentru tratarea termodinamică a sistemului magnetizabil există mai multe metode, în funcție de alegerea variabilelor fundamentale (corespunzător alegerii expresiei concrete a lucrului magnetic $\delta \mathcal{L}_m$).

A. Metoda pseudo-potențialelor

Se substituie expresia (10.80b) – (10.81) pentru lucrul magnetic, precum și expresiile pentru căldură și pentru celelalte forme de lucru; atunci, forma diferențială termodinamică fundamentală are expresia explicită:

$$dU = T dS - \mathfrak{P} dV + \bar{\mu}_0 \mathcal{H} d\mathcal{M} + dW_{\mathcal{H}} + \mu dN. \quad (10.84)$$

Se observă că forma diferențială precedentă conține un termen $dW_{\mathcal{H}}$ care este din punct de vedere matematic este o diferențială totală exactă, iar din punct de vedere fizic reprezintă variația de energie a câmpului magnetic aflat în spațiul ocupat de sistemul magnetizabil; prin trecerea acestei mărimi în membrul drept se obține:

$$d\tilde{U} = T dS - \mathfrak{P} dV + \bar{\mu}_0 \mathcal{H} d\mathcal{M} + \mu dN, \quad (10.85)$$

unde $\tilde{U} \equiv U - W_{\mathcal{H}}$ este numită *pseudo-energia internă* a mediului magnetizabil²⁴.

Se pot face următoarele observații asupra formei diferențiale (10.85):

- $\tilde{U}(S, V, \mathcal{M}, N)$ este echivalentă cu ecuația termodinamică fundamentală a sistemului, în sensul că aceasta conține întreaga informație termodinamică asupra sistemului (adică permite obținerea ecuațiilor de stare prin derivări); pe de altă parte, pseudo-energia internă nu are proprietăți de convexitate precizate (deoarece s-a obținut prin scăderea unei energii din întreaga energie internă a sistemului);

- $\tilde{U}(S, V, \mathcal{M}, N)$ este o funcție omogenă de gradul 1 (pentru că se obține prin diferența a două funcții omogene de grad 1);

²⁴ Datorită faptului că în expresia $W_{\mathcal{H}} = V \bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2 / 2$ se consideră intensitatea câmpului magnetic în prezența mediului magnetizabil, această energie este datorată atât vidului, cât și mediului magnetizabil; ca urmare, \tilde{U} nu este energia internă a mediului magnetizabil (din care s-ar fi extras energia câmpului magnetic în vid), ci este o mărime artificială.

• considerând forma diferențială (10.85) similară cu forma diferențială termodinamică fundamentală, rezultă că parametrii de stare magnetici sunt

$$\begin{cases} \tilde{X}_m = \mathcal{M} = M V, \\ \tilde{P}_m = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}; \end{cases}$$

• dacă se efectuează transformata Legendre din funcția $\tilde{U}(S, V, \mathcal{M}, N)$, atunci se obțin mărimi de tipul potențialelor termodinamice (în sensul că, prin derivări, produc ecuațiile de stare ale sistemului magnetizabil); totuși, aceste mărimi nu sunt potențiale termodinamice veritabile (în primul rând datorită absenței proprietăților de convexitate-concavitate necesare), astfel că sunt uzual numite *pseudo-potențiale termodinamice*.

În continuare se vor discuta succint numai cele mai utilizate pseudo-potențiale: *pseudo-energia liberă magnetică* și *pseudo-potențialul Gibbs magnetic*.

a.1. Pseudo-energia liberă magnetică este transformata Legendre pe gradele de libertate termic și magnetic²⁵

$$\tilde{\mathcal{F}}^* \equiv \tilde{U} - T S - \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \mathcal{M}, \quad (10.86)$$

având astfel forma diferențială²⁶:

$$d\tilde{\mathcal{F}}^* = -S dT - \mathfrak{P} dV - \mathcal{M} d(\bar{\mu}_0 \mathcal{H}) + \mu dN, \quad (10.87)$$

din care se deduc ecuațiile de stare în reprezentarea (T, V, \mathcal{H}, N) .

Se consideră cazul cel mai simplu, când în absența câmpului magnetic, mediul magnetizabil se comportă ca un fluid neutru, având energia liberă $\mathcal{F}_0(T, V, N)$ și când se cunoaște susceptibilitatea magnetică $\chi_m(T, V/N)$; atunci, se poate considera cunoscută ecuația de stare magnetică (expresia momentului magnetic dipolar):

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}^*}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T, V, N} = -\bar{\mu}_0 \mathcal{M}(T, V, \mathcal{H}, N) = -\bar{\mu}_0 \chi_m(T, V/N) \mathcal{H} V.$$

Prin integrarea parțială în raport cu câmpul magnetic și ținând cont de faptul că în absența câmpului magnetic pseudo-energia liberă magnetică se reduce la energia liberă (propriu zisă, adică potențialul Helmholtz):

$$\tilde{\mathcal{F}}^* \Big|_{\mathcal{H}=0} = \mathcal{U}_0 - T S_0 = \mathcal{F}_0(T, V, N),$$

se obține:

$$\tilde{\mathcal{F}}^*(T, V, \mathcal{H}, N) = \mathcal{F}_0(T, V, N) + \mathcal{F}_{\text{mag}}^*(T, V, \mathcal{H}, N), \quad (10.88a)$$

$$\mathcal{F}_{\text{mag}}^*(T, V, \mathcal{H}, N) \equiv -\frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \chi_m(T, V/N) V, \quad (10.88b)$$

adică, pseudo-energia liberă magnetică a mediului magnetizabil este suma dintre energia liberă în absența câmpului magnetic și partea magnetică $\mathcal{F}_{\text{mag}}^*$.

Proprietatea de aditivitate a pseudo-energiei libere magnetice se transmite ecuațiilor de stare nemagnetice: entropia, presiunea și potențialul chimic (care sunt fiecare o sumă dintre partea nemagnetică corespunzătoare absenței câmpului magnetic și partea magnetică):

$$S(T, V, \mathcal{H}, N) = -\left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}^*}{\partial T} \right)_{V, \mathcal{H}, N} = S_0(T, V, N) + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_{V, N} V, \quad (10.89a)$$

$$\mathfrak{P}(T, V, \mathcal{H}, N) = -\left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}^*}{\partial V} \right)_{T, \mathcal{H}, N} = \mathfrak{P}_0(T, V, N) + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial (\chi_m V)}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad (10.89b)$$

$$\mu(T, V, \mathcal{H}, N) = \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}^*}{\partial N} \right)_{T, V, \mathcal{H}} = \mu_0(T, V, N) - \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial N} \right)_{T, V} V. \quad (10.89c)$$

²⁵ Datorită absenței proprietăților corecte de convexitate, se va utiliza numai definiția clasică a transformării Legendre.

²⁶ Strict vorbind, $\tilde{\mathcal{F}}^*$ este un potențial Gibbs simplu, astfel că terminologia uzuală este criticabilă.

a.2. Pseudo-potențialul Gibbs magnetic se definește analog cazului anterior, ca transformata Legendre pe gradele de libertate termic, volumic și magnetic:²⁷

$$\tilde{\mathcal{G}}^* \equiv \tilde{U} - T S + \mathfrak{P} V - \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \mathcal{M}, \quad (10.90)$$

având forma diferențială

$$d\tilde{\mathcal{G}}^* = -S dT + V d\mathfrak{P} - \mathcal{M} d(\bar{\mu}_0 \mathcal{H}) + \mu dN, \quad (10.91)$$

care permite deducerea ecuațiilor de stare în reprezentarea $(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N)$.

Se consideră cazul cel mai simplu (analog cazului anterior), când în absența câmpului magnetic, mediul magnetizabil se comportă ca un fluid neutru, având potențialul Gibbs propriu zis (entalpia liberă) $\mathcal{G}_0(T, \mathfrak{P}, N)$ și se cunoaște susceptibilitatea magnetică $\bar{\chi}_m(T, \mathfrak{P})$; atunci, se poate considera cunoscută ecuația de stare magnetică (expresia momentului magnetic dipolar):

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{G}}^*}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T, \mathfrak{P}, N} = -\bar{\mu}_0 \mathcal{M}(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) = -\bar{\mu}_0 \bar{\chi}_m(T, \mathfrak{P}) \mathcal{H} N.$$

Prin integrarea parțială în raport cu câmpul magnetic și ținând cont de faptul că în absența câmpului magnetic pseudo-potențialul Gibbs magnetic se reduce la potențialul Gibbs propriu zis:

$$\tilde{\mathcal{G}}^* \Big|_{\mathcal{H}=0} = \mathcal{U}_0 - T S_0 + \mathfrak{P} V_0 = \mathcal{G}_0(T, \mathfrak{P}, N),$$

se obține:

$$\tilde{\mathcal{G}}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) = \mathcal{G}_0(T, \mathfrak{P}, N) + \mathcal{G}_{\text{mag}}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N), \quad (10.92a)$$

$$\mathcal{G}_{\text{mag}}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) \equiv -\frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \bar{\chi}_m(T, \mathfrak{P}) N, \quad (10.92b)$$

adică, pseudo-potențialul Gibbs magnetic al mediului magnetizabil este suma dintre potențialul Gibbs în absența câmpului magnetic și partea magnetică $\mathcal{G}_{\text{mag}}^*$.

Proprietatea de aditivitate a pseudo-potențialului Gibbs magnetic se transmite ecuațiilor de stare nemagnetice: entropia, volumul și potențialul chimic (care sunt fiecare o sumă dintre partea nemagnetică corespunzătoare absenței câmpului magnetic și partea magnetică):

$$S(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) = -\left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{G}}^*}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}, \mathcal{H}, N} = S_0(T, \mathfrak{P}, N) + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} N, \quad (10.93a)$$

$$V(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) = \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{G}}^*}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T, \mathcal{H}, N} = V_0(T, \mathfrak{P}, N) - \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T N, \quad (10.93b)$$

$$\mu(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) = \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{G}}^*}{\partial N} \right)_{T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}} = \mu_0(T, \mathfrak{P}) - \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \bar{\chi}_m(T, \mathfrak{P}). \quad (10.93c)$$

Se observă în plus că, pseudo-potențialul Gibbs magnetic este o transformată Legendre maximală, astfel încât, datorită relației Euler, se obține relația

$$\tilde{\mathcal{G}}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) = \mu(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}) N. \quad (10.94)$$

B. Metoda potențialelor modificate (G. Nenciu)

Se utilizează expresia (10.82) a lucrului magnetic, fără să se extragă termeni de tipul diferențiale totale exacte din energia internă a mediului magnetizabil; atunci, forma diferențială (10.83) se explicitează în felul următor:

$$\begin{aligned} d\mathcal{U} &= T dS - \left(\mathfrak{P} + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \right) dV + \mathcal{H} d(\mathcal{B} V) + \mu dN \\ &= T dS - \pi dV + \mathcal{H} d\mathfrak{B} + \mu dN. \end{aligned} \quad (10.95)$$

²⁷ Datorită absenței proprietăților corecte de convexitate, se va utiliza (la fel ca și în cazul precedent) numai definiția clasică a transformării Legendre.

Se observă că în acest caz lucrul magnetic are contribuții pe două grade de libertate termodinamice, astfel că trebuie să se redefiniească parametrii de stare volumici și magnetici:

$$X_V = V, \quad P'_V = -\pi \equiv -\left(\mathfrak{P} + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2}\right), \quad (10.96a)$$

$$X'_\mathcal{H} = \mathfrak{B} \equiv B V, \quad P_\mathcal{H} = \mathcal{H}. \quad (10.96b)$$

În acest ultim caz apar următoarele particularități:

- V și $\mathfrak{B} \equiv B V$ trebuie să fie considerate variabile independente;
- presiunea efectivă are contribuție suplimentară magnetică $\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2/2$.

Deși această metodă implică utilizarea unor parametri de stare neobișnuiți, totuși se obține avantajul principal că $\mathcal{U}(S, V, \mathfrak{B}, N)$ este ecuația termodinamică fundamentală veritabilă, fiind astfel o funcție *convexă* și *omogenă de gradul 1*; ca urmare, este asigurată relația Euler:

$$\mathcal{U} = T S - \pi V + \mathcal{H} \mathfrak{B} + \mu N \quad (10.97)$$

și se pot defini potențiale termodinamice veritabile prin transformări Legendre. Din relația Euler (10.97) rezultă prin trecere la variabile uzuale relația

$$\mathcal{U} = T S - \mathfrak{P} V + \bar{\mu}_0 \mathcal{H} M V + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} V + \mu N,$$

care asigură că $\tilde{\mathcal{U}} \equiv \mathcal{U} - W_\mathcal{H}$ este o funcție omogenă de gradul 1 în raport cu variabilele (S, V, \mathcal{M}, N) .

Pentru a face comparația cu rezultatele metodei pseudo-potențialelor, se vor discuta numai potențialele termodinamice *energia liberă magnetică* și *potențialul Gibbs magnetic*.

b.1. Energia liberă magnetică este transformata Legendre pe gradele de libertate termic și magnetic

$$\mathcal{F}^*(T, V, \mathcal{H}, N) \equiv \inf_{S, \mathfrak{B}} \left\{ \mathcal{U}(S, V, \mathfrak{B}, N) - T S - \mathcal{H} \mathfrak{B} \right\}, \quad (10.98)$$

având forma diferențială²⁸:

$$d\mathcal{F}^* = -S dT - \pi dV - \mathfrak{B} d\mathcal{H} + \mu dN. \quad (10.99)$$

Se vor evidenția următoarele proprietăți ale energiei libere magnetice $\mathcal{F}^*(T, V, \mathcal{H}, N)$.

1) La câmp magnetic nul se reduce la energia liberă (potențialul Helmholtz)

$$\mathcal{F}^*(T, V, 0, N) = \mathcal{U}_0(T, V, N) - T S_0(T, V, N) = \mathcal{F}_0(T, V, N).$$

2) Ecuația de stare magnetică este

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}^*}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T, V, N} = -\mathfrak{B}(T, V, \mathcal{H}, N) = -\bar{\mu}_0 [1 + \chi_m(T, V/N)] \mathcal{H} V.$$

3) Prin integrarea parțială în raport cu câmpul magnetic și utilizarea condiției de câmpul magnetic nul, rezultă expresia generală a energiei libere magnetice (pentru un sistem magnetizabil liniar și omogen)

$$\mathcal{F}^*(T, V, \mathcal{H}, N) = \mathcal{F}_0(T, V, N) - \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} [1 + \chi_m(T, V/N)] V. \quad (10.100)$$

4) $\mathcal{F}^*(T, V, \mathcal{H}, N)$ este o funcție *concavă* în variabilele T și \mathcal{H} ; ca urmare, rezultă relația

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}^*}{\partial \mathcal{H}^2} \right)_{T, V, N} = -\bar{\mu}_0 [1 + \chi_m] V < 0,$$

²⁸Strict vorbind, \mathcal{F}^* este un potențial Gibbs simplu, astfel că terminologia uzuală este criticabilă.

de unde rezultă "condiția de stabilitate" $\chi_m > -1$. Se constată că termodinamica permite existența unor valori negative ale susceptibilității magnetice, adică diamagnetism; valoarea minimă $\chi_m = -1$ corespunde la *diamagnetism perfect*.

5) Ecuațiile de stare deduse din expresia (10.33) sunt:

$$S(T, V, \mathcal{H}, N) = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}^*}{\partial T} \right)_{V, \mathcal{H}, N} = S_0(T, V, N) + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_{V, N} V, \quad (10.101a)$$

$$\pi(T, V, \mathcal{H}, N) = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}^*}{\partial V} \right)_{T, \mathcal{H}, N} = \mathfrak{P}_0(T, V, N) + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left[1 + \left(\frac{\partial (\chi_m V)}{\partial V} \right)_{T, N} \right] \quad (10.101b)$$

$$\mu(T, V, \mathcal{H}, N) = \left(\frac{\partial \mathcal{F}^*}{\partial N} \right)_{T, V, \mathcal{H}} = \mu_0(T, V, N) - \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial N} \right)_{T, V} V. \quad (10.101c)$$

Datorită faptului că $\pi = \mathfrak{P} + \bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2 / 2$, rezultă că ecuațiile de stare (10.101) sunt identice cu ecuațiile (10.89), ceea ce arată că \mathcal{F}^* (pseudo-potențialul corespondent lui \mathcal{F}^*) produce ecuații de stare corecte.

Din relația (10.100) rezultă că energia liberă (potențialul Helmholtz) este

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}^* + \mathcal{H} \mathfrak{B} = \mathcal{F}_0 + \frac{\mathcal{H} B}{2} V,$$

de unde rezultă că partea magnetică a densității volumice de energie liberă este:

$$f_{\text{mag}} \equiv \frac{\mathcal{F} - \mathcal{F}_0}{V} = \frac{\mathcal{H} B}{2}.$$

Trebuie să se remarce că în multe lucrări expresia precedentă a părții magnetice a densității de energie este considerată în mod eronat ca partea magnetică a densității de energie internă.

În mod corect energia internă are expresia

$$U = \mathcal{F}^* + T S + \mathcal{H} \mathfrak{B} = (\mathcal{F}_0 + T S_0) + \left(\frac{\mathcal{H} B}{2} + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} T \frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right) V,$$

de unde rezultă partea magnetică a densității volumice de energie internă

$$u_{\text{mag}} = \frac{U - U_0}{V} = \frac{\mathcal{H} B}{2} + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} T \frac{\partial \chi_m}{\partial T} \neq \frac{\mathcal{H} B}{2}.$$

b.2. Potențialul Gibbs magnetic se definește analog cazului anterior, ca transformata Legendre pe gradele de libertate termic, volumic și magnetic

$$\mathcal{G}^*(T, \pi, \mathcal{H}, N) \equiv \inf_{S, V, \mathfrak{B}} \left\{ U(S, V, \mathfrak{B}, N) - T S + \pi V - \mathcal{H} \mathfrak{B} \right\}, \quad (10.102)$$

având forma diferențială

$$d\mathcal{G}^* = -S dT + V d\pi - \mathfrak{B} d\mathcal{H} + \mu dN. \quad (10.103)$$

Conform definiției, \mathcal{G}^* este o transformată Legendre maximală, astfel că din relația Euler se obține:

$$\mathcal{G}^* = \mu N. \quad (10.104)$$

Pe de altă parte, înlocuind variabilele π și \mathfrak{B} , conform definițiilor (10.96), rezultă că *potențialul Gibbs magnetic este egal cu pseudo-potențialul Gibbs magnetic*²⁹ (dar au variabile diferite):

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^*(T, \pi, \mathcal{H}, N) &= \tilde{\mathcal{G}}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) \\ \pi &= \mathfrak{P} + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2}. \end{aligned}$$

Pe baza proprietății precedente rezultă că ecuațiile de stare deduse din potențialul \mathcal{G}^* sunt identice cu ecuațiile (10.93); se observă însă că este preferabilă utilizarea pseudo-potențialului $\tilde{\mathcal{G}}^*$, datorită faptului că acesta are variabile mai naturale decât potențialul corespunzător \mathcal{G}^* .

²⁹ Egalitatea $\mathcal{G}^* = \tilde{\mathcal{G}}^*$ (ca mărimi, dar nu ca funcții) se poate obține direct prin comparația consecințelor ecuației Euler (10.94) și (10.104).

C. Potențiale termodinamice pentru sisteme deschise

Anterior s-a arătat că lucrul magnetic implică două metode de tratare a sistemelor magnetizabile: ca subsistem închis al unui sistem compus (situație discutată anterior), sau ca sistem deschis aflat într-un volum fixat (iar câmpul magnetic este nenul numai în domeniul de volum fixat).

Dacă se utilizează a doua metodă de tratare, atunci lucrul magnetic are expresia (10.78) și sistemul magnetizabil posedă numai 3 grade de libertate termodinamice: termic, magnetic și chimic (gradul de libertate volumic este înghețat); atunci, forma diferențială fundamentală este

$$dU = T dS + \mathcal{H} d(V_0 \mathcal{B}) + \mu dN . \quad (10.105)$$

Dintre potențialele termodinamice, obținute prin transformări Legendre ale ecuației termodinamice fundamentale $U(S, V_0 \mathcal{B}, N) \equiv U(S, \mathfrak{B}, N; V_0)$, se va discuta numai energia liberă magnetică:

$$\mathcal{F}^*(T, \mathcal{H}, N; V_0) \equiv \inf_{S, \mathfrak{B}} \left\{ U(S, \mathfrak{B}, N; V_0) - T S - \mathcal{H} \mathfrak{B} \right\} , \quad (10.106)$$

care are următoarele proprietăți:

1. forma diferențială:

$$d\mathcal{F}^* = -S dT - V_0 \mathcal{B} d\mathcal{H} + \mu dN ; \quad (10.107)$$

2. la câmp magnetic nul se reduce la energia liberă (potențialul Helmholtz)

$$\mathcal{F}^*(T, 0, N; V_0) = \mathcal{U}_0(T, N; V_0) - T \mathcal{S}_0(T, N; V_0) = \mathcal{F}_0(T, N; V_0) ;$$

3. prin integrarea ecuației de stare magnetice $V_0 \mathcal{B}(T, \mathcal{H}, N) = V_0 [1 + \chi_m] \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$, se obține

$$\mathcal{F}^*(T, \mathcal{H}, N; V_0) = \mathcal{F}_0(T, N; V_0) - V_0 \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} [1 + \chi_m(T, V/N)] . \quad (10.108)$$

Se observă că se obțin rezultate echivalente cu cele ale metodei anterioare, cu simplificarea că gradul de libertate volumic este înghețat.

10.2.3 Coeficienți și procese termodinamice

A. Definiții ale principalilor coeficienți termodinamici

Datorită faptului că sistemele magnetizabile posedă (în cazul cel mai simplu, când sunt fluide) 4 grade de libertate, există un număr mare de coeficienți termodinamici simpli; din cauza acestei complexități, se vor prezenta numai coeficienții uzuali, corespunzători sistemelor magnetizabile închise ($N = \text{constant}$).

a.1. Călduri specifice (sensibile) se definesc pentru procese " φ " neisoterme:

$$c_\varphi = \frac{1}{N} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\varphi = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\varphi . \quad (10.109)$$

În cazul când procesul φ este simplu, se obțin următoarele călduri specifice isobare/isocore și isomagnetizare/isocâmp: $c_{V,m}$, $c_{V,\mathcal{H}}$, $c_{P,m}$, $c_{P,\mathcal{H}}$.

a.2. Călduri specifice latente se definesc pentru procese " ψ " isoterme:

$$\lambda_\psi^{(a)} = \frac{1}{N} T \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_\psi = T \left(\frac{\partial s}{\partial a} \right)_\psi . \quad (10.110)$$

Cazul cel mai important este pentru " ψ " procesul isoterm-isobar și parametrul a este câmpul magnetic $a = \mathcal{H}$, când se obține *coeficientul magneto-caloric isobar* λ și procesul conjugat isoterm-isocâmp cu $a = \mathfrak{B}$, când se obține *coeficientul piezo-caloric isocâmp* $\lambda_{\mathcal{H}}^{(P)}$:

$$\lambda = T \left(\frac{\partial s}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T, \mathfrak{B}} , \quad \lambda_{\mathcal{H}}^{(P)} = T \left(\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{B}} \right)_{T, \mathcal{H}} . \quad (10.111)$$

a.3. Susceptibilitățile (termodinamice) sunt de două categorii: pentru gradul volumic (în acest caz se numesc *coeficienți de compresibilitate*) și pentru gradul magnetic (în acest caz sunt *susceptibilități magnetice*)

$$\kappa_{\varphi} = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{\varphi} = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{\varphi}, \quad (10.112)$$

$$\chi_{\psi}^{(m)} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial (\bar{\mu}_0 \mathcal{H})} \right)_{\psi} = \frac{1}{\bar{\mu}_0} \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_{\psi}. \quad (10.113)$$

În cazurile simple " φ " este un proces izoterm/adiabatic și isomagnetizare/isocâmp; rezultă coeficienții de compresibilitate simpli următori: $\kappa_{T,M}$, $\kappa_{T,\mathcal{H}}$, $\kappa_{s,M}$ și $\kappa_{s,\mathcal{H}}$. Analog " ψ " ca proces simplu este izoterm/adiabatic și isocor/isobar, rezultând următoarele susceptibilități magnetice simple: $\chi_{T,v}^{(m)}$, $\chi_{T,\mathfrak{P}}^{(m)}$, $\chi_{s,v}^{(m)}$ și $\chi_{s,\mathfrak{P}}^{(m)}$.

Se observă pe baza relației (10.71b) că susceptibilitatea magnetică izotermă este proporțională cu susceptibilitatea utilizată în electrodinamică:

$$\chi_{T,v}^{(m)} = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T,v} = \frac{1}{\bar{\mu}_0} \chi_m(T, v).$$

a.4. Coeficienții termici sunt de două categorii, corespunzători celor două grade de libertate netermice-nachimice (gradul volumic și gradul magnetic). Dacă se consideră numai coeficienții termici ai parametrilor extensivi, atunci se definesc următoarele tipuri de coeficienți simpli:

- *coeficienți de dilatare isobari* (și isomagnetizare/isocâmp)

$$\alpha_y = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P},y,N} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P},y}, \quad (10.114)$$

unde indicele y este \mathcal{M} sau \mathcal{H} ;

- *coeficienți piro-magnetici* (și isocori/isobari)

$$\pi_a = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H},a,N} = \left(\frac{\partial \mathfrak{m}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H},a}, \quad (10.115)$$

unde indicele a este V (pentru volum) sau P (pentru presiune).

a.5. Coeficienții micști care exprimă corelații dintre gradele de libertate volumic și magnetic; se vor menționa următorii coeficienți simpli:

- *coeficientul magneto-strictiv*

$$\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T,\mathfrak{P},N} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T,\mathfrak{P}}; \quad (10.116)$$

- *coeficientul piezo-magnetic*

$$\varrho = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T,\mathcal{H},N} = \left(\frac{\partial \mathfrak{m}}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T,\mathcal{H}}. \quad (10.117)$$

B. Relații între coeficienți simpli

Datorită numărului mare de coeficienți termodinamici, existenți pentru sistemele magnetizabile, trebuie făcută o selecție asupra prezentării relațiilor posibile dintre coeficienții simpli; ca urmare, se vor prezenta numai cele mai importante relații: relații de simetrie (consecințe ale unor relații Maxwell) și relații speciale (de tipul Reech - Mayer).

Pentru a evidenția relații de simetrie exprimate prin variabilele temperatură, presiune și intensitatea câmpului magnetic ($T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}$) pentru sistem închis ($N = \text{constant}$), se utilizează

forma diferențială a pseudo-potențialului Gibbs redus $\tilde{g}^*(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H})$, care se obține prin formulele generale de reducere din relațiile (10.90) – (10.91):

$$d\tilde{g}^* = -s dT + v d\mathfrak{P} - m d(\bar{\mu}_0 \mathcal{H}) . \quad (10.118)$$

Din forma diferențială precedentă rezultă 3 ecuații Maxwell care se pot exprima prin coeficienți simpli, rezultând relații de simetrie între acești coeficienți:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T, \mathcal{H}} = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}, \mathcal{H}} \implies \lambda_{\mathcal{H}}^{(P)} = -T v \alpha_{\mathcal{H}} , \quad (10.119a)$$

(relația între coeficientul piezo-caloric isocâmp și coeficientul de dilatare isobar-isocâmp);

$$\left(\frac{\partial s}{\partial (\bar{\mu}_0 \mathcal{H})} \right)_{T, \mathfrak{P}} = \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}, \mathcal{H}} \implies \lambda = \bar{\mu}_0 T \pi_P , \quad (10.119b)$$

(relația între coeficientul magneto-caloric isobar și coeficientul piro-magnetic isobar);

$$\left(\frac{\partial v}{\partial (\bar{\mu}_0 \mathcal{H})} \right)_{T, \mathfrak{P}} = - \left(\frac{\partial m}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T, \mathcal{H}} \implies \frac{v}{\bar{\mu}_0} \gamma = -\varrho . \quad (10.119c)$$

(relația între coeficientul magneto-strictiv și coeficientul piezo-magnetic).

Relații Reech se obțin prin particularizarea relației (3.26), rezultând egalitatea rapoartelor căldurilor specifice isobare, ale coeficienților de compresibilitate și ale susceptibilităților magnetice (isoterme și respectiv adiabatice):

$$\frac{c_{P, m}}{c_{P, \mathcal{H}}} = \frac{\chi_{s, \mathcal{H}}}{\chi_{T, \mathcal{H}}} = \frac{\chi_{s, \mathfrak{P}}^{(m)}}{\chi_{T, \mathfrak{P}}^{(m)}} . \quad (10.120)$$

Analog, prin particularizarea relației Mayer pentru călduri specifice (3.28) se obține

$$c_{P, \mathcal{H}} - c_{P, m} = T v \frac{\alpha_{\mathcal{H}}^2}{\chi_{T, \mathfrak{P}}^{(m)}} . \quad (10.121)$$

Relații similare cu (10.120) – (10.121) se pot obține pentru coeficienții asociați altor seturi de procese simple (de exemplu: isocore, isomagnetizare).

C. Factorizarea unor coeficienți simpli

O caracteristică importantă a unor coeficienți termodinamici este dată de *proprietatea de factorizare*: expresia coeficientului respectiv este suma dintre partea corespunzătoare absenței câmpului magnetic (ca la fluidul neutru) și “partea magnetică”, rezultat datorat factorizării ecuațiilor de stare.

Se va ilustra factorizarea unor coeficienți utilizând variabilele reprezentării Gibbs magnetice³⁰ ($T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N$); în acest caz ecuațiile de stare au formele date de relațiile (10.93).

Entropia este dată de relația (10.93), adică prin omiterea variabilelor (pentru a simplifica scrierea, dar și pentru a putea utiliza variabilele convenabile) se poate exprima în forma

$$S = S_0 + S_{\text{mag}} , \quad (10.122)$$

unde S_0 este entropia mediului magnetizabil ca fluid neutru, în absența câmpului magnetic, iar S_{mag} este partea magnetică a entropiei:

$$S_{\text{mag}} = \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} N = \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_v V . \quad (10.123)$$

³⁰Trebuie să se remarce că pentru a obține unii coeficienți va fi necesar să se utilizeze în mod temporar alte reprezentări termodinamice.

Conform definiției generale (10.109), rezultă că se obține o factorizare a căldurilor specifice:

$$c_{\varphi} = c_{\varphi}^{(0)} + c_{\varphi}^{(\text{mag})}, \quad (10.124)$$

unde $c_{\varphi}^{(0)} = T(\partial s^{(0)}/\partial T)_{\varphi}$ este căldura specifică a mediului magnetizabil în absența câmpului magnetic, iar $c_{\varphi}^{(\text{mag})} = T(\partial s^{(\text{mag})}/\partial T)_{\varphi}$ este partea magnetică a căldurii specifice.

Pentru procesele isobare apar căldurile specifice la câmp magnetic constant sau la magnetizare constantă. Din relația (10.123) rezultă

$$c_{P,\mathcal{H}}^{(\text{mag})} = T \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2}, \quad (10.125)$$

Pentru a obține $c_{P,m}^{(\text{mag})}$ se exprimă entropia magnetică S_{mag} cu ajutorul momentului magnetic dipolar (în locul câmpului magnetic), pe baza relației (10.6b):

$$S_{\text{mag}} = \frac{m^2}{2\bar{\mu}_0 \bar{\chi}_m^2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} N = \frac{-m^2}{2\bar{\mu}_0} \left(\frac{\partial (\bar{\chi}_m)^{-1}}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} N;$$

atunci rezultă pentru partea magnetică a căldurii specifice isobare-isomagnetizare expresia:

$$c_{P,m}^{(\text{mag})} = \frac{-m^2}{2\bar{\mu}_0} T \left(\frac{\partial^2 (\bar{\chi}_m)^{-1}}{\partial T^2} \right)_{\mathfrak{P}}; \quad (10.126)$$

Se observă că pentru un paramagnet ideal $(\bar{\chi}_m)^{-1} \sim T$, astfel că rezultă $c_{P,m}^{(\text{mag})} = 0$, adică $c_{P,m} = c_P^{(0)}$ (căldura specifică isomagnetizare este independentă de câmpul magnetic)³¹.

Este interesant să se remarce că pentru paramagneții ideali energia internă are de asemenea proprietăți particulare. Partea magnetică a densității volumice de energie internă pentru un sistem magnetizabil arbitrar are expresia

$$u^{(\text{mag})} = \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(1 + \chi_m + T \frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right).$$

Pentru un paramagnet ideal se obține că această densitate de energie este egală cu densitatea de energie a câmpului magnetic $u^{(\text{mag})} = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2/2 = w_{\text{mag}}$, adică întreaga energie magnetică este dată numai de către câmpul magnetic, fără să existe contribuție de la procese de magnetizare. Comportarea căldurilor specifice isomagnetizare și a energiei interne sunt similare cu fluidele neutre care satisfac ecuația Clapeyron - Mendeleev, justificându-se astfel termenul "ideal" pentru paramagneții cu susceptibilitate Curie.

Se observă de asemenea că sistemele diamagnetice, având susceptibilitatea magnetică constantă (aproximativ), au partea magnetică a entropiei S_{mag} nulă, conform relației (10.123); ca urmare, sistemele diamagnetice au proprietăți calorice independente de câmpul magnetic (sau de starea de magnetizare).

Spre deosebire de căldurile specifice, coeficientul magneto-caloric isobar are contribuție numai de la partea magnetică a entropiei:

$$\lambda = \bar{\mu}_0 \mathcal{H} T \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}}.$$

Volumul este dat de relația (10.93b), adică se poate exprima în forma:

$$V = V_0 + V_{\text{mag}},$$

unde V este volumul mediului magnetizabil ca fluid neutru, în absența câmpului magnetic, iar V_{mag} este partea magnetică a volumului:

$$V_{\text{mag}} = -\frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T N. \quad (10.127)$$

³¹ Pentru căldura isocoră corespunzătoare se obține același rezultat $c_{V,m}^{(\text{mag})} = c_V^{(0)}$.

Conform definițiilor generale (10.112) și respectiv (10.114), coeficienții de compresibilitate isotermă $\kappa_{T,\mathcal{H}}$ și coeficientul de dilatare isobară $\alpha_{\mathcal{H}}$ (ambii la câmp constant) se factorizează în parte nemagnetică (corespunzătoare mediului magnetizabil ca fluid neutru la câmp nul) și parte magnetică:

$$\kappa_{T,\mathcal{H}} = \kappa_T^{(0)} + \kappa_{T,\mathcal{H}}^{(\text{mag})}, \quad (10.128a)$$

$$\alpha_{\mathcal{H}} = \alpha^{(0)} + \alpha_{\mathcal{H}}^{(\text{mag})}, \quad (10.128b)$$

unde³²

$$\kappa_{T,\mathcal{H}}^{(\text{mag})} = \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2 v_0} \left(\frac{\partial^2 \bar{\chi}_m}{\partial \mathfrak{P}^2} \right)_T, \quad (10.129a)$$

$$\alpha_{\mathcal{H}}^{(\text{mag})} = -\frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2 v_0} \frac{\partial^2 \bar{\chi}_m}{\partial T \partial \mathfrak{P}}. \quad (10.129b)$$

Spre deosebire de coeficienții precedenți, coeficientul magneto-strictiv rezultă numai din partea magnetică a ecuației de stare volumică³³

$$\gamma \approx -\frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}}{v_0} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T. \quad (10.130)$$

D. Procese termodinamice

Pe baza rezultatelor anterioare se vor discuta cele mai semnificative procese termodinamice ale sistemelor magnetizabile (se va discuta cazul când se utilizează setul de variabile $T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N = \text{constant}$).

d.1. Magnetizare isotermă Se consideră mediul magnetizabil aflat inițial la câmp magnetic nul ($T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}_i = 0, N$) și se aplică în mod isoterm-isobar câmpul magnetic, astfel încât starea finală are parametrii ($T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}_f = \mathcal{H}, N$).

Utilizând expresia (10.93a) pentru entropie, cantitatea de căldură transferată în acest proces este

$$\begin{aligned} Q_{if} &= T \Delta S_{if} = T \{ S(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) - S(T, \mathfrak{P}, 0, N) \} \\ &= \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} T \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} N. \end{aligned} \quad (10.131)$$

Datorită faptului că $\bar{\chi}_m(T, \mathfrak{P})$ este în general o funcție descrescătoare în raport cu temperatura, rezultă că în procesul de magnetizare mediul magnetizabil cedează căldură: $Q_{if} < 0$.

d.2. Demagnetizare adiabatic-isobară Se consideră mediul magnetizabil aflat inițial în câmp magnetic \mathcal{H} și având temperatura T_i ; printr-un proces adiabatic-isobar cuasi-static câmpul magnetic este redus la valoarea nulă.

Datorită faptului că ecuația procesului este $S(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) = \text{constant}$, cu condițiile suplimentare $\mathfrak{P} = \text{constant}$ și $N = \text{constant}$, atunci prin utilizarea expresiei (10.93a), se obține ecuația temperaturii:

$$S(T_i, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) = S(T_f, \mathfrak{P}, 0, N);$$

adică după simplificări banale, se obține:

$$s^0(T_i, \mathfrak{P}) + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} = s^0(T_f, \mathfrak{P}). \quad (10.132)$$

Datorită faptului că susceptibilitatea magnetică este în general o funcție descrescătoare în raport cu temperatura ($\partial \bar{\chi}_m / \partial T$)_{mathfrak{P}} < 0 și că entropia $s^0(T, \mathfrak{P})$ este o funcție crescătoare de temperatură, rezultă $s_i < s_f$, adică mediul magnetizabil se răcește la demagnetizarea adiabatică: $T_f < T_i$.

³²De fapt, factorizarea se obține numai dacă se consideră că efectele magnetice sunt mici, astfel ca să se poată aproxima $v \approx v_0$ la numitori.

³³Se consideră că efectele magneto-strictive sunt mici, astfel că se poate face aproximația $v \approx v_0$, la numitor.

d.3. Efecte magneto-strictive și piezo-magnetice

Efectul magneto-strictiv constă în variația volumului mediului magnetizabil datorită variației câmpului magnetic, în condiții isoterm-isobare (mediul magnetizabil fiind în condiția de sistem termodinamic închis)³⁴; coeficientul magneto-strictiv este definit prin expresia (10.116). *Efectul piezo-magnetic* constă în variația momentului magnetic dipolar al mediului magnetizabil, datorită variației de presiune, în condiții isoterme și la câmp magnetic constant (în plus, mediul magnetizabil fiind în condiția de sistem termodinamic închis)³⁵; coeficientul piezo-magnetic este definit prin expresia (10.117).

Între coeficienții celor două efecte este relația de simetrie (10.53), iar expresiile corespunzătoare pot fi explicitate prin utilizarea susceptibilității magnetice:

$$\gamma = -\frac{1}{v} \varrho = \frac{-\bar{\mu}_0 \mathcal{H}}{v} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T. \quad (10.133)$$

Se observă că pentru a avea un efect magneto-strictiv și un piezo-magnetic este necesar ca $\bar{\chi}_m$ să depindă de presiune; conform expresiilor (10.76), rezultă că numai paramagneții neideali prezintă aceste efecte.

Utilizând ecuația de stare volumică (10.26b), se poate evalua efectul magneto-strictiv global, adică variația volumului mediului magnetizabil, la magnetizarea isoterm-isobară:

$$\Delta V_{if}(\mathcal{H}) = V(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}, N) - V(T, \mathfrak{P}, 0, N) = -\frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \bar{\chi}_m}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T N. \quad (10.134)$$

Din expresia precedentă rezultă că în cazul când susceptibilitatea magnetică este o funcție descrescătoare de presiune ($\partial \bar{\chi}_m / \partial \mathfrak{P} < 0$), atunci se obține o contracție (o micșorare a volumului) la magnetizarea mediului magnetizabil.

10.2.4 Tranziția de fază supraconductoare

A. Fenomenologie

Starea supraconductoare este o stare specială (de fapt este o fază) pe care o au unele metale și aliaje la temperaturi joase, care este caracterizată prin următoarele proprietăți:

– rezistivitatea electrică a supraconductorului este *nulă* (efect Kamerlingh Onnes);

– dacă se introduce supraconductorul într-un câmp magnetostatic, atunci câmpul magnetic din interiorul supraconductorului este *nul* (efect Meissner - Ochsenfeld, adică supraconductorul se comportă ca un diamagnet perfect);

– un câmp magnetic suficient de intens produce o tranziție de fază de la starea supraconductoare la starea normală (în care rezistivitatea electrică este nenulă și sistemul se comportă ca paramagnet), câmpul minim care “distruge” starea supraconductoare numit *câmpul critic* fiind dependent de temperatură $\mathcal{H}_c(T)$; altfel spus, la o temperatură suficient de coborâtă $T < T_c$ starea supraconductoare există numai în prezența unui câmp magnetostatic suficient de mic: $\mathcal{H} < \mathcal{H}_c(T)$.

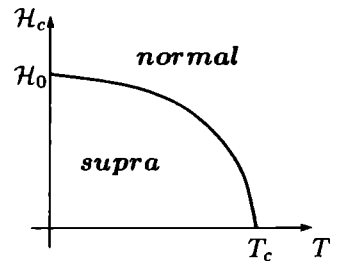


Figura 10.7: Câmpul magnetic critic reprezentat ca funcție de temperatură.

Câmpul magnetic critic depinde de temperatură după o lege parabolică (legea Tuyn)

$$\mathcal{H}_c(T) = \mathcal{H}_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad (10.135)$$

care este bine verificată experimental și este de asemenea obținută în cadrul teoriilor microscopice.

În figura 10.7 este ilustrată dependența de temperatură a câmpului magnetic critic.

³⁴ Adică efectul magneto-strictiv se poate considera ca răspunsul volumic al mediului magnetizabil la o perturbație magnetică.

³⁵ Se observă că efectul piezo-magnetic se poate considera ca răspunsul magnetic al mediului magnetizabil la o perturbație volumică, fiind conjugat efectului magneto-strictiv.

Din legea Tuyn se observă următoarele caracteristici:

- i. constanta \mathcal{H}_0 este câmpul magnetic critic la temperatura nulă;
- ii. parametrul T_c este temperatura maximă la care poate exista faza supraconductoare (câmpul magnetic critic este nul la această temperatură);
- iii. pentru temperaturi ridicate (supra-critice) $T > T_c$, este posibilă numai *faza normală*;
- iv. la temperaturi subcritice ($T < T_c$), starea supraconductoare se realizează la câmpuri magnetice mici $\mathcal{H} < \mathcal{H}_c(T)$, iar la câmpuri magnetice intense $\mathcal{H} > \mathcal{H}_c(T)$ se realizează starea normală.

Datorită faptului că se utilizează termodinamica proceselor cuasi-stactice, iar conducție electrică este un fenomen de transport care implică utilizarea termodinamicii proceselor ireversibile, se vor deduce proprietăți termodinamice ale tranziției de fază stare normală - stare supraconductoare utilizând numai informațiile magnetice, reprezentate prin consecințele efectului Meissner - Ochsenfeld. Astfel, pe baza relațiilor (10.71) – (10.72) se obțin următoarele comportări ale inducției magnetice și ale magnetizării în cele două faze (normală și supraconductoare).

• În faza normală susceptibilitatea magnetică este foarte mică, astfel că se poate aproxima cu valoare nulă $\chi_m^{(n)} \approx 0$; ca rezultat magnetizarea este aproximativ nulă și inducția magnetică egală (aproximativ) cu valoarea din vid

$$\begin{cases} M_n \approx 0, \\ B_n \approx \mu_0 \mathcal{H}. \end{cases} \quad (10.136a)$$

• În faza supraconductoare sistemul se comportă ca un diamagnet ideal, astfel că susceptibilitatea magnetică este $\chi_m^{(s)} = -1$; ca rezultat magnetizarea este egală în mărime cu intensitatea câmpului magnetic (dar opusă acestuia) și inducția magnetică este nulă

$$\begin{cases} M_s = -\mathcal{H}, \\ B_s = 0. \end{cases} \quad (10.136b)$$

În figura 10.8 sunt reprezentate dependențele magnetizării și ale inducției magnetice ca funcție de câmpul magnetic la o temperatură subcritică $T < T_c$ (atunci, starea supraconductoare este la valori mici ale câmpului magnetic $\mathcal{H} < \mathcal{H}_c$, iar starea normală este la valori mari ale câmpului magnetic $\mathcal{H} > \mathcal{H}_c$).

Se observă că, dacă se consideră în sensul teoriei Landau că faza supraconductoare este mai ordonată decât faza normală, atunci magnetizarea poate fi aleasă ca parametru de ordine³⁶.

Pentru a simplifica problema se va considera că sistemul care poate fi supraconductor este un cilindru foarte lung, iar câmpul magnetic este uniform (constant în spațiu) și orientat paralel cu axa cilindrului, după cum este ilustrat în figura 10.9. În acest caz efectele demagnetizante³⁷ sunt neglijabile, astfel încât se poate considera câmpul magnetic din interiorul cilindrului ca fiind egal cu câmpul magnetic extern: $\mathcal{H}_{loc} = \mathcal{H}_{ext}$ (în consecință, acest câmp magnetostatic intern este, de asemenea, un câmp uniform).

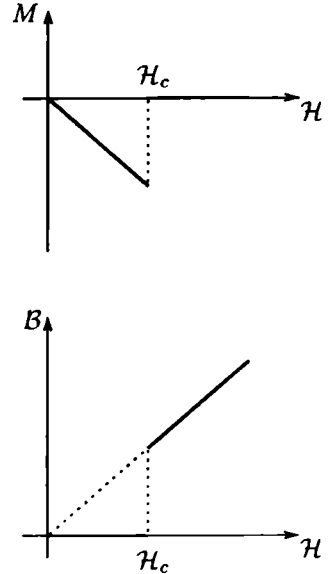


Figura 10.8: Dependența în raport cu câmpul magnetic a inducției magnetice și a magnetizării.

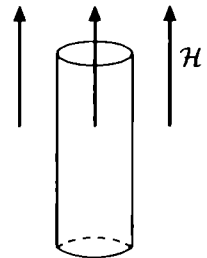


Figura 10.9: Geometria sistemului supraconductor.

³⁶Observația precedentă implică o comportare a tranziției de fază normal - supraconductor ca fiind de ordinul 2. Se va arăta în această secțiune că tranziția de fază normal - supraconductor este de ordinul 2 (în sensul lui Ehrenfest) la câmp magnetic nul.

³⁷Efectele demagnetizante sunt produse de curenții de magnetizare superficiali care apar pe frontierele sistemului magnetizabil, iar acești curenți demagnetizanți depind de geometria sistemului și modifică valoarea câmpului magnetic în interiorul sistemului magnetizabil. În electrodinamică se arată că pentru cilindri lungi curenții demagnetizanți sunt neglijabili.

B. Potențialele chimice ale celor două faze

Se consideră bara cilindrică, care poate efectua o tranziție de fază supraconductoare și care a fost definită în subsecțiunea precedentă; în aceste condiții parametrii termodinamici naturali ai sistemului studiat sunt temperatura T , presiunea \mathfrak{P} , intensitatea câmpului magnetic \mathcal{H} și numărul de particule N (în general supraconductorii au efecte magneto-strictive, care sunt însă mici, astfel încât în mod riguros volumul variază la modificarea câmpului magnetic).

Pentru a stabili condiția de echilibru între fazele normală și supraconductoare se face apel la expresia generală a potențialului chimic (10.93c), împreună cu relația dintre susceptibilitățile volumică și specifică (10.73):

$$\mu(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}) = \mu_0(T, \mathfrak{P}) - \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \bar{\chi}_m(T, \mathfrak{P}), \quad \bar{\chi}_m = \frac{V}{N} \chi_m.$$

Prin utilizarea valorilor susceptibilităților magnetice pentru cele două faze (adică $\chi_m^{(n)} \approx 0$, $\chi_m^{(s)} = -1$), se obțin expresiile potențialului chimic al fazei normale μ_n și respectiv al fazei supraconductoare μ_s :

$$\mu_n(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}) = \mu_{0n}(T, \mathfrak{P}), \quad (10.137a)$$

$$\mu_s(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}) = \mu_{0s}(T, \mathfrak{P}) + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \frac{V}{N}. \quad (10.137b)$$

În figura (10.10) sunt reprezentate potențialele chimice ale celor două faze ca funcții de câmpul magnetic, pentru o temperatură subcritică³⁸ $T < T_c$.

Datorită faptului că faza mai stabilă are un potențial chimic mai mic [conform discuției prezentate în Capitolul (6)], pe baza expresiilor (10.137) se poate stabili o relație între părțile nemagnetice ale celor două potențiale chimice și câmpul magnetic critic.

Dacă se alege o temperatură subcritică ($T < T_c$), la valori subcritice ale câmpului magnetic $\mathcal{H} < \mathcal{H}_c$ faza stabilă este faza supraconductoare, astfel că potențialele chimice nemagnetice satisfac inegalitatea $\mu_{0n} < \mu_{0s}$. Pentru valoarea critică a intensității câmpului magnetic $\mathcal{H} = \mathcal{H}_c$ se produce echilibrul (coexistența) celor două faze, ceea ce implică egalitatea potențialelor chimice corespunzătoare:

$$\mu_n(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}_c(T)) = \mu_s(T, \mathfrak{P}, \mathcal{H}_c(T)),$$

iar în figura (10.10) cele două curbe se intersectează.

În relația precedentă, prin substituirea expresiilor (10.137), se obține:

$$\mu_{0n}(T, \mathfrak{P}) = \mu_{0s}(T, \mathfrak{P}) + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}_c^2(T)}{2} \frac{V_c}{N} \chi_m, \quad (10.138)$$

unde V_c este volumul sistemului la valoarea critică a câmpului magnetic $\mathcal{H}_c(T)$.

C. Salturile mărimilor termodinamice la tranziția de fază

Se vor utiliza relațiile (10.138) și (10.135), împreună cu ecuațiile de stare (10.93), pentru a determina saltul de entropie, iar apoi saltul de căldură specifică (isocoră și la câmp magnetic constant) pentru tranziția de fază.

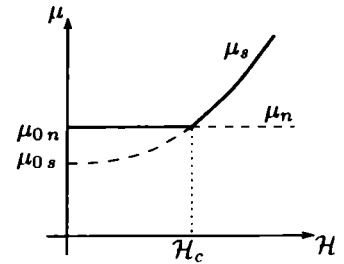


Figura 10.10: Potențialul chimic ca funcție de intensitatea câmpului magnetic.

³⁸ Deoarece efectele magneto-strictive sunt mici (volumul este o funcție lent variabilă în raport cu câmpul magnetic), potențialul chimic al fazei supra-conductoare este aproximativ o funcție pătratică (convexă) de intensitatea câmpului magnetic; această dependență nu este în contradicție cu principiile termodinamicii deoarece este necesar ca $\mu(T, \pi = \mathfrak{P} + \mu_0 \mathcal{H}^2/2, \mathcal{H})$ să fie o funcție concavă în raport cu variabilele T , π și \mathcal{H} .

C.1. Saltul de entropie se obține prin derivarea potențialelor Gibbs magnetice ale celor două faze în raport cu temperatura, pe baza formei diferențiale (10.103) sau în mod echivalent a formei (10.91).

Potențialele Gibbs magnetice se obțin din potențialele chimice prin utilizarea relației (10.104), astfel încât sunt valabile expresiile:

$$\mathcal{G}_n^* = \mu_n \cdot N = \mu_{0n} N = \left(\mu_{0s} + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}_c^2(T)}{2} \frac{V_c}{N} \right) N ,$$

$$\mathcal{G}_s^* = \mu_s \cdot N = \left(\mu_{0s} + \frac{\bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2}{2} \frac{V}{N} \right) N .$$

În continuare, prin derivări în raport cu temperatura, la valori constante ale parametrilor $\pi = \mathfrak{P} + \bar{\mu}_0 \mathcal{H}^2/2$, $\mathfrak{B} = V \cdot \bar{\mu}_0 (1 + \chi) \mathcal{H}$, N (sau echivalent \mathfrak{P} , \mathcal{H} , N constante) și în plus neglijând efectele de dilatare (dependența de temperatură a volumului) se obțin expresiile entropiilor celor două faze:

$$S_n = - \left(\frac{\partial \mathcal{G}_n^*}{\partial T} \right)_{\pi, \mathfrak{B}, N} \approx \left(\frac{\partial \mu_{0s}}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} N - \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_c(T) \frac{d\mathcal{H}_c(T)}{dT} V_c , \quad (10.139a)$$

$$S_s = - \left(\frac{\partial \mathcal{G}_s^*}{\partial T} \right)_{\pi, \mathfrak{B}, N} \approx \left(\frac{\partial \mu_{0s}}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} N . \quad (10.139b)$$

Din expresiile anterioare rezultă saltul de entropie la tranziția de fază normal - supraconductor (exprimat cu ajutorul câmpului magnetic critic):

$$S_n - S_s = - \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_c(T) \frac{d\mathcal{H}_c(T)}{dT} V_c . \quad (10.140)$$

Rezultatul anterior implică următoarele consecințe.

i. Câmpul magnetic critic $\mathcal{H}_c(T)$ este o funcție descrescătoare de temperatură, ceea ce implică o valoare mai mare a entropiei în faza normală $S_n > S_s$ (pe stările de coexistență ale celor două faze); acest rezultat se poate interpreta că faza supraconductoare este mai ordonată ca faza normală.

ii. Prin utilizarea legii Tuyn (10.135) se poate explicita saltul de entropie și se obține

$$S_n - S_s = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_0^2 \frac{2T}{T_c^2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] V_c ;$$

expresia precedentă a saltului de entropie arată că în prezența câmpului magnetic (când temperatura tranziției de fază este subcritică $T < T_c$) saltul de entropie este *nenul*, ceea ce implică o tranziție de fază de ordinul 1, dar la câmp magnetic nul (când tranziția de fază are loc la temperatura critică $T = T_c$) saltul de entropie este *nul*, ceea ce implică o tranziție de fază de ordinul (cel puțin) 2.

iii. Saltul de entropie determină căldura latentă a tranziției de fază, astfel că se obține

$$\Lambda = T (S_n - S_s) = 2\bar{\mu}_0 \mathcal{H}_0^2 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] V_c \xrightarrow{T \nearrow 0} 0 .$$

iv. Rezultatul anterior (saltul de entropie la tranziția de fază normal - supraconductor) se putea deduce din ecuația Clapeyron - Clausius generalizată (6.19) cu ipoteza că tranziția de fază este de ordinul 1. În acest caz gradul de libertate netermic-nechimic "i" este gradul magnetic, având parametrul extensiv $X_i = V B$ și parametrul intensiv conjugat $P_i = \mathcal{H}$ [se observă că parametrul intensiv la echilibrul fazelor este câmpul magnetic critic $\mathcal{H}_c(T)$]; atunci ecuația (6.19) devine

$$- \frac{d\mathcal{H}_c(T)}{dT} = \frac{S_n - S_s}{(V B)_n - (V B)_s} .$$

Pe baza relațiilor (10.136) se exprimă parametrii extensivi ai celor două faze coexistente: pentru faza supraconductoare este $(V B)_s = 0$, iar pentru faza normală este $(V B)_n = V \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$,

astfel că ecuația precedentă devine

$$-\frac{d\mathcal{H}_c(T)}{dT} = \frac{S_n - S_s}{V\bar{\mu}_0\mathcal{H}_c},$$

ceea ce este echivalent cu relația (10.140).

C.2. Saltul de căldură specifică se obține din rezultatele anterioare, care au fost deduse pentru saltul de entropie.

Conform definiției (10.109), capacitatea calorică (sensibilă) isobară și la câmp constant (pentru fiecare fază) are expresia

$$C_{P,\mathcal{H},N}^{(n/s)} = T \left(\frac{\partial S_{n/s}}{\partial T} \right)_{\mathfrak{p},\mathcal{H},N}.$$

Prin utilizarea expresiilor entropiilor celor două faze (10.139) se obțin expresiile corespunzătoare pentru capacitățile calorice

$$C_{P,\mathcal{H},N}^{(n)} = -T \left(\frac{\partial^2 \mu_{0n}}{\partial T^2} \right)_{\mathfrak{p},N} N - \bar{\mu}_0 T \frac{d}{dT} \left[\mathcal{H}_c(T) \frac{d\mathcal{H}_c(T)}{dT} V_c \right], \quad (10.141a)$$

$$C_{P,\mathcal{H},N}^{(s)} = -T \left(\frac{\partial^2 \mu_{0n}}{\partial T^2} \right)_{\mathfrak{p},N} N. \quad (10.141b)$$

Pe baza expresiilor anterioare și neglijând dependența de temperatură a volumului (adică se efectuează din nou aproximația $V_c \approx \text{constant}$) se obține diferența dintre capacitățile calorice isobare și la câmp magnetic constant ale celor două faze, exprimată cu ajutorul câmpului magnetic critic:

$$C_{P,\mathcal{H},N}^{(n)} - C_{P,\mathcal{H},N}^{(s)} = -\bar{\mu}_0 T \left[\left(\frac{d\mathcal{H}_c}{dT} \right)^2 + \mathcal{H}_c \frac{d^2\mathcal{H}_c}{dT^2} \right] V_c;$$

în continuare se utilizează legea Tuyn (pentru a explicita dependența de temperatură a câmpului critic), astfel încât diferența capacităților calorice isobar-isocâmp ale celor două faze devine:

$$C_{P,\mathcal{H},N}^{(n)} - C_{P,\mathcal{H},N}^{(s)} = -2\bar{\mu}_0\mathcal{H}_0^2 \frac{T}{T_c^2} \left\{ 2 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 - \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right] \right\} V_c. \quad (10.142)$$

Din relația precedentă se obține saltul densității de capacitate calorică isobară și la câmp magnetic constant, calculat la temperatura critică T_c (când se anulează saltul de entropie)³⁹

$$\Delta c_{P,\mathcal{H}} \Big|_{T_c} = -4 \frac{\bar{\mu}_0\mathcal{H}_0^2}{T_c} < 0, \quad (10.143)$$

numită *formula Rutgers*.

Saltul nenul al capacității calorice (care se exprimă printr-o derivată de ordinul 2 a potențialului termodinamic) arată că la temperatura critică (adică la câmp magnetic nul) tranziția de fază normal - supraconductor este de ordinul 2.

Dependența de temperatură a capacității calorice este ilustrată în figura 10.11, evidențiindu-se saltul la temperatura critică.

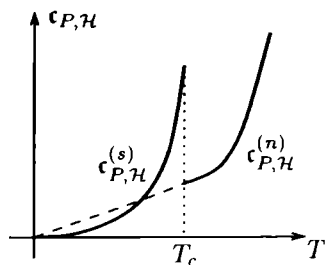


Figura 10.11: Saltul densității de capacitate calorică.

³⁹Densitatea volumică de capacitate calorică isobar-isocâmp (pentru oricare dintre faze) la temperatura critică este

$$c_{P,\mathcal{H}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_{P,\mathcal{H},N}^{(n/s)}}{V} \Big|_{T_c} = \frac{C_{P,\mathcal{H},N}^{(n/s)}|_{T_c}}{V_c}.$$

D. Concluzii asupra tranziției de fază

Pe baza rezultatelor anterioare se remarcă următoarele proprietăți ale tranziției de fază normal - supraconductor:

i. Dacă tranziția de fază se face la temperatura critică (adică în absența câmpului magnetic), atunci

- saltul de entropie este nul, ceea ce implică o căldură latentă de tranziție nulă,
- saltul de căldură specifică este finit (nenul);

ca urmare în această situație tranziția de fază este *de specia a II-a*.

ii. Dacă tranziția de fază se face în prezența câmpului magnetic (evident în acest caz $\mathcal{H} < \mathcal{H}_c(T)$ și $T < T_c$), atunci saltul de entropie este nenul (faza normală are entropia mai mare), astfel că tranziția de fază este *de specia I-a*.

iii. Caracteristicile acestei tranziții de fază sunt în concordanță cu teoria Landau. În acest caz faza normală este faza dezordonată și faza supraconductoare este faza ordonată; totuși, parametrul de ordine nu are o semnificație simplă (cum era cazul tranzițiilor de fază parafero), acesta fiind explicabil numai prin utilizarea unei teorii microscopice bazate pe mecanica cuantică. Mai mult, deși saltul de căldură specifică se poate obține prin particularizarea ecuației Landau (6.52), funcționala Landau este mai complexă și întreaga teorie Landau trebuie generalizată⁴⁰.

⁴⁰Teoria termodinamică a tranzițiilor de fază normal - supraconductor și normal - suprafluid este cunoscută sub numele *teoria Ginzburg - Landau*.

Capitolul 11

Soluții

11.1 Definiții

În cazul sistemelor termodinamice constituite din mai multe specii chimice și care se află într-o singură fază, se utilizează noțiunile *amestec* și *soluție*. Deși există mai multe accepțiuni ale acestor termeni utilizate în literatură vom adopta următoarele definiții:

amestec este o fază omogenă constituită din particule de specii chimice diferite și care pot eventual să participe la reacții chimice,

soluție este o fază omogenă (atât din punct de vedere fizic, cât și din punct de vedere chimic) care conține mai multe componente chimice dintre care o componentă chimică este dominantă (în general se consideră cazul componentelor chimice nereactante).

Datorită faptului că sunt prezente mai multe specii de particule se vor utiliza următoarele notații:

- $\{ N_j \}_{j=1, \dots, n}$ este setul numerelor de particule ale fiecărei specii chimice,
- $N = \sum_{j=1}^n N_j$ este numărul total de particule,
- $c_j = N_j/N$, ($j = 1, \dots, n$) este concentrația procentuală a speciei chimice "j"; conform definiției, se observă că setul concentrațiilor procentuale satisfac relația $\sum_{j=1}^n c_j = 1$.

Deși se pot studia soluții sau amestecuri având componente cu proprietăți termodinamice arbitrare, totuși cazul cel mai important pentru aplicații practice și cel mai simplu din punct de vedere teoretic este cazul când sistemul este de tipul unui fluid neutru multi-component (adică fiecare componentă are proprietăți de tipul fluid neutru, astfel că sistemul total are numai gradul de libertate termic, gradul de libertate volumic și mai multe grade de libertate chimice). În continuare se va considera numai cazul simplu menționat anterior.

Pentru un amestec sau o soluție care se află la temperatura T , presiunea \mathfrak{P} și are numerele de particule pentru speciile chimice componente N_1, \dots, N_n potențialul termodinamic natural este potențialul Gibbs $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N_1, \dots, N_n)$.

Se vor lista principalele proprietăți ale potențialului Gibbs care sunt importante pentru studiul amestecurilor sau al soluțiilor:

– forma diferențială este

$$d\mathcal{G} = -S dT + V d\mathfrak{P} + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j, \quad (11.1)$$

– relația Euler este

$$\mathcal{G} = \sum_{j=1}^n \mu_j N_j, \quad (11.2)$$

– potențialul chimic al unei componente chimice este

$$\mu_j = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N_j} \right)_{T, \mathfrak{P}, \{N_i\}}, \quad (11.3)$$

– potențialul chimic al unei componente chimice fiind o funcție omogenă de gradul 1 în raport cu numerele de particule, astfel că acesta depinde numai de concentrațiile procentuale ale componentelor chimice

$$\mu_j(T, \mathfrak{P}, N_1, \dots, N_n) = \mu_j(T, \mathfrak{P}, c_1, \dots, c_{n-1}). \quad (11.4)$$

11.2 Amestecuri de gaze ideale

11.2.1 Potențialul Gibbs al amestecului de gaze ideale

Se consideră un amestec constituit din n gaze ideale care se află la echilibru într-o incintă având temperatura T și presiunea \mathfrak{P} , iar fiecare componentă având numărul de particule N_j , ($j = 1, \dots, n$).

Pentru un gaz ideal (cu o singură componentă chimică) s-au dedus în Capitolul 7 expresiile mărimilor termodinamice utilizând variabilele (T, V, N); astfel presiunea, energia internă și entropia componentei "j" au expresiile (7.101), (7.103) și (7.104):

$$\begin{aligned} \mathfrak{P}_j &= N_j \frac{k_B T}{V}, \\ U_j &= N_j \left[\int c_V^{(j)}(T) dT + u_0^{(j)} \right], \\ S_j &= N_j \left[\int \frac{c_V^{(j)}(T)}{T} dT + k_B \ln \left(\frac{V}{N_j} \right) + s_0^{(j)} \right]. \end{aligned}$$

Pentru amestecul de gaze presiunea, energia internă și entropia se obțin prin însumarea contribuțiilor fiecărei componente

$$\mathfrak{P} = \sum_{j=1}^n N_j \frac{k_B T}{V} \equiv N \frac{k_B T}{V}, \quad (11.5)$$

$$U = \sum_{j=1}^n N_j \left[\int c_V^{(j)}(T) dT + u_0^{(j)} \right], \quad (11.6)$$

$$S = \sum_{j=1}^n N_j \left[\int \frac{c_V^{(j)}(T)}{T} dT + k_B \ln \left(\frac{V}{N_j} \right) + s_0^{(j)} \right]. \quad (11.7)$$

Utilizând relația (11.5) se exprimă volumul incintei prin presiune și numărul total de particule ale amestecului

$$V = \frac{N k_B T}{\mathfrak{P}}; \quad (11.8)$$

atunci, se înlocuiește volumul din expresia entropiei (11.7) cu ajutorul relației (11.8) și rezultă

$$S = \sum_{j=1}^n N_j \left[\int \frac{c_V^{(j)}(T)}{T} dT + k_B \ln \left(\frac{N}{N_j} \frac{k_B T}{\mathfrak{P}} \right) + s_0^{(j)} \right]. \quad (11.9)$$

Potențialul Gibbs al amestecului de gaze ideale se obține cu ajutorul expresiilor (11.6) pentru energia internă $U(T, \{N\})^1$, (11.9) pentru entropie $S(T, \mathfrak{P}, \{N\})$ și (11.8) pentru volum $V(T, \mathfrak{P}, \{N\})$; astfel rezultă următoarea expresie

$$\begin{aligned} G(T, \mathfrak{P}, \{N\}) &= U(T, \{N\}) - T S(T, \mathfrak{P}, \{N\}) + \mathfrak{P} V(T, \mathfrak{P}, \{N\}) \\ &= \sum_{j=1}^n N_j \left[\varphi_j(T) + k_B T \ln \mathfrak{P} \right] + k_B T \sum_{j=1}^n N_j \ln \frac{N_j}{N}, \end{aligned} \quad (11.10)$$

¹ Energia internă în reprezentarea energiei libere $U(T, V, \{N\})$ este independentă de volum, astfel că această mărime este independentă de presiune în reprezentarea potențialului Gibbs.

unde $\varphi_j(T)$ este partea dependentă numai de temperatură a contribuției componenteii "j" la potențialul Gibbs:

$$\varphi_j(T) = \int c_V^{(j)}(T) dT - T \int \frac{c_V^{(j)}(T)}{T} dT - k_B T \ln(k_B T) + k_B T + u_0^{(j)} - s_0^{(j)} T. \quad (11.11)$$

11.2.2 Potențialele chimice ale componentelor

A. Cazul componenteii pure implică valori nule ale numerelor de particule pentru toate celelalte componente și prezența numai a componenteii considerate:

$$\begin{cases} N_l = N, \\ N_j = 0, \quad (j \neq l). \end{cases}$$

Atunci, prin particularizarea expresiei (11.10), potențialul Gibbs al componenteii "l" când se află singură în incintă are expresia²:

$$\mathcal{G}_l(T, \mathfrak{P}, N_l) = N_l [\varphi_l(T) + k_B T \ln \mathfrak{P}].$$

Potențialul chimic al componenteii "l" pure (aflată singură în incintă) se obține prin derivarea potențialului Gibbs corespunzător în raport cu numărul de particule:

$$\mu_l^0(T, \mathfrak{P}) \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{G}_l}{\partial N_l} \right)_{T, \mathfrak{P}} = \varphi_l(T) + k_B T \ln \mathfrak{P}. \quad (11.12)$$

B. Cazul componenteii în amestec permite determinarea potențialului chimic al componenteii respective pe baza formei diferențiale (11.1) a potențialului Gibbs al amestecului și cu ajutorul expresiei (11.10)

$$\begin{aligned} \mu_l(T, \mathfrak{P}, \{N\}) &\equiv \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N_l} \right)_{T, \mathfrak{P}, \{N\}} \\ &= \varphi_l(T) + k_B T \ln \mathfrak{P} + k_B T \left[\ln \frac{N_l}{N} + N_l \frac{1}{N_l} - \sum_j N_j \frac{1}{N} \right]; \end{aligned}$$

observând că ultimii 2 termeni se anihilează reciproc și luând în considerare expresia (11.12) potențialului chimic pentru componenta considerată când aceasta se află în stare pură, rezultă

$$\mu_l(T, \mathfrak{P}, c_l) = \mu_l^0(T, \mathfrak{P}) + k_B T \ln c_l. \quad (11.13)$$

Din expresia precedentă se observă următoarele proprietăți:

- potențialul chimic al unui gaz ideal aflat într-un amestec cu alte gaze ideale depinde numai de concentrația procentuală a componenteii considerate, dar este independent de concentrațiile procentuale ale celorlalte componente ale amestecului (numerele de particule ale celorlalte gaze apar numai în expresia concentrației procentuale c_l);
- datorită faptului că, prin definiție, concentrațiile procentuale ale tuturor componentelor sunt subunitare ($c_j < 1$) expresia (11.13) arată că în amestec potențialul chimic al unui gaz ideal este mai mic decât în stare pură: $\mu_j < \mu_j^0$.

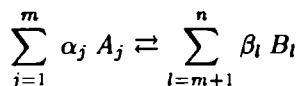
²Pentru a obține potențialul Gibbs al componenteii "l" aflate singură în incintă, prin particularizarea expresiei corespunzătoare amestecului, se utilizează pentru al doilea termen al expresiei (11.10) identitățile matematice următoare:

$$N_j \ln \frac{N_j}{N} = \begin{cases} = 1 \cdot \ln 1 & = 0, \quad j = l \\ = \lim_{x \rightarrow 0} x \ln \left(\frac{x}{N} \right) & = 0, \quad j \neq l. \end{cases}$$

De fapt, potențialul Gibbs al unei componente aflate singure în incintă se poate determina direct din rezultatele pentru gazul ideal (evident, în acest caz se obține același rezultat ca cel produs prin particularizare din expresia corespunzătoare amestecului).

11.2.3 Condiția de echilibru față de reacții chimice

A. Reacții chimice: se consideră o reacție chimică generală în care componentele chimice inițiale sunt $\{A_j\}_{j=1,\dots,m}$ și componentele chimice rezultante sunt $\{B_l\}_{l=m+1,\dots,n}$ (unde A_j și B_l sunt simbolurile chimice ale componentelor reacției considerate). Conform standardelor din chimie reacția anterioară se notează simbolic în forma



unde mărimile $\{\alpha_j\}_{j=1,\dots,m}$ și $\{\beta_l\}_{l=m+1,\dots,n}$ sunt numere întregi pozitive, numite *coeficienți stoichiometrici*.

Dacă se consideră δN reacții chimice, atunci variațiile numerelor de molecule corespunzătoare sunt

$$\begin{cases} \delta N_j = -\alpha_j \delta N, & (j = 1, \dots, m), \\ \delta N_l = +\beta_l \delta N, & (l = m + 1, \dots, n). \end{cases}$$

Datorită faptului că reacția chimică se poate desfășura în ambele sensuri, este convenabil să se introducă o notație comună pentru ambele tipuri de componente chimice (inițiale și finale); astfel, coeficienții stoichiometrici generalizați sunt numere întregi pozitive (pentru componentele rezultante la reacția directă) sau negative (pentru componentele inițiale la reacția directă):

$$\nu_i = \begin{cases} -\alpha_i, & (i = 1, \dots, m), \\ \beta_i, & (i = m + 1, \dots, n). \end{cases}$$

Atunci, variația numărului de molecule ale unei componente când se produc δN reacții chimice este

$$\delta N_i = \nu_i \delta N, \quad (i = 1, \dots, n)$$

(expresia este valabilă pentru ambele tipuri de componente chimice).

B. Condiția de echilibru chimic: se consideră sistemul constituit din n componente chimice reactante, reacția chimică fiind caracterizată de coeficienții stoichiometrici generalizați $\{\nu_i\}_{i=1,\dots,n}$. Dacă sistemul este în condiții de echilibru chimic la temperatura T și presiunea \mathfrak{P} , atunci conform teoremei potențialelor termodinamice (energetice), condiția de echilibru se obține din minimizarea potențialului termodinamic natural, care este potențialul Gibbs (în raport cu variații ale numerelor de particule ale componentelor):

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N_1^0, \dots, N_n^0) = \min(\{N\}).$$

Dar, conform formei diferențiale (11.1), variația potențialului Gibbs față de numerele de particule este

$$\delta \mathcal{G} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i \delta N,$$

astfel că din condiția $\delta \mathcal{G} = 0$, se obține relația

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i(T, \mathfrak{P}, c_i) = 0, \quad (11.14)$$

care este *condiția de echilibru chimic*³.

C. Legea acțiunii maselor: în continuare se va considera numai cazul când reacțanții sunt gaze ideale aflate într-un amestec la temperatură și presiune fixate; în condiția de

³Trebuie să se remarce că pentru deducerea condiției de echilibru chimic (11.14) nu s-a efectuat nici o particularizare asupra subsistemelor care reacționează chimic.

echilibru chimic (11.14) se substituie expresiile (11.13) – (11.12) pentru potențialele chimice ale componentelor considerate gaze ideale; după operații algebrice elementare rezultă:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i &= \sum_{i=1}^n \nu_i [\mu_i^0(T, \mathfrak{P}) + k_B T \ln c_j] \\ &= \sum_{i=1}^n \nu_i [\varphi_i(T) + k_B T \ln \mathfrak{P} + k_B T \ln c_j] \\ &= \sum_{i=1}^n \nu_i \varphi_i(T) + k_B T \ln \left[\mathfrak{P}^{\sum_{i=1}^n \nu_i} \prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} \right]. \end{aligned}$$

Atunci, din condiția de echilibru chimic (11.14), utilizând expresia anterioară, se obține (după regrupări banale) relația între concentrațiile procentuale ale componentelor ca funcție de temperatură și de presiune:

$$\prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} = K_c(T, \mathfrak{P}), \quad (11.15a)$$

numită *legea Guldberg - Waage* (legea acțiunii maselor), unde

$$K_c(T, \mathfrak{P}) \equiv \mathfrak{P}^{-\sum_{i=1}^n \nu_i} \exp \left\{ \frac{-1}{k_B T} \sum_{i=1}^n \nu_i \varphi_i(T) \right\}, \quad (11.15b)$$

este numită *constanta de echilibru a concentrațiilor*.

Asupra legii acțiunii maselor trebuie făcute următoarele observații:

- Această relație este utilizată pentru determinarea concentrațiilor procentuale de echilibru ale componentelor reactante, fiind utilizată împreună cu relații suplimentare de conservare.
- Există variante ale legii acțiunii maselor exprimată prin presiuni parțiale sau densități ale componentelor.
- În cazul când coeficienții stoichiometrici satisfac relația $\sum_i \nu_i = 0$, atunci conform definiției (11.15b), se obține o constantă de echilibru dependentă numai de temperatură și independentă de presiune.

11.3 Soluții diluate

11.3.1 Probleme generale

Uzual se consideră că o *soluție* este un amestec în care o componentă chimică este dominantă și nu se produc reacții chimice între componente.

Componenta dominantă este numită *solvent* și componentele minoritare sunt numite *solvatați*.

Dacă se exclud reacțiile chimice între componentele soluției, atunci toate componentele sunt independente (adică toate componentele se pot afla în soluție în cantități arbitrare, pentru stări de echilibru termodinamic complet).

Soluție diluată este o soluție în care cantitatea solvântului este mult mai mare decât cantitatea totală a solvataților.

Se va utiliza indicele "0" pentru solvent și indicii "i" pentru solvatați ($i = 1, \dots, n$). Condiția de soluție diluată implică

$$N_0 \gg \sum_{i=1}^n N_i,$$

de unde rezultă următoarele aproximații valabile pentru soluțiile diluate:

$$N \equiv N_0 + \sum_{i=1}^n N_i \approx N_0 ,$$

$$c_i \equiv \frac{N_i}{N} \approx \frac{N_i}{N_0} \ll 1 .$$

11.3.2 Potențialul Gibbs pentru o soluție diluată

Se consideră o soluție diluată care este descrisă prin variabilele $(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_i\}_{i=1, \dots, n})$.

Mărimile extensive volumul V , energia internă \mathcal{U} și entropia \mathcal{S} sunt funcții omogene de gradul 1 în raport cu numerele de particule ale componentelor (N_0, N_1, \dots, N_n) ; atunci, se poate efectua reducerea acestor mărimi în raport cu numărul de particule ale solventului, conform formulei (A.31)

$$V(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_i\}) = N_0 V(T, \mathfrak{P}, 1, \{N_i/N_0\}) , \quad (11.16)$$

$$\mathcal{U}(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_i\}) = N_0 \mathcal{U}(T, \mathfrak{P}, 1, \{N_i/N_0\}) , \quad (11.17)$$

$$\mathcal{S}(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_i\}) = N_0 \mathcal{S}(T, \mathfrak{P}, 1, \{N_i/N_0\}) . \quad (11.18)$$

Pentru volum și energia internă se pot efectua dezvoltările în serie Taylor față de cantitățile mici N_i/N , cu aproximația de ordinul 1:

$$V(T, \mathfrak{P}, 1, \{N_i/N_0\}) = V(T, \mathfrak{P}, 1, \{0\}) + \sum_{j=1}^n \xi_j(T, \mathfrak{P}) \frac{N_j}{N_0} + \dots$$

$$\approx v_0(T, \mathfrak{P}) + \sum_{j=1}^n \xi_j(T, \mathfrak{P}) \frac{N_j}{N_0} , \quad (11.19)$$

$$\mathcal{U}(T, \mathfrak{P}, 1, \{N_i/N_0\}) = \mathcal{U}(T, \mathfrak{P}, 1, \{0\}) + \sum_{j=1}^n \eta_j(T, \mathfrak{P}) \frac{N_j}{N_0} + \dots$$

$$\approx u_0(T, \mathfrak{P}) + \sum_{j=1}^n \eta_j(T, \mathfrak{P}) \frac{N_j}{N_0} . \quad (11.20)$$

Asupra expresiilor (11.19) - (11.20) este necesar să se efectueze următoarele completări:

- aceste expresii sunt dezvoltări Taylor minimale (de ordinul 1) față de concentrațiile procentuale ale solvataților, fiind astfel valabile numai pentru soluții diluate;
- mărimile $v_0(T, \mathfrak{P}) = V(T, \mathfrak{P}, 1, \{0\})$ și $u_0(T, \mathfrak{P}) = \mathcal{U}(T, \mathfrak{P}, 1, \{0\})$ sunt volumul specific și respectiv energia internă specifică ale solventului pur;
- mărimile $\xi_j(T, \mathfrak{P})$ și $\eta_j(T, \mathfrak{P})$ sunt dependente atât de solvent cât și de solvatațul "j", dar nu depind de celelalte substanțe solvate;
- soluțiile care satisfac relațiile (11.19) - (11.20), chiar dacă nu sunt diluate, sunt numite *soluții ideale*.

Pentru entropia soluției $\mathcal{S}(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_i\})$ formula de reducere (11.18) nu este utilă, deoarece nu se poate efectua o dezvoltare Taylor de tipul (11.19) - (11.20); există două motive pentru a considera dezvoltarea Taylor inaplicabilă pentru entropie:

- Expresiile (11.19) - (11.20) implică un proces de dizolvare a solvataților în soluție, când pentru soluții ideale volumul și energia internă sunt aditive; pe de altă parte, procesul de dizolvare este ireversibil și nu se pot deduce proprietăți de aditivitate ale entropiei.
- În cazul particular al soluției (amestecului) de gaze ideale entropia are expresia (11.17), care arată o dependență logaritmică față de toate numerele de particule; datorită acestei dependențe funcționale, nu se poate efectua o dezvoltare a entropiei în serie de puteri față de rapoartele N_j/N_0 .

Entropia unei soluții diluate (mai riguros, a unei soluții ideale) se poate determina pe cale termodinamică prin *metoda Planck*, care va fi expusă în continuare.

Se consideră un proces infinitezimal care implică variații mici ale temperaturii și presiunii, dar numerele de particule ($N_0, \{N_j\}$) sunt menținute constante; conform relațiilor (11.17) – (11.20) pentru energia internă și respectiv (11.16) – (11.19) pentru volum, variațiile corespunzătoare ale energiei interne și ale volumului în procesul considerat sunt

$$dU = N_0 \left[du_0 + \sum_j d\eta_j \frac{N_j}{N_0} \right] = N_0 du_0 + \sum_j N_j d\eta_j ,$$

$$dV = N_0 \left[dv_0 + \sum_j d\xi_j \frac{N_j}{N_0} \right] = N_0 dv_0 + \sum_j N_j d\xi_j .$$

Pe baza formei diferențiale termodinamice fundamentale (entropice) variația de entropie a soluției, la numerele de particule ale componentelor menținute constante, este

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{\mathfrak{P}}{T} dV .$$

Atunci, prin substituirea expresiilor anterioare ale variațiilor de energie internă și de volum, urmată de regruparea termenilor, se obține⁴

$$dS = N_0 \frac{1}{T} \left[du_0 + \mathfrak{P} dv_0 \right] + \sum_j N_j \frac{1}{T} \left[d\eta_j + \mathfrak{P} d\xi_j \right] .$$

Datorită faptului că expresia precedentă este o diferențială totală exactă pentru orice valori ale numerelor de particule, se pot considera succesiv toate cazurile pure posibile (adică, în fiecare caz se consideră numai un singur număr de particule ca fiind nenul); atunci, rezultă că fiecare expresie diferențială care multiplică numerele de particule din diferențiala entropiei este în mod separat o diferențială totală exactă⁵

$$\frac{1}{T} \left[du_0(T, \mathfrak{P}) + \mathfrak{P} dv_0(T, \mathfrak{P}) \right] = d\zeta_0(T, \mathfrak{P}) ,$$

$$\frac{1}{T} \left[d\eta_j(T, \mathfrak{P}) + \mathfrak{P} d\xi_j(T, \mathfrak{P}) \right] = d\zeta_j(T, \mathfrak{P}) , \quad (j = 1, \dots, n) .$$

Cu ajutorul diferențialelor definite anterior expresia diferențialei entropiei devine

$$dS = N_0 d\zeta_0(T, \mathfrak{P}) + \sum_j N_j d\zeta_j(T, \mathfrak{P}) ,$$

care integrată în raport cu variabilele (T, \mathfrak{P}) conduce la expresia

$$S(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_j\}) = N_0 \zeta_0(T, \mathfrak{P}) + \sum_j N_j \zeta_j(T, \mathfrak{P}) + K(N_0, \{N_j\}) . \quad (11.21)$$

unde $K(N_0, \{N_j\})$ este o “constantă de integrare” (este independentă de temperatură și de presiune).

Se observă că expresia (11.21) este valabilă pentru valori arbitrare ale temperaturii și ale presiunii; dacă se consideră temperaturi suficient de mari și presiuni suficient de mici, atunci soluția este în fază gazoasă și poate fi considerată un amestec de gaze ideale. Pentru un amestec de gaze ideale expresia entropiei este dată de formula (11.9); adaptând această

⁴În aceste relații se consideră în mod explicit că mărimile diferențiale u_0, v_0, η și ξ sunt funcții de temperatură și de presiune.

⁵Mărimile $\zeta_0(T, \mathfrak{P})$ și $\zeta_j(T, \mathfrak{P})$ nu trebuie interpretate ca fiind entropiile specifice ale solventului și solvataților; se va arăta ulterior că există un termen suplimentar dependent numai de numerele de particule ale componentelor (de fapt, în cazul unui amestec sau al unei soluții, datorită creșterii ireversibile a entropiei prin procesul de amestecare a componentelor, nu se pot defini părțile de entropie ale componentelor).

formulă la cazul soluției (adică separând contribuția solventului de cea a solvataților și regroupând termenii) se obține

$$S = N_0 \left[\int \frac{c_V^{(0)}(T)}{T} dT + k_B \ln \frac{k_B T}{\mathfrak{P}} \right] + \sum_{j=1}^n N_j \left[\int \frac{c_V^{(j)}(T)}{T} dT + k_B \ln \frac{k_B T}{\mathfrak{P}} \right] \\ - N_0 k_B \ln \frac{N_0}{N_0 + \sum_i N_i} - \sum_{j=1}^n N_j k_B \ln \frac{N_j}{N_0 + \sum_i N_i} .$$

Comparând expresia precedentă a entropiei cu formula (11.21) se obțin expresiile asimptotice ale mărimilor $\zeta_0(T, \mathfrak{P})$ și $\zeta_j(T, \mathfrak{P})$, precum și expresia constantei $K(N_0, \{N_j\})$:

$$\zeta_0^{(as)}(T, \mathfrak{P}) = \int \frac{c_V^{(0)}(T)}{T} dT + k_B \ln \frac{k_B T}{\mathfrak{P}} , \quad (11.22a)$$

$$\zeta_j^{(as)}(T, \mathfrak{P}) = \int \frac{c_V^{(j)}(T)}{T} dT + k_B \ln \frac{k_B T}{\mathfrak{P}} , \quad (11.22b)$$

$$K(N_0, \{N_j\}) = -N_0 k_B \ln \frac{N_0}{N_0 + \sum_i N_i} - \sum_{j=1}^n N_j k_B \ln \frac{N_j}{N_0 + \sum_i N_i} \\ = -k_B \left[N_0 \ln N_0 + \sum_{j=1}^n N_j \ln N_j \right] + k_B N \ln N . \quad (11.22c)$$

Atunci expresia entropiei soluției diluate (11.21) devine

$$S(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_j\}) = N_0 \zeta_0(T, \mathfrak{P}) + \sum_{j=1}^n N_j \zeta_j(T, \mathfrak{P}) \\ - k_B \left[N_0 \ln N_0 + \sum_{j=1}^n N_j \ln N_j \right] + k_B N \ln N . \quad (11.23)$$

Cu ajutorul expresiilor (11.20), (11.23) și (11.19) se obține expresia potențialului Gibbs pentru o soluție diluată:

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_i\}) = \mathcal{U}(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_i\}) - T S(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_i\}) + \mathfrak{P} V(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_i\}) \\ = N_0 (u_0 + \mathfrak{P} v_0 - T \zeta_0) + \sum_{j=1}^n N_j (\eta_j + \mathfrak{P} \xi_j - T \zeta_j) \\ + k_B T \left[N_0 \ln N_0 + \sum_{j=1}^n N_j \ln N_j - N \ln N \right] .$$

Expresia anterioară este valabilă pentru o soluție diluată, adică în condiția $N_j \ll N_0$ (inclusiv când $N_j = 0$); dacă se alege numere de particule nule pentru toate substanțele solvate ($N_j = 0$, $(j = 1, \dots, n)$), atunci se obține limita solventului pur. În acest ultim caz potențialul Gibbs devine

$$\mathcal{G}_0 = N_0 (u_0 + \mathfrak{P} v_0 - T \zeta_0) = N_0 g_0 ,$$

unde $g_0(T, \mathfrak{P})$ este potențialul Gibbs specific al solventului pur.

Introducând notația condensată

$$\psi_j(T, \mathfrak{P}) \equiv \eta_j(T, \mathfrak{P}) + \mathfrak{P} \xi_j(T, \mathfrak{P}) - T \zeta_j(T, \mathfrak{P})$$

se exprimă potențialul Gibbs al soluției diluate în forma

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_i\}) = N_0 g_0(T, \mathfrak{P}) + \sum_{j=1}^n N_j \psi_j(T, \mathfrak{P}) \\ + k_B T \left[N_0 \ln N_0 + \sum_{j=1}^n N_j \ln N_j - N \ln N \right] . \quad (11.24)$$

Datorită faptului că $\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N_0, \{N_i\})$ este potențialul termodinamic natural al sistemului, din cunoașterea expresiei potențialului Gibbs se obțin toate proprietățile soluției diluate considerate. Totuși, relația (11.24) exprimă forma generală a potențialului Gibbs pentru o soluție diluată fără să precizeze formele explicite ale funcțiilor $g_0(T, \mathfrak{P})$ și $\psi_j(T, \mathfrak{P})$, astfel că se obțin din expresia discutată numai unele rezultate generale asupra soluțiilor diluate.

11.3.3 Legile termodinamice ale soluțiilor diluate

A. Potențialele chimice ale componentelor

Datorită faptului că majoritatea fenomenelor specifice soluțiilor diluate sunt legate de echilibrul chimic, este necesar să se deducă expresiile generale ale potențialelor chimice pentru solvent și pentru solvatați, din forma generală a potențialului Gibbs (11.24) prin operații de derivare în raport cu numerele de particule corespunzătoare componentei chimice considerate, conform formei diferențiale (11.1).

1. **Potențialul chimic al solventului** se obține prin derivarea potențialului Gibbs al soluției în raport cu numărul de particule ale solventului:

$$\mu_0 \equiv \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N_0} = g_0(T, \mathfrak{P}) + k_B T [\ln N_0 + 1 - \ln N - 1];$$

dar primul termen este egal cu potențialul chimic al solventului pur, conform relației (7.52) pentru un fluid neutru arbitrar:

$$g_0(T, \mathfrak{P}) = \mu_0^0(T, \mathfrak{P});$$

termenii din paranteză se grupează și luând în considerare că solvatații au concentrații procentuale foarte mici se poate face aproximația liniară a dezvoltării Taylor pentru logaritm:

$$\ln N_0 - \ln N = -\ln \frac{N}{N_0} = -\ln \frac{N_0 + \sum_{j=1}^n N_j}{N_0} = -\ln \left(1 + \sum_{j=1}^n c_j \right) \approx -\sum_{j=1}^n c_j.$$

Atunci potențialul chimic al solventului unei soluții diluate are expresia

$$\mu_0(T, \mathfrak{P}, \{c\}) = g_0^0(T, \mathfrak{P}) - k_B T \sum_{j=1}^n c_j. \quad (11.25)$$

2. **Potențialul chimic al unui solvataț** se obține prin derivarea potențialului Gibbs al soluției în raport cu numărul de particule ale solvatațului:

$$\mu_j \equiv \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N_j} = \psi_j(T, \mathfrak{P}) + k_B T [\ln N_j + 1 - \ln N - 1];$$

dar termenii din paranteze se grupează și utilizând definiția concentrației procentuale rezultă

$$\ln N_j - \ln N = \ln \frac{N_j}{N} = \ln c_j.$$

Atunci potențialul chimic al unui solvataț dintr-o soluție diluată are expresia

$$\mu_j(T, \mathfrak{P}, c_j) = \psi_j(T, \mathfrak{P}) + k_B T \ln c_j, \quad (j = 1, \dots, n). \quad (11.26)$$

Se numește *soluție simplă* o soluție cu 2 componente chimice, adică cu un singur solvataț; notând concentrația procentuală a solvatațului cu c , prin particularizarea expresiilor (11.25) și (11.26) se obțin potențialele chimice ale solventului și solvatațului (pentru care se utilizează indicele "d")⁶ în cazul unei soluții simple diluate:

$$\mu_0(T, \mathfrak{P}, c) = g_0^0(T, \mathfrak{P}) - k_B T c, \quad (11.27a)$$

$$\mu_d(T, \mathfrak{P}, c) = \psi(T, \mathfrak{P}) + k_B T \ln c. \quad (11.27b)$$

⁶ *Solvatațul* este numit de asemenea *dizolvat*, astfel justificându-se utilizarea indicelui "d".

B. Presiunea osmotică (legea van't Hoff)

Se consideră 2 soluții simple și diluate, care au ambele atât ca solvent cât și ca solvatat aceleași substanțe chimice. Concentrațiile solvatatului în cele două soluții sunt $c^{(1)}$ și respectiv $c^{(2)}$, iar cele două soluții sunt separate printr-o frontieră permeabilă pentru particulele solventului dar impermeabilă pentru particulele solvatatului. Datorită permeabilității parțiale a frontierei interne apare o diferență de presiune între cele două soluții, care este numită *presiune osmotică*.

Conform situației definite anterior, echilibrul termodinamic între cele două soluții implică egalitatea parametrilor intensivi pe gradele de libertate la care frontiera internă este permeabilă, adică a temperaturilor și a potențialelor chimice corespunzătoare solventului; notând numele soluției prin indice superior, cele două condiții sunt⁷

$$T^{(1)} = T^{(2)} \equiv T, \\ \mu_0^{(1)} = \mu_0^{(2)}.$$

Se înlocuiesc expresiile (11.27a) pentru potențialul chimic al solventului, astfel că din condițiile precedente se obține ecuația

$$g_0^0(T, \mathfrak{P}^{(1)}) - k_B T c^{(1)} = g_0^0(T, \mathfrak{P}^{(2)}) - k_B T c^{(2)},$$

sau ecuația echivalentă

$$g_0^0(T, \mathfrak{P}^{(2)}) - g_0^0(T, \mathfrak{P}^{(1)}) = k_B T (c^{(1)} - c^{(2)}). \quad (11.28a)$$

Datorită faptului că s-au presupus soluții diluate, rezultă că efectele solvatatului sunt mici, deci presiunea osmotică trebuie să fie mică: $\Delta \mathfrak{P} \equiv \mathfrak{P}^{(2)} - \mathfrak{P}^{(1)} \ll \mathfrak{P}^{(1)}$. Atunci, în membrul stâng al ecuației (11.28a) diferența potențialelor chimice ale solventului în cele două soluții se pot exprima prin aproximația de ordinul 1 a dezvoltării în serie Taylor

$$g_0^0(T, \mathfrak{P}^{(1)} + \Delta \mathfrak{P}) - g_0^0(T, \mathfrak{P}^{(1)}) \approx \left(\frac{\partial g_0^0}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T \Delta \mathfrak{P} = v_0 \Delta \mathfrak{P},$$

unde derivata isotermă în raport cu presiunea a potențialului Gibbs pentru solventul pur este egală cu volumul specific al solventului pur, conform formei diferențiale a potențialului Gibbs redus pentru un fluid neutru (7.49). Utilizând aproximația anterioară în ecuația de echilibru (11.28a) se obține presiunea osmotică (diferența de presiune dintre soluții)

$$\Delta \mathfrak{P} \approx (c^{(2)} - c^{(1)}) \frac{k_B T}{v_0}. \quad (11.28b)$$

Se particularizează situația precedentă cu cazul când una dintre soluții (de exemplu soluția "1") este fără solvatat, adică conține solventul pur; conform dispozitivului ilustrat în figura 11.1 se introduce într-un vas care conține solventul pur un tub vertical, care conține o soluție (solvent și solvatat) și care are la bază o membrană permeabilă numai pentru solvent. Conform situației definite anterior, concentrațiile solvatatului sunt

$$\begin{cases} c^{(1)} = 0, \\ c^{(2)} = c. \end{cases}$$

Utilizând definițiile concentrației procentuale a solvatatului $c = N_d/N \approx N_d/N_0$, respectiv a volumului specific pentru solvent $v_0 = V/N_0$, din expresia (11.28b) se obține presiunea osmotică în forma

$$\Delta \mathfrak{P} = c \frac{k_B T}{v_0} = \frac{N_d k_B T}{V}, \quad (11.29)$$

⁷Se observă că, datorită impermeabilității frontierei interne față de particulele solvatatului, potențialele chimice ale substanței dizolvate nu sunt egale în cele două soluții

$$\mu_d^{(1)} \neq \mu_d^{(2)}.$$

De asemenea, presiunile în cele două soluții nu sunt în mod necesar egale.

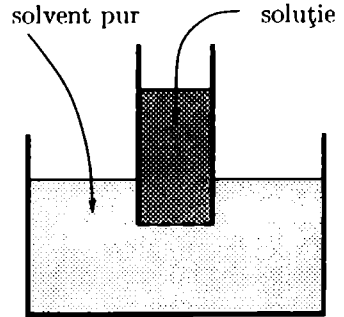


Figura 11.1: Dispozitivul pentru ilustrarea legii van't Hoff.

numită *legea van't Hoff*.

Sunt necesare următoarele precizări asupra rezultatelor anterioare:

- legea van't Hoff este valabilă numai pentru soluții diluate, dar este independentă de natura substanțelor (solvent și solvatat);
- există o similitudine formală între ecuația Clapeyron - Mendeleev și legea van't Hoff ilustrată prin tabelul de similitudine:

$$\begin{cases} \mathfrak{P}_g & \rightarrow \Delta \mathfrak{P} \\ V_g & \rightarrow V_{\text{sol}} \\ N_g & \rightarrow N_d \end{cases}$$

- presiunea osmotică se produce datorită faptului că potențialul solventului în soluție este mai mic decât în cazul solventului pur, după cum rezultă din relația (11.27a); ca urmare nu este posibil echilibrul solvent pur – soluție la temperaturi și presiuni egale.

C. Legile Raoult (echilibrul fazelor solventului)

Se consideră 2 soluții simple și diluate, care au ambele atât ca solvent cât și ca solvatat aceleași substanțe chimice. Concentrațiile solvatatului în cele două soluții sunt $c^{(1)}$ și respectiv $c^{(2)}$, iar cele două soluții sunt în faze diferite care coexistă la echilibru termodinamic.

Datorită faptului că frontiera dintre cele două faze este total permeabilă, condițiile de echilibru între faze implică egalitatea temperaturilor, a presiunilor și a potențialelor chimice pentru solvent și pentru solvatat (dizolvatul):

$$\begin{cases} T^{(1)} = T^{(2)} \equiv T, \\ \mathfrak{P}^{(1)} = \mathfrak{P}^{(2)} \equiv \mathfrak{P}, \\ \mu_0^{(1)} = \mu_0^{(2)}, \\ \mu_d^{(1)} = \mu_d^{(2)}. \end{cases}$$

Din condițiile precedente, împreună cu expresiile (11.27) ale potențialelor chimice ale solventului și solvatatului pentru soluții simple diluate, se obține sistemul de ecuații care determină stările de echilibru pentru coexistența celor două faze:

$$g_0^{(1)}(T, \mathfrak{P}) - k_B T c^{(1)} = g_0^{(2)}(T, \mathfrak{P}) - k_B T c^{(2)}, \quad (11.30)$$

$$\psi^{(1)}(T, \mathfrak{P}) + k_B T \ln c^{(1)} = \psi^{(2)}(T, \mathfrak{P}) + k_B T \ln c^{(2)}. \quad (11.31)$$

Se vor evidenția următoarele consecințe ale ecuațiilor de echilibru (11.30) - (11.31).

- Sistemul studiat este un sistem termodinamic compus care are $f = 2$ faze, $n = 2$ componente chimice și $q = 2$ grade de libertate nechimice (termic și volumic); conform regulii fazelor a lui Gibbs (6.6), numărul gradelor de libertate termodinamice este $l = n - f + 2 = 2$. Datorită faptului că variabilele uzuale sunt temperatura T , presiunea \mathfrak{P} și concentrațiile procentuale ale solvatatului în cele două faze [$c^{(1)}$ și $c^{(2)}$], prin utilizarea regulii fazelor Gibbs rezultă ca se pot alege numai 2 variabile independente (de exemplu: \mathfrak{P} și $c^{(1)}$).
- Dacă cele două faze conțin numai solventul pur (adică lipsește solvatatul în ambele faze), atunci condiția de echilibru între faze este egalitatea potențialelor chimice ale solventului (care este egal cu potențialul Gibbs specific)⁸

$$g_0^{(1)}(T_0, \mathfrak{P}_0) = g_0^{(2)}(T_0, \mathfrak{P}_0). \quad (11.32)$$

⁸Se notează cu indicele "0" inferior temperatura T_0 și presiunea \mathfrak{P}_0 corespunzătoare echilibrului fazelor solventului pur, pentru a lua în considerare influența solvatatului asupra temperaturii sau presiunii de echilibru (la coexistența fazelor).

- În cazul când ambele faze sunt soluții diluate se poate considera că solvatatul are o influență mică asupra condițiilor de echilibru dintre faze, adică temperatura și presiunea de echilibru între cele două faze se modifică foarte puțin (față de cazul solventului pur); atunci, introducând deviațiile față de cazul pur $\Delta T \equiv T - T_0$ (modificarea temperaturii de echilibru) și $\Delta \mathfrak{P} \equiv \mathfrak{P} - \mathfrak{P}_0$ (modificarea presiunii de echilibru), se efectuează dezvoltările în serie Taylor ale potențialelor Gibbs pentru solvent cu aproximația de ordinul 1:

$$\begin{aligned} g_0^{(j)}(T, \mathfrak{P}) &= g_0^{(j)}(T_0 + \Delta T, \mathfrak{P}_0 + \Delta \mathfrak{P}) \\ &\approx g_0^{(j)}(T_0, \mathfrak{P}_0) + \left(\frac{\partial g_0^{(j)}}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}} \Delta T + \left(\frac{\partial g_0^{(j)}}{\partial \mathfrak{P}} \right)_T \Delta \mathfrak{P} \\ &\approx g_0^{(j)}(T_0, \mathfrak{P}_0) - s_0^{(j)} \Delta T + v_0^{(j)} \Delta \mathfrak{P}, \end{aligned} \quad (11.33)$$

unde s-au exprimat derivatele potențialului Gibbs specific prin entropiile specifice $s_0^{(j)}$ și volumele specifice $v_0^{(j)}$ ale solventului pur în cele două faze ($j = 1, 2$), conform formei diferențiale (7.49) valabilă pentru un fluid neutru arbitrar.

Atunci, prin utilizarea aproximației (11.33), condiția de echilibru pentru solvent (11.30) devine

$$\begin{aligned} g_0^{(1)}(T_0, \mathfrak{P}_0) - s_0^{(1)} \Delta T + v_0^{(1)} \Delta \mathfrak{P} - k_B T c^{(1)} \\ = g_0^{(2)}(T_0, \mathfrak{P}_0) - s_0^{(2)} \Delta T + v_0^{(2)} \Delta \mathfrak{P} - k_B T c^{(2)}; \end{aligned}$$

dar datorită condiției de echilibru pentru solventul pur (11.32) se simplifică termenii corespunzători aproximației Taylor de ordinul zero și după regrupări se obține

$$-(s_0^{(1)} - s_0^{(2)}) \Delta T + (v_0^{(1)} - v_0^{(2)}) \Delta \mathfrak{P} \approx k_B T (c^{(1)} - c^{(2)}).$$

În ultima formă a condiției de echilibru pentru solvent se poate substitui diferența entropiilor specifice cu căldura latentă a tranziției de fază $1 \rightarrow 2$ a solventului pur λ , conform definiției $s_0^{(1)} - s_0^{(2)} = \lambda/T$, astfel că rezultă relația

$$\lambda \frac{\Delta T}{T} + (v_0^{(1)} - v_0^{(2)}) \Delta \mathfrak{P} \approx k_B T (c^{(1)} - c^{(2)}). \quad (11.34)$$

Ultima relație permite determinarea variației temperaturii sau a presiunii de echilibru a fazelor solventului datorită prezenței solvatatului (în principiu în ambele faze) și este numită *ecuația generalizată a lui Raoult*.

Se vor discuta 2 cazuri particulare ale ecuației precedente.

1. Variația presiunii de echilibru: se consideră că temperatura este fixată la valoarea corespunzătoare solventului pur $T = T_0$. Atunci se particularizează ecuația (11.34) pentru cazul $\Delta T = 0$, iar $\Delta \mathfrak{P} = \mathfrak{P} - \mathfrak{P}_0|_{T=\text{const}}$ este variația presiunii de echilibru a fazelor datorată proceselor de dizolvare a solventului în cele două faze; se obține

$$\Delta \mathfrak{P} \approx \frac{k_B T (c^{(1)} - c^{(2)})}{(v_0^{(1)} - v_0^{(2)})}. \quad (11.35)$$

Se observă că variația presiunii de echilibru este proporțională cu diferența concentrațiilor (considerate foarte mici) ale solvatatului în cele două soluții.

Rezultatul anterior se poate particulariza pentru cazul când faza "1" este gazoasă și conține numai solventul pur (în acest caz faza gazoasă fiind în echilibru cu faza lichidă este numită faza de vapori saturați), iar faza "2" este o soluție lichidă diluată (adică solvatatul este nevolatil).

Atunci cele două concentrații procentuale ale solvatatului sunt: $c^{(1)} = 0$ și $c^{(2)} \equiv c$; pe de altă parte, se pot considera următoarele aproximații:

- volumul specific al solventului în fază lichidă este neglijabil față de cel din faza gazoasă $v_0^{(1)} \gg v_0^{(2)}$, pentru că faza lichidă are densități mari;
- solventul din faza gazoasă se comportă ca un gaz ideal, adică satisface (aproximativ) ecuația Clapeyron - Mendeleev: $\mathfrak{P} v_0^{(1)} \approx k_B T$;
- variația presiunii de echilibru fiind mică, se poate aproxima presiunea vaporilor saturați ai solventului deasupra soluției cu cea corespunzătoare vaporilor saturați ai solventului pur: $\mathfrak{P} \approx \mathfrak{P}_0$.

Efectuând particularizările și aproximările menționate, se obține din relația (11.35) următorul rezultat:

$$\Delta \mathfrak{P} \approx \frac{k_B T}{v_0^{(1)}} (-c) \approx -\mathfrak{P}_0 c, \quad (11.36)$$

care este numită *legea întâia a lui Raoult*. Trebuie remarcat că legea I Raoult arată că presiunea vaporilor saturați scade datorită prezenței substanței solvate în faza lichidă.

2. Variația temperaturii de echilibru: se consideră că presiunea este fixată la valoarea corespunzătoare solventului pur $\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0$. Atunci se particularizează ecuația (11.34) pentru cazul $\Delta \mathfrak{P} = 0$, iar $\Delta T = T - T_0|_{\mathfrak{P}=\text{const}}$ este variația temperaturii de echilibru a fazelor datorată proceselor de dizolvare a solventului în cele două faze; se obține

$$\Delta T \approx \frac{k_B T^2}{\lambda} (c^{(1)} - c^{(2)}); \quad (11.37)$$

Se observă că variația temperaturii de echilibru este proporțională cu diferența concentrațiilor (considerate foarte mici) ale solvatatului în cele două soluții.

Dacă faza "2" este solventul pur (adică $c^{(1)} = c$, $c^{(2)} = 0$), atunci relația anterioară devine

$$\Delta T \approx \frac{k_B T^2}{\lambda} c, \quad (11.38)$$

care este numită *legea a doua a lui Raoult*.

Se vor face două particularizări ale legii II Raoult.

a. Faza "1" este o soluție lichidă, iar faza "2" este constituită din solventul solid pur (adică solvatatul este insolubil în faza solidă); datorită faptului că $\lambda < 0$ (tranziția de fază $1 \rightarrow 2$ este solidificare), din relația (11.38) se obține $\Delta T < 0$, adică *temperatura de solidificare scade în prezența soluției față de cazul lichidului pur*.

Rezultatul precedent se poate interpreta cu Principiul Le Chatelier în felul următor.

La dizolvarea solvatatului în solventul lichid pur (pentru formarea soluției în faza lichidă) crește concentrația procentuală c a solvatatului (aceasta este perturbația în sensul principiului Le Chatelier); conform principiului Le Chatelier trebuie să apară un proces care să aibă ca efect micșorarea perturbației, adică să producă o scădere a concentrației procentuale c . Dacă temperatura de topire T scade, atunci se produce o topire parțială a solventului pur care are ca efect creșterea cantității de substanță a solventului în soluția lichidă, astfel că scade concentrația procentuală c . Din cele prezentate anterior, rezultă că fenomenul de reacție față de perturbația externă (care produce o scădere a concentrației procentuale a solvatatului în soluția lichidă) este cauzat de o scădere a temperaturii de topire.

b. Faza "1" este o soluție lichidă, iar faza "2" este constituită din solventul pur în fază de vapori (adică solvatatul este nevolatil); datorită faptului că $\lambda > 0$ (tranziția de fază $1 \rightarrow 2$ este vaporizare), din relația (11.38) se obține $\Delta T > 0$, adică *temperatura de fierbere crește în prezența soluției față de cazul lichidului pur*.

Rezultatul precedent se poate interpreta cu Principiul Le Chatelier în mod analog cazului precedent.

La dizolvarea solvatatului în solventul lichid pur (pentru formarea soluției în faza lichidă) crește concentrația procentuală c a solvatatului (aceasta este perturbația

în sensul principiului Le Chatelier); conform principiului Le Chatelier trebuie să apară un proces care să aibă ca efect micșorarea perturbației, adică să producă o scădere a concentrației procentuale c . Dacă temperatura de fierbere T crește, atunci se produce o condensare (lichefiere) parțială a solventului pur care are ca efect scăderea cantității de substanță a solventului în soluția lichidă, astfel că scade concentrația procentuală c . Rezultă deci că fenomenul de reacție față de perturbația externă (care produce o scădere a concentrației procentuale a solvatatului în soluția lichidă) este cauzat de o creștere a temperaturii de fierbere.

D. Legea Nernst (echilibrul fazelor solvatatului)

Se consideră 2 soluții simple și diluate, care au aceeași substanță solvatată, dar au solvenți diferiți. Concentrațiile solvatatului în cele două soluții sunt $c^{(1)}$ și respectiv $c^{(2)}$, iar cele două soluții sunt în faze diferite care coexistă la echilibru termodinamic.

Datorită faptului că frontiera dintre cele două faze este impermeabilă numai pentru solvenți, dar în rest este permeabilă, condițiile de echilibru între faze implică egalitatea temperaturilor, a presiunilor și a potențialelor chimice pentru solvatat (dizolvatul):

$$\begin{cases} T^{(1)} = T^{(2)} \equiv T, \\ p^{(1)} = p^{(2)} \equiv p, \\ \mu_d^{(1)} = \mu_d^{(2)}. \end{cases}$$

Combinând condițiile precedente, împreună cu expresia (11.27b) pentru potențialul chimic al solvatatului în soluții simple diluate, se obține ecuația care determină stările de echilibru pentru coexistența celor două faze⁹:

$$\psi^{(1)}(T, p) + k_B T \ln c^{(1)} = \psi^{(2)}(T, p) + k_B T \ln c^{(2)}.$$

Din ecuația anterioară se obține raportul concentrațiilor solvatatului în cele două soluții

$$\frac{c^{(1)}}{c^{(2)}} = \exp \left\{ \frac{\psi^{(2)}(T, p) - \psi^{(1)}(T, p)}{k_B T} \right\}, \quad (11.39)$$

care se numește *legea de distribuție a substanței solvate* sau *legea Nernst pentru soluții diluate*.

Legea Nernst stabilește că substanța solvatată se distribuie între cele două soluții astfel încât raportul concentrațiilor sale în cele două soluții este determinat numai de valorile temperaturii și presiunii, dar este independent de cantitățile de substanțe ale solvenților și solvatatului¹⁰.

E. Legea Henry

Se consideră 2 faze aflate la echilibru în condiții de coexistență; faza "1" este o soluție diluată în stare condensată (lichidă sau solidă) solvatatul având concentrația procentuală c , iar faza "2" este constituită numai din vaporii substanței solvate (adică solventul este nevolatil)¹¹.

Datorită faptului că frontiera dintre cele două faze este impermeabilă numai pentru solvent, dar în rest este permeabilă, condițiile de echilibru între faze implică egalitatea temperaturilor, a presiunilor și a potențialelor chimice pentru solvatat (dizolvatul) din cele două faze:

$$\begin{cases} T^{(1)} = T^{(2)} \equiv T, \\ p^{(1)} = p^{(2)} \equiv p, \\ \mu_d^{(1)} = \mu_d^{(2)}. \end{cases}$$

Pentru faza gazoasă se poate aproxima comportarea vaporilor solvatați puri cu comportarea gazului ideal; potențialul chimic al unui gaz ideal (aflat în stare pură) este egal cu

⁹Se observă că $\psi^{(1)}(T, p)$ și $\psi^{(2)}(T, p)$ sunt funcții diferite, pentru că cele două soluții au solvenți diferiți.

¹⁰Evident acest raport depinde, în plus, de natura substanțelor solvenților și solvatatului.

¹¹Se consideră de asemenea că procesul de dizolvare a solvatatului se produce fără procese de disociere.

potențialul Gibbs specific corespunzător, care are expresia dată de relația (11.12), astfel că se poate aproxima potențialul chimic al vaporilor solvatatului pur prin expresia

$$\mu_d^{(2)}(T, \mathfrak{P}) \approx \varphi_d^{(2)}(T) + k_B T \ln \mathfrak{P},$$

funcția de temperatură $\varphi_d^{(2)}(T)$ având o expresie de tipul (11.11), dar pentru prezenta discuție expresia explicită este neinteresantă.

Pentru faza condensată (care este o soluție diluată) potențialul chimic al solvatatului are expresia (11.27b); datorită faptului că într-o fază condensată mărimile caracteristice au o dependență slabă de presiune, se poate face aproximația $\psi_d^{(1)}(T, \mathfrak{P}) \approx \psi_d^{(1)}(T, \mathfrak{P}_0)$, unde \mathfrak{P}_0 este o presiune etalon. Ca urmare, potențialul chimic al solvatatului în soluție are expresia aproximativă

$$\mu_d^{(1)}(T, \mathfrak{P}, c) \approx \psi_d^{(1)}(T, \mathfrak{P}_0) + k_B T \ln c.$$

Pe baza aproximațiilor anterioare condiția de echilibru chimic al solvatatului (exprimată prin egalitatea potențialelor chimice în cele două faze) are următoarea formă:

$$\psi_d^{(1)}(T, \mathfrak{P}_0) + k_B T \ln c = \varphi_d^{(2)}(T) + k_B T \ln \mathfrak{P}.$$

Din relația precedentă se obține concentrația procentuală a substanței solvate ca funcție de temperatură și de presiune în forma numită *legea Henry*:

$$c \approx f(T) \mathfrak{P}, \quad (11.40)$$

unde $f(T)$ este o funcție numai de temperatură și de natura substanțelor (solvent și solvatat)

$$f(T) = \exp \left\{ \frac{\varphi_d^{(2)}(T) - \psi_d^{(1)}(T, \mathfrak{P}_0)}{k_B T} \right\}.$$

Se observă, conform legii Henry, că la dizolvarea gazului concentrația soluției (în condiții de diluare) este proporțională cu presiunea vaporilor saturați ai solvatatului.

F. Efecte termice în procesul de dizolvare

Se consideră o soluție diluată simplă (constituită din solvent și un singur solvatat) aflată la temperatura T și la presiunea \mathfrak{P} ; atunci potențialul natural al soluției este potențialul Gibbs $\mathcal{G}_{\text{sol}}(T, \mathfrak{P}, N_0, N_1)$, care are expresia generală (11.24) [evident particularizată pentru cazul $n = 1$].

Pentru această soluție se va analiza procesul de dizolvare izoterm - isobar al solvatatului, considerând că inițial solvatatul are concentrația procentuală c și se dizolvă suplimentar o cantitate mică de substanță δN_1 , ($\delta N_1 \ll N_1$); prin această analiză se va evidenția că procesul de dizolvare al solvatatului este însoțit de efecte termice, dintre care cele mai importante sunt degajarea de căldură și variația volumului soluției.

Studiul procesului de dizolvare definit anterior implică a se lua în considerare sistemul compus alcătuit din soluție și din solvatatul pur (din acest ultim sistem se obține substanța suplimentară necesară pentru dizolvare), iar aceste subsisteme sunt separate printr-o frontieră permeabilă chimic la particulele solvatatului:

$$\mathcal{G}_{\text{total}} = \mathcal{G}_{\text{sol}} \bigcup_{N_d} \mathcal{G}_{\text{d-pur}}.$$

Variația potențialului Gibbs al sistemului total, în etapa infinezimală a procesului de dizolvare (definit anterior), este egală cu suma dintre variația potențialului Gibbs al soluției $\delta \mathcal{G}_{\text{sol}}$ și variația potențialului Gibbs al solvatatului pur $\delta \mathcal{G}_{\text{d-pur}}$

$$\delta \mathcal{G}_{\text{total}} = \delta \mathcal{G}_{\text{sol}} + \delta \mathcal{G}_{\text{d-pur}}.$$

Datorită faptului că procesul considerat implică numai un transfer de particule δN_1 de la solvatatul pur în soluție, variațiile potențialelor Gibbs ale celor două subsisteme se produc numai prin variația numerelor de particule ale solvatatului; pe de altă parte, forma diferențială generală a potențialului Gibbs (11.1) arată că derivatele acestui potențial termodinamic în raport cu numerele de particule sunt egale cu potențialele chimice corespondente.

Atunci se pot exprima cele 2 variații astfel:

- pentru soluția, care primește δN_1 particule

$$\delta \mathcal{G}_{\text{sol}} = \left(\frac{\partial \mathcal{G}_{\text{sol}}}{\partial N_1} \right)_{T, \mathfrak{P}, N_0} \delta N_1 = \mu_1 \delta N_1 ,$$

unde $\mu_1(T, \mathfrak{P}, c) = \psi(T, \mathfrak{P}) + k_B T \ln c$ - este potențialul chimic al solvatatului în soluție, având expresia generală de tipul (11.27b);

- pentru solvatatul pur, care cedează δN_1 particule

$$\delta \mathcal{G}_{\text{d-pur}} = \left(\frac{\partial \mathcal{G}_{\text{d-pur}}}{\partial N_1'} \right)_{T, \mathfrak{P}} \delta N_1' = -\mu_1^{(0)} \delta N_1 ,$$

unde $\mu_1^{(0)}(T, \mathfrak{P})$ este potențialul chimic al solvatatului pur (pentru discuția prezentă nu este necesară explicitarea dependenței funcționale), iar $\delta N_1' = -\delta N_1$ (datorită conservării numărului total de particule ale solvatatului).

Pe baza rezultatelor anterioare, variația potențialului Gibbs al sistemului total într-o etapă infinezimală a procesului de dizolvare se exprimă în forma:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{G}_{\text{total}} &= [\mu_1(T, \mathfrak{P}, c) - \mu_1^{(0)}(T, \mathfrak{P})] \delta N_1 \\ &= [\psi(T, \mathfrak{P}) + k_B T \ln c - \mu_1^{(0)}(T, \mathfrak{P})] \delta N_1 . \end{aligned}$$

Expresia precedentă se poate rescrie grupând în mod convenabil termenii astfel ca să se formeze termeni adimensionali:

$$\delta \mathcal{G}_{\text{total}} = -k_B T \ln \left[\frac{c_s(T, \mathfrak{P})}{c} \right] \delta N_1 . \quad (11.41)$$

În expresia precedentă s-a introdus mărimea $c_s(T, \mathfrak{P})$ numită *solubilitatea soluției*, care are expresia generală

$$c_s(T, \mathfrak{P}) \equiv \exp \left[\frac{\mu_1^{(0)}(T, \mathfrak{P}) - \psi(T, \mathfrak{P})}{k_B T} \right] .$$

Este necesar să se facă următoarele observații și completări asupra rezultatului anterior.

- Echilibrul termodinamic dintre soluție și solvatatul pur implică starea de *saturație* pentru procesul de dizolvare; pe de altă parte, condiția de echilibru se exprimă prin minimizarea potențialului Gibbs al sistemului total, conform teoremei potențialelor termodinamice exprimată prin (4.11). Atunci, impunând condiția $\delta \mathcal{G}_{\text{total}} = 0$ și utilizând expresia (11.41) rezultă că la saturație concentrația solvatatului este $c = c_s(T, \mathfrak{P})$, adică *solubilitatea* este egală cu *concentrația soluției saturate* (soluția aflată în echilibru cu solvatatul pur)¹².
- Rezultatele obținute sunt valabile numai dacă *soluția este diluată*, inclusiv în situația de saturație, ceea ce implică $c_s \ll 1$.
- Expresia (11.41) a variației potențialului Gibbs al sistemului total într-o etapă infinezimală a procesului de dizolvare va fi utilizată pentru a deduce expresiile cantității de căldură și ale variației de volum produse prin dizolvarea solvatatului în soluție.

¹² Rezultatul anterior se putea obține direct din condiția de echilibru chimic (la saturație) al solvatatului aflat în soluție și fază pură:

$$\mu_1(T, \mathfrak{P}, c) = \mu_1^{(0)}(T, \mathfrak{P}) \implies \psi(T, \mathfrak{P}) + k_B T \ln c_s = \mu_1^{(0)}(T, \mathfrak{P}) .$$

a. **Cantitatea de căldură degajată în procesul de dizolvare:** conform condițiilor definite anterior, se studiază procesul de dizolvare a unei substanțe de tip fluid neutru din solvatul pur în soluție la temperatură și presiune constante, iar sistemul total este termodinamic închis (adică pentru sistemul total numerele de particule sunt constante și lucrul chimic total este nul). În absența lucrului chimic și în condiții isobare căldura infinitezimală este egală cu variația entalpiei, conform egalităților următoare¹³:

$$\delta Q = dU - \delta \mathcal{L} = dU + \mathfrak{P} dV = d(U + \mathfrak{P} V) = d\mathcal{H}.$$

Pentru un proces finit cantitatea de căldură isobară a sistemului termodinamic închis este egală cu variația entalpiei (între stările inițială și finală): $Q_{if}^{(\mathfrak{P}, \{N\})} = (\Delta \mathcal{H})_{if}$.

Pe de altă parte, entalpia (ca funcție de temperatură, presiune și numerele de particule) se poate exprima prin potențialul Gibbs, în conformitate cu relațiile (7.40), (7.52) și (7.45) ale fluidului neutru:

$$\mathcal{H} = \mathcal{G} + T S = \mathcal{G} - T \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}, \{N\}} = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mathcal{G}}{T} \right)_{\mathfrak{P}, \{N\}}.$$

Din relația precedentă rezultă că în condiții isoterme variația de entalpie este legată de variația potențialului Gibbs prin relația

$$\delta \mathcal{H} = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta \mathcal{G}}{T} \right)_{\mathfrak{P}, \{N\}}.$$

Se utilizează relația anterioară pentru cazul procesului de dizolvare, când variația potențialului Gibbs este dată de formula (11.41) și se obține

$$\delta \mathcal{H} = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} k_B \ln \left[\frac{c_s(T, \mathfrak{P})}{c} \right] \delta N_1 \right)_{\mathfrak{P}, c} = k_B T^2 \delta N_1 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln c_s(T, \mathfrak{P}) \right)_{\mathfrak{P}}.$$

Se observă că variația de entalpie este proporțională cu cantitatea de solvat dizolvată în etapa infinitezimală a procesului; datorită faptului că în procesul de dizolvare isoterm - isobar variază numai numărul de particule ale substanței dizolvate, rezultă că se pot cumula efectele tuturor etapelor infinitezimale ale procesului de dizolvare al unei cantități finite de substanță solvatată, iar pe de altă parte variația totală de entalpie este egală (în situația studiată) cu cantitatea de căldură degajată în procesul finit de dizolvare; atunci, se obține următoarea expresie a cădurii degajate (atât de soluție cât și de solvatul pur) pentru dizolvarea în soluție a unei cantități ΔN_1 de substanță solvatată

$$Q = k_B T^2 \Delta N_1 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln c_s(T, \mathfrak{P}) \right)_{\mathfrak{P}}. \quad (11.42)$$

Se observă din relația precedentă că degajarea de căldură la procesul de dizolvare este determinată de dependența de temperatură a solubilității solvatalului.

Este important să se evidențieze că rezultatul (11.42) are o interpretare conform principiului Le Chatelier.

Se alege cazul când la dizolvare se degajă căldură, $Q < 0$ și soluția este saturată; atunci dacă scade temperatura, conform Principiului Le Chatelier trebuie să crească solubilitatea, astfel încât dizolvarea să continue. În acest caz se degajă căldură, adică sistemul se opune răcirii inițiale (care a scos sistemul din stare de echilibru).

¹³Prima egalitate este expresia Principiului I al termodinamicii clasice (2.18) - (2.21), a doua egalitate utilizează faptul că lucrul este numai în forma lucrului volumic pentru cazul studiat, a treia egalitate se obține datorită faptului că procesul este isoterm, iar ultima egalitate utilizează definiția (7.30) pentru entalpia unui fluid neutru.

b. Variația de volum în procesul de dizolvare: se consideră că variația volumului este diferența dintre suma volumelor solventului și a solvatatului, ambele aflate în stări pure, și volumul soluției (diluata). Se observă că pentru a estima variația volumică la dizolvare, analog cazului căldurii, este necesar să se considere pe lângă soluție și solventul pur (care este sursa particulelor dizolvate).

Se consideră o etapă infinitezimală a procesului de dizolvare, care corespunde la transferul de δN_1 particule din solvatatul pur în soluție și pentru care potențialul Gibbs al sistemului total (soluție și solvatat pur) are variația dată de formula (11.41); datorită formei diferențiale a potențialului Gibbs (11.1) rezultă că variația volumului sistemului termodinamic corespunzătoare variației potențialului Gibbs este

$$\delta V = \left(\frac{\partial \delta G}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T, \{N\}}$$

Prin substituirea expresiei (11.41) a variației potențialului Gibbs, în relația precedentă rezultă

$$\delta V = \left(\frac{\partial}{\partial \mathfrak{P}} (-k_B T) \ln \left[\frac{c_s(T, \mathfrak{P})}{c} \right] \delta N_1 \right)_{T, c} = -k_B T \delta N_1 \left(\frac{\partial}{\partial \mathfrak{P}} \ln c_s(T, \mathfrak{P}) \right)_T.$$

Se observă că variația de volum este proporțională cu cantitatea de solvatat dizolvată în etapa infinitezimală a procesului; datorită faptului că în procesul de dizolvare izoterm - isobar variază numai numărul de particule ale substanței dizolvate, rezultă că se pot cumula efectele tuturor etapelor infinitezimale ale procesului de dizolvare al unei cantități finite de substanță solvatată; atunci, se obține următoarea expresie a variației de volum (atât al soluției, cât și al solvatatului pur) pentru dizolvarea în soluție a unei cantități ΔN_1 de substanță solvatată:

$$\Delta V = -k_B T \Delta N_1 \left(\frac{\partial}{\partial \mathfrak{P}} \ln c_s(T, \mathfrak{P}) \right)_T. \quad (11.43)$$

Se observă din relația precedentă că variația volumului la procesul de dizolvare este determinată de dependența de presiune a solubilității solvatatului.

Rezultatul (11.43) are o interpretare conform principiului Le Chatelier analoagă cazului anterior.

Capitolul 12

Stratul superficial

12.1 Noțiuni generale

Sistemele termodinamice heterogene sunt constituite din faze distincte, aflate în contact termodinamic (se vor considera numai situațiile corespunzătoare echilibrului termodinamic între faze); în general, frontierele dintre faze pot fi tratate ca subsistemele termodinamice distincte, numite *straturi superficiale* (adică, stratul superficial este considerat ca o fază distinctă, alături de fazele aflate în contact).

Deși stratul superficial dintre 2 faze este introdus ca un subsistem termodinamic distinct, totuși aceasta are unele particularități specifice:

- grosimea stratului superficial este *infimă* la nivel macroscopic; atunci, se neglijează volumul stratului superficial, dar se ia în considerare aria suprafeței de contact cu fazele adiacente;
- cantitatea de substanță conținută în stratul superficial este *infimă* la nivel macroscopic; atunci, se neglijează numărul de particule ale stratului superficial în raport cu numerele de particule ale fazelor adiacente.

Proprietățile anterioare implică tratarea stratului superficial aproximativ ca o suprafață matematică, având însă contribuții energetice (efectuează lucru mecanic) și entropice.

Trebuie să se observe că la sistemele macroscopice uzuale efectele superficiale sunt neglijabil de mici, în raport cu efectele volumice (datorită interacțiilor microscopice cu rază scurtă de acțiune, care implică un număr foarte mic de particule aflate în straturile superficiale).

Totuși, există situații fizice importante când efectele superficiale sunt apreciabile:

- sisteme cu dimensiuni mici (de tipul *picături*),
- sisteme cuasi-bidimensionale (de tipul *straturi subțiri*),
- sisteme constituite din subsisteme mici, dar macroscopice (de tipul *domenii magnetice*).

12.2 Termodinamica stratului superficial

Pentru simplificarea expunerii se va considera în continuare cazul când cele 2 faze adiacente stratului superficial sunt două stări de agregare diferite (de tipul fluidului neutru) ale aceleiași specii chimice¹. Situația este ilustrată schematic în figura 12.1.

Trebuie să se observe că în cazul enunțat anterior stratul superficial (Σ) este o frontieră permeabilă termic, mecanic și chimic.

Conform modelului, definit anterior, stratul superficial este un sistem termodinamic de tip fluid neutru anomal, având 3 grade de libertate termodinamice:

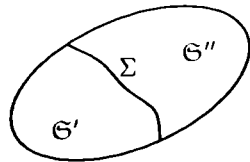


Figura 12.1: Reprezentarea schematică a stratului superficial.

¹De exemplu, fazele lichidă și gazoasă aflate în condiții de echilibru; în acest caz stratul superficial este constituit din particule ale lichidului aflate în vecinătatea fazei gazoase.

- *termic*, cu parametrii de stare energetici S_Σ (entropia) și T (temperatura);
- *mecanic*, cu parametrii de stare energetici \mathcal{A} (aria suprafeței) și γ (coeficientul de tensiune superficială); în acest caz lucrul mecanic este numai lucrul forțelor de tensiune superficială

$$\delta \mathcal{L}_A = \gamma dA, \quad (12.1)$$

(datorită neglijării volumului $V_\Sigma \approx 0$, nu apare lucrul volumic al forțelor de presiune, ca la fluidele neutre normale și astfel acest grad de libertate poate fi considerat *anomal*);

- *chimic* cu parametrii de stare energetici $N_\Sigma \approx 0$ și μ ; se observă că acest grad de libertate are efecte nule, datorită neglijării parametrului extensiv corespunzător².

Pentru a avea o completitudine a expunerii, se va prezenta în continuare deducerea lucrului corespunzător gradului de libertate superficial, din expresia căruia se va obține parametrul de stare intensiv al acestui grad de libertate, conform relației generale (2.21).

Se consideră că stratul superficial are suprafața Σ , cu aria \mathcal{A} , care este mărginită de curba (închisă) Γ . Datorită faptului că stratul superficial are tendința de a-și micșora aria suprafeței, pe conturul frontierei există forțe perpendiculare pe fiecare porțiune a acestei curbe și tangente la suprafața stratului superficial, numite *forțe de tensiune superficială*; aceste forțe de tensiune superficială sunt proporționale cu lungimea conturului (în cazul unei porțiuni rectilinii), astfel că se definește *coeficientul de tensiune superficială* γ ca fiind densitatea liniară de forță, adică

$$\gamma \equiv \lim_{\delta L \rightarrow 0} \frac{\delta F}{\delta L},$$

unde δL este lungimea unei porțiuni mici a conturului frontierei și δF este forța de tensiune superficială rezultantă care se exercită pe porțiunea de contur considerată. Coeficientul de tensiune superficială este constant spațial pe conturul frontierei al suprafeței³; atunci, conform definiției anterioare, forța exercitată din exterior asupra stratului superficial pe o porțiune infinitezimală a frontierei este egală și opusă forței de tensiune superficială, fiind normală la porțiunea de frontieră considerată și are mărimea $dF = \gamma dL$.

Se consideră o deformare mică a conturului frontierei, astfel încât deplasarea unui element de curbă pe direcția normalei (și în planul suprafeței) este $\delta l_n(\mathbf{r})$ (considerat orientat spre exterior la valori pozitive și respectiv spre interior pentru valori negative); ca urmare, conturul deformată devine Γ' , situație ilustrată în figura 12.2.

În conformitate cu situația definită anterior, lucrul mecanic efectuat de către sisteme externe asupra stratului superficial pe porțiunea de frontieră $dL(\mathbf{r})$ este

$$d(\delta \mathcal{L})_{\mathbf{r}} = dF(\mathbf{r}) \cdot \delta l_n(\mathbf{r}) = \gamma dL(\mathbf{r}) \cdot \delta l_n(\mathbf{r}).$$

Lucrul mecanic datorat deplasării tuturor elementelor curbei frontiere se obține prin integrarea pe întreaga curbă inițială Γ (care este o curbă închisă):

$$\delta \mathcal{L}_A = \oint_{\Gamma} d(\delta \mathcal{L})_{\mathbf{r}} = \oint_{\Gamma} \gamma dL(\mathbf{r}) \cdot \delta l_n(\mathbf{r});$$

dar coeficientul de tensiune superficială γ fiind constant spațial, acesta iese în afara integralei, iar integrala rămasă este variația ariei la deformarea frontierei

$$\delta \mathcal{A} = \oint_{\Gamma} dL(\mathbf{r}) \cdot \delta l_n(\mathbf{r}).$$

² Anomalia gradului de libertate chimic al stratului superficial prezintă unele similitudini și deosebiri față de radiația termică: în ambele cazuri gradul de libertate chimic are efecte nule, dar din cauze diferite; astfel, pentru radiația termică numărul de fotoni este o mărime inobservabilă la nivel macroscopic și potențialul chimic este nul (în toate stările), dar pentru stratul superficial numărul de particule este neglijabil, iar potențialul chimic are valoarea dată de fazele adiacente (dar această valoare este fără importanță, datorită faptului că lucrul chimic este aproximat ca fiind nul $\delta \mathcal{L}_N = \mu dN_\Sigma \approx 0$).

³ Se va arăta ulterior că acest coeficient este dependent numai de temperatură.

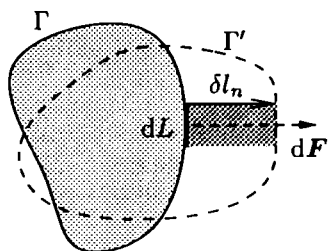


Figura 12.2: Deducerea lucrului superficial.

Conform rezultatelor anterioare se obține pentru lucrul superficial expresia $\delta \mathcal{L}_A = \gamma \delta A$, de unde rezultă parametrii de stare ai gradului de libertate superficial.

Ecuția termodinamică fundamentală (energetică) a stratului superficial este de forma $U_\Sigma = U_\Sigma(S_\Sigma, A, N_\Sigma = 0)$, iar forma diferențială corespunzătoare este

$$dU_\Sigma = T dS_\Sigma + \gamma dA. \quad (12.2)$$

Reprezentarea termodinamică fundamentală este pentru stratul superficial o reprezentare pur academică, datorită faptului că aceasta este reprezentarea naturală pentru un sistem izolat. În cazul de față sistemul studiat (stratul superficial) este în mod natural separat de sistemele vecine (fazele adiacente) prin frontiere total permeabile; ca urmare, descrierea naturală a stratului superficial se face într-o reprezentare termodinamică derivată (de tipul energiei libere).

12.2.1 Reprezentarea energiei libere

Energia liberă a stratului superficial este prin definiție⁴

$$\mathcal{F}_\Sigma(T, A) \equiv \inf_{S_\Sigma} [U_\Sigma(S_\Sigma, A) - T S_\Sigma] = U_\Sigma(S_\Sigma, A) - T S_\Sigma \Big|_{S_\Sigma=S_\Sigma^0(T, A)} \quad (12.3)$$

și are forma diferențială⁵

$$d\mathcal{F}_\Sigma = -S_\Sigma dT + \gamma dA. \quad (12.4)$$

Vom remarca următoarele consecințe ale anomaliilor stratului superficial, ca proprietăți ale reprezentării energiei libere.

- $\mathcal{F}_\Sigma(T, A)$ este o funcție omogenă generalizată de gradul 0 în raport cu temperatura T și de gradul 1 în raport cu aria A : $\mathcal{F}_\Sigma(T, \lambda A) = \lambda \mathcal{F}_\Sigma(T, A)$, iar relația Euler devine

$$\mathcal{F}_\Sigma = \left(\frac{\partial \mathcal{F}_\Sigma}{\partial A} \right)_T A = \gamma A. \quad (12.5)$$

- Stratul superficial, având numai 2 grade de libertate termodinamice efective (termic și mecanic - superficial), energia liberă este o transformată Legendre maximală; în consecință, densitatea superficială de energie liberă (mărimea redusă la aria suprafeței) \mathcal{F}_Σ/A este egală cu coeficientul de tensiune superficială γ [conform relației (12.5)].
- Coeficientul de tensiune superficială $\gamma(T, A)$ trebuie să fie o funcție omogenă de gradul 0 în raport cu aria A ; dar A fiind singura variabilă de omogenitate, rezultă independența de arie a coeficientului de tensiune superficială, adică $\gamma(T)$.

Pe de altă parte, aria A este o mărime nemărginită superior, astfel că utilizând Teorema 1.3 se obține pozitivitatea coeficientului de tensiune superficială

$$\left(\frac{\partial U_\Sigma}{\partial A} \right)_{S_\Sigma} = \gamma > 0. \quad (12.6)$$

- Entropia stratului superficial $S_\Sigma(T, A)$ rezultă din relațiile (12.4) - (12.5)

$$S_\Sigma(T, A) = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}_\Sigma}{\partial T} \right)_A = - \frac{d\gamma(T)}{dT} \cdot A. \quad (12.7)$$

Din condiția de pozitivitate a entropiei stratului superficial (considerat un sistem termodinamic) $S_\Sigma > 0$, rezultă că $\gamma(T)$ este o funcție descrescătoare.

- Ecuția calorică de stare a stratului superficial este

$$U_\Sigma(T, A) = \mathcal{F}_\Sigma(T, A) + T S_\Sigma(T, A) = \left[\gamma(T) - T \frac{d\gamma(T)}{dT} \right] A. \quad (12.8)$$

⁴Vezi formula generală (2.69) și respectiv particularizarea pentru fluidul neutru (7.18).

⁵Vezi formula generală (2.70) și respectiv particularizarea pentru fluidul neutru (7.20).

Utilizând expresia entropiei (12.7) se obțin următoarele consecințe asupra unor mărimi de proces ale stratului superficial:

a) căldura absorbită de stratul superficial la expansiunea isotermă $\mathcal{A}_1 \rightarrow \mathcal{A}_2$ corespunzătoare temperaturii T este

$$Q_{12} = T S_{\Sigma}(T, \mathcal{A}_2) - T S_{\Sigma}(T, \mathcal{A}_1) = -T \frac{d\gamma(T)}{dT} (\mathcal{A}_2 - \mathcal{A}_1), \quad (12.9)$$

b) ecuația procesului adiabatic (efectuat de stratul superficial) este

$$S_{\Sigma}(T, \mathcal{A}) \equiv -\frac{d\gamma(T)}{dT} \cdot \mathcal{A} = \text{constant}. \quad (12.10)$$

Se observă că reprezentarea grand-canonică este imposibilă pentru stratul superficial, datorită faptului că aceasta implică o transformare Legendre pe gradul de libertate chimic, dar nu se poate efectua extremizarea în raport cu numărul de particule, deoarece s-a considerat inițial $N_{\Sigma} \approx 0$.

12.2.2 Formula Laplace

Pentru a studia anomalia gradului de libertate mecanic (volic-superficial) introdusă de stratul superficial, se consideră sistemul compus constituit din cele două faze adiacente stratului superficial, care sunt în contact cu un rezervor termic, conform figurii 12.3

$$\mathfrak{T} = \left(\mathfrak{S}' \cup_{V,N} \mathfrak{S}_{\Sigma} \cup_{V,N} \mathfrak{S}'' \right) \cup_{\mathcal{U}} \mathfrak{R}_T.$$

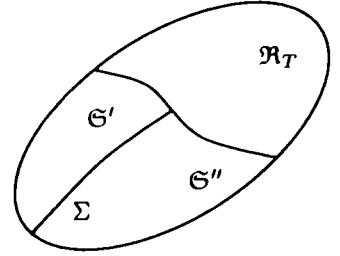


Figura 12.3: Reprezentarea sistemului compus.

Rezervorul termic impune sistemului total temperatura T , iar starea de echilibru se obține din teorema potențialelor termodinamice [vezi secțiunea (4.2.3) din Capitolul 4] în forma *minimului energiei libere* (în raport cu permeabilitățile interne).

Pentru sistemul total $\mathfrak{T} = (\mathfrak{S}' \cup \mathfrak{S}_{\Sigma} \cup \mathfrak{S}'')$ energia liberă este

$$\mathcal{F}_{\mathfrak{T}}(T; V', V'', \mathcal{A}; N', N'') = \mathcal{F}'(T, V', N') + \mathcal{F}''(T, V'', N'') + \mathcal{F}_{\Sigma}(T, \mathcal{A}). \quad (12.11)$$

Pe de altă parte, frontierele cu rezervorul sunt numai diaterme, iar stratul superficial implică frontiere total permeabile, din care rezultă relațiile de conservare:

$$V' + V'' = \text{constant}, \quad (12.12a)$$

$$N' + N'' = \text{constant}. \quad (12.12b)$$

Trebuie să se observe că pentru o formă specificată a stratului superficial, volumele V' , V'' și aria \mathcal{A} nu sunt variabile independente (această proprietate este o consecință a anomaliilor gradului de libertate mecanic).

Pentru a determina condițiile de minim ale energiei libere totale, se consideră variații independente ale volumului $\delta V'$ și ale numărului de particule $\delta N'$ dintr-o fază; datorită relațiilor de conservare (12.12) și a formelor diferențiale (7.20) pentru energiile libere ale celor două faze, respectiv (12.4) pentru energia liberă a stratului superficial, se obține:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{F} &= \left[\left(\frac{\partial \mathcal{F}'}{\partial V'} \right)_{T, N'} \delta V' + \left(\frac{\partial \mathcal{F}'}{\partial N'} \right)_{T, V'} \delta N' \right] \\ &+ \left[\left(\frac{\partial \mathcal{F}''}{\partial V''} \right)_{T, N''} (-\delta V') + \left(\frac{\partial \mathcal{F}''}{\partial N''} \right)_{T, V''} (-\delta N') \right] + \left(\frac{\partial \mathcal{F}_{\Sigma}}{\partial \mathcal{A}} \right)_T \frac{d\mathcal{A}}{dV'} \delta V' \\ &= \left[-\mathfrak{P}' + \mathfrak{P}'' + \gamma \frac{d\mathcal{A}}{dV'} \right] \delta V' + [\mu' - \mu''] \delta N'. \end{aligned} \quad (12.13)$$

Condiția de extremum (minim) a energiei libere totale implică $\delta \mathcal{F} = 0$, considerând $\delta V'$ și $\delta N'$ ca variații independente; atunci, din expresia (12.13) se obține:

$$\mathfrak{p}' = \mathfrak{p}'' + \gamma \frac{d\mathcal{A}}{dV'} \quad (12.14a)$$

$$\mu' = \mu'' \quad (12.14b)$$

Relația (12.14b) arată că la echilibrul fazelor (constituite ambele din aceeași specie chimică și separate prin stratul superficial care este o frontieră permeabilă chimic) potențialele chimice ale celor două faze sunt egale; adică anomalia gradului de libertate chimic al stratului superficial nu influențează condiția de echilibru chimic a fazelor adiacente.

Relația (12.14a) arată că stratul superficial modifică condiția de echilibru a presiunilor. Dacă se alege o porțiune mică din suprafața stratului superficial, atunci conform rezultatelor geometriei diferențiale, această porțiune (considerată curbată) se poate caracteriza prin două raze de curbură principale r_1 și r_2 , care sunt pozitive dacă centrele de cercurilor de curbură se află în domeniul fazei \mathfrak{S}' și sunt negative în cazul contrar. Geometria unei porțiuni de suprafață curbată este ilustrată în figura 12.4 pentru cazul când ambele raze de curbură sunt pozitive. Utilizând aceste raze de curbură se poate deduce relația

$$\frac{d\mathcal{A}}{dV'} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \equiv \frac{2}{r}, \quad (12.15)$$

unde r este raza de curbură medie a suprafeței.

Atunci, relația locală între presiuni (12.14a) se exprimă în forma

$$\mathfrak{p}' = \mathfrak{p}'' + \frac{2}{r}, \quad (12.16)$$

numită *formula Laplace*⁶.

Conform formulei Laplace, în cazul unei suprafețe curbate a stratului superficial presiunile celor două faze, aflate la echilibru, nu sunt egale; în cazul suprafeței plane ($r = \infty$) stratul superficial nu modifică echilibrul presiunilor (care sunt egale în cele două faze).

Datorită faptului că pentru faze de tip fluid neutru potențialul chimic este funcție de temperatură și de presiune $\mu(T, \mathfrak{P})$, cele 2 condiții (12.14), pentru echilibrul fazelor în prezența stratului superficial, se pot condensa prin condiția

$$\mu'(T, \mathfrak{p}'') = \mu''\left(T, \mathfrak{p}'' + \frac{2\gamma}{r}\right). \quad (12.17)$$

Se observă că relația (12.17) necesită cunoașterea expresiilor potențialelor chimice ale celor două faze și este o ecuație pentru raza r la care se produce echilibrul fazelor.

12.3 Formarea picăturilor lichide

Se consideră un fluid neutru care conține în două faze aflate în coexistență la echilibru termodinamic; pentru concretizare, faza \mathfrak{S}' este o sferă lichidă, iar faza \mathfrak{S}'' este gazoasă (adică constituită din vapori saturați sau supra-saturați).

Situația este ilustrată în figura 12.5.

Se va discuta influența efectelor superficiale asupra echilibrului dintre cele două faze și în particular posibilitatea formării unei picături lichide din masa de vapori saturați.

⁶În cazul particular când faza \mathfrak{S}' este o sferă de rază r , aflată în interiorul fazei \mathfrak{S}'' , relația (12.16) se poate deduce prin metode elementare. Pentru o sferă de rază r , aria suprafeței este $\mathcal{A} = 4\pi r^2$ și volumul este $V = 4\pi r^3/3$; atunci, rezultă

$$\frac{d\mathcal{A}}{dV} = \frac{d\mathcal{A}}{dr} \frac{1}{dV} = \frac{8\pi r}{4\pi r^2} = \frac{2}{r}.$$

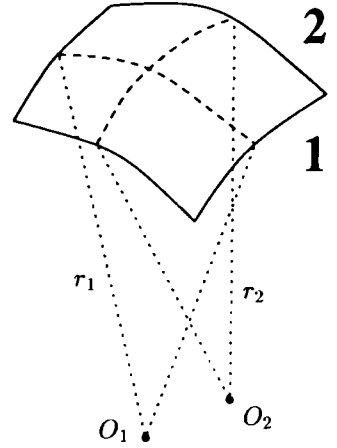


Figura 12.4: Razele de curbură ale unei suprafețe.

12.3.1 Ecuțiile echilibrului picăturii

Pentru a determina soluții aproximative ale ecuației (12.17) se utilizează condiția de echilibru a fazelor corespunzătoare suprafeței de separare plană (când presiunile în ambele faze sunt egale cu \mathfrak{P}_0):

$$\mu_l(T, \mathfrak{P}_0) = \mu_g(T, \mathfrak{P}_0). \quad (12.18)$$

Prin scăderea ecuației (12.18) din (12.17) se obține:

$$\mu_l(T, \mathfrak{P}_l) - \mu_l(T, \mathfrak{P}_0) = \mu_g(T, \mathfrak{P}_g) - \mu_g(T, \mathfrak{P}_0), \quad (12.19)$$

unde presiunile \mathfrak{P}_l și \mathfrak{P}_g sunt corelate cu raza picăturii prin formula Laplace (12.16).

Se vor determina soluțiile aproximative ale ecuației (12.19)

în cazurile asimptotice, când raza sferei lichide este sau foarte mare, sau foarte mică.

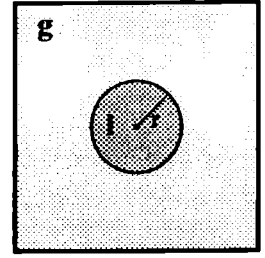


Figura 12.5: Picătura lichidă în interiorul vaporilor.

A. În cazul când sfera lichidă are raza mare, diferențele dintre presiunile din fazele lichidă și gazoasă sunt mici, astfel încât se pot considera diferențele de presiuni (față de cazul suprafeței plane) $\delta \mathfrak{P}_l \equiv \mathfrak{P}_l - \mathfrak{P}_0$ (pentru faza lichidă) și respectiv $\delta \mathfrak{P}_g \equiv \mathfrak{P}_g - \mathfrak{P}_0$ (pentru faza gazoasă) ca fiind suficient de mici pentru a putea efectua dezvoltări în serii Taylor ale celor două potențiale chimice, cu aproximația de ordinul 1:

$$\begin{aligned} \mu_l(T, \mathfrak{P}_l) - \mu_l(T, \mathfrak{P}_0) &\approx \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial \mathfrak{P}_l} \right)_T (\mathfrak{P}_l - \mathfrak{P}_0) = v_l \delta \mathfrak{P}_l \\ \mu_g(T, \mathfrak{P}_g) - \mu_g(T, \mathfrak{P}_0) &\approx \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial \mathfrak{P}_g} \right)_T (\mathfrak{P}_g - \mathfrak{P}_0) = v_g \delta \mathfrak{P}_g, \end{aligned}$$

unde, pentru ultimele rezultate, s-a utilizat forma diferențială a potențialului chimic a fluidului neutru (7.49) – (7.52): $d\mu = -s dT + v d\mathfrak{P}$; atunci, relația (12.19) se poate aproxima în forma

$$v_l d\mathfrak{P}_l = v_g d\mathfrak{P}_g, \quad (12.20)$$

numită *ecuația Gibbs - Poynting*.

Pe de altă parte, formula Laplace poate fi rescrisă cu ajutorul diferențelor de presiuni

$$\mathfrak{P}_l - \mathfrak{P}_g = \delta \mathfrak{P}_l - \delta \mathfrak{P}_g = \frac{2\gamma}{r},$$

astfel că, prin combinarea ultimei relații cu ecuația Gibbs - Poynting, rezultă expresiile celor două diferențe de presiuni ca funcții de raza sferei și de volumele specifice ale fazelor lichidă și respectiv gazoasă:

$$\delta \mathfrak{P}_l \approx \frac{2\gamma}{r} \frac{v_g}{v_g - v_l}, \quad (12.21a)$$

$$\delta \mathfrak{P}_g \approx \frac{2\gamma}{r} \frac{v_l}{v_g - v_l}. \quad (12.21b)$$

Expresiile precedente pot fi simplificate luând în considerare densitatea mare a fazei lichide în raport cu cea a fazei gazoase ($v_l \ll v_g$) și aproximând vaporii ca fiind un gaz ideal ($v_g \approx k_B T / \mathfrak{P}_g \approx k_B T / \mathfrak{P}_0$); atunci se obține:

$$\delta \mathfrak{P}_l \approx \frac{2\gamma}{r}, \quad (12.22a)$$

$$\delta \mathfrak{P}_g \approx \frac{2\gamma}{r} \frac{v_l}{v_g} \approx \frac{2\gamma}{r} \frac{v_l \mathfrak{P}_0}{k_B T}. \quad (12.22b)$$

Se observă că $\delta \mathfrak{P}_l \gg \delta \mathfrak{P}_g > 0$, astfel încât presiunea vaporilor asupra picăturii este mai mare decât presiunea corespunzătoare suprafeței plane: $\mathfrak{P}_g > \mathfrak{P}_0$.

B. Dacă picătura lichidă are rază mică, rezultatele anterioare (deduse prin aproximația de ordinul 1 a dezvoltării în serie Taylor) nu mai sunt corecte, deoarece variațiile de presiuni $\delta \mathfrak{P}_l$ și $\delta \mathfrak{P}_g$ nu mai sunt mici. Ca urmare, ecuația (12.19) trebuie să fie prelucrată astfel:

- în membrul stâng, datorită compresibilității foarte mici a lichidului, influența variației de presiune nu este importantă și se poate face aproximația utilizată anterior

$$\mu_l(T, \mathfrak{P}_l) - \mu_l(T, \mathfrak{P}_0) \approx v_l \delta \mathfrak{P}_l ;$$

- în membrul drept se aproximează comportarea fazei gazoase cu comportarea de gaz ideal, pentru care potențialul chimic are expresia $\mu(T, \mathfrak{P}) = \psi(T) + k_B T \ln \mathfrak{P}$; atunci, se obține

$$\mu_g(T, \mathfrak{P}_g) - \mu_g(T, \mathfrak{P}_0) \approx k_B T \ln \frac{\mathfrak{P}_g}{\mathfrak{P}_0} .$$

Prin substituirea expresiilor aproximative precedente în ecuația (12.19) rezultă:

$$v_l (\mathfrak{P}_l - \mathfrak{P}_0) \approx k_B T \ln \frac{\mathfrak{P}_g}{\mathfrak{P}_0} .$$

Deoarece, pentru valori mici ale razei formula Laplace conduce la inegalitatea $\delta \mathfrak{P}_l \gg \delta \mathfrak{P}_g$, rezultă că se poate face aproximația $\mathfrak{P}_l - \mathfrak{P}_0 \approx \mathfrak{P}_l - \mathfrak{P}_g$, iar apoi diferența presiunilor se exprimă cu ajutorul razei picăturii, conform formulei Laplace (12.16); în final, se obține relația

$$v_l \frac{2\gamma}{r} \approx k_B T \ln \frac{\mathfrak{P}_g}{\mathfrak{P}_0} , \quad (12.23)$$

care este ecuația aproximativă pentru raza picăturii lichide aflate la echilibru cu vaporii saturați.

Din rezultatele anterioare se observă dependența puternică a presiunilor de echilibru ale celor două faze în funcție de raza picăturii.

12.3.2 Discuția stabilității picăturii

Se consideră că într-o incintă suficient de mare se află vapori saturați ai unei substanțe [adică vaporii se află la temperatura T și presiunea $\mathfrak{P}_g > \mathfrak{P}_0(T)$, care este mai mare decât presiunea de echilibru lichid - gaz separate printr-o suprafață plană]; în aceste condiții, dacă se neglijează fenomenele superficiale, trebuie să se producă tranziția de fază, ceea ce implică formarea spontană a fazei lichide în masa de vapori.

Din ecuație (12.23) se obține raza picăturilor lichide $r_0(T, \mathfrak{P}_0, \mathfrak{P}_g)$ în condiții de echilibru între cele două faze, când vaporii au presiunea $\mathfrak{P}_g (> \mathfrak{P}_0)$.

Se observă că pentru o cantitate mare de gaz și condiții de slabă supra-saturare a vaporilor (exprimată prin condiția $\mathfrak{P}_g \gtrsim \mathfrak{P}_0$), o picătură lichidă are la echilibru o rază mică, astfel încât starea vaporilor este practic nemodificată de formarea unei picături ($\mathfrak{P}_g \approx \text{const.}$, $\mu_g \approx \text{const.}$). Pe de altă parte, lichidul din picătura sferică este aproximativ incompresibil și are o presiune \mathfrak{P}_l determinată de formula Laplace ($\mathfrak{P}_l = \mathfrak{P}_g + 2\gamma/r$), dependența presiunii în funcție de raza picăturii fiind ilustrată în figura 12.6; se observă că $\mathfrak{P}_l(r)$ este o funcție *descrescătoare*.

Pentru a studia stabilitatea picăturilor, în cadrul modelului prezentat anterior, se consideră variații mici, față de valoarea de echilibru (r_0), ale razei unei picături lichide ($r_0 \rightarrow r = r_0 + \delta r$)⁷.

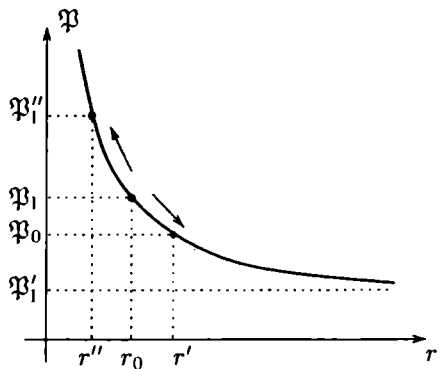


Figura 12.6: Presiunea din picătura lichidă ca funcție de raza picăturii.

⁷ Datorită incompresibilității lichidului, variația razei picăturii implică un transfer de substanță din faza de vapori (adică o variație a numărului de particule din picătura lichidă).

A. Dacă raza picăturii crește ($r_0 \rightarrow r' = r_0 + \delta r > r_0$), atunci presiunea asupra picăturii scade (după cum rezultă și din figura 12.6):

$$\mathfrak{P}_l \rightarrow \mathfrak{P}'_l = \mathfrak{P}_g + \frac{2\gamma}{r'} < \mathfrak{P}_l \implies \delta \mathfrak{P}_l \equiv \mathfrak{P}'_l - \mathfrak{P}_l < 0;$$

ca rezultat, potențialul chimic al lichidului din picătură scade:

$$\delta \mu_l \approx \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial \mathfrak{P}_l} \right)_T \delta \mathfrak{P}_l = v_l \delta \mathfrak{P}_l < 0.$$

În situația inițială picătura se afla la echilibru chimic cu vaporii ($\mu_l = \mu_g$), astfel încât prin scăderea potențialului chimic al picăturii (în condițiile în care starea fazei gazoase este neschimbată) se obține o stare de neechilibru între faze ($\mu'_l < \mu_g$).

Pentru refacerea echilibrului chimic între cele două faze apare un proces de transfer de particule, care are ca efect creșterea potențialului chimic al picăturii⁸

$$\delta' \mu_l > 0 \implies \delta' N_l \approx \left(\frac{\partial N_l}{\partial \mu_l} \right)_{T, \mathfrak{P}} \delta' \mu_l > 0,$$

(datorită condițiilor de stabilitate, derivata numărului de particule în raport cu potențialul chimic, care este parametrul conjugat, este pozitivă).

Pe de altă parte, datorită incompresibilității lichidului, prin creșterea numărului de particule crește de asemenea raza picăturii; ca rezultat, picătura se mărește spontan în mod continuu, obținându-se în final transferul întregii cantități de substanță în faza lichidă (dacă se neglijează efectele gravitaționale, astfel încât faza lichidă să rămână o sferă).

Rezultatul anterior arată *instabilitatea picăturii lichide față de creșteri ale razei* (peste valoarea de echilibru).

B. În cazul când raza picăturii scade ($r_0 \rightarrow r'' = r_0 - \delta r < r_0$) se poate face o discuție similară. Atunci, presiunea picăturii crește ($\mathfrak{P}_l \rightarrow \mathfrak{P}''_l < \mathfrak{P}_l$), având ca efect creșterea potențialului chimic ($\delta \mu_l \approx v_l \delta \mathfrak{P}_l > 0$); situația de neechilibru chimic între faze produce fenomenul de transfer de substanță (pentru a micșora potențialul chimic al picăturii), care are ca efect scăderea numărului de particule ale lichidului ($\delta' N_l < 0$), adică *evaporarea picăturii*, ceea ce implică instabilitatea picăturii lichide față de scăderi ale razei.

C. În concluzie, modelul simplu pentru picătura lichidă este *instabil* (adică starea de echilibru picătură - vapori este o stare instabilă față de perturbații în ambele sensuri); ca urmare, acest model nu poate explica formarea picăturilor lichide din faza gazoasă prin creșterea continuă a razei de la valoarea nulă până la valoarea de echilibru ($r_i = 0 \rightarrow r_0$).

De fapt, modelul simplu conduce la următoarele rezultate.

- În absența fenomenelor superficiale există o presiune $\mathfrak{P}_0(T)$ corespunzătoare echilibrului între faze; la temperatură fixată, pentru presiuni mari ($\mathfrak{P} > \mathfrak{P}_0$) este posibilă numai faza lichidă, iar pentru presiuni mici ($\mathfrak{P} < \mathfrak{P}_0$) este posibilă numai faza gazoasă.
- Dacă se includ fenomenele superficiale, apare posibilitatea existenței fazei gazoase la presiuni $\mathfrak{P}_g > \mathfrak{P}_0$, pentru că eventualele picături mici ($r < r_0$) sunt instabile.

Aceste stări sunt numite *stări de vapori supra-saturați* (sub-răciți) și se pot realiza numai în cazul substanței chimice pure, adică sunt stări meta-stabile⁹.

Trebuie făcută observația suplimentară că stările meta-stabile datorate efectelor superficiale sunt evidențiate de către modelele fenomenologice ale gazelor neideale, cum este modelul van der Waals; de asemenea, aceste stări metastabile sunt evidențiabile experimental.

⁸Se observă că fenomenele prezentate sunt în concordanță cu Principiul Le Chatelier: procesul de transfer de particule este procesul de reacție directă.

⁹Se va studia în secțiunea următoare modificările introduse de prezența impurităților asupra stabilității picăturilor lichide.

12.3.3 Modelul de picătură cu impurități

Anterior s-a arătat că în cazul unei substanțe pure, stratul superficial are ca efect instabilitatea picăturilor lichide, iar astfel fiind posibile stări de vapori supra-saturați; din discuția prezentată anterior, a rezultat că sursa de instabilitate este dependența presiunii lichidului de rază $\mathfrak{P}_l(r)$ ca funcție descrescătoare.

Dacă se consideră particule de impurități neutre (pentru simplitate se alege cazul când acestea sunt sfere de rază $r > r_0$), atunci pe suprafața unei astfel de impuritate se poate forma o peliculă lichidă, care se comportă ca o sferă de rază mai mare decât raza de echilibru; ca rezultat, aceste impurități vor face imposibile stările de vapori supra-saturați, peliculele lichide (de pe sferile de impurități) fiind centre de condensare.

Există însă un mecanism suplimentar pentru condensarea vaporilor, mecanism datorat impurităților electrizate și care implică particule de raze arbitrare de mici.

Se consideră o incintă suficient de mare, în care se află o substanță de tip fluid neutru, care poate avea 2 faze: lichidă și gazoasă; în plus față de modelul anterior, se consideră că faza lichidă este electrizabilă, susceptibilitatea electrică fiind χ , iar faza gazoasă are susceptibilitate electrică nulă ($\chi_g = 0$), adică faza gazoasă are proprietăți electrice de tipul vidului. În interiorul acestei incinte se află o impuritate sferică (cu raza a) care are sarcina electrică q (pentru simplitate se consideră sarcina repartizată uniform pe suprafață).

Analog cazului impurității neutre, se consideră formarea pe sfera electrizată a unui strat sferic de lichid, având raza exterioară R , așa cum este ilustrat în figura 12.7.

Câmpul electric produs de sarcina q în exteriorul sferei electrizate este dat de legea Coulomb:

$$\mathcal{E}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q}{r^2} = \begin{cases} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{(1+\chi)r^2}, & a \leq r \leq R \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r^2}, & r > R \end{cases} \quad (12.24)$$

iar potențialul electrostatic al sferei se obține prin integrarea expresiei intensității câmpului de la suprafața sferei și până la infinit

$$\Phi_a = \int_a^\infty \mathcal{E}(r) dr = \frac{q}{4\pi\epsilon_0(1+\chi)} \left(\frac{\chi}{R} + \frac{1}{a} \right). \quad (12.25)$$

În aceste condiții, la expresia (12.11) a energiei libere a sistemului total (vapori, lichid și stratul superficial) trebuie să se adauge termenul electrostatic:

$$\mathcal{F}(T; V_g, V_l, \mathcal{A}; q; N_g, N_l) = \mathcal{F}_g(T, V_g, N_g) + \mathcal{F}_l(T, V_l, N_l) + \mathcal{F}_\Sigma(T, \mathcal{A}) + \mathcal{F}_q(T, q). \quad (12.26)$$

Partea electrică a energiei libere totale se determină utilizând expresia lucrului electrostatic elementar

$$d\mathcal{F}(q) = d\mathcal{F}_q \Big|_T = \delta \mathcal{L}_q = \Phi_a dq, \quad (12.27)$$

de unde rezultă

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}_q}{\partial q} \right)_T = \Phi_a.$$

Atunci, considerând $\mathcal{F}_q(T, q) \Big|_{q=0} = 0$, prin integrare se obține partea electrostatică a energiei libere

$$\mathcal{F}_q(T, q) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0(1+\chi)} \left(\frac{\chi}{R} + \frac{1}{a} \right). \quad (12.28)$$

[dependența de temperatură a energiei libere electrostatice este conținută în susceptibilitatea electrică a fazei lichide $\chi(T)$].

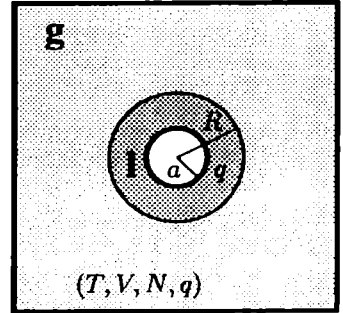


Figura 12.7: Modelul cu impuritate electrizată.

Condiția de echilibru a păturii sferice lichide electrizate în contact cu vaporii saturați din exterior se obține din minimizarea energiei libere totale (12.26) în raport cu raza exterioară a păturii sferice (R) cu condițiile suplimentare

$$T = \text{constant}, \quad (12.29a)$$

$$q = \text{constant}, \quad (12.29b)$$

$$V = V_l + V_g = \text{constant}, \quad (12.29c)$$

$$N = N_l + N_g = \text{constant}, \quad (12.29d)$$

$$\mu_l = \mu_g. \quad (12.29e)$$

Se observă că mărimile V_l , V_g , A , N_l și N_g sunt fiecare dependente de raza R ; atunci, condiția de minim a energiei libere totale devine

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial R}\right)_{T,q} = 0. \quad (12.30)$$

Dar prin efectuarea explicită a operațiilor de derivare și incluzând relațiile de conservare (12.29) se obține

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial R}\right)_{T,q} &= \left[\left(\frac{\partial \mathcal{F}_g}{\partial V_g}\right)_{T,N_g} \frac{dV_g}{dR} + \left(\frac{\partial \mathcal{F}_g}{\partial N_g}\right)_{T,V_g} \frac{dN_g}{dR} \right] \\ &+ \left[\left(\frac{\partial \mathcal{F}_l}{\partial V_l}\right)_{T,N_l} \frac{dV_l}{dR} + \left(\frac{\partial \mathcal{F}_l}{\partial N_l}\right)_{T,V_l} \frac{dN_l}{dR} \right] + \left(\frac{\partial \mathcal{F}_\Sigma}{\partial A}\right)_T \frac{dA}{dR} + \left(\frac{\partial \mathcal{F}_q}{\partial R}\right)_{T,q} \\ &= [\mathfrak{P}_g - \mathfrak{P}_l] \frac{dV_l}{dR} + \gamma \frac{dA}{dR} + \left(\frac{\partial \mathcal{F}_q}{\partial R}\right)_{T,q} + [-\mu_g + \mu_l] \frac{dN_l}{dR} \\ &= \left[-\mathfrak{P}_l + \mathfrak{P}_g + \frac{2\gamma}{R} - \frac{q^2}{32\pi^2\epsilon_0} \frac{\chi}{1+\chi} \frac{1}{R^4} \right] 4\pi R^2. \end{aligned}$$

Cu expresia precedentă condiția (12.30) conduce la următoarea relație între presiuni și raza exterioară a păturii lichide:

$$\mathfrak{P}_l = \mathfrak{P}_g + \frac{2\gamma}{R} - \frac{q^2}{32\pi^2\epsilon_0} \frac{\chi}{1+\chi} \frac{1}{R^4}, \quad (12.31)$$

numită *formula J. J. Thomson*¹⁰.

În figura 12.8 este reprezentat graficul calitativ al presiunii din stratul sferic lichid \mathfrak{P}_l ca funcție de raza exterioară R (corespunzătoare contactului cu faza gazoasă).

Se observă în acest caz că $\mathfrak{P}_l(R)$ are o porțiune ascendentă, pentru valori $R_m < R < R_M$.

Atunci, repetând raționamentele efectuate anterior pentru studiul stabilității picăturii sferice neutre, se constată că în domeniul de valori ale razei exterioare în care $\mathfrak{P}_l(R)$ este o funcție crescătoare, stările de echilibru ale stratului sferic lichid sunt *stabile*¹¹; ca urmare, picăturile formate pe impurități ionizate (care pentru simplitate au fost considerate sferice), au un domeniul de stabilitate.

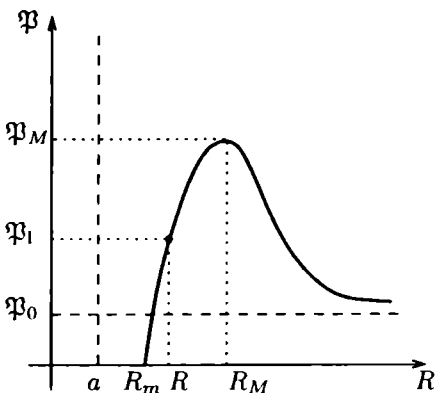


Figura 12.8: Presiunea din stratul lichid ca funcție de raza exterioară.

¹⁰ Rezultatul se putea obține, în mod echivalent, utilizând formalismul termodinamicii sistemelor electrizabile, care este discutat în Capitolul 10, dar în acest ultim caz expunerea este mai complexă, deoarece câmpul electrostatic din exteriorul sferei metalice este neomogen.

¹¹ În cazul picăturii neutre graficul presiunii din picătura lichidă ca funcție de raza picăturii era monoton descrescător și s-a arătat că în acest caz picătura este instabilă în ambele sensuri; dacă acest grafic are o porțiune crescătoare, atunci pentru toate stările corespunzătoare acestei porțiuni se obține stabilitatea în raport cu ambele tipuri de variații ale razei picăturii (atât față de creșteri, cât și față de descreșteri).

12.3.4 Comentarii și interpretări

Asupra rezultatelor anterioare (relative la influența efectelor superficiale asupra tranziției de fază lichid - gaz) sunt necesare următoarele comentarii.

1. Dacă se neglijează efectele superficiale, atunci tranziția de fază gaz \rightarrow lichid se realizează numai prin condensarea lichidă care are suprafața de separare plană (adică starea lichidă este un strat plan aflat la baza incintei, efect datorat câmpului gravitațional).

În acest caz nu se poate explica apariția picăturilor lichide (deoarece acționează procese de tipul Le Chatelier - Brown, care sunt consecințe ale condițiilor de stabilitate).

2. În absența centrelor de condensare (neutre sau electrizate) picăturile lichide formate (eventual) sunt instabile, adică:

- picăturile produse spontan, cu rază foarte mică ($r < r_0$), se evaporă;
- picăturile produse artificial, cu rază mare ($r > r_0$), produc o tranziție de fază bruscă, care conduce la condensarea întregii substanțe, prin formarea unui strat lichid plan la baza incintei (datorită efectului gravitațional).

Ca urmare, stările de vapori supra-saturați sunt stări meta-stabile.

3. Existența unor impurități neutre suficient de mari (în cazul cel mai simplu o astfel de impuritate este o sferă solidă cu raza $r_s > r_0$) are ca efect formarea unei pelicule lichide pe suprafața unei sfere de impuritate, astfel încât raza exterioară a stratului sferic lichid (aflată la contactul cu faza gazoasă) are raza $R > r_s > r_0$. Ca urmare, se formează picături lichide mari care cad la baza incintei (datorită câmpului gravitațional) și formează un strat plan lichid.

Se observă că numai sferile solide (impuritate) care au razele suficient de mari ($r_s > r_0$) constituie centre de condensare, dar sferile mai mici (care au razele $r_s < r_0$) nu contribuie la condensare.

4. Conform teoriei lui J. J. Thomson, existența unor impurități electrizate (sfere cu raza a și sarcina electrică q) face posibilă formarea picăturilor lichide (de fapt straturi sferice lichide pe sferele electrizate) care sunt stabile la raze externe suficient de mici ($R < R_M$).

Trebuie remarcat faptul că formarea picăturilor lichide este independentă de mărimea și semnul sarcinii electrice și de asemenea se produce pentru valori mici ale razelor sferelor solide ($a < R_M$, unde valoarea maximă R_M este dependentă de sarcina electrică).

Pe baza teoriei J. J. Thomson se poate explica funcționarea "camerei Wilson" (care este un dispozitiv pentru vizualizarea traiectoriei aproximative a unor particule microscopice):

- se consideră o incintă cu vapori puri (fără centre de condensare) aflați în condiții de supra-saturare;
- dacă în această incintă pătrunde o particulă ionizantă mobilă, se crează perechi de ioni (pozitivi și negativi) de-a lungul traiectoriei particulei externe; acești ioni constituie centre de condensare, astfel încât se formează picături lichide vizibile de-a lungul traiectoriei, iar traiectoria particulei ionizante poate fi vizualizată prin fotografierea picăturilor lichide¹².

¹²Trebuie să se remarce faptul că particulele microscopice ionizante sunt obiecte cuantice, astfel încât nu există în mod strict o traiectorie a particulelor, decât în limitele Principiului cuantic de incertitudine; ca urmare, aceste particule au mișări caracterizate prin imprecizii ale pozițiilor și ale impulsurilor, dar aceste imprecizii sunt infim de mici la scară macroscopică. De aceea, centrele de condensare (care sunt sfere cu raze mai mari decât limitele inferioare ale relațiilor de imprecizie cuantice) dau o imagine macroscopică foarte grosieră pentru traiectoriile acestor particule.

5. Anterior s-a discutat numai influența fenomenelor superficiale asupra tranziției de fază gaz → lichid, dar se poate face o discuție analoagă pentru tranziția de fază inversă: formarea de bule gazoase în faza lichidă.

În acest caz pentru substanța pură bulele de vapori sunt instabile, astfel că se obțin stări de lichid supra-încălzit (care sunt stări meta-stabile)¹³.

Existența impurităților neutre și electrizate conduc la efecte similare celor discutate anterior (pentru fenomenele de condensare ale vaporilor saturați), astfel că se produce vaporizarea lichidului pe aceste impurități, care se comportă ca centre de vaporizare.

Pe baza acestor fenomene funcționează un tip de detector utilizat în fizica particulelor elementare cu energii mari, numit "camera cu bule", care vizualizează aproximativ traiectoriile particulelor ionizante prin fotografierea lichidului în care s-a produs vaporizare datorită acestor particule ionizante (deoarece porțiunea vaporizată este mai opacă în raport cu restul lichidului).

¹³Se observă că la modelele empirice de gaze neideale, cum este de exemplu modelul van der Waals, se evidențiază aceste stări metastabile.

Partea III

Anexe

Anexa A

Complemente matematice

În această anexă se vor prezenta unele noțiuni matematice care sunt utilizate în textul principal al cursului. Acele noțiuni care sunt tratate în cursurile de matematică din programa analitică a Facultății de Fizică vor fi prezentate foarte sumar, numai pentru referințe, fără să se discute demonstrarea proprietăților afirmate, dar acele noțiuni care uzual nu sunt tratate în cursurile de matematică specificate vor fi prezentate detaliat, cu discutarea demonstrațiilor pentru toate proprietățile afirmate.

Trebuie să se facă observația că prezentarea din această anexă este făcută în spiritul fizicii teoretice și nu în spiritul matematicii pure, astfel că a fost permanent sacrificată rigurozitatea matematică în favoarea intuitivității fizice. De asemenea, se vor discuta numai acele proprietăți matematice ale noțiunilor respective care sunt necesare pentru înțelegerea textului principal.

A.1 Forme diferențiale

Pentru o exprimare condensată se vor introduce următoarele notații:

- $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{D} \subset \mathbb{R}^n$ este un set de n variabile reale,
- $f_j(\mathbf{x}) : \mathbb{D} \rightarrow \mathbb{R}$, ($j = 1, 2, \dots, n$) este un set de n funcții reale dependente de n variabile reale.

O *formă diferențială de ordinul 1* este prin definiție o expresie infinitezimală dată de combinația liniară a diferențialelor variabilelor, care au drept coeficienți funcții de aceste variabile, adică:

$$\delta \Phi(\mathbf{x}) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{x}) dx_j . \quad (\text{A.1})$$

Se remarcă utilizarea notației “ δ ”, datorită faptului că în general forma diferențială nu este o diferențială veritabilă ci numai o cantitate infinitezimală.

Formele diferențiale se clasifică în 2 categorii principale:

1. *diferențiale totale exacte*, când forma diferențială este diferențiala veritabilă a unei funcții,
2. *forme Pfaff*, când nu există nici o funcție care să aibă diferențiala egală cu forma diferențială dată; la rândul lor formele Pfaff se clasifică în *forme Pfaff olonome* și *forme Pfaff neolonome*.

În continuare se vor prezenta succint (fără demonstrații) unele proprietăți ale celor 2 clase de forme diferențiale, anume acelea care sunt importante pentru termodinamică.

A.1.1 Diferențiale totale exacte

Prin definiție, forma diferențială $\delta\Phi(\mathbf{x})$ este o diferențială totală exactă, dacă există o funcție de variabilele respective $F(\mathbf{x}) : \mathbb{D} \rightarrow \mathbb{R}$, (numită *funcția generatoare a formei diferențiale*), care are proprietatea că diferențiala sa este egală cu forma diferențială considerată: $\delta\Phi(\mathbf{x}) = dF(\mathbf{x})$; adică în mod explicit, este valabilă egalitatea:

$$dF(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{x}) dx_j. \quad (\text{A.2})$$

Utilizând metodele analizei matematice clasice se deduc următoarele condiții necesare și suficiente pentru ca forma diferențială $\delta\Phi(\mathbf{x})$ să fie o diferențială totală exactă:

1. Să existe funcția $F(\mathbf{x})$, care să satisfacă condițiile ca derivatele sale în raport cu fiecare dintre variabile să fie egale cu funcțiile coeficienți corespunzătoare din forma diferențială

$$f_j(\mathbf{x}) = \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j}, \quad (j = \overline{1, n}) \quad (\text{A.3})$$

datorită faptului că diferențiala formală a funcției $F(\mathbf{x})$ este

$$dF(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^n \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} dx_j.$$

2. Funcțiile coeficienți din forma diferențială să satisfacă condițiile

$$\frac{\partial f_j(\mathbf{x})}{\partial x_i} = \frac{\partial f_i(\mathbf{x})}{\partial x_j}, \quad (\forall i, j = \overline{1, n}), \quad (\text{A.4})$$

care sunt consecințe ale lemei Schwartz (independența derivatelor parțiale de ordinul 2 de ordinea de derivare).

3. Integrala formei diferențiale în spațiul euclidian n -dimensional al variabilelor este independentă de forma traiectoriei alese și depinde numai de punctele extreme ale acestei traiectorii

$$\int_{\mathbf{x}_A}^{\mathbf{x}_B} \delta\Phi(\mathbf{x}) = F(\mathbf{x}_B) - F(\mathbf{x}_A). \quad (\text{A.5})$$

4. Integrala formei diferențiale pe orice traiectorie închisă din spațiul variabilelor este nulă

$$\oint \delta\Phi(\mathbf{x}) = 0. \quad (\text{A.6})$$

Pentru multe probleme specifice termodinamicii, aplicate unui sistem simplu, este importantă determinarea funcției generatoare $F(x, y)$ pentru o formă diferențială totală exactă cu 2 variabile. În acest caz forma diferențială totală exactă este

$$dF(x, y) = f(x, y) dx + g(x, y) dy, \quad (\text{A.7})$$

iar funcțiile coeficienți satisfac condiția Schwartz

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial g(x, y)}{\partial x}. \quad (\text{A.8})$$

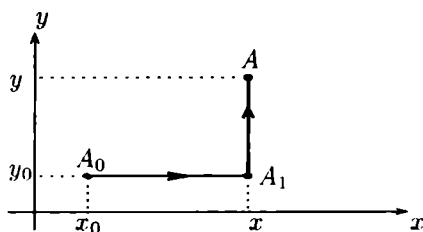


Figura A.1: Conturul de integrare.

În acest caz, aplicând relația (A.5), pentru o traiectorie formată de porțiuni paralele cu axele de coordonate dintre punctul etalon (x_0, y_0) și punctul curent (x, y) (care este ilustrată în figura A.1) se obține

$$F(x, y) = F(x_0, y_0) + \int_{x_0}^x f(x', y_0) dx' + \int_{y_0}^y g(x, y') dy'; \quad (\text{A.9})$$

rezultatul (A.9) arată că forma diferențială totală exactă permite determinarea funcției generatoare până la o constantă aditivă.

Trebuie remarcat că în cazul când funcțiile coeficienți depind numai de o singură variabilă $f(x, y) = f(x)$ și $g(x, y) = g(y)$, atunci funcția generatoare se poate determina (până la constanta aditivă) prin simple primitivări

$$F(x, y) = \int f(x) dx + \int g(y) dy + C. \quad (\text{A.10})$$

A.1.2 Forme Pfaff

A. Forme Pfaff olonome

O formă Pfaff este, prin definiție, *olonomă* dacă admite *factor integrant*, adică deși forma diferențială considerată nu este o diferențială veritabilă, totuși există o funcție reală și dependentă de variabilele forme Pfaff (numită *factor integrant*) $\mu(\mathbf{x}) : \mathbb{D} \rightarrow \mathbb{R}$, care prin multiplicare cu forma diferențială produce o diferențială totală exactă:

$$\mu(\mathbf{x}) \cdot \tilde{d}\Phi(\mathbf{x}) = dF(\mathbf{x}). \quad (\text{A.11})$$

Se vor menționa următoarele proprietăți ale formelor Pfaff olonome:

1) Factorul integrand (dacă există) nu este unic; astfel, dacă $\mu(\mathbf{x})$ este un factor integrant pentru forma Pfaff olonomă $\tilde{d}\Phi(\mathbf{x})$, cu care se obține funcția generatoare $F(\mathbf{x})$ conform relației (A.11), atunci funcția $\mu'(\mathbf{x}) = \mu(\mathbf{x}) \cdot g(F(\mathbf{x}))$ este de asemenea un factor integrand, unde $g(F)$ este o funcție continuă arbitrară.

2) Unei forme Pfaff $\tilde{d}\Phi(\mathbf{x})$ îi corespunde *ecuația Pfaff*

$$\tilde{d}\Phi(\mathbf{x}) = 0. \quad (\text{A.12})$$

În cazul când forma Pfaff este olonomă, conform proprietății de definiție (A.11), rezultă că soluția ecuației Pfaff este de forma

$$F(\mathbf{x}) = C.$$

Soluția ecuației Pfaff are o interpretare geometrică în spațiul \mathbb{D} al variabilelor, ilustrată în figura A.2:

– soluția ecuației Pfaff este o familie de hiper-suprafețe uni-parametrice disjuncte $\{\Sigma_C\}_C$;

– există o traiectorie Γ_{12} care leagă două hiper-suprafețe soluții distincte ale ecuației Pfaff (notate Σ_1 și Σ_2) și care are proprietatea că forma Pfaff este nenulă în toate punctele acestei hiper-curve $\tilde{d}\Phi(\mathbf{x}) \neq 0$.

– orice traiectorie (din spațiul \mathbb{D}), care leagă două hiper-suprafețe soluții distincte ale ecuației Pfaff, are porțiuni pe care forma Pfaff este nenulă.

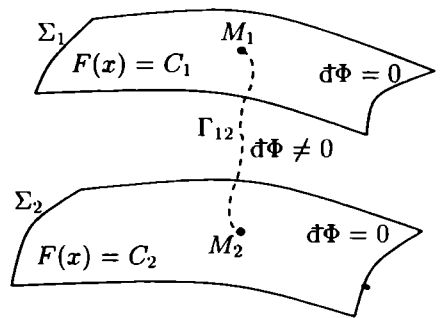


Figura A.2: Ilustrarea proprietăților geometrice pentru o formă Pfaff olonomă.

B. Forme Pfaff neolonome

Formele Pfaff neolonome sunt prin definiție acele forma Pfaff care nu admit factori integranți, adică nu se pot transforma în diferențiale totale exacte prin multiplicare cu funcții reale

$$\forall \mu(\mathbf{x}) : \mathbb{D} \rightarrow \mathbb{R} \implies \mu(\mathbf{x}) \cdot \tilde{d}\Phi(\mathbf{x}) \neq dF(\mathbf{x}).$$

Aceste forme diferențiale se pot clasifica la rândul lor în mai multe specii și au proprietăți foarte complexe; din fericire, aceste forme diferențiale au o importanță redusă pentru termodinamică. Dintre aceste proprietăți se va remarca numai faptul că ecuația Pfaff are în acest caz o soluție dependentă de o funcție arbitrară, care nu mai poate fi interpretată geometric ca o familie de hiper-suprafețe disjuncte.

Este important să se remarce faptul că în cazul $n = 2$ toate formele Pfaff sunt fie diferențiale totale exacte, fie forme Pfaff olonome; adică nu există forme Pfaff neolonome de tipul $\tilde{d}\Phi(x, y)$.

A.2 Jacobieni și funcții implicite

Pentru o exprimare condensată se vor introduce notații similare cu cele utilizate în secțiunea anterioară:

- $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{D} \subset \mathbb{R}^n$ este un set de n variabile reale,
- $f_j(\mathbf{x}) : \mathbb{D} \rightarrow \mathbb{R}$, ($j = \overline{1, n}$) este un set de n funcții reale dependente de n variabile reale și diferentiabile în raport cu aceste variabile.

Pentru acest set de funcții se definește matricea Jacobi ca fiind matricea pătratică a derivatelor acestor funcții:

$$\left[\frac{\partial f_j(\mathbf{x})}{\partial x_k} \right]_{j,k=\overline{1,n}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.13})$$

iar determinantul funcțional al acestui set de funcții (numit de asemenea *jacobianul setului de funcții*) este determinantul matricii Jacobi:

$$\frac{\partial (f_1, \dots, f_n)}{\partial (x_1, \dots, x_n)} \equiv \left| \frac{\partial f_j(\mathbf{x})}{\partial x_k} \right|_{j,k=\overline{1,n}} = \sum_{\pi} (-1)^{\sigma_{\pi}} \frac{\partial f_1(\mathbf{x})}{\partial x_{\pi_1}} \dots \frac{\partial f_n(\mathbf{x})}{\partial x_{\pi_n}}, \quad (\text{A.14})$$

unde Π este o permutare a numerelor naturale

$$\Pi = \begin{pmatrix} 1 & , & \dots & , & n \\ \pi_1 & , & \dots & , & \pi_n \end{pmatrix},$$

iar σ_{π} este paritatea acestei permutării.

Se vor evidenția unele proprietăți ale jacobianilor:

- reducerea la derivata parțială

$$\frac{\partial (f, x_2, \dots, x_n)}{\partial (x_1, x_2, \dots, x_n)} = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n}; \quad (\text{A.15})$$

- permutări ale funcțiilor sau ale variabilelor produc o eventuală schimbare de semn, în funcție de paritatea permutării

$$\begin{aligned} \frac{\partial (f_1, \dots, f_j, \dots, f_k, \dots, f_n)}{\partial (x_1, \dots, x_j, \dots, x_k, \dots, x_n)} &= (-1)^{\sigma_{jk}} \frac{\partial (f_1, \dots, f_k, \dots, f_j, \dots, f_n)}{\partial (x_1, \dots, x_j, \dots, x_k, \dots, x_n)} \\ &= (-1)^{\sigma_{jk}} \frac{\partial (f_1, \dots, f_j, \dots, f_k, \dots, f_n)}{\partial (x_1, \dots, x_k, \dots, x_j, \dots, x_n)}; \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

- în cazul când se consideră funcții compuse $f_j(\mathbf{x}) = f_j(u_1(\mathbf{x}), \dots, u_n(\mathbf{x}))$, ($j = \overline{1, n}$) și funcțiile $\{u_j(\mathbf{x})\}_{j=\overline{1,n}}$ sunt funcții diferentiabile, se obține formula de schimbare de variabile în jacobieni:

$$\frac{\partial (f_1, \dots, f_n)}{\partial (x_1, \dots, x_n)} = \frac{\partial (f_1, \dots, f_n)}{\partial (u_1, \dots, u_n)} \cdot \frac{\partial (u_1, \dots, u_n)}{\partial (x_1, \dots, x_n)}, \quad (\text{A.17})$$

din care rezultă formula de inversare a unui jacobian

$$\frac{\partial (f_1, \dots, f_n)}{\partial (u_1, \dots, u_n)} = \frac{1}{\frac{\partial (f_1, \dots, f_n)}{\partial (x_1, \dots, x_n)}}. \quad (\text{A.18})$$

Se va considera situația când sunt 3 variabile reale x, y, z corelate printr-o dependență funcțională $f(x, y, z) = 0$, astfel încât se poate explicita formal oricare dintre variabile în funcție de celelalte două. Conform teoremei funcțiilor implicite din analiza matematică clasică, sunt valabile următoarele identități remarcabile:

1. formula de compunere

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \quad (\text{A.19})$$

2. formula de inversie

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}, \quad (\text{A.20})$$

3. formula de transformare

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}. \quad (\text{A.21})$$

A.3 Funcții omogene

Se vor prezenta succint principalele proprietăți ale funcțiilor omogene simple și ale funcțiilor omogene generalizate.

A.3.1 Funcții omogene simple

Definiție Funcția reală de variabilă reală $F(\mathbf{x}) \equiv F(x_1, \dots, x_n) : \mathbb{D} \rightarrow \mathbb{R}$ este o *funcție omogenă de gradul "l"* dacă satisface condiția

$$F(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^l F(x_1, \dots, x_n), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}. \quad (\text{A.22})$$

Relația Euler Dacă $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul l , atunci satisface relația următoare, numită *relația Euler*

$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} x_j = l F(\mathbf{x}). \quad (\text{A.23})$$

Demonstrație: Se derivează relația de definiție a funcțiilor omogene (A.22) în raport cu parametrul λ , iar apoi se alege valoarea $\lambda = 1$; utilizând formula de derivare a funcțiilor compuse, membrul stâng devine

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} F(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) \Big|_{\lambda=1} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial F(\lambda \mathbf{x})}{\partial (\lambda x_j)} \frac{\partial (\lambda x_j)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} x_j,$$

pe de altă parte, prin derivarea membrului drept se obține

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \lambda^l F(\mathbf{x}) \Big|_{\lambda=1} = l \lambda^{l-1} F(\mathbf{x}) \Big|_{\lambda=1} = l F(\mathbf{x}),$$

astfel că rezultă relația cerută. □

Derivata unei funcții omogene: dacă $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul l , atunci derivata sa în raport cu oricare dintre variabilele de omogenitate este o funcție omogenă de gradul $l - 1$.

Demonstrație: Se consideră funcția produsă prin derivarea funcției omogene inițiale

$$G_j(x_1, \dots, x_n) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial F(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_j},$$

și se efectuează testarea proprietății de definiție a omogenității (A.22) asupra acestei funcții, rezultând egalitățile succesive:

$$G_j(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \frac{\partial F(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n)}{\partial (\lambda x_j)} = \frac{\lambda^l}{\lambda} \frac{\partial F(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_j} = \lambda^{l-1} G_j(x_1, \dots, x_n).$$

Ultimul rezultat arată că $G(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul $l - 1$. □

Formula de reducere: dacă $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul l , atunci se alege în relația (A.22) parametrul de omogenitate egal cu inversa unei variabile $\lambda = 1/x_n$ și se obține

$$F(x_1, \dots, x_{n-1}, x_n) = (x_n)^l F\left(\frac{x_1}{x_n}, \dots, \frac{x_{n-1}}{x_n}, 1\right).$$

În relația anterioară se introduc următoarele notații:

- x_n este numită *variabilă de reducere*;
- rapoartele de variabile $u_j \stackrel{\text{def}}{=} x_j/x_n$, ($j = 1, \dots, n - 1$) se numesc *variabile reduse*;
- funcția de $n - 1$ variabile reduse $f(u_1, \dots, u_{n-1}) = F(u_1, \dots, u_{n-1}, 1)$ este numită *funcția redusă*;

asfel că se obține

$$F(x_1, \dots, x_{n-1}, x_n) = x_n^l f(u_1, \dots, u_{n-1}), \quad (\text{A.24})$$

numită *formula de reducere*. Este important să se observe că în general funcția redusă $f(u_1, \dots, u_{n-1})$ nu mai este o funcție omogenă.

Se vor particulariza rezultatele anterioare pentru cele 2 cazuri interesante pentru termodinamică.

a) Pentru funcțiile omogene de gradul " $l = 0$ " se obține

- relația de definiție

$$F(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = F(x_1, \dots, x_n), \quad (\text{A.25a})$$

- relația Euler

$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} x_j = 0, \quad (\text{A.25b})$$

- derivatele sunt funcții omogene de gradul $l = -1$

$$\frac{\partial F(\lambda \mathbf{x})}{\partial (\lambda x_j)} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j}, \quad (\text{A.25c})$$

- formula de reducere

$$F(x_1, \dots, x_{n-1}, x_n) = F\left(\frac{x_1}{x_n}, \dots, \frac{x_{n-1}}{x_n}, 1\right) = f(u_1, \dots, u_{n-1}). \quad (\text{A.25d})$$

b) Pentru funcțiile omogene de gradul " $l = 1$ " se obține

- relația de definiție

$$F(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda F(x_1, \dots, x_n), \quad (\text{A.26a})$$

- relația Euler

$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} x_j = F(\mathbf{x}), \quad (\text{A.26b})$$

- derivatele sunt funcții omogene de gradul $l = 0$

$$\frac{\partial F(\lambda \mathbf{x})}{\partial (\lambda x_j)} = \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j}, \quad (\text{A.26c})$$

- formula de reducere

$$F(x_1, \dots, x_{n-1}, x_n) = x_n F\left(\frac{x_1}{x_n}, \dots, \frac{x_{n-1}}{x_n}, 1\right) = x_n f(u_1, \dots, u_{n-1}). \quad (\text{A.26d})$$

Funcțiile omogene de gradul 1 au proprietăți suplimentare (care sunt importante pentru termodinamică) exprimate prin lemele următoare.

Lema A.1 Dacă $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul 1 și este de asemenea o funcție diferențiabilă cel puțin de ordinul 2 în raport cu toate variabilele sale, atunci determinantul hessianei sale (matricea derivatelor de ordinul 2) este nul:

$$\det \left| \frac{\partial^2 F(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{i,j=1,\dots,n} = 0. \quad (\text{A.27})$$

Demonstrație: Datorită faptului că $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul 1, conform proprietății (A.26c), derivatele sale sunt funcții omogene de gradul 0, astfel că satisfac relații Euler de tipul (A.25b):

$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right) \cdot x_j = 0, \quad (i = 1, \dots, n),$$

care poate fi considerat un sistem de n ecuații liniare și omogene cu n necunoscute, mărimile x_1, \dots, x_n și având drept coeficienți ai ecuațiilor derivatele de ordinul 2 ale funcției $F(\mathbf{x})$ (adică elementele de matrice ale hessianei acestei funcții). Pe baza faptului că variabilele x_1, \dots, x_n au evident valori nenule, rezultă că sistemul de ecuații considerat anterior trebuie să aibă soluție nebanală, iar condiția de nebanalitate a acestui sistem este, conform teoriei ecuațiilor liniare, ca determinantul coeficienților să fie nul; atunci, rezultă proprietatea (A.27). \square

Lema A.2 Dacă $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul 1 și este de asemenea o funcție inversabilă în raport cu una dintre variabilele sale, atunci inversa acesteia este, de asemenea, o funcție omogenă de gradul 1.

Demonstrație: Se consideră funcția $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ că este omogenă de gradul 1 și este inversabilă în raport cu variabila x_1 ; se va nota inversa acestei funcții ca $x_1 = G(F, x_2, \dots, x_n)$. Pentru valori fixate ale variabilelor x_2, \dots, x_n pentru valoarea x'_1 corespunde valoarea F' , adică $F' = F(x'_1, x_2, \dots, x_n)$ și respectiv $x'_1 = G(F', x_2, \dots, x_n)$.

Se testează condiția de definiție a omogenității (A.22) pentru funcția inversă

$$\begin{aligned} G(\lambda F', \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) &= G(\lambda F(x'_1, x_2, \dots, x_n), \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) \\ &= G(F(\lambda x'_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n), \lambda x_2, \dots, \lambda x_n), \end{aligned}$$

unde ultima egalitate este datorată proprietății de omogenitate a funcției $F(\mathbf{x})$. Pe de altă parte, inversa inversei unei funcții este funcția inițială, astfel că este valabilă egalitatea

$$G(F(G'', x_2'', \dots, x_n''), x_2'', \dots, x_n'') = G''.$$

Utilizând această proprietate, ultimul termen din relația de testare anterioară este egal cu $\lambda x'_1$, astfel că se obține

$$G(\lambda F', \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda x'_1 = \lambda G(F', x_2, \dots, x_n);$$

se observă că funcția inversă $G(F, x_2, \dots, x_n)$ satisface condiția de definiție a funcțiilor omogene de gradul 1, adică relația (A.26a). \square

A.3.2 Funcții omogene generalizate

Se vor discuta foarte succint numai funcțiile omogene generalizate cu 2 tipuri de variabile.

Definiție: funcția $F(x_1, \dots, x_m; x_{m+1}, \dots, x_n)$ este o *funcție omogenă generalizată* de gradul "a" față de variabilele $\{x_1, \dots, x_m\}$ și de gradul "b" față de variabilele $\{x_{m+1}, \dots, x_n\}$ dacă satisface următoarea condiție

$$F(\lambda^a x_1, \dots, \lambda^a x_m; \lambda^b x_{m+1}, \dots, \lambda^b x_n) = \lambda F(x_1, \dots, x_m; x_{m+1}, \dots, x_n). \quad (\text{A.28})$$

Se observă că proprietatea

$$F(\lambda^a x_1, \dots, \lambda^a x_m; \lambda^b x_{m+1}, \dots, \lambda^b x_n) = \lambda^l F(x_1, \dots, x_m; x_{m+1}, \dots, x_n)$$

nu definește o proprietate de omogenitate suplimentară, ci în acest caz funcția este omogenă generalizată cu gradul a/l față de primele sale variabile și cu gradul b/l față de ultimele sale variabile.

Pentru termodinamică este interesant cazul când $a = 0$ și $b = 1$; atunci relația de definiție a acestui tip de omogenitate este

$$F(x_1, \dots, x_m; \lambda x_{m+1}, \dots, \lambda x_n) = \lambda F(x_1, \dots, x_m; x_{m+1}, \dots, x_n). \quad (\text{A.29})$$

Se observă că această proprietate de omogenitate generalizată se poate interpreta astfel: $F(x_1, \dots, x_m; x_{m+1}, \dots, x_n)$ este considerată o funcție omogenă simplă față de variabilele $\{x_{m+1}, \dots, x_n\}$ și se tratează mărimile $\{x_1, \dots, x_m\}$ ca fiind parametri.

Proprietăți: utilizând ultima interpretare împreună cu proprietățile funcțiilor omogene simple (A.26), rezultă următoarele proprietăți ale funcțiilor omogene generalizate cu gradul 0 față de primele variabile și gradul 1 față de ultimile variabile:

a. relația Euler

$$\sum_{j=m+1}^n \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} x_j = F(\mathbf{x}), \quad (\text{A.30})$$

b. derivatele în raport cu primele variabile

$$\left\{ \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_i} \right\}_{i=1, \dots, x_m}$$

sunt funcții omogene de gradul 1 față de variabilele $\{x_{m+1}, \dots, x_n\}$, considerând mărimile $\{x_1, \dots, x_m\}$ ca fiind parametri;

c. derivatele în raport cu ultimele variabile

$$\left\{ \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right\}_{j=m+1, \dots, x_n}$$

sunt funcții omogene de gradul 0 față de variabilele $\{x_{m+1}, \dots, x_n\}$, considerând mărimile $\{x_1, \dots, x_m\}$ ca fiind parametri;

d. formula de reducere

$$\begin{aligned} F(x_1, \dots, x_m; x_{m+1}, \dots, x_{n-1}, x_n) &= x_n F\left(x_1, \dots, x_m; \frac{x_{m+1}}{x_n}, \dots, \frac{x_{n-1}}{x_n}, 1\right) \\ &= x_n f(x_1, \dots, x_m; u_{m+1}, \dots, u_{n-1}). \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

A.4 Funcții concave și convexe

Se vor prezenta detaliat principalele proprietăți ale funcțiilor cu mai multe variabile concave și convexe, datorită importanței lor pentru termodinamica neo-gibbsiană și a faptului că aceste noțiuni nu sunt studiate în cursurile de matematică.

A.4.1 Definiții

Se vor utiliza notații similare cu secțiunile precedente:

- $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{D} \subset \mathbb{R}^n$ este un set de n variabile reale,
- $F(\mathbf{x}) : \mathbb{D} \rightarrow \mathbb{R}$, este o funcție reală dependentă de n variabile reale,
- $\alpha \in [0, 1]$ este un parametru real pozitiv și subunitar.

Cu notațiile anterioare, se pot formula în mod condensat definițiile funcțiilor concave și convexe:

- $F(\mathbf{x})$ este o *funcție concavă* dacă, pentru orice număr real pozitiv și subunitar α , satisface inegalitatea

$$\alpha F(\mathbf{x}') + (1 - \alpha) F(\mathbf{x}'') \leq F(\alpha \mathbf{x}' + (1 - \alpha)\mathbf{x}''), \quad \forall \mathbf{x}', \mathbf{x}'' \in \mathbb{D}; \quad (\text{A.32a})$$

iar în cazul inegalității stricte ($<$) funcția este *strict concavă*.

- $F(\mathbf{x})$ este o *funcție convexă* dacă, pentru orice număr real pozitiv și subunitar α , satisface inegalitatea

$$\alpha F(\mathbf{x}') + (1 - \alpha) F(\mathbf{x}'') \geq F(\alpha \mathbf{x}' + (1 - \alpha)\mathbf{x}''), \quad \forall \mathbf{x}', \mathbf{x}'' \in \mathbb{D}; \quad (\text{A.32b})$$

iar în cazul inegalității stricte ($>$) funcția este *strict convexă*.

A.4.2 Proprietăți generale

Se vor prezenta detaliat unele proprietăți generale ale funcțiilor convexe, iar apoi în mod succint proprietățile analoge ale funcțiilor concave.

A. Proprietăți generale ale funcțiilor convexe

1. Reducerea proprietății de convexitate la un subset al variabilelor funcției: se consideră cazul când cele 2 seturi de variabile \mathbf{x}' și \mathbf{x}'' diferă numai printr-o pereche de variabile (de exemplu prima variabilă din fiecare set)

$$x'_1 \neq x''_1, \quad x'_j = x''_j \equiv x_j, \quad (j = 2, \dots, n).$$

Datorită faptului că pentru perechile de variabile egale se obține

$$\alpha x'_j + (1 - \alpha) x''_j = x_j, \quad (j = 2, \dots, n),$$

inegalitatea de definiție (A.32) devine

$$\alpha F(x'_1, x_2, \dots, x_n) + (1 - \alpha) F(x''_1, x_2, \dots, x_n) \geq F(\alpha x'_1 + (1 - \alpha)x''_1, x_2, \dots, x_n), \quad (\text{A.33})$$

adică: dacă o funcție este convexă față de setul tuturor variabilelor, atunci aceasta este convexă față de fiecare variabilă în parte (sau față de un subset al variabilelor sale)¹.

2. Ilustrare geometrică a proprietății de convexitate: se consideră numai convexitatea față de 1 variabilă (celelalte variabile se mențin constante și vor fi omise, pentru simplificarea notației): $F(x, \dots) \equiv f(x)$; atunci, inegalitatea (A.33) devine

$$\alpha f(x') + (1 - \alpha) f(x'') \geq f(\alpha x' + (1 - \alpha)x'').$$

¹Se observă o deosebire între proprietățile de convexitate și de omogenitate: omogenitatea este o proprietate care implică setul tuturor variabilelor funcției și nu poate fi restrânsă numai la un subset al acestor variabile.

În inegalitatea anterioară se mențin fixate valorile pentru x' și x'' , iar parametrul $\alpha \in [0, 1]$ este considerat variabil în domeniul său de definiție. Atunci, argumentul funcției din membrul drept al inegalității

$$x = \alpha x' + (1 - \alpha) x''$$

considerat ca funcție de parametrul α este un punct variabil în intervalul $[x'', x']$; se observă că $x|_{\alpha=0} = x''$ și $x|_{\alpha=1} = x'$.

Pe de altă parte, din relația de definiție a lui x se poate exprima α ca funcție de x :

$$\alpha = \frac{x - x''}{x' - x''};$$

atunci, mărimea din membrul stâng al inegalității se poate exprima ca funcție de x :

$$\tilde{f}(x) \equiv \alpha(x) \cdot f(x') + [1 - \alpha(x)] f(x'') = f(x'') + \frac{f(x') - f(x'')}{x' - x''} (x - x''),$$

adică, $\tilde{f}(x)$ este dreapta secantă la $f(x)$ în punctele x' și x'' . Revenind la inegalitatea anterioară, cu mărimile precedente aceasta se rescrie în forma

$$\tilde{f}(x) \geq f(x) \quad , \quad \forall x \in [x'', x'] ,$$

adică: *secanta este deasupra funcției*. Rezultatele anterioare sunt ilustrate în figura A.3.

Efectuând un raționament analog celui 1-dimensional, se obține interpretarea geometrică a inegalității de definiție pentru cazul funcțiilor convexe de n variabile: *graficul unei funcții convexe este o hiper-suprafață care are proprietatea că hiper-planul secant este deasupra porțiunii din hiper-suprafață în domeniul având frontiera intersecția acestui hiper-plan secant cu hiper-suprafața funcției respective*.

3. Dezvoltarea tayloriană: funcțiile convexe au proprietatea remarcabilă că valoarea lor în orice punct este mai mare decât dezvoltarea lor tayloriană în primul ordin, conform lemei următoare.

Lema A.3 Dacă $F(\mathbf{x})$ este o funcție convexă, atunci satisface următoarea inegalitate:

$$F(\mathbf{x}) \geq F(\mathbf{x}^0) + \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right|_{\mathbf{x}^0} (x_j - x_j^0). \quad (\text{A.34})$$

Demonstrație: Conform relației de definiție, funcția convexă $F(\mathbf{x})$ satisface inegalitatea

$$\alpha F(\mathbf{x}) + (1 - \alpha) F(\mathbf{x}^0) \geq F(\alpha \mathbf{x} + (1 - \alpha) \mathbf{x}^0) ,$$

din care rezultă, după rearanjarea termenilor urmată de dezvoltarea în serie Taylor a funcției $F(\mathbf{x}^0 + \alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}^0))$ în jurul punctului \mathbf{x}^0 , inegalitatea

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x}) - F(\mathbf{x}^0) &\geq \frac{1}{\alpha} \left[F(\mathbf{x}^0 + \alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}^0)) - F(\mathbf{x}^0) \right] \\ &= \frac{1}{\alpha} \left[\sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right|_{\mathbf{x}^0} (x_j - x_j^0) \alpha + \mathcal{O}(\alpha^2) \right] \\ &= \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right|_{\mathbf{x}^0} (x_j - x_j^0) + \mathcal{O}(\alpha) ; \end{aligned}$$

în ultimul termen se poate efectua trecerea la limită $\alpha \rightarrow 0$, astfel că rezultă inegalitatea cerută (A.34). \square

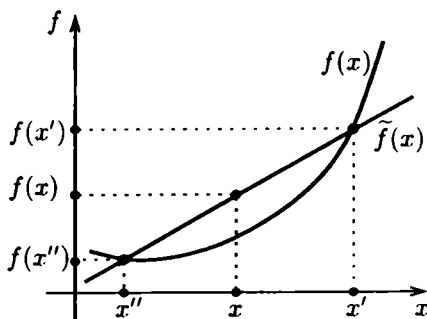


Figura A.3: Ilustrarea grafică a concavității prin secantă.

Datorită inegalității (A.34) termenii de ordinele superioare (> 2) din dezvoltarea în serie Taylor a funcției convexe $F(\mathbf{x})$ au contribuție totală pozitivă:

$$\sum_{i,j}^{1,n} \frac{\partial^2 F(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \cdot \delta x_j + \mathcal{O}(\delta x^3) \geq 0, \quad \forall \delta x \neq 0. \quad (\text{A.35})$$

Pozitivitatea (sau eventuala anulare) a părții din seria Taylor de ordine superioare (A.35) are implicații importante în termodinamică și implică 2 cazuri distincte.

1) Cazul când termenul de ordinul 2 din seria Taylor este pozitiv:

$$\sum_{i,j}^{1,n} \frac{\partial^2 F(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \cdot \delta x_j > 0;$$

atunci, conform teoriei formelor pătratice pozitiv definite, rezultă că hessiana funcției convexe este o matrice pozitiv definită. Condițiile matematice necesare pentru ca hessiana să fie pozitiv definită sunt ca determinanții tuturor minorilor săi principali să fie pozitivi:

$$D_l^{(\Pi)} > 0, \quad l = 1, \dots, n \quad (\text{A.36})$$

unde $D_l^{(\Pi)}$ este determinantul unui minor principal ai hessianei funcției convexe

$$D_l^{(\Pi)} \equiv \det \left| \frac{\partial^2 F(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{i,j=\pi_1, \dots, \pi_l},$$

iar

$$\Pi = \begin{pmatrix} 1 & \dots & n \\ \pi_1 & \dots & \pi_n \end{pmatrix}$$

este o permutare a primelor n numere naturale.

Considerând cazul $l = 1$, condițiile (A.36) cer ca elementele de matrice diagonale ale hessianei funcției convexe să fie pozitive

$$\frac{\partial^2 F(\mathbf{x})}{\partial x_j^2} > 0, \quad (j = 1, \dots, n).$$

2) Cazul când termenul de ordinul 2 din dezvoltarea în serie Taylor este nul:

$$\sum_{i,j}^{1,n} \frac{\partial^2 F(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \cdot \delta x_j = 0;$$

atunci este necesar studiul termenilor de ordin superior (≥ 3).

Rezultatele anterioare sunt particularizabile pentru cazul funcțiilor convexe dependente de 1 variabilă²:

a. Inegalitatea (A.34), afirmată de lema A.3 devine

$$f(x) \geq f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0),$$

și are următoarea interpretare geometrică: *graficul unei funcții convexe este deasupra tangentei* (aceasta este ilustrată în figura A.4).

b. Inegalitatea tayloriană (A.35) este în cazul 1-dimensional următoarea inegalitate:

$$\frac{1}{2} f''(x) (\delta x)^2 + \frac{1}{6} f'''(x) (\delta x)^3 + \frac{1}{24} f^{IV}(x) (\delta x)^4 + \dots \geq 0.$$

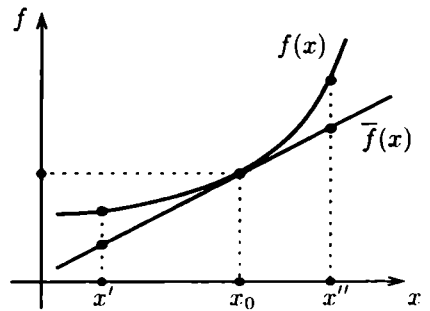


Figura A.4: Ilustrarea grafică a concavității prin tangentă.

²Rezultatele acestui caz sunt importante la deducerea condițiilor pentru determinarea punctului critic la tranzițiile de fază de ordinul 1.

Pentru realizarea condiției anterioare sunt posibile două situații (în mod similar cu cazul n -dimensional):

- $f''(x) > 0$,
- dacă $f''(x) = 0$, atunci sunt automat satisfăcute condițiile:

$$\begin{cases} f'''(x) = 0, \\ f^{IV}(x) > 0. \end{cases}$$

4. Inversa unei funcții convexe: se consideră o funcție $F(x)$ convexă și monoton crescătoare în raport cu una dintre variabile, astfel că este inversabilă față de această variabilă; atunci, este valabilă lema următoare:

Lema A.4 *Inversa unei funcții convexe și monoton crescătoare este o funcție concavă.*

Demonstrație: Se va utiliza următoarea notație vectorială pentru funcția convexă considerată (în vederea obținerii unei exprimări mai concise):

$$F(x, x_2, \dots, x_n) \stackrel{\text{not}}{=} F(x, \mathbf{y}),$$

unde s-a notat prin \mathbf{y} setul variabilelor neinteresante. Se face ipoteza că funcția $F(x, \mathbf{y})$ este monoton crescătoare în raport cu variabila x (deci este inversabilă în raport cu această variabilă), iar funcția inversă este $x = G(F, \mathbf{y})$.

Pentru funcția convexă inițială $F(x, \mathbf{y})$ se aplică inegalitatea de definiție (A.32b):

$$\alpha F(x', \mathbf{y}') + (1 - \alpha) F(x'', \mathbf{y}'') \geq F(\alpha x' + (1 - \alpha) x'', \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}'');$$

pe de o parte, membrul drept al inegalității se exprimă conform inversării discutate anterior în forma:

$$\begin{aligned} & F(\alpha x' + (1 - \alpha) x'', \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}'') \\ & = F(\alpha G(F', \mathbf{y}') + (1 - \alpha) G(F'', \mathbf{y}''), \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}''); \end{aligned}$$

pe de altă parte, membrul stâng al inegalității se exprimă în forma

$$\begin{aligned} & \alpha F(x', \mathbf{y}') + (1 - \alpha) F(x'', \mathbf{y}'') \\ & = \alpha F' + (1 - \alpha) F'' \\ & = F\left(G(\alpha F' + (1 - \alpha) F'', \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}''), \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}''\right), \end{aligned}$$

unde ultima egalitate este bazată pe proprietatea: inversa inversei unei funcții este egală cu funcția inițială

$$F''' = F(x''', \mathbf{y}''') = F(G(F''', \mathbf{y}'''), \mathbf{y}''').$$

Se substituie în inegalitatea de definiție expresiile transformate ale celor doi membri, astfel că se obține

$$\begin{aligned} & F(\alpha G(F', \mathbf{y}') + (1 - \alpha) G(F'', \mathbf{y}''), \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}'') \\ & \leq F\left(G(\alpha F' + (1 - \alpha) F'', \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}''), \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}''\right); \end{aligned}$$

în această ultimă inegalitate se remarcă aceeași combinație a variabilelor neinteresante în ambii membri $\mathbf{y}''' = \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}'' = \text{constant}$, și datorită faptului că $F(x, \mathbf{y})$ este o funcție crescătoare în raport cu variabila x se obține inegalitatea

$$\alpha G(F', \mathbf{y}') + (1 - \alpha) G(F'', \mathbf{y}'') \leq G(\alpha F' + (1 - \alpha) F'', \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}''),$$

iar această ultimă inegalitate este, conform relației (A.32a), proprietatea de definiție a unei funcții concave, deci funcția inversă $G(F, \mathbf{y})$ este concavă. \square

5. Opusa unei funcții convexe: deoarece prin multiplicare cu -1 se schimbă sensul unei inegalități, atunci prin utilizarea proprietăților de definiție (A.32) se obține că pentru o funcție convexă $F(\mathbf{x})$, rezultă că $-F(\mathbf{x})$ este o funcție concavă.

B. Proprietăți generale ale funcțiilor concave

Funcțiile concave au proprietăți similare cu funcțiile convexe, dar sensurile inegalităților sunt inversate; de aceea se vor prezenta în mod succint proprietățile importante fără argumentări, deoarece raționamentele sunt identice cu cele făcute pentru funcțiile convexe.

1. Reducerea proprietății de concavitate la un subset al variabilelor funcției: dacă o funcție este concavă față de setul tuturor variabilelor, atunci aceasta este concavă față de fiecare variabilă în parte (sau față de un subset al variabilelor sale).

2. Ilustrare geometrică a proprietății de concavitate: se consideră numai concavitatea față de 1 variabilă (celelalte variabile se mențin constante și vor fi omise, pentru simplificarea notației): $F(x, \dots) \equiv f(x)$.

Procedând analog cazului convex, se obține inegalitatea

$$\tilde{f}(x) = f(x'') + \frac{f(x') - f(x'')}{x' - x''} (x - x'') \leq f(x) \quad , \quad \forall x \in [x'', x'] \quad ,$$

unde $\tilde{f}(x)$ este dreapta secantă la $f(x)$ în punctele x' și x'' . Rezultatele anterioare sunt ilustrate în figura A.5.

Efectuând un raționament analog celui 1-dimensional, se obține interpretarea geometrică a inegalității de definiție pentru cazul funcțiilor concave de n variabile: *graficul unei funcții concave este o hiper-suprafață care are proprietatea că hiper-planul secant este sub porțiunea din hiper-suprafață din domeniul având ca frontieră intersecția acestui hiper-plan secant cu hiper-suprafața funcției respective.*

3. Dezvoltarea tayloriană: funcțiile concave au proprietatea remarcabilă că valoarea lor în orice punct este mai mică decât dezvoltarea lor tayloriană în primul ordin, conform lemei următoare.

Lema A.5 Dacă $F(\mathbf{x})$ este o funcție convexă, atunci satisface următoarea inegalitate:

$$F(\mathbf{x}) \leq F(\mathbf{x}^0) + \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right|_{\mathbf{x}^0} (x_j - x_j^0) \quad . \quad (\text{A.37})$$

Demonstrația este identică cu demonstrația lemei A.3.

Datorită inegalității (A.37) termenii de ordinele superioare (> 2) din dezvoltarea în serie Taylor a funcției concave $F(\mathbf{x})$ au contribuție totală negativă:

$$\sum_{i,j}^{1,n} \frac{\partial^2 F(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \cdot \delta x_j + \mathcal{O}(\delta x^3) \leq 0 \quad , \quad \forall \delta x \neq 0 \quad . \quad (\text{A.38})$$

Negativitatea (sau eventuala anulare) a părții din seria Taylor de ordine superioare (A.35) are implicații importante în termodinamică și implică 2 cazuri distincte.

1) Cazul când termenul de ordinul 2 din seria Taylor este strict negativ:

$$\sum_{i,j}^{1,n} \frac{\partial^2 F(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \cdot \delta x_j < 0 \quad ;$$

atunci, conform teoriei formelor pătratice negativ definite, rezultă că hessiana funcției concave este o matrice negativ definită. Condițiile matematice necesare pentru ca hessiana să

fie negativ definită sunt ca determinanții tuturor minorilor săi principali să fie alternanți, să fie negativi determinanții de ordin impari și să fie pozitivi determinanții de ordin par:

$$(-1)^l D_l^{(\Pi)} > 0, \quad l = 1, \dots, n \quad (\text{A.39})$$

unde $D_l^{(\Pi)}$ este determinantul unui minor principal al hessianei funcției concave

$$D_l^{(\Pi)} \equiv \det \left| \frac{\partial^2 F(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{i,j=\overline{1,\dots,\pi_l}},$$

iar

$$\Pi = \begin{pmatrix} 1 & , & \dots & , & n \\ \pi_1 & , & \dots & , & \pi_n \end{pmatrix}$$

este o permutare a primelor n numere naturale.

Considerând cazul $l = 1$, condițiile (A.39) cer ca elementele de matrice diagonale ale hessianei funcției concave să fie negative

$$\frac{\partial^2 F(\mathbf{x})}{\partial x_j^2} < 0, \quad (j = 1, \dots, n).$$

2) Cazul când termenul de ordinul 2 din dezvoltarea în serie Taylor este nul:

$$\sum_{i,j}^{1,n} \frac{\partial^2 F(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \cdot \delta x_j = 0;$$

atunci este necesar studiul termenilor de ordin superior (≥ 3).

Rezultatele anterioare sunt particularizabile pentru cazul funcțiilor concave dependente de 1 variabilă

a. Inegalitatea (A.38), afirmată de lema A.5 devine

$$f(x) \leq f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0),$$

și are următoarea interpretare geometrică: *graficul unei funcții concave este sub tangentă*, fiind ilustrată în figura A.5.

b. Inegalitatea tayloriană (A.35) este în cazul 1-dimensional următoarea inegalitate:

$$\frac{1}{2} f''(x) (\delta x)^2 + \frac{1}{6} f'''(x) (\delta x)^3 + \frac{1}{24} f^{IV}(x) (\delta x)^4 + \dots \leq 0.$$

Pentru realizarea condiției anterioare sunt posibile două situații (în mod similar cu cazul n -dimensional):

- $f''(x) < 0$,
- dacă $f''(x) = 0$, atunci sunt automat satisfăcute condițiile:

$$\begin{cases} f'''(x) = 0, \\ f^{IV}(x) < 0. \end{cases}$$

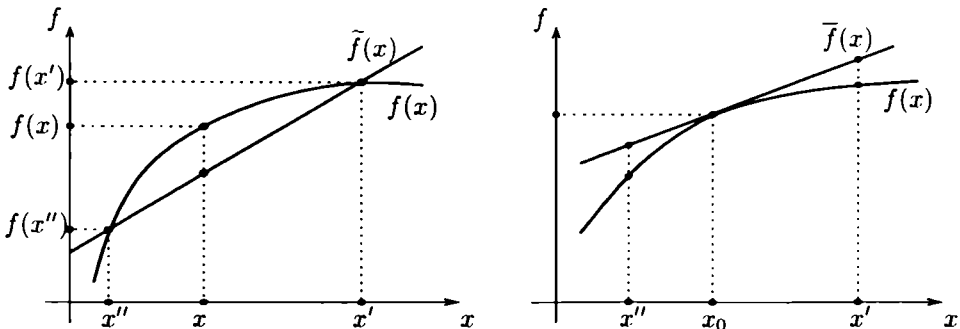


Figura A.5: Ilustrarea geometrică a concavității (prin secantă și prin tangentă).

4. Inversa unei funcții concave: se consideră o funcție $F(\mathbf{x})$ concavă și monoton crescătoare în raport cu una dintre variabile, astfel că este inversabilă față de această variabilă; atunci, este valabilă lema următoare:

Lema A.6 *Inversa unei funcții concave și monoton crescătoare este o funcție convexă.*

Demonstrația este similară cu cea pentru lema A.4.

5. Opusa unei funcții concave: deoarece prin multiplicare cu -1 se schimbă sensul unei inegalități, atunci prin utilizarea proprietăților de definiție (A.32), se obține pentru o funcție concavă $F(\mathbf{x})$, rezultă că $-F(\mathbf{x})$ este o funcție convexă.

A.4.3 Funcții concave/convexe și omogene de gradul 1

Se vor trata detaliat funcțiile concave și omogene de gradul 1, iar pentru funcțiile convexe și omogene de gradul 1 se vor prezenta succint proprietățile analoge.

A. Proprietăți ale funcțiilor concave și omogene de gradul 1

Lema A.7 *Dacă $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul 1, atunci următoarele proprietăți sunt echivalente:*

- $F(\mathbf{x})$ este o funcție concavă,
- $F(\mathbf{x})$ satisface condiția de maxim

$$F(\mathbf{x}) = \sup_{\mathbf{x}_a + \mathbf{x}_b = \mathbf{x}} [F(\mathbf{x}_a) + F(\mathbf{x}_b)] . \quad (\text{A.40})$$

Demonstrație:

necesitatea: Se consideră prin ipoteză că $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul 1 și de asemenea este o funcție concavă. Atunci, utilizând relațiile de definiție (A.26a) și (A.32a), se obține:

$$F(\alpha \mathbf{x}' + (1 - \alpha) \mathbf{x}'') \geq \alpha F(\mathbf{x}') + (1 - \alpha)F(\mathbf{x}'') = F(\alpha \mathbf{x}) + F((1 - \alpha) \mathbf{x}'') .$$

Se introduc notațiile $\mathbf{x}_a \equiv \alpha \mathbf{x}'$ și $\mathbf{x}_b \equiv (1 - \alpha) \mathbf{x}''$, care sunt 2 puncte arbitrare din domeniul de definiție al funcției $F(\mathbf{x})$; cu notațiile anterioare, inegalitatea precedentă devine

$$F(\mathbf{x}_a + \mathbf{x}_b) \geq F(\mathbf{x}_a) + F(\mathbf{x}_b) , \quad \forall \mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b \in \mathbb{D} ;$$

adică se obține relația (A.40).

suficiența: Se consideră prin ipoteză că $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul 1 și de asemenea satisface condiția (A.40). Din condiția (A.40) rezultă inegalitatea

$$F(\mathbf{x}_a + \mathbf{x}_b) \geq F(\mathbf{x}_a) + F(\mathbf{x}_b) , \quad \forall \mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b \in \mathbb{D} ;$$

dacă se face notația $\mathbf{x}_a \equiv \alpha \mathbf{x}'$ și $\mathbf{x}_b \equiv (1 - \alpha) \mathbf{x}''$, iar apoi se utilizează definiția funcțiilor omogene de gradul 1 reprezentată de relația (A.26a), inegalitatea anterioară devine

$$F(\alpha \mathbf{x}' + (1 - \alpha) \mathbf{x}'') \geq F(\alpha \mathbf{x}') + F((1 - \alpha) \mathbf{x}'') = \alpha F(\mathbf{x}') + (1 - \alpha) F(\mathbf{x}'') .$$

Ultimul rezultat este relația de definiție a unei funcții concave, astfel că s-a obținut rezultatul cerut: $F(\mathbf{x})$ este o funcție concavă. \square

Lema A.8 *Dacă $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ și $G(\mathbf{x}, \mathbf{z})$ sunt funcții concave și omogene, unde s-au introdus notațiile vectoriale următoare pentru seturi de variabile $\mathbf{x} \equiv (x_1, \dots, x_m)$, $\mathbf{y} \equiv (y_1, \dots, y_n)$ și $\mathbf{z} \equiv (z_1, \dots, z_p)$, atunci funcția $H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$, definită prin relația*

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \equiv \sup_{\mathbf{x}' + \mathbf{x}'' = \mathbf{x}} [F(\mathbf{x}', \mathbf{y}) + G(\mathbf{x}'', \mathbf{z})] , \quad (\text{A.41})$$

este o funcție omogenă de gradul 1 și de asemenea este o funcție concavă.

Demonstrație:

omogenitatea: Se testează proprietatea de definiție a omogenității de gradul 1 (A.26a) pentru funcția $H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$, definită prin relația (A.41) și se utilizează proprietățile funcțiilor $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ și $G(\mathbf{x}, \mathbf{z})$; atunci, se obțin egalitățile succesive

$$\begin{aligned} H(\lambda \mathbf{x}, \lambda \mathbf{y}, \lambda \mathbf{z}) &\equiv \sup_{\lambda \mathbf{x}' + \lambda \mathbf{x}'' = \lambda \mathbf{x}} [F(\lambda \mathbf{x}', \lambda \mathbf{y}) + G(\lambda \mathbf{x}'', \lambda \mathbf{z})] \\ &= \sup_{\mathbf{x}' + \mathbf{x}'' = \mathbf{x}} [\lambda F(\mathbf{x}', \mathbf{y}) + \lambda G(\mathbf{x}'', \mathbf{z})] \\ &= \lambda H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}); \end{aligned}$$

dar ultimul rezultat arată că $H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ verifică relația (A.26a), astfel că $H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ este o funcție omogenă de gradul 1.

concvitatea: Se testează proprietatea de definiție a concavității (A.32a) pentru funcția $H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$, definită prin relația (A.41) și se condensează expresiile rezultante datorită faptului că $0 < \alpha < 1$:

$$\begin{aligned} &\alpha H(\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}') + (1 - \alpha) H(\mathbf{x}'', \mathbf{y}'', \mathbf{z}'') \\ &= \alpha \sup_{\mathbf{x}'_1 + \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}'} [F(\mathbf{x}'_1, \mathbf{y}') + G(\mathbf{x}'_2, \mathbf{z}')] + (1 - \alpha) \sup_{\mathbf{x}''_1 + \mathbf{x}''_2 = \mathbf{x}''} [F(\mathbf{x}''_1, \mathbf{y}'') + G(\mathbf{x}''_2, \mathbf{z}'')] \\ &= \sup_{\substack{\mathbf{x}'_1 + \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}' \\ \mathbf{x}''_1 + \mathbf{x}''_2 = \mathbf{x}''}} \{ \alpha F(\mathbf{x}'_1, \mathbf{y}') + \alpha G(\mathbf{x}'_2, \mathbf{z}') + (1 - \alpha) F(\mathbf{x}''_1, \mathbf{y}'') + (1 - \alpha) G(\mathbf{x}''_2, \mathbf{z}'') \}. \end{aligned}$$

În ultima egalitate se fac grupări de termeni și se utilizează inegalitățile de definiție ale funcțiilor concave pentru funcțiile $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ și $G(\mathbf{x}, \mathbf{z})$:

$$\begin{aligned} \alpha F(\mathbf{x}'_1, \mathbf{y}') + (1 - \alpha) F(\mathbf{x}''_1, \mathbf{y}'') &\leq F(\alpha \mathbf{x}'_1 + (1 - \alpha) \mathbf{x}''_1, \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}'') \\ \alpha G(\mathbf{x}'_2, \mathbf{z}') + (1 - \alpha) G(\mathbf{x}''_2, \mathbf{z}'') &\leq G(\alpha \mathbf{x}'_2 + (1 - \alpha) \mathbf{x}''_2, \alpha \mathbf{z}' + (1 - \alpha) \mathbf{z}''); \end{aligned}$$

pe baza inegalităților precedente egalitatea inițială devine următoarea inegalitate:

$$\begin{aligned} &\alpha H(\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}') + (1 - \alpha) H(\mathbf{x}'', \mathbf{y}'', \mathbf{z}'') \\ &\leq \sup_{\substack{\mathbf{x}'_1 + \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}' \\ \mathbf{x}''_1 + \mathbf{x}''_2 = \mathbf{x}''}} \left\{ F(\alpha \mathbf{x}'_1 + (1 - \alpha) \mathbf{x}''_1, \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}'') \right. \\ &\quad \left. + G(\alpha \mathbf{x}'_2 + (1 - \alpha) \mathbf{x}''_2, \alpha \mathbf{z}' + (1 - \alpha) \mathbf{z}'') \right\}. \end{aligned}$$

În ultimul termen se introduc notații pentru combinațiile primelor argumente ale funcțiilor care intervin în condiția de supremizare: $\mathbf{x}_1 \equiv \alpha \mathbf{x}'_1 + (1 - \alpha) \mathbf{x}''_1$ și $\mathbf{x}_2 \equiv \alpha \mathbf{x}'_2 + (1 - \alpha) \mathbf{x}''_2$; cu noile variabile cele 2 condiții de conservare pentru supremizare se condensează într-o singură condiție: $\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2 = \alpha \mathbf{x}' + (1 - \alpha) \mathbf{x}''$, astfel încât inegalitatea anterioară devine

$$\begin{aligned} &\alpha H(\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}') + (1 - \alpha) H(\mathbf{x}'', \mathbf{y}'', \mathbf{z}'') \\ &\leq \sup_{\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2 = \alpha \mathbf{x}' + (1 - \alpha) \mathbf{x}''} \left\{ F(\mathbf{x}_1, \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}'') + G(\mathbf{x}_2, \alpha \mathbf{z}' + (1 - \alpha) \mathbf{z}'') \right\} \\ &= H(\alpha \mathbf{x}' + (1 - \alpha) \mathbf{x}'', \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}'', \alpha \mathbf{z}' + (1 - \alpha) \mathbf{z}''), \end{aligned}$$

ultima egalitate fiind bazată pe definiția (A.41). Se observă că funcția $H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ satisface inegalitatea (A.32a), astfel că această funcție este concavă. \square

Lema A.9 *Funcția redusă a unei funcții omogene de gradul 1 și concave este o funcție concavă.*

Demonstrație: Se consideră funcția $F(x_1, \dots, x_{n-1}, x_n)$ care este omogenă de gradul 1 și este o funcție concavă. Conform proprietăților generale ale funcțiilor concave, funcția considerată

$F(x_1, \dots, x_{n-1}, x_n)$ este o funcție concavă parțial, în raport cu variabilele (x_1, \dots, x_{n-1}) ; aplicând inegalitatea de definiție (modificată la cazul unui subset al variabilelor) se obține:

$$\begin{aligned} & F(\alpha x'_1 + (1 - \alpha) x''_1, \dots, \alpha x'_{n-1} + (1 - \alpha) x''_{n-1}, x_n) \\ & \geq \alpha F(x'_1, \dots, x'_{n-1}, x_n) + (1 - \alpha) F(x''_1, \dots, x''_{n-1}, x_n). \end{aligned}$$

Utilizând formula de reducere a funcțiilor omogene de gradul 1 (A.26d), pentru cazul alegerii ca variabilă de reducere a ultimei variabile x , membrul stâng al inegalității anterioare devine:

$$\begin{aligned} & F(\alpha x'_1 + (1 - \alpha) x''_1, \dots, \alpha x'_{n-1} + (1 - \alpha) x''_{n-1}, x_n) \\ & = x_n F\left(\frac{\alpha x'_1 + (1 - \alpha) x''_1}{x_n}, \dots, \frac{\alpha x'_{n-1} + (1 - \alpha) x''_{n-1}}{x_n}, 1\right) \\ & = x_n f(\alpha u'_1 + (1 - \alpha) u''_1, \dots, \alpha u'_{n-1} + (1 - \alpha) u''_{n-1}); \end{aligned}$$

apoi se efectuează operații de reducere similare pentru membrul drept al aceleiași inegalități și se obține:

$$\begin{aligned} & \alpha F(x'_1, \dots, x'_{n-1}, x_n) + (1 - \alpha) F(x''_1, \dots, x''_{n-1}, x_n) \\ & = \alpha x_n F\left(\frac{x'_1}{x_n}, \dots, \frac{x'_{n-1}}{x_n}, 1\right) + (1 - \alpha) x_n F\left(\frac{x''_1}{x_n}, \dots, \frac{x''_{n-1}}{x_n}, 1\right) \\ & = \alpha x_n f(u'_1, \dots, u'_{n-1}) + (1 - \alpha) x_n f(u''_1, \dots, u''_{n-1}). \end{aligned}$$

Substituind expresiile celor doi membri transformați prin reducere, inegalitatea inițială pentru concavitățile parțiale devine (după simplificarea variabilei de reducere)

$$f(\alpha u'_1 + (1 - \alpha) u''_1, \dots, \alpha u'_{n-1} + (1 - \alpha) u''_{n-1}) \geq \alpha f(u'_1, \dots, u'_{n-1}) + (1 - \alpha) f(u''_1, \dots, u''_{n-1});$$

dar această relație este de tipul (A.32a), astfel că funcția redusă $f(u_1, \dots, u_{n-1})$ este o funcție concavă în raport cu cele $n - 1$ variabile reduse. \square

S-a arătat anterior că pentru o funcție concavă și diferențiabilă $F(x_1, \dots, x_n)$ condițiile de concavitate implică negativitatea hessianei funcției respective, iar aceasta impune condițiile ca determinanții minorilor principali ai hessianei să satisfacă inegalitățile (A.39)

$$(-1)^l D_l^{(\Pi)} > 0, \quad l = 1, \dots, n.$$

Pe de altă parte, dacă funcția discutată este nu numai concavă, dar în plus este o funcție omogenă de gradul 1, conform lemei A.1 determinantul total al matricii hessiene este nul

$$D_n^{(\Pi)} = 0.$$

Atunci, pentru a exploata proprietățile matricii hessiene ale unei funcții concave și omogene de gradul 1 este convenabil să se elimine implicațiile omogenității. Conform rezultatelor anterioare, dezideratul enunțat anterior se realizează prin efectuarea reducerii funcției în raport cu una dintre variabile, conform relației (A.26d)

$$F(x_1, \dots, x_{n-1}, x_n) = x_n F\left(\frac{x_1}{x_n}, \dots, \frac{x_{n-1}}{x_n}, 1\right) = x_n f(u_1, \dots, u_{n-1});$$

atunci, funcția redusă $f(u_1, \dots, u_{n-1})$ nu mai este (în general) o funcție omogenă, dar rămâne o funcție concavă în raport cu variabilele reduse, așa cu s-a arătat în lema A.9. Pentru funcția redusă se pot astfel impune condițiile de concavitate fără să mai apară implicații eventuale ale omogenității: matricea hessiană fiind semi-negativ definită, rezultă sistemul de determinanți ai minorilor principali cu semn alternant de tipul condițiilor (A.39):

$$(-1)^l d_l^{(\pi)} > 0, \quad l = 1, \dots, n - 1$$

unde $d_l^{(\pi)}$ este determinantul unui minor principal ai hessianei funcției concave reduse

$$d_l^{(\pi)} \equiv \det \left| \frac{\partial^2 f(\mathbf{u})}{\partial u_i \partial u_j} \right|_{i,j=\overline{1,\pi_l}},$$

iar π este o permutare a primelor $n - 1$ numere naturale.

B. Proprietăți ale funcțiilor convexe și omogene de gradul 1

Funcțiile convexe au proprietăți analitice similare cu funcțiile concave, dar sensul inegalităților este inversat. Se vor prezenta numai enunțurile lemelor importante, fără demonstrații, datorită faptului că aceste demonstrații sunt similare cu cele corespondente din cazul funcțiilor concave.

Lema A.10 Dacă $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul 1, atunci următoarele proprietăți sunt echivalente:

- $F(\mathbf{x})$ este o funcție convexă,
- $F(\mathbf{x})$ satisface condiția de minim

$$F(\mathbf{x}) = \inf_{\mathbf{x}_a + \mathbf{x}_b = \mathbf{x}} [F(\mathbf{x}_a) + F(\mathbf{x}_b)] . \quad (\text{A.42})$$

Lema A.11 Dacă $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ și $G(\mathbf{x}, \mathbf{z})$ sunt funcții convexe și omogene, unde s-au introdus notațiile vectoriale următoare pentru seturi de variabile $\mathbf{x} \equiv (x_1, \dots, x_m)$, $\mathbf{y} \equiv (y_1, \dots, y_n)$ și $\mathbf{z} \equiv (z_1, \dots, z_p)$, atunci funcția $H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$, definită prin relația

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \equiv \inf_{\mathbf{x}' + \mathbf{x}'' = \mathbf{x}} [F(\mathbf{x}', \mathbf{y}) + G(\mathbf{x}'', \mathbf{z})] , \quad (\text{A.43})$$

este o funcție omogenă de gradul 1 și de asemenea este o funcție convexă.

Lema A.12 Funcția redusă a unei funcții omogene de gradul 1 și convexe este o funcție convexă.

S-a arătat anterior că pentru o funcție convexă și diferențiabilă $F(x_1, \dots, x_n)$ condițiile de convexitate implică pozitivitatea hessianei funcției respective, iar aceasta impune condițiile ca determinanții minorilor principali ai hessianei să fie pozitivi (A.39)

$$D_l^{(\Pi)} > 0, \quad l = 1, \dots, n .$$

Pe de altă parte, dacă funcția discutată este nu numai convexă, dar în plus este o funcție omogenă de gradul 1, conform lemei A.1 determinantul total al matricii hessiane este nul

$$D_n^{(\Pi)} = 0 .$$

Atunci, pentru a exploata proprietățile matricii hessiane ale unei funcții convexe și omogene de gradul 1 este convenabil să se elimine implicațiile omogenității. Conform rezultatelor anterioare, dezideratul enunțat anterior se realizează prin efectuarea reducerii funcției în raport cu una dintre variabile, conform relației (A.26d)

$$F(x_1, \dots, x_{n-1}, x_n) = x_n F\left(\frac{x_1}{x_n}, \dots, \frac{x_{n-1}}{x_n}, 1\right) = x_n f(u_1, \dots, u_{n-1}) ;$$

atunci, funcția redusă $f(u_1, \dots, u_{n-1})$ nu mai este (în general) o funcție omogenă, dar rămâne o funcție convexă în raport cu variabilele reduse, așa cu s-a arătat în lema A.12. Pentru funcția redusă se pot astfel impune condițiile de convexitate fără să mai apară implicații eventuale ale omogenității: matricea hessiană fiind semi-pozitiv definită, rezultă că determinanții ai minorilor principali sunt toți pozitivi:

$$d_l^{(\pi)} > 0, \quad l = 1, \dots, n - 1 \quad (\text{A.44})$$

unde $d_l^{(\pi)}$ este determinantul unui minor principal ai hessianei funcției convexe reduse

$$d_l^{(\pi)} \equiv \det \left| \frac{\partial^2 f(\mathbf{u})}{\partial u_i \partial u_j} \right|_{i,j=\pi_1, \dots, \pi_l} ,$$

iar π este o permutare a primelor $n - 1$ numere naturale.

A.5 Transformări Legendre

Transformările Legendre oferă o metodă de schimbare de variabile în care se modifică de asemenea funcția caracteristică. Deși metoda este utilizată atât în mecanica analitică, cât și în termodinamica clasică, este necesar să se introducă concepte mai generale (decât conceptele clasice, utilizate în fizica tradițională) pentru a putea trata situații speciale tipice pentru termodinamică cum este cazul tranzițiilor de fază.

A.5.1 Transformări Legendre simple

Se utilizează notația condensată (vectorială) pentru variabile:

– x este variabila interesantă;

– $\mathbf{y} = (x_2, \dots, x_n)$ este setul variabilelor neinteresante.

Atunci, se consideră $F(x, \mathbf{y})$ că este o funcție convexă/concavă în raport cu variabila x și în plus că este o funcție diferențiabilă în raport cu toate variabilele sale; această funcție va fi considerată ca o *funcție caracteristică* a problemei studiate.

A. Definiția clasică a transformărilor Legendre

Se definește *mărimea conjugată* a variabilei x în raport cu funcția caracteristică $F(x, \mathbf{y})$ prin relația

$$\xi \equiv \frac{\partial F(x, \mathbf{y})}{\partial x}; \quad (\text{A.45})$$

transformata Legendre a funcției $F(x, \mathbf{y})$ în raport cu variabila x este prin definiție funcția

$$\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}) = F(x, \mathbf{y}) - \xi \cdot x \Big|_{x=x^0(\xi, \mathbf{y})}, \quad (\text{A.46a})$$

unde $x^0(\xi, \mathbf{y})$ este soluția ecuației

$$\frac{\partial F(x, \mathbf{y})}{\partial x} = \xi. \quad (\text{A.46b})$$

Din definiția anterioară se observă că transformarea Legendre este o schimbare de variabilă și de funcție caracteristică $F(x, \mathbf{y}) \rightarrow \bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y})$.

Dacă funcția caracteristică inițială are proprietatea de convexitate sau concavitate apar 2 situații:

1) Dacă funcția $F(x, \mathbf{y})$ este *strict* convexă (sau concavă), atunci derivata sa secundă în raport cu variabila x este pozitivă (sau negativă); în consecință, prima derivată $\partial F(x, \mathbf{y})/\partial x$ este o funcție monoton crescătoare (sau monoton descrescătoare) în raport cu variabila x , astfel încât ecuația (A.46b) are soluție unică. În acest caz transformarea Legendre (A.36) este bine definită.

2) Dacă funcția $F(x, \mathbf{y})$ este *semi*-convexă (sau concavă), atunci derivata sa secundă în raport cu variabila x este pozitivă (sau negativă) pe unele porțiuni ale domeniului de definiție a variabilelor și se anulează pe restul acestui domeniu; în consecință, prima derivată $\partial F(x, \mathbf{y})/\partial x$ este o funcție monoton crescătoare (sau monoton descrescătoare) în raport cu variabila x numai pe primele porțiuni ale domeniului de definiție al variabilelor, iar în restul acestui domeniu este constantă. Se observă că ecuația (A.46b) nu are soluție unică pe porțiunile unde prima derivată a funcției caracteristice este constantă. În acest caz transformarea Legendre clasică (A.46) nu mai este bine definită (cel puțin pe porțiunile de *semi*-convexitate/concavitate).

Datorită faptului că în termodinamică există situații când este necesar să se efectueze transformări Legendre pentru funcții *semi*-convexe (sau *semi*-concave), rezultă că definiția clasică anterioară trebuie generalizată.

B. Definiția generalizată a transformărilor Legendre

Definiție: se consideră că funcția $F(x, \mathbf{y})$ este convexă sau concavă și se definește transformata sa Legendre în raport cu variabila x , notată $\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y})$, printr-o operație de extremizare:

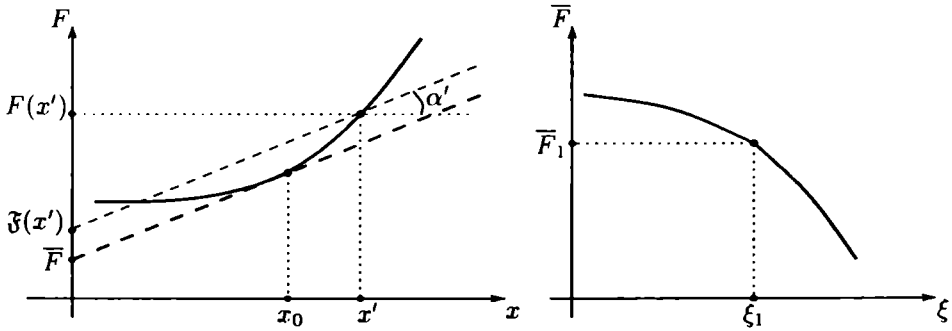


Figura A.6: Ilustrarea geometrică a transformării Legendre în cazul convexității stricte.

– pentru o funcție convexă

$$\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}) = \inf_x [F(x, \mathbf{y}) - \xi \cdot x] , \quad (\text{A.47a})$$

– pentru o funcție concavă

$$\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}) = \sup_x [F(x, \mathbf{y}) - \xi \cdot x] . \quad (\text{A.47b})$$

Se observă că definiția generalizată a transformării Legendre face apel în mod explicit la proprietăți de convexitate sau concavitate ale funcției transformabile.

Explicitarea definiției: se vor trata simultan ambele cazuri, funcția $F(x, \mathbf{y})$ putând fi sau convexă sau concavă. Pentru efectuarea operației de infimizare sau supremizare se definește funcția auxiliară

$$\mathfrak{F}(x; \xi, \mathbf{y}) \equiv F(x, \mathbf{y}) - \xi \cdot x . \quad (\text{A.48})$$

Pentru ca funcția auxiliară să aibă valoare extremală (minimă sau maximă), este necesar ca derivata sa în raport cu variabila x să se anuleze, astfel că rezultă condiția

$$\left. \frac{\partial \mathfrak{F}(x; \xi, \mathbf{y})}{\partial x} \right|_{x_0} \equiv \left. \frac{\partial F(x, \mathbf{y})}{\partial x} \right|_{x_0} - \xi = 0 , \quad (\text{A.49})$$

care are soluția $x = x^0(\xi, \mathbf{y})$; atunci, transformata Legendre este egală cu expresia funcției auxiliare pentru cazul când variabila este soluția extremizantă:

$$\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}) = [F(x, \mathbf{y}) - \xi \cdot x] \Big|_{x=x^0(\xi, \mathbf{y})} . \quad (\text{A.50})$$

Conform metodei de construire efectivă a transformatei Legendre expusă anterior, rezultă că sunt posibile două situații:

– Cazul când funcția $F(x, \mathbf{y})$ este strict convexă sau strict concavă; atunci, ecuația (A.49) are soluție unică $x = x^0(\xi, \mathbf{y})$. Se observă că în acest caz se obține transformarea Legendre clasică, dar definiția generalizată este mai compactă prin includerea automată a variabilei conjugate ξ .

– Cazul când funcția $F(x, \mathbf{y})$ este semi-convexă sau semi-concavă; atunci, ecuația (A.49) are pentru anumite valori ale parametrului ξ soluție neunică, adică rezultă un set de soluții $\{ x_\nu^0(\xi, \mathbf{y}) \}_\nu$, unde ν este în general un indice continuu. Se observă că în acest caz definiția clasică este inaplicabilă, dar conform definiției generalizate se obține transformarea Legendre cu oricare dintre soluțiile din setul menționat care sunt substituie în relația (A.50).

C. Ilustrare grafică a transformării Legendre

Pentru a avea o imagine geometrică intuitivă se va considera cazul unei funcții convexe dependente de o singură variabilă $F(x)$. Se observă că parametrul conjugat $\xi = \partial F(x) / \partial x$ este egal cu panta tangentei la graficul funcției pentru coordonata x .

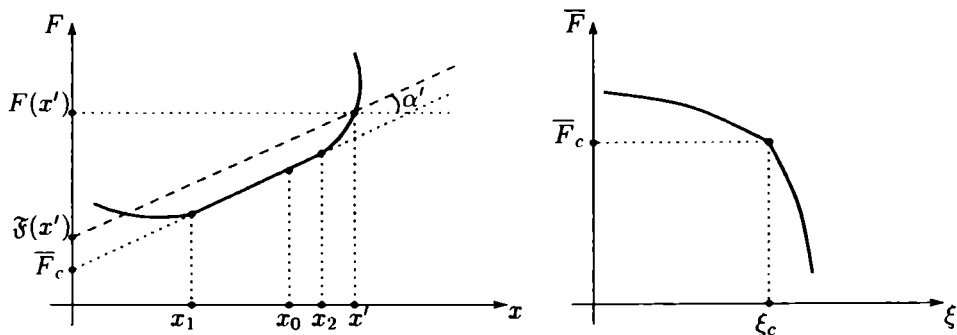


Figura A.7: Ilustrarea geometrică a transformării Legendre în cazul semi-convexității.

a) Dacă $F(x)$ este strict convexă, atunci derivata sa secundă este pozitivă $F''(x) > 0$, iar derivata primă $F'(x)$ este o funcție monoton crescătoare.

Funcția auxiliară

$$\mathfrak{F}(x; \xi) \equiv F(x) - \xi \cdot x$$

se interpretează geometric ca având valoarea egală cu valoarea coordonatei de intersecție cu axa verticală a dreptei care este secantă la graficul funcției în punctul $(x, F(x))$ și care are panta $\tan \alpha = \xi$, după cum este ilustrat în figura A.6.

Conform definiției (A.47a), transformata Legendre

$$\bar{F}(\xi) = \inf_x \mathfrak{F}(x; \xi)$$

este intersecția cu dreapta verticală a tangentei la graficul funcției $F(x)$ (este cazul limită pentru familia de secante la graficul funcției care au aceeași pantă). Din construcția geometrică expusă rezultă că transformata Legendre $\bar{F}(\xi)$ este o funcție descrescătoare, fiind ilustrată în figura A.6 (se va arăta ulterior că această funcție este în plus concavă).

b) Dacă $F(x)$ este semi-convexă, atunci derivata sa secundă este semi-pozitivă $F''(x) \geq 0$; se va considera că în exteriorul intervalului (x_1, x_2) funcția $F(x)$ este strict convexă, iar în interiorul acestui interval derivata secundă este nulă, cum este ilustrat în figura A.7.

Pe intervalele $x < x_1$ și $x > x_2$ funcția fiind strict convexă este valabilă analiza efectuată în cazul anterior.

Pe intervalul $x_1 < x < x_2$ derivata secundă este nulă $F''(x) = 0$, astfel că prima derivată este constantă $F'(x) = C$. În acest caz ecuația (A.49) are forma următoare

$$F'(x) = \xi = C, \quad x \in (x_1, x_2)$$

și nu are soluție unică, așa cum este ilustrat în figura A.8. Datorită faptului că pe acest interval funcția inițială are graficul un segment de dreaptă

$$F(x) = F(x_1) + C(x - x_1), \quad x \in (x_1, x_2)$$

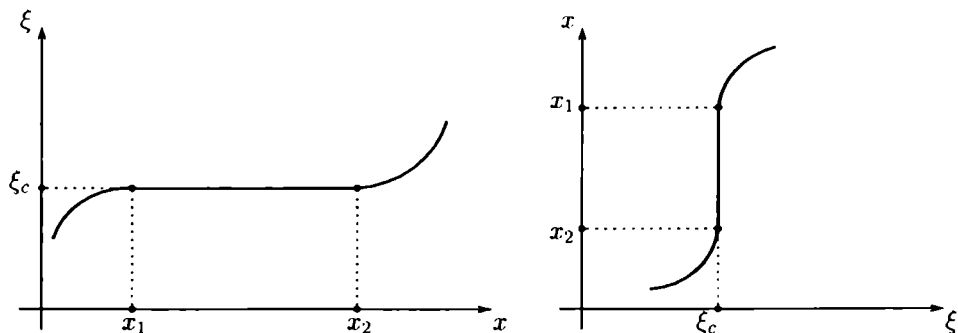


Figura A.8: Comportarea parametrului conjugat ξ în cazul semi-convexității.

utilizând relația (A.50), rezultă direct că toate soluțiile produc aceeași valoare pentru transformata Legendre

$$\begin{aligned}\bar{F}|_{x'} &= F(x') - \xi|_{x'} \cdot x' \\ &= F(x_1) + C x_1 = \bar{F}|_{x_1},\end{aligned}$$

astfel în intervalul (x_1, x_2) se obțin valori unice pentru \bar{F} și ξ .

A.5.2 Transformări Legendre multiple

Se utilizează notația condensată (vectorială) pentru variabile:

- $\mathbf{x} \equiv (x_1, \dots, x_m)$ este setul variabilelor interesante;
- $\mathbf{y} \equiv (y_1, \dots, y_n)$ este setul variabilelor neinteresante;
- $\boldsymbol{\xi} \equiv (\xi_1, \dots, \xi_m)$ este setul mărimilor conjugate variabilelor \mathbf{x} ;
- $\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{x} \equiv \sum_{i=1}^m \xi_i \cdot x_i$.

Atunci, se consideră $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ că este o funcție convexă/concavă în raport cu variabilele \mathbf{x} și în plus că este o funcție diferențiabilă în raport cu toate variabilele sale; această funcție va fi considerată ca o *funcție caracteristică* a problemei studiate.

A. Definiția generală a transformărilor Legendre

Definiție: funcția $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este convexă sau concavă și se definește transformata sa Legendre în raport cu variabilele \mathbf{x} prin operația de extremizare

– pentru o funcție convexă

$$\bar{F}_{\xi}(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{y}) = \inf_{\mathbf{x}} [F(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{x}], \quad (\text{A.51a})$$

– pentru o funcție concavă

$$\bar{F}_{\xi}(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{y}) = \sup_{\mathbf{x}} [F(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{x}]. \quad (\text{A.51b})$$

Explicitarea definiției: se vor trata simultan ambele cazuri, funcția $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ putând fi sau convexă sau concavă. Pentru efectuarea operației de infimizare sau supremizare se definește funcția auxiliară

$$\mathfrak{F}(\mathbf{x}; \boldsymbol{\xi}, \mathbf{y}) \equiv F(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{x}. \quad (\text{A.52})$$

Pentru ca funcția auxiliară să aibă valoare extremală (minimă sau maximă), este necesar ca derivatele sale în raport cu variabilele (x_1, \dots, x_m) să se anuleze, astfel că rezultă sistemul de condiții

$$\left. \frac{\partial \mathfrak{F}(\mathbf{x}; \boldsymbol{\xi}, \mathbf{y})}{\partial x_i} \right|_{\mathbf{x}^0} \equiv \left. \frac{\partial F(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{\partial x_i} \right|_{\mathbf{x}^0} - \xi_i = 0, \quad (i = \overline{1, m}) \quad (\text{A.53})$$

care are soluția $\mathbf{x} = \mathbf{x}^0(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{y})$; atunci, transformata Legendre este egală cu expresia funcției auxiliare pentru cazul când variabilele sunt soluțiile extremizante:

$$\bar{F}_{\xi}(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{y}) = [F(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{x}]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^0(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{y})}. \quad (\text{A.54})$$

Conform metodei de construire efectivă a transformatei Legendre expusă anterior, rezultă că sunt posibile două situații:

a. Cazul când funcția $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este strict convexă sau strict concavă; conform condițiilor (A.36) sau (A.39) hessiană parțială a funcției caracteristice în raport cu setul de variabile \mathbf{x} este o matrice fie pozitiv, fie negativ definită. În aceste condiții, determinantul total al acestei hessiane parțiale este nenul³

$$\det \left| \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{i,j=1,\dots,m} = \det \left| \frac{\partial \xi_i}{\partial x_j} \right|_{i,j=1,\dots,m} = \frac{\partial (\xi_1, \dots, \xi_m)}{\partial (x_1, \dots, x_m)} \neq 0;$$

³ Dacă funcția caracteristică este o funcție omogenă de gradul 1, atunci, conform cu lema A.1 determinantul total al întregii hessiane (față de toate variabilele funcției) este nul. Datorită faptului că nu intervine hessiană totală, ci numai o hessiană parțială, determinantul poate fi nenul.

astfel că, pe baza teoremei funcțiilor implicite din analiza matematică clasică, rezultă că sistemul de ecuații (A.53) are soluție unică $\mathbf{x} = \mathbf{x}^0(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{y})$. În acest caz transformarea Legendre este identică cu transformarea Legendre multiplă clasică,

b. Cazul când funcția $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este semi-concavă sau semi-concavă; atunci, există domenii din spațiul variabilelor (\mathbf{x}, \mathbf{y}) în care determinantul total al hessianei parțiale este nul

$$\det \left| \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{i,j=1,\dots,m} = \det \left| \frac{\partial \xi_i}{\partial x_j} \right|_{i,j=1,\dots,m} = \frac{\partial (\xi_1, \dots, \xi_m)}{\partial (x_1, \dots, x_m)} = 0;$$

atunci, conform teoremei funcțiilor implicite, sistemul de ecuații (A.53) are pentru anumite valori ale parametrului $\boldsymbol{\xi}$ soluție neunică, adică rezultă un set de soluții $\{\mathbf{x}_\nu^0(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{y})\}_\nu$, unde ν este în general un indice continuu. Se observă că în acest caz definiția clasică este inaplicabilă, dar conform definiției generalizate se obține transformarea Legendre cu oricare dintre soluțiile din setul menționat care sunt substituite în relația (A.54).

În concluzie, expresia efectivă a transformatei Legendre este (A.54), unde $\{\mathbf{x}_\nu^0(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{y})\}_\nu$ este fie soluția unică, fie una dintre soluțiile multiple ale sistemului de ecuații (A.53).

B. Proprietăți generale ale transformărilor Legendre

Diferențiala transformatei Legendre este determinată de următoarea lemă:

Lema A.13 Diferențiala transformatei Legendre $\bar{F}_\xi(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{y})$ are expresia

$$d\bar{F}_\xi = - \sum_{i=1}^m x_i d\xi_i + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial y_j} \right)_{\mathbf{x}, \{\mathbf{y}\}'} dy_j. \quad (\text{A.55})$$

Demonstrație: Se utilizează expresia (A.54) a transformatei Legendre, care este valabilă formal atât pentru cazul când funcția caracteristică este convexă, cât și pentru cazul când această este o funcție concavă.

Utilizând formula de derivare a funcțiilor compuse se obține pentru derivatele transformatei Legendre în raport variabilele din primul grup

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{F}_\xi}{\partial \xi_i} \right)_{\{\xi\}', \mathbf{y}} &= \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial F}{\partial x_k} \right)_{\{\mathbf{x}\}', \mathbf{y}} \left(\frac{\partial x_k}{\partial \xi_i} \right)_{\{\xi\}', \mathbf{y}} - \sum_{k=1}^m \xi_k \left(\frac{\partial x_k}{\partial \xi_i} \right)_{\{\xi\}', \mathbf{y}} - x_i \\ &= \sum_{k=1}^m \left[\left(\frac{\partial F}{\partial x_k} \right)_{\{\mathbf{x}\}', \mathbf{y}} - \xi_k \right] \left(\frac{\partial x_k}{\partial \xi_i} \right)_{\{\xi\}', \mathbf{y}} - \xi_i \\ &= -\xi_i, \quad (i = 1, \dots, m) \end{aligned}$$

unde ultima egalitate a rezultat datorită faptului că expresiile din interiorul parantezelor drepte (din a doua egalitate) sunt nule, conform sistemului de ecuații (A.53).

În mod analog se obține pentru derivatele transformatei Legendre în raport variabilele din al doilea grup

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{F}_\xi}{\partial y_j} \right)_{\{\xi, \{\mathbf{y}\}'\}} &= \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial F}{\partial x_k} \right)_{\{\mathbf{x}\}', \mathbf{y}} \left(\frac{\partial x_k}{\partial y_j} \right)_{\{\xi, \{\mathbf{y}\}'\}} - \sum_{k=1}^m \xi_k \left(\frac{\partial x_k}{\partial y_j} \right)_{\{\mathbf{y}, \{\mathbf{y}\}'\}} + \left(\frac{\partial F}{\partial y_j} \right)_{\xi, \{\mathbf{y}\}' } \\ &= \sum_{k=1}^m \left[\left(\frac{\partial F}{\partial x_k} \right)_{\{\mathbf{x}\}', \mathbf{y}} - \xi_k \right] \left(\frac{\partial x_k}{\partial y_j} \right)_{\{\xi, \{\mathbf{y}\}'\}} + \left(\frac{\partial F}{\partial y_j} \right)_{\xi, \{\mathbf{y}\}' } \\ &= + \left(\frac{\partial F}{\partial y_j} \right)_{\xi, \{\mathbf{y}\}'}, \quad (j = 1, \dots, n) \end{aligned}$$

unde ultima egalitate a rezultat (la fel ca în cazul anterior) datorită faptului că expresiile din interiorul parantezelor drepte (din a doua egalitate) sunt nule, conform sistemului de ecuații extremizante (A.53).

Pe baza celor două tipuri de derivate (calculate anterior) și prin diferențiere formală, rezultă expresia (A.55). \square

Trebuie observat că mărimile $\{x\}_{i=1,\dots,m}$ și $\{(\partial F / \partial y_j)_{\xi, \{\mathbf{y}\}'}\}_{j=1,\dots,n}$ sunt funcții de variabilele $(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{y})$.

Proprietăți de omogenitate sunt determinate prin următoarea leamnă:

Lema A.14 Dacă $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este o funcție convexă sau concavă și în același timp este o funcție omogenă de gradul 1 (în raport cu totalitatea variabilelor sale), atunci sunt valabile următoarele proprietăți:

a) mărimile conjugate în raport cu primul grup de variabile (adică față de \mathbf{x}), care sunt notate $\xi(\mathbf{x}, \mathbf{y})$, sunt funcții omogene de gradul 0 [în raport cu totalitatea variabilelor inițiale (\mathbf{x}, \mathbf{y})], adică sunt satisfăcute relațiile (notație vectorială condensată):

$$\xi(\lambda \mathbf{x}, \lambda \mathbf{y}) = \xi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) ; \quad (\text{A.56a})$$

b) transformata Legendre a funcției inițiale $\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y})$ este o funcție omogenă generalizată cu gradul 0 în raport cu primul grup de variabile ξ (care au fost introduse prin transformarea Legendre) și cu gradul 1 în raport cu al doilea grup de variabile \mathbf{y} (care nu a fost modificat de către transformarea Legendre), adică este satisfăcută următoarea relație:

$$\bar{F}_\xi(\xi, \lambda \mathbf{y}) = \lambda \bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}) . \quad (\text{A.56b})$$

Demonstrație:

a) Datorită faptului că $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este o funcție omogenă de gradul 1, atunci conform relației (A.26c) derivatele sale sunt funcții omogene de gradul 0; deoarece mărimile conjugate sunt definite prin relațiile

$$\xi_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{\{\mathbf{x}\}', \mathbf{y}}$$

rezultă că aceste mărimi sunt funcții omogene de gradul 0.

b) Se consideră cazul când $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este o funcție convexă; atunci utilizând definiția (A.47a), alegând variabila internă în forma $\mathbf{x}' = \lambda \mathbf{x}$ și făcând apel la faptul că $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este o funcție omogenă de gradul 1, rezultă egalitățile succesive:

$$\begin{aligned} \bar{F}_\xi(\xi, \lambda \mathbf{y}) &= \inf_{\mathbf{x}'} [F(\mathbf{x}', \lambda \mathbf{y}) - \xi \cdot \mathbf{x}'] \\ &= \inf_{\lambda \mathbf{x}} [F(\lambda \mathbf{x}, \lambda \mathbf{y}) - \xi \cdot \lambda \mathbf{x}] \\ &= \inf_{\mathbf{x}} [\lambda F(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - \lambda \xi \cdot \mathbf{x}] ; \end{aligned}$$

În ultimul termen al egalităților anterioare se extrage constanta pozitivă λ în exteriorul operației de infimizare, conform identității următoare:

$$\inf_{\mathbf{x}} [\lambda f(\mathbf{x})] = \lambda \inf_{\mathbf{x}} [f(\mathbf{x})] , \quad \lambda > 0$$

și se face din nou apel la definiția transformatei Legendre, astfel că rezultă

$$\begin{aligned} \bar{F}_\xi(\xi, \lambda \mathbf{y}) &= \lambda \inf_{\mathbf{x}'} [F(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - \xi \cdot \mathbf{x}] \\ &= \lambda \bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}) , \end{aligned}$$

adică se obține proprietatea cerută.

Cazul funcțiilor concave se tratează analog, cu singura deosebire formală că operațiile de infimizare sunt substituite de operații de supremizare. \square

Se vor menționa unele consecințe importante pentru termodinamică ale proprietăților de omogenitate ale transformatelor Legendre:

1) Relația Euler [prin particularizarea relației (A.30)]

$$\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}) = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \bar{F}_\xi}{\partial y_j} \right)_{\xi, \{\mathbf{y}\}'} y_j ; \quad (\text{A.57})$$

de unde rezultă că transformarea Legendre totală este nulă, deoarece în membrul drept al relației (A.57) sunt numai termenii corespunzători variabilelor netransformate.

2) Formula de reducere [prin particularizarea relației (A.31), la alegerea mărimii y_n ca variabilă de reducere]

$$\overline{F}_\xi(\xi_1, \dots, \xi_m; y_1, \dots, y_{n-1}, y_n) = y_n \overline{F}_\xi(\xi_1, \dots, \xi_m; \frac{y_1}{y_n}, \dots, \frac{y_{n-1}}{y_n}, 1). \quad (\text{A.58})$$

3) Transformarea Legendre maximală implică o singură variabilă netransformată ($n = 1$, $y_n \equiv y$); atunci relația Euler (A.57) și formula de reducere (A.58) devin

$$\overline{F}_\xi = \left(\frac{\partial \overline{F}_\xi}{\partial y} \right)_\xi \cdot y, \quad (\text{A.59a})$$

$$\overline{F}_\xi(\xi, y) = y \overline{F}_\xi(\xi, 1). \quad (\text{A.59b})$$

Din relațiile precedente rezultă că transformata Legendre maximală redusă este egală cu derivata în raport cu variabila de reducere a transformatei Legendre maximale nereduse:

$$\overline{f}_\xi(\xi) \equiv \overline{F}_\xi(\xi, 1) = \left(\frac{\partial \overline{F}_\xi}{\partial y} \right)_\xi.$$

Proprietăți de convexitate/concavitate sunt determinate prin următoarele leme:

Lema A.15 Dacă $F(x, y)$ este o funcție convexă (în raport cu toate variabilele sale), atunci transformata sa Legendre în raport cu primul grup de variabile $\overline{F}_\xi(\xi, y)$ este o funcție concavă în raport cu variabilele noi introduse de transformarea Legendre ξ și este o funcție convexă în raport cu variabilele nemodificate de transformarea Legendre y .

Demonstrație:

a. Testarea concavității în raport cu primul grup de variabile

Se formează combinația care apare în membrul stâng al inegalității de definiție pentru funcțiile concave (A.32a), apoi se substituie transformatele Legendre prin expresiile lor de definiție (A.51a) și se introduc constantele pozitive α , $(1 - \alpha)$ în interiorul operațiilor de infimizare; atunci se obțin egalitățile succesive următoare:

$$\begin{aligned} & \alpha \overline{F}_\xi(\xi', y) + (1 - \alpha) \overline{F}_\xi(\xi'', y) \\ &= \alpha \inf_{\underline{x}} \left\{ F(x, y) - \xi' \cdot x \right\} + (1 - \alpha) \inf_{\underline{x}} \left\{ F(x, y) - \xi'' \cdot x \right\} \\ &= \inf_{\underline{x}} \left\{ \alpha [F(x, y) - \xi' \cdot x] \right\} + \inf_{\underline{x}} \left\{ (1 - \alpha) [F(x, y) - \xi'' \cdot x] \right\}. \end{aligned}$$

Ultimul termen al egalităților anterioare se majorează pe baza inegalității

$$\inf_{\underline{x}} [f(x)] + \inf_{\underline{x}} [g(x)] \leq \inf_{\underline{x}} [f(x) + g(x)],$$

iar apoi se grupează termenii asemenea și se utilizează definiția transformatei Legendre; rezultă relațiile următoare:

$$\begin{aligned} & \inf_{\underline{x}} \left\{ \alpha [F(x, y) - \xi' \cdot x] \right\} + \inf_{\underline{x}} \left\{ (1 - \alpha) [F(x, y) - \xi'' \cdot x] \right\} \\ & \leq \inf_{\underline{x}} \left\{ \alpha F(x, y) - \alpha \xi' \cdot x + (1 - \alpha) F(x, y) - (1 - \alpha) \xi'' \cdot x \right\} \\ & = \inf_{\underline{x}} \left\{ F(x, y) - [\alpha \xi' + (1 - \alpha) \xi''] \cdot x \right\} \\ & = \overline{F}_\xi(\alpha \xi' + (1 - \alpha) \xi'', y). \end{aligned}$$

Din reunirea expresiilor inițială și finală, se obține inegalitatea

$$\alpha \overline{F}_\xi(\xi', y) + (1 - \alpha) \overline{F}_\xi(\xi'', y) \leq \overline{F}_\xi(\alpha \xi' + (1 - \alpha) \xi'', y)$$

care este proprietatea de definiție (A.32a) a funcțiilor concave.

b. Testarea convexității în raport cu al doilea grup de variabile

Se formează combinația care apare în membrul stâng al inegalității de definiție pentru

funcțiile convexe (A.32b), apoi se substituie transformatele Legendre prin expresiile efective (A.54) și se regrupează termenii; atunci se obțin egalitățile succesive următoare:

$$\begin{aligned} & \alpha \bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}') + (1 - \alpha) \bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}'') \\ &= \alpha \left[F(\mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}'), \mathbf{y}') - \xi \cdot \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}') \right] + (1 - \alpha) \left[F(\mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}''), \mathbf{y}'') - \xi \cdot \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}'') \right] \\ &= \left\{ \alpha F(\mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}'), \mathbf{y}') + (1 - \alpha) F(\mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}''), \mathbf{y}'') \right\} \\ & \quad - \xi \cdot \left[\alpha \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}') + (1 - \alpha) \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}'') \right]. \end{aligned}$$

Ultimul termen al egalităților anterioare se minorează utilizând inegalitatea de definiție a unei funcții convexe (A.32b) aplicată funcției $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$, iar apoi se simplifică expresia introducând notația $\mathbf{x}''' \equiv \alpha \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}') + (1 - \alpha) \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}'')$; în cele din urmă, se utilizează definiția transformării Legendre (A.51a), astfel că se obține succesiunea următoare de relații:

$$\begin{aligned} & \left\{ \alpha F(\mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}'), \mathbf{y}') + (1 - \alpha) F(\mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}''), \mathbf{y}'') \right\} - \xi \cdot \left[\alpha \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}') + (1 - \alpha) \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}'') \right] \\ & \geq F(\alpha \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}') + (1 - \alpha) \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}''), \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}'') \\ & \quad - \xi \cdot \left[\alpha \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}') + (1 - \alpha) \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}'') \right] \\ & = F(\mathbf{x}''', \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}'') - \xi \cdot \mathbf{x}''' \\ & \geq \inf_{\mathbf{x}} \left\{ F(\mathbf{x}, \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}'') - \xi \cdot \mathbf{x} \right\} \\ & = \bar{F}_\xi(\xi, \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}''). \end{aligned}$$

Din reunirea expresiilor inițială și finală, se obține inegalitatea

$$\alpha \bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}') + (1 - \alpha) \bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}'') \geq \bar{F}_\xi(\xi, \alpha \mathbf{y}' + (1 - \alpha) \mathbf{y}''),$$

care este proprietatea de definiție (A.32b) a funcțiilor convexe. \square

Lema A.16 Dacă $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este o funcție concavă (în raport cu toate variabilele sale), atunci transformata sa Legendre în raport cu primul grup de variabile $\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y})$ este o funcție convexă în raport cu variabilele noi introduse de transformarea Legendre ξ și este o funcție concavă în raport cu variabilele nemodificate de transformarea Legendre \mathbf{y} .

Demonstrație: Demonstrația este similară cazului anterior (al funcțiilor convexe) cu singurele deosebiri că se inversează sensurile inegalităților, iar operațiile de infimizare sunt înlocuite prin operații de supremizare.

Inversarea transformatei Legendre se realizează pe baza lemei următoare:

Lema A.17 Se consideră $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ că este o funcție convexă sau concavă și $\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y})$ este transformata Legendre a acestei funcții în raport cu variabilele \mathbf{x} ; se definește funcția $\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ ca fiind opusa transformatei Legendre a funcției $-\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y})$ în raport cu variabilele ξ , adică $\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -(-\bar{F}_\xi)_\mathbf{x}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$; atunci această ultimă transformată Legendre este egală cu funcția inițială:

$$\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = F(\mathbf{x}, \mathbf{y}). \quad (\text{A.60})$$

Demonstrație: Se alege cazul când $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este o funcție convexă (cel de al doilea caz, când funcția este concavă, se tratează în mod similar).

Pe baza definiției (A.51b) și a expresiei explicite (A.51) se poate scrie prima transformată Legendre în forma

$$\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}) = \inf_{\mathbf{x}} \left[F(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - \xi \cdot \mathbf{x} \right] = F(\mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}), \mathbf{y}) - \xi \cdot \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}),$$

unde $\mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y})$ este soluția unică sau una dintre soluțiile multiple ale sistemului de ecuații extremizante (A.53):

$$\frac{\partial F(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{\partial x_i} = \xi_i, \quad (i = 1, \dots, m).$$

Datorită faptului că $F(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ este o funcție convexă, conform lemei A.16, rezultă că transformata sa Legendre $\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y})$ este o funcție concavă în raport cu variabilele ξ , iar opusa acestei ultime funcții $-\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y})$ este o funcție convexă în raport cu variabilele ξ (comportările funcțiilor anterioare în raport cu variabilele \mathbf{y} sunt neinteresante). Datorită proprietății funcției $-\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y})$ evidențiată anterior, transformata sa Legendre în raport cu primele sale variabile ξ este

$$\begin{aligned}\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= -\inf_{\xi} [-\bar{F}_\xi(\xi, \mathbf{y}) - \xi \cdot \mathbf{x}] \\ &= -\inf_{\xi} [-\bar{F}_\xi(\mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}), \mathbf{y}) + \xi \cdot \mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}) - \xi \cdot \mathbf{x}].\end{aligned}$$

În ultima expresie condiția de infimizare a mărimii conținută între parantezele drepte conduce la sistemul de ecuații următor:

$$-\sum_{k=1}^m \frac{\partial F}{\partial x_k} \frac{\partial x_k^0}{\partial \xi_i} + \sum_{k=1}^m \xi_k \frac{\partial x_k^0}{\partial \xi_i} + [x_i^0 - x_i] = 0; \quad (i = 1, \dots, m)$$

Datorită ecuațiilor (A.53), primii doi termeni din ecuațiile anterioare se anulează, astfel că se obține $\mathbf{x}^0(\xi, \mathbf{y}) = \mathbf{x}$.

Prin înlocuirea soluției infimizante, determinate anterior, în expresia funcției $\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ se obține:

$$\tilde{F}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -[-F(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \xi \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x})] = F(\mathbf{x}, \mathbf{y}),$$

adică rezultatul cerut. □

Relația între transformatele Legendre ale funcțiilor inverse: se consideră funcția $F(G, \mathbf{x}, \mathbf{y})$, care este concavă în raport cu toate variabilele și monoton crescătoare în raport cu variabila G ; atunci, este posibilă inversarea în raport cu prima variabilă G , iar funcția inversă $G(F, \mathbf{x}, \mathbf{y})$ este convexă, conform lemei A.6. Pe baza proprietăților de concavitate-convexitate se efectuează transformările Legendre (A.51) ale celor două funcții în raport cu variabilele corespondente:

$$\begin{aligned}\bar{F}_{\gamma, \xi}(\gamma, \xi, \mathbf{y}) &\equiv \sup_{G, \mathbf{x}} [F(G, \mathbf{x}, \mathbf{y}) - \gamma G - \xi \cdot \mathbf{x}] \\ \bar{G}_{\varphi, \zeta}(\varphi, \zeta, \mathbf{y}) &\equiv \inf_{F, \mathbf{x}} [G(F, \mathbf{x}, \mathbf{y}) - \varphi F - \zeta \cdot \mathbf{x}].\end{aligned}$$

În condițiile și cu notațiile precedente este valabilă următoarea lema:

Lema A.18 *Între transformările Legendre corespondente ale funcției inițiale și ale inversei sale există relațiile:*

a) *mărimile conjugate corespondente (introduse de cele două transformări Legendre) sunt corelate prin relațiile*

$$\gamma = \frac{1}{\varphi}, \quad \xi = -\frac{\zeta}{\varphi}; \quad (\text{A.61a})$$

b) *transformatele Legendre sunt legate prin relația*

$$\bar{F}_{\gamma, \xi}(\gamma, \xi, \mathbf{y}) = \frac{-1}{\varphi} \bar{G}_{\varphi, \zeta}(\varphi, \zeta, \mathbf{y}). \quad (\text{A.61b})$$

Demonstrație:

a) Din condițiile de supremizare (în raport cu variabilele G și \mathbf{x} pentru determinarea transformatei Legendre $\bar{F}_{\gamma, \xi}(\gamma, \xi, \mathbf{y})$ se obține

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} &= \gamma, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)_{G, \{\mathbf{x}\}', \mathbf{y}} &= \xi_i, \quad (i = 1, \dots, m).\end{aligned}$$

Se observă că, datorită presupunerii $\bar{F}_{\gamma, \xi}(\gamma, \xi, \mathbf{y})$ ca fiind o funcție monoton crescătoare în raport cu variabila G , rezultă că $\gamma > 0$.

Procedând în mod similar cu condițiile de infimizare în raport cu variabilele F și \mathbf{x} pentru determinarea transformatei Legendre $\bar{G}_{\varphi, \zeta}(\varphi, \zeta, \mathbf{y})$ se obține

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial F} \right)_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} &= \varphi, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{F, \{\mathbf{x}\}', \mathbf{y}} &= \zeta_i, \quad (i = 1, \dots, m). \end{aligned}$$

Prin compararea celor două seturi de rezultate anterioare și utilizând relațiile (A.20) – (A.21) pentru derivatele funcțiilor implicite, rezultă:

$$\begin{aligned} \gamma &= \left(\frac{\partial F}{\partial G} \right)_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial G}{\partial F} \right)_{\mathbf{x}, \mathbf{y}}} = \frac{1}{\varphi}, \\ \xi_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{G, \{\mathbf{x}\}', \mathbf{y}} = - \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{F, \{\mathbf{x}\}', \mathbf{y}}}{\left(\frac{\partial G}{\partial F} \right)_{\mathbf{x}, \mathbf{y}}} = - \frac{\zeta_i}{\varphi}, \quad (i = 1, \dots, m); \end{aligned}$$

adică s-au obținut relațiile (A.61a).

b) În relația de definiție a transformatei Legendre $\bar{F}_{\gamma, \xi}(\gamma, \xi, \mathbf{y})$ se substituie variabilele γ și ξ prin variabilele corespondente φ și ζ , conform relațiilor (A.61a); apoi se extrage mărimea negativă din operația de supremizare, conform identității

$$\sup_x [-\alpha f(x)] = -\alpha \inf_x [f(x)], \quad \alpha > 0.$$

Atunci rezultă egalitățile următoare:

$$\begin{aligned} \bar{F}_{\gamma, \xi}(\gamma, \xi, \mathbf{y}) &= \sup_{G, \mathbf{x}} [F(G, \mathbf{x}, \mathbf{y}) - \gamma G - \xi \cdot \mathbf{x}] \\ &= \sup_{G, \mathbf{x}} \left[F(G, \mathbf{x}, \mathbf{y}) - \frac{1}{\varphi} G + \frac{\xi}{\varphi} \cdot \mathbf{x} \right] \\ &= - \frac{1}{\varphi} \inf_{G, \mathbf{x}} [G - \varphi F(G, \mathbf{x}, \mathbf{y}) - \zeta \cdot \mathbf{x}]; \end{aligned}$$

în ultimul termen al egalităților anterioare se efectuează schimbarea de variabile $(G, \mathbf{x}, \mathbf{y}) \rightarrow (F, \mathbf{x}, \mathbf{y})$ și se obține relația de definiție pentru transformata Legendre $\bar{G}_{\varphi, \zeta}(\varphi, \zeta, \mathbf{y})$:

$$\begin{aligned} \bar{F}_{\gamma, \xi}(\gamma, \xi, \mathbf{y}) &= - \frac{1}{\varphi} \inf_{G, \mathbf{x}} [G(F, \mathbf{x}, \mathbf{y}) - \varphi F - \zeta \cdot \mathbf{x}] \\ &= - \frac{1}{\varphi} \bar{G}_{\varphi, \zeta}(\varphi, \zeta, \mathbf{y}), \end{aligned}$$

adică s-a obținut relația (A.61b). □

Anexa B

Axiomatica clasică

În această anexă se prezintă numai sistemul de axiome ale termodinamicii clasice (constituit din 2 postulate și 4 principii) și se deduc mărimile specifice ale termodinamicii: temperatura, energia internă și entropia. Datorită faptului că în textul principal s-a adoptat punctul de vedere neo-gibbsian, în care mărimile respective împreună cu principalele lor proprietăți sunt postulate direct, se va pune accentul pe construcția logică a mărimilor specifice termice, fără să se considere alte probleme colaterale ale termodinamicii clasice.

În consecință, se va alege pentru fiecare dintre principii forma care conduce cel mai elegant (și mai direct) la mărimile respective, iar nu forma cea mai intuitivă.

B.1 Postulatul 1

Postulatul 1 al termodinamicii are două părți:

- a) Un sistem termodinamic izolat are stări de echilibru .
- b) Orice sistem termodinamic izolat (care are condiții externe constante) și aflat inițial într-o stare de neechilibru are o evoluție ireversibilă către o stare de echilibru, iar această stare finală de echilibru (a sistemului izolat) se modifică numai dacă se modifică condițiile externe.

Observații și consecințe Postulatul 1 este, în sens strict, un postulat existențial pentru situația fundamentală când sistemul termodinamic este izolat; se pot construi prin deducții logice concluzii relative la sisteme termodinamice neizolate, deoarece se pot defini sisteme totale izolate adăugând la sistemul studiat sistemele exterioare cu care acesta interacționează.

B.2 Principiul 0

Relația de echilibru termic se definește pentru două stări ale unor sisteme termodinamice astfel:

1. se consideră sistemele termodinamice $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$, izolate de exterior;
2. în starea inițială cele două sisteme sunt separate printr-o frontieră adiabatică și fiecare sistem este într-o stare de echilibru termodinamic: $\Sigma^{(a)}$ și $\Sigma^{(b)}$;
3. frontiera dintre sisteme devine *diatermă*, dar *parametrii extensivi*¹ ai fiecărui sistem se mențin constanți, această situație fiind prin definiție *contactul termic* dintre sisteme;
4. în condițiile contactului termic dintre sistemele definite anterior, sunt posibile numai 2 situații:

1. stările $\Xi^{(a)}$ și $\Xi^{(b)}$ ale celor două sisteme corespund unei stări de neechilibru a sistemului compus, astfel că datorită contactului termic dintre sisteme se produce un proces ireversibil care determină evoluția fiecărui sistem spre stări de echilibru;

¹Se consideră în mod implicit că nu sunt încă introduse mărimi specifice termodinamice, astfel încât sunt utilizate numai mărimi netermice; atunci, frontiera este *diatermă* dacă permite schimb de energie fără să se modifice parametrii extensivi (adică fără să se efectueze lucru).

2. stările $\Xi^{(a)}$ și $\Xi^{(b)}$ ale celor două sisteme rămân nemodificate, adică aceste stări corespund unei stări de echilibru a sistemului compus; această situație este numită *echilibru termic* între stările sistemelor.

Din prezentarea anterioară rezultă că stările a două sisteme termodinamice sunt în *relație de echilibru termic* dacă, la stabilirea contactului termic dintre sisteme, aceste stări nu se modifică². Relația de echilibru termic (între stări de echilibru ale unor sisteme termodinamice) este notată prin simbolul \sim_E , adică

$$\Xi^{(a)} \sim_E \Xi^{(b)}$$

notează relația de echilibru termic între stările $\Xi^{(a)}$ și $\Xi^{(b)}$.

Conform definiției, relația de echilibru termic are proprietățile următoare:

1. este o relație *reflexivă*, adică

$$\Xi^{(a)} \sim_E \Xi^{(a)},$$

pentru orice stare de echilibru³ $\Xi^{(a)}$;

2. este o relație *simetrică*, adică

$$\Xi^{(a)} \sim_E \Xi^{(b)} \iff \Xi^{(b)} \sim_E \Xi^{(a)}.$$

Trebuie să se remarce că numai din definiție nu rezultă eventuala proprietate de tranzitivitate a relației de echilibru termic, astfel că această proprietate se postulează.

Principiul 0

Relația de echilibru termic (între stări de echilibru termodinamic) are proprietatea de tranzitivitate

adică

$$\left\{ \begin{array}{l} \Xi^{(a)} \sim_E \Xi^{(b)} \\ \Xi^{(b)} \sim_E \Xi^{(c)} \end{array} \right. \implies \Xi^{(a)} \sim_E \Xi^{(c)}. \quad (\text{B.1})$$

Tranzitivitatea echilibrului termic implică următoarea situație, care este ilustrată în figura B.2:

– se consideră sistemul compus, constituit din 3 subsisteme $\mathfrak{S}^{(a)}$, $\mathfrak{S}^{(b)}$ și $\mathfrak{S}^{(c)}$, care este izolat de exterior;

– în situația inițială frontierele interne ale subsistemului $\mathfrak{S}^{(b)}$ (cu celelalte două subsisteme) sunt diaterme, iar frontiera dintre subsistemele $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(c)}$ este adiabatică; astfel dacă cele 3 subsisteme se află în stări de echilibru termodinamic, atunci au loc relațiile de echilibru termic între stările subsistemului $\mathfrak{S}^{(b)}$ cu celelalte subsisteme: $\Xi^{(a)} \sim_E \Xi^{(b)}$ & $\Xi^{(b)} \sim_E \Xi^{(c)}$;

– se transformă frontiera dintre subsistemele $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(c)}$ în frontieră diatermă; atunci se va constata că stările celor 3 subsisteme rămân nemodificate, adică are loc relația de echilibru termic $\Xi^{(a)} \sim_E \Xi^{(c)}$, ceea ce semnifică proprietatea de tranzitivitate.

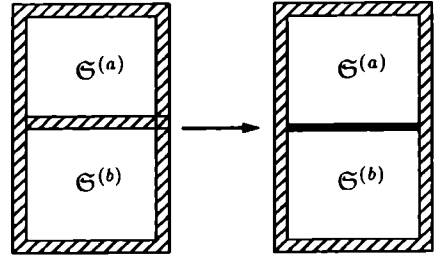


Figura B.1: Definierea echilibrului termic.

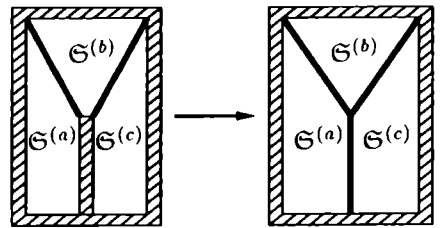


Figura B.2: Tranzitivitatea echilibrului termic.

²Trebuie să se facă distincție între *echilibrul termic* și *echilibrul termodinamic* dintre două sisteme; echilibrul termic este un caz particular de echilibru termodinamic corespunzător unei frontiere interne diaterme.

³Relația de echilibru termic a unei stări (de echilibru termodinamic) cu ea însăși se interpretează ca relație de echilibru între două stări identice ale unor sisteme identice.

Construcția mulțimilor de stări izoterme se poate face datorită faptului că relația de echilibru termic între stări de echilibru termodinamic \sim_E , fiind reflexivă, simetrică și tranzitivă, este o relație de echivalență⁴.

Se consideră două sisteme termodinamice $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$ și se notează mulțimea tuturor stărilor de echilibru ale celor două sisteme prin \mathfrak{A} și respectiv \mathfrak{B} . Se alege o stare de echilibru a sistemului $\mathfrak{S}^{(a)}$, notată $\Xi_1^{(a)}$ și se determină o stare de echilibru a celui de-al doilea sistem, notată $\Xi_1^{(b)}$, care este în relație de echilibru termic cu prima stare $\Xi_1^{(a)} \sim_E \Xi_1^{(b)}$.

Se constată că există o submulțime de stări ale sistemului $\mathfrak{S}^{(a)}$, notată $\mathfrak{A}_1 \equiv \{\Xi_j^{(a)}\}$ ("j" este un indice continuu) care sunt fiecare în relație de echilibru termic cu starea $\Xi_1^{(b)}$, adică

$$\Xi_j^{(a)} \sim_E \Xi_1^{(b)}, \quad \forall j;$$

de asemenea, pentru sistemul $\mathfrak{S}^{(b)}$ există o submulțime de stări $\mathfrak{B}_1 \equiv \{\Xi_l^{(b)}\}$ ("l" este un indice continuu) care sunt fiecare în relație de echilibru termic cu starea $\Xi_1^{(a)}$, adică

$$\Xi_l^{(b)} \sim_E \Xi_1^{(a)}, \quad \forall l.$$

Conform proprietății de tranzitivitate a echilibrului termic, toate stările din submulțimile \mathfrak{A}_1 și \mathfrak{B}_1 sunt în relații de echilibru termic reciproc, astfel că aceste submulțimi sunt numite *submulțimi izoterme corespondente*.

Datorită faptului că există stări de echilibru ale sistemului $\mathfrak{S}^{(a)}$ care nu sunt în relație de echilibru termic cu o anumită stare a sistemului $\mathfrak{S}^{(b)}$, se alege o stare $\Xi_{1'}^{(a)} \in \mathfrak{A}$ care nu este în relație de echilibru cu starea $\Xi_1^{(b)}$, dar pentru care există starea $\Xi_{1'}^{(b)} \in \mathfrak{B}$ cu care se află în relație de echilibru termic

$$\Xi_{1'}^{(a)} \sim_E \Xi_{1'}^{(b)};$$

procedând analog cazului anterior, se construiesc submulțimile izoterme corespondente \mathfrak{A}_2 și respectiv \mathfrak{B}_2 .

Se repetă raționamentul anterior construindu-se toate submulțimile izoterme posibile pentru fiecare dintre sistemele termodinamice alese. Datorită faptului că s-au considerat sisteme termodinamice arbitrare, în urma acestei construcții se obțin următoarele rezultate:

- pentru orice sistem termodinamic mulțimea tuturor stărilor de echilibru (\mathfrak{A}) se divide în submulțimi de stări izoterme (care sunt clase de echivalență în raport cu relația \sim_E)

$$\mathfrak{A} = \bigcup_i \mathfrak{A}_i;$$

- submulțimile izoterme sunt disjuncte

$$\mathfrak{A}_i \cap \mathfrak{A}_j = \emptyset, \quad \forall i \neq j;$$

Se observă că această construcție a submulțimilor izoterme de stări este consecința logică a faptului că relația de echilibru termic este o relație de echivalență. Mai mult, se va arăta în continuare că aceste clase de echivalență permit introducerea unei mărimi specific termodinamice, numită temperatură, ca un parametru de ordonare a claselor⁵.

Trebuie totuși să se remarce că nu s-a prezentat justificarea riguroasă a proprietății de completitudine pentru setul tuturor sub-mulțimilor izoterme⁶ (adică faptul că orice stare de echilibru termodinamic aparține unei submulțimi izoterme).

⁴Din punct de vedere matematic, o relație de echivalență este o relație cu proprietățile de reflexivitate, de simetrie și de tranzitivitate.

⁵Strict vorbind, metoda care va fi utilizată pentru definirea constructivă a temperaturii este de fapt metoda utilizată în fizică pentru definirea tuturor mărimilor fundamentale (cum sunt lungimea, timpul, masa, sarcina electrică), deși în majoritatea manualelor de fizică se eludează definirea explicită și completă a acestor mărimi.

⁶Justificarea proprietății de completitudine a setului de mulțimi izoterme (în setul tuturor stărilor de echilibru ale sistemului termodinamic) necesită raționamente matematice complicate, astfel încât se va omite această prezentare.

Temperatura empirică se obține din construcția anterioară a submulțimilor isoterme.

Pentru a simplifica discuția și pentru că temperatura este o mărime fizică specială, care nu se poate măsura direct, se alege un sistem termodinamic (numit *termometru*) care are un singur parametru extensiv cu variații apreciabile X_τ , iar parametrul intensiv conjugat este P_τ ; se consideră numai stări ale sistemului termometric care corespund la variații neglija-bile ale celorlalți parametri de stare netermici, adică sistemul termometric se comportă ca un sistem termodinamic simplu. În condițiile enunțate anterior o stare de echilibru a sistemului termometric se reprezintă printr-un punct de coordonate (X_τ, P_τ) iar un set de submulțimi isoterme se reprezintă în planul $X_\tau - P_\tau$ printr-o familie de curbe disjuncte, după cum este ilustrat în figura B.3.

Din punct de vedere analitic setul curbelor isoterme este o familie de curbe uni-parametrice, adică ecuația isotermelor este de forma

$$f(X_\tau, P_\tau) = C_\tau, \quad (\text{B.2})$$

unde C_τ este o constantă reală.

Se observă că s-a obținut o corespondență între clasa de stări isoterme (a unui sistem termodinamic arbitrar) și valorile reale ale parametrului C_τ (pentru sistemul termometric): $\mathfrak{A}_j \ni C_\tau^{(j)}$, astfel că parametrul real poate fi considerat ca având rolul de ordonare a isotermelor.

Pe de altă parte se observă că ordonarea claselor de echivalență (submulțimile de stări isoterme) nu necesită un parametru de ordonare unic, deoarece orice funcție monotonă având ca variabilă constanta familiei de curbe isoterme ale sistemului termometric realizează în mod echivalent ordonarea acestor submulțimi isoterme. Atunci, se definește *temperatura empirică* ca fiind o funcție monotonă arbitrară $\theta(C_\tau)$.

Conform metodei de definire, se remarcă următoarele proprietăți ale temperaturii empirice:

- temperatura empirică este un parametru scalar (are valori reale) care realizează ordonarea claselor de stări isoterme;
- temperatura (empirică) este o mărime intensivă și are valori egale pentru sisteme aflate la echilibru termic;
- pentru definirea valorilor explicite ale temperaturii este necesar să se aleagă o regulă de corespondență cu o mărime direct măsurabilă a sistemului termometric (de exemplu, parametrul extensiv X_τ); datorită neunivocităților semnalate în procedura de definire (alegerea sistemului termometric, alegerea mărimii termometrice direct măsurabile, alegerea relației de corespondență între valorile mărimii termometrice și valorile temperaturii empirice) rezultă că temperatura empirică *nu este unică*.

Se observă că Principiul 0 al termodinamicii permite introducerea euristică a unei temperaturi θ , însă fără să asigure univocitatea acestei mărimi⁷.

B.3 Postulatul 2

În general o stare de echilibru termodinamic este caracterizată prin valorile parametrilor de stare (intensivi și extensivi), dar pentru a preciza informația necesară definirii univoce a unei stări de echilibru termodinamic trebuie să se utilizeze metoda axiomatice, adică să se utilizeze Postulatul 2 al termodinamicii.

⁷Se va arăta ulterior că Principiul 2 al termodinamicii permite construcția unei temperaturi particulare care este independentă de caracteristicile sistemului termometric.

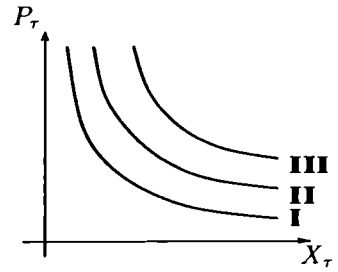


Figura B.3: Familia curbelor isoterme ale termometrului.

Postulatul 2 al termodinamicii se enunță astfel:

Orice stare de echilibru a unui sistem termodinamic arbitrar este complet caracterizată de setul parametrilor de stare extensivi netermici independenți $\{X_j\}_j$ și de temperatură θ .

Consecința acestui postulat este că orice mărime caracteristică unei stări de echilibru (mărime de stare) este funcție de parametrii de stare extensivi netermici independenți și de temperatură; în particular, toți parametri intensivi netermici P_j sunt funcții de mărimile caracteristice stărilor de echilibru termodinamic, adică există relațiile

$$P_j = P_j(\theta, \{X\}), \quad (\text{B.3})$$

numite *ecuații termice de stare*.

B.4 Principiul 1

Deși acest principiu este prezentat în manuale prin forma enunțată de Joule și Helmholtz, totuși este mai convenabilă varianta Born, care permite introducerea euristică a energiei interne și a căldurii. Conform enunțului Born, Principiul 1 al termodinamicii are două părți: a) în prima parte se efectuează restricția la procese adiabatice și în consecință se construiește energia internă ca mărime de stare, b) în a doua parte se consideră procese termodinamice arbitrare și se definește cantitatea de căldură.

a) Forma restrânsă: Lucrul efectuat în procese adiabatice este independent de transformarea care leagă stările extreme (fixate), fiind dependent numai de aceste stări extreme (care se consideră că sunt stări de echilibru).

Dacă sistemul termodinamic este izolat adiabetic (adică schimbul de energie se poate realiza numai prin variația parametrilor de stare extensivi netermici), partea întâi a formulării Born asigură că lucrul adiabetic depinde numai de stările extreme (pentru toate procesele adiabatice statice sau nestatice)

$$\mathcal{L}_{\Xi_1 \rightarrow \Xi_2}^{(\text{ad})} = f(\Xi_1, \Xi_2).$$

Dacă se alege o stare etalon a sistemului (Ξ_0), se poate defini o mărime de stare, numită *energie internă* ca fiind egală cu lucrul adiabetic

$$U(\Xi) \equiv \mathcal{L}_{\Xi_0 \rightarrow \Xi}^{(\text{ad})}. \quad (\text{B.4})$$

Asupra definiției energiei interne trebuie făcute următoarele observații:

- Se poate defini, analog discuției făcute pentru temperatură, o relație de echivalență în raport cu lucrul adiabetic: două stări de echilibru sunt în relație isoenergetică $\Xi^{(a)} \underset{A}{\sim} \Xi^{(b)}$, dacă se efectuează lucruri adiabatice egale din starea etalon până în fiecare din cele două stări considerate⁸. Energia internă realizează o împărțire a stărilor de echilibru ale unui sistem termodinamic submulțimi isoenergetice de stări, care sunt clase de echivalență.
- Conform Postulatului 2 (care afirmă că orice mărime de stare este exprimabilă ca o funcție univocă de setul parametrilor de stare extensivi netermici și de temperatură) rezultă prin particularizare că energia internă se poate exprima în forma

$$U(\Xi) = U(\theta, \{X\}), \quad (\text{B.5})$$

numită *ecuația calorică de stare*.

⁸Conform definiției relația isoenergetică este evident reflexivă, simetrică și tranzitivă, deci este o relație de echivalență.

- Există stări de echilibru care sunt inaccesibile prin procese adiabatice care încep din starea etalon; pentru aceste stări există însă procesul invers (care este ireversibil), astfel că se definește energia internă a unei stări de acest tip utilizând lucrul adiabetic efectuat în procesul invers

$$U(\Xi) \equiv -\mathcal{L}_{\Xi \rightarrow \Xi_0}^{(\text{ad})}.$$

De fapt, este necesar să se considere ipoteza *ergodicității sistemelor termodinamice*: energia internă se poate defini în orice stare.

- Utilizând ergodicitatea stărilor de echilibru termodinamic, din ecuația calorică de stare se explicitază temperatura ca funcție de energia internă

$$U = U(\theta, \{X\}) \implies \theta = \theta(U, \{X\}),$$

iar prin substituirea temperaturii în ecuațiile de termice stare se obține setul de relații

$$P_j = P_j(U, \{X\}), \quad (j = 1, \dots, r)$$

care coincid cu ecuațiile de stare ale reprezentării termodinamice fundamentale (energetice).

Pentru a obține formularea generală a Principiului 1 al termodinamicii se consideră că sistemul studiat \mathfrak{S} nu mai este izolat adiabetic, deci are o interacție termică cu un sistem extern \mathfrak{S}' (adică frontiera dintre aceste sisteme este numai diatermă) și în plus poate interacționa adiabetic. Atunci, se consideră sistemul compus, conform figurii B.4, care este izolat adiabetic de exterior, iar subsistemul auxiliar \mathfrak{S}' interacționează numai cu sistemul principal \mathfrak{S} prin contact termic (adică \mathfrak{S}' are toți parametrii de stare extensivi netermici constanți).

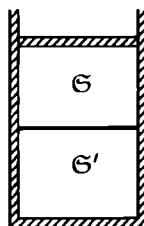


Figura B.4: Sistemul compus utilizat pentru formularea Principiului 1.

Pentru orice stări ale celor două subsisteme Ξ și Ξ' sunt definite energiile interne corespunzătoare $U(\Xi)$ și respectiv $U'(\Xi')$, iar pentru sistemul total energia internă se obține cu proprietatea de aditivitate $U^{(\text{total})} = U + U'$.

Se consideră procesul prin care subsistemele evoluează din stările Ξ_1, Ξ'_1 până în stările Ξ_2, Ξ'_2 ; în timpul acestui proces sistemul total este izolat adiabetic de exterior, lucrul efectuat de sistemul total fiind egal cu lucrul efectuat numai de subsistemul principal, dar subsistemul total nu mai efectuează o transformare adiabetică deoarece acesta este în contact termic cu sistemul auxiliar \mathfrak{S}' .

Utilizând forma restrânsă a Principiului 1 pentru sistemul total împreună cu aditivitatea energiei interne se obține

$$\mathcal{L}_{1 \rightarrow 2}^{(\text{total})} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U'_{1 \rightarrow 2}.$$

Din relația anterioară se pot obține numai mărimi ale sistemului principal \mathfrak{S} , datorită faptului că lucrul este efectuat numai de către acest sistem:

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{L}_{1 \rightarrow 2}^{(\text{total})} - \Delta U'_{1 \rightarrow 2};$$

pe de altă parte, variația de energie a sistemului auxiliar (care nu efectuează lucru și care este separat de sistemul principal printr-o frontieră diatermă) implică o variație de energie egală și opusă a sistemului principal care este prin definiție cantitatea de căldură. De fapt, cantitatea de căldură trebuie să fie introdusă printr-un postulat de definiție, care este partea a doua a Principiului 1.

b) Căldura: este prin definiție variația de energie internă datorită contactului termic al sistemului, adică variația de energie internă care nu implică modificarea valorilor parametrilor de stare extensivi netermici.

Conform definiției precedente, *cantitatea de căldură* schimbată de sistemul principal \mathfrak{S} este

$$Q_{1 \rightarrow 2} = -\Delta U'_{1 \rightarrow 2} \Big|_{\{X\}}, \quad (\text{B.6})$$

adică este egală cu energia transferată de către sistemul auxiliar \mathfrak{S}' , care are parametri de stare extensivi netermici constanți.

Trebuie să se remarce următoarele consecințe ale Principiului 1.

- Cantitatea de căldură a fost definită prin variația de energie internă într-un proces termodinamic particular; de aceea căldura este o mărime de proces (la fel ca și lucrul).
- Pentru un proces adiabatic căldura este nulă $Q_{1 \rightarrow 2}^{(ad)} = 0$.
- Pentru un proces în care sistemul are numai un contact termic cu un sistem extern (toți parametri de stare extensivi netermici sunt constanți) căldura este egală cu variația de energie internă $Q_{1 \rightarrow 2}^{(X)} = \Delta U_{1 \rightarrow 2}$.
- Dacă se includ ambele părți ale Principiului 1 pentru un proces arbitrar rezultă

$$\Delta U = Q + \mathcal{L}, \quad (\text{B.7a})$$

respectiv pentru o etapă infinitezimală a unui proces cuasi-static relația diferențială

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L}. \quad (\text{B.7b})$$

- Din expresia diferențială (B.7b), dacă se diferențiază formal ecuația calorică de stare (B.5) și se utilizează expresia lucrului elementar (ca formă Pfaff având drept coeficienți parametri de stare intensivi), se obține pentru căldura infinitezimală expresia

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU - \delta \mathcal{L} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_{\{X\}} d\theta + \sum_j \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{\theta, \{X\}} - P_j \right] dX_j \\ &= C_{\{X\}} d\theta + \sum_{j=1}^r \Lambda_j dX_j, \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

care arată că pentru procese cuasi-statice căldura infinitezimală este o formă Pfaff.

B.5 Principiul 2

Principiul 2 al termodinamicii a fost enunțat în diferite formulări aparent foarte diferite (S. Carnot, R. Clausius, W. Thomson lord Kelvin, M. Planck), dar formularea cea mai convenabilă pentru a obține în mod elegant rezultate este formularea C. Carathéodory; pentru a obține deducerea euristică cea mai comodă a entropiei și a temperaturii absolute se va prezenta varianta C. Carathéodory a Principiului 2 (care va avea două părți: pentru procese reversibile și pentru procese irreversible).

Relația de isentropie se definește astfel:

- procesul *isentrop* este un proces adiabatic reversibil și cuasi-static⁹.
- dacă două stări de echilibru ale unui sistem termodinamic Ξ_1 și Ξ_2 sunt legate printr-un proces isentrop (adică sunt stările extreme ale unui proces isentrop), atunci prin definiție cele două stări se află într-o *relație de isentropie*, situație notată în forma $\Xi_1 \sim \Xi_2$.

Utilizând în mod direct definiția se poate arăta că relația de isentropie satisface următoarele proprietăți:

- este o relație reflexivă

$$\Xi_1 \sim \Xi_1,$$

(rezultatul este evident);

⁹Se va arăta ulterior că în procesul isentrop sistemul are entropia constantă, adică acesta este un proces "iso-entropic"; prin contracție s-a ajuns la termenul "isentrop".

- este o relație simetrică

$$\Xi_1 \sim \Xi_2 \implies \Xi_2 \sim \Xi_1,$$

(datorită faptului că procesul considerat este reversibil și deci poate fi realizat în ambele sensuri).

- este o relație tranzitivă

$$\left\{ \begin{array}{l} \Xi_1 \sim \Xi_2 \\ \Xi_2 \sim \Xi_3 \end{array} \right. \implies \Xi_1 \sim \Xi_3,$$

(deoarece există procesele isentropice $\Xi_1 \rightarrow \Xi_2$ și $\Xi_2 \rightarrow \Xi_3$, atunci există isentropa $\Xi_1 \rightarrow \Xi_3$, care se obține prin reuniunea celor două isentropice anterioare).

Datorită proprietăților anterioare relația de isentropie este o relație de echivalență.

Fiind o relație de echivalență definită pe mulțimea stărilor de echilibru ale unui sistem termodinamic (\mathfrak{A}), relația de isentropie definește în această mulțime o submulțime de stări de echilibru aflate în relație de isentropie \mathfrak{A}_J (adică stări legate prin procese adiabatice reversibile și cuasi-statice), numită *submulțime isentropă de stări*.

Este evident că submulțimea isentropă \mathfrak{A}_J este inclusă în mulțimea totală a stărilor de echilibru $\mathfrak{A}_J \subset \mathfrak{A}$, dar se pune problema dacă există stări de echilibru ale sistemului care să nu fie conținute în submulțimea isentropă definită anterior. Pentru problema precedentă există 2 posibilități:

- toate stările de echilibru ale sistemului se află în aceeași submulțime isentropă;
- există stări de echilibru care nu se află în submulțimea isentropă definită anterior; în acest caz se pot construi alte submulțimi isentropice, astfel încât se împarte mulțimea tuturor stărilor de echilibru ale sistemului în submulțimi isentropice disjuncte.

Pentru a discerne care dintre cele două posibilități se realizează fizic este necesar un postulat suplimentar, care va fi varianta Carathéodory a Principiului 2 pentru procese reversibile.

Principiul 2 (Carathéodory) pentru procese reversibile și cuasi-statice:

În vecinătatea oricărei stări de echilibru (a unui sistem termodinamic) există stări inaccesibile prin procese isentropice.

Conform Principiului Carathéodory, mulțimea stărilor de echilibru conține mai multe submulțimi isentropice disjuncte. De fapt, repetând procedeul expus pentru definirea temperaturii, se construiesc toate submulțimile isentropice astfel încât fiecare stare de echilibru a sistemului este inclusă în una dintre submulțimile isentropice (acestea sunt clase de echivalență în raport cu relația de isentropie \sim și în plus se consideră că setul tuturor submulțimilor isentropice este complet)

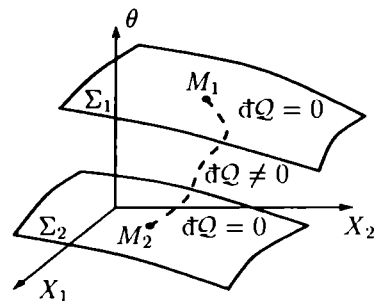


Figura B.5: Hipersuprafețe isentropice.

$$\mathfrak{A} = \bigcup_{\alpha} \mathfrak{A}_{\alpha},$$

$$\mathfrak{A}_{\alpha} \cap \mathfrak{A}_{\beta} = \emptyset.$$

Dacă se alege o stare de echilibru oarecare Ξ_i (a unui sistem termodinamic) și se efectuează un proces isentrop până în starea Ξ_f , atunci cele două stări se află în aceeași submulțime isentropă ($\Xi_i, \Xi_f \in \mathfrak{A}_{\alpha}$) și în toate etapele infinitezimale ale procesului căldura schimbată de sistem este nulă ($dQ = 0$). Pe de altă parte, dacă se efectuează un proces non-isentrop pornind din aceeași stare Ξ_i , atunci starea finală Ξ_f se află în altă submulțime isentropă ($\Xi_f \in \mathfrak{A}_{\beta} \neq \mathfrak{A}_{\alpha}$), și există etape ale procesului în care se transferă căldură ($dQ \neq 0$).

Rezultatele anterioare se pot ilustra geometric în spațiul parametrilor de stare care determină complet stările de echilibru, conform Postulatului 2: $(\theta, X_1, \dots, X_r)$. Astfel, procesele cuasi-stactice se reprezintă prin traiectorii (hipercurve) și submulțimile isentropice se reprezintă prin hipersuprafețe disjuncte care au proprietatea diferențială $\dot{d}Q = 0$, iar orice traiectorie care leagă două hipersuprafețe isentropice are porțiuni pe care $\dot{d}Q \neq 0$.

În figura B.5 este ilustrată această situație, dar a trebuit să se considere numai 2 grade de libertate netermice.

Proprietățile geometrice ale submulțimilor isentropice permit obținerea unor rezultate asupra formei Pfaff a căldurii (B.8). Astfel, familia de hipersuprafețe isentropice disjuncte trebuie să fie exprimată analitic printr-o ecuație uniparametrică și aceasta reprezintă soluția ecuației Pfaff $\dot{d}Q = 0$. Atunci, utilizând proprietățile generale ale formelor Pfaff ¹⁰ rezultă următoarele consecințe:

- forma diferențială a căldurii $\dot{d}Q$ este o *formă Pfaff olonomă*, adică admite factor integrand;
- ecuația diferențială a proceselor isentropice este o ecuație Pfaff $\dot{d}Q = 0$, iar soluția este de forma

$$\sigma(\theta, X_1, \dots, X_r) = C, \quad (\text{B.9})$$

unde C este o constantă reală, iar această soluție reprezintă ecuația unei submulțimi isentropice.

Pe baza proprietăților generale ale formelor Pfaff olonome se poate determina un *factor integrand al căldurii* $\mu(\theta, \{X\})$ și o funcție generatoare corespunzătoare $\sigma(\theta, \{X\})$ prin relația

$$d\sigma = \mu \dot{d}Q. \quad (\text{B.10})$$

Astfel, principiul 2 al termodinamicii în varianta Carathéodory a condus la următoarele rezultate:

- există o mărime specific termică, asociată stărilor de echilibru, numită *entropia empirică* $\sigma(\theta, \{X\})$;
- relația $\sigma(\theta, \{X\}) = C$ este ecuația unei submulțimi isentropice de stări;
- submulțimile isentropice de stări se reprezintă în spațiul parametrilor de stare $(\theta, \{X\})$ printr-o familie de hipersuprafețe uniparametrice disjuncte;
- entropia realizează ordonarea claselor de echivalență isentropice (analog temperaturii pentru submulțimile isoterme și analog energiei interne pentru submulțimile isoenergetice);
- entropia empirică, introdusă prin relația (B.10), *nu este unică* din două motive:
 1. conform proprietăților generale ale formelor Pfaff olonome, dacă $\mu(\theta, \{X\})$ este un factor integrand care determină funcția generatoare $\sigma(\theta, \{X\})$, atunci de asemenea $\mu G(\sigma)$ este un alt factor integrand pentru $G(x)$ o funcție arbitrară; astfel, forma Pfaff a căldurii admite o infinitate de factori integranzi și în consecință se obține o infinitate de entropii empirice corespunzătoare (ca funcții generatoare);
 2. pentru definirea entropiei empirice s-a utilizat temperatura empirică θ , care nu este unică.

Se va arăta în continuare că datorită aditivității cantității de căldură se poate face o alegere specială pentru factorul integrand al căldurii care conduce la o temperatură și o entropie unic determinate.

¹⁰ Formele Pfaff sunt prezentate în subsecțiunea A.1.2 din Anexa A.

Construcția temperaturii și a entropiei absolute: se consideră un sistem compus alcătuit din două subsisteme separate printr-o frontieră diatermă și aflat într-o stare de echilibru la temperatura (empirică) θ

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}' \cup_d \mathfrak{S}'' .$$

Conform rezultatelor anterioare (deduse din Principiul 2), cantitățile de căldură sunt forme Pfaff olonome având ca funcții generatoare entropii empirice, astfel că din relația (B.10) rezultă egalitățile:

$$\begin{aligned} \delta Q'(\theta, \{X'\}) &= \frac{d\sigma'(\theta, \{X'\})}{\mu'(\theta, \{X'\})} \\ \delta Q''(\theta, \{X''\}) &= \frac{d\sigma''(\theta, \{X''\})}{\mu''(\theta, \{X''\})} \\ \delta Q(\theta, \{X'\}, \{X''\}) &= \frac{d\sigma(\theta, \{X'\}, \{X''\})}{\mu(\theta, \{X'\}, \{X''\})} . \end{aligned}$$

Utilizând proprietatea de aditivitate pentru cantitatea de căldură $\delta Q = \delta Q' + \delta Q''$, se obține

$$d\sigma(\theta, \{X'\}, \{X''\}) = \frac{\mu(\theta, \{X'\}, \{X''\})}{\mu'(\theta, \{X'\})} d\sigma'(\theta, \{X'\}) + \frac{\mu(\theta, \{X'\}, \{X''\})}{\mu''(\theta, \{X''\})} d\sigma''(\theta, \{X''\}) . \quad (\text{B.11})$$

Datorită faptului că entropiile empirice σ' și σ'' sunt mărimi de stare, acestea se pot utiliza ca variabile independente în locul unui parametru extensiv al fiecărui subsistem (se va alege ultimul parametru X_r):

$$\begin{aligned} \sigma'(\theta, X'_1, \dots, X'_{r-1}, X'_r) &\rightarrow X'_r(\theta, X'_1, \dots, X'_{r-1}, \sigma') \\ \sigma''(\theta, X''_1, \dots, X''_{r-1}, X''_r) &\rightarrow X''_r(\theta, X''_1, \dots, X''_{r-1}, \sigma'') , \end{aligned}$$

astfel că factorii integranți și entropia sistemului total se exprimă ca funcții de variabilele: $\theta, X'_1, \dots, X'_{r-1}, \sigma', X''_1, \dots, X''_{r-1}, \sigma''$, iar relația diferențială (B.11) devine

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} d\theta + \sum_{j=1}^{r-1} \frac{\partial \sigma}{\partial X'_j} dX'_j + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma'} d\sigma' + \sum_{j=1}^{r-1} \frac{\partial \sigma}{\partial X''_j} dX''_j + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma''} d\sigma'' = \frac{\mu}{\mu'} d\sigma' + \frac{\mu}{\mu''} d\sigma'' . \quad (\text{B.12})$$

Din relația diferențială anterioară, prin egalarea coeficienților diferențialelor de același tip din cei doi membri se obțin egalitățile următoare:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{B.13a})$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X'_j} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial X''_l} = 0, \quad (j, l = 1, \dots, r-1) \quad (\text{B.13b})$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma'} = \frac{\mu}{\mu'}, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma''} = \frac{\mu}{\mu''} \quad (\text{B.13c})$$

Apoi prin utilizarea lemei Schwartz pentru derivatele de ordinul 2 ale funcției entropie totală $\sigma(\theta, X'_1, \dots, X'_{r-1}, \sigma', X''_1, \dots, X''_{r-1}, \sigma'')$ și pe baza egalităților (B.13), rezultă pentru factorii integranți condițiile:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\mu}{\mu'} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial X'_j} \frac{\mu}{\mu'} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial X''_l} \frac{\mu}{\mu'} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\mu}{\mu''} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial X'_j} \frac{\mu}{\mu''} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial X''_l} \frac{\mu}{\mu''} = 0 \end{array} \right. \quad (j, l = 1, \dots, r-1), \quad (\text{B.14})$$

adică rapoartele factorilor integranți

$$\frac{\mu(\theta, X'_1, \dots, X'_{r-1}, X''_1, \dots, X''_{r-1}, \sigma', \sigma'')}{\mu'(\theta, X'_1, \dots, X'_{r-1}, \sigma')} \quad \& \quad \frac{\mu(\theta, X'_1, \dots, X'_{r-1}, X''_1, \dots, X''_{r-1}, \sigma', \sigma'')}{\mu''(\theta, X''_1, \dots, X''_{r-1}, \sigma'')}$$

sunt independente de variabilele $\theta, X'_1, \dots, X'_{r-1}, X''_1, \dots, X''_{r-1}$.

Proprietatea anterioară este satisfăcută numai dacă factorii integranzi sunt independenți de parametrii extensivi netermici și depind numai de temperatură și de entropii în formă factorizată:

$$\begin{cases} \mu' &= \varphi(\theta) \cdot f'(\sigma') \\ \mu'' &= \varphi(\theta) \cdot f''(\sigma'') \\ \mu &= \varphi(\theta) \cdot f(\sigma', \sigma'') \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

se observă de asemenea că dependența de temperatura empirică se face prin aceeași funcție $\varphi(\theta)$; adică dependența de temperatură a factorilor integranzi pentru căldură este dată de o *funcție universală* (o funcție independentă de sistem).

Utilizând proprietatea de neunivocitate a factorilor integranzi [dacă μ este un factor integrand pentru δQ cu care rezultă funcția σ , atunci pentru orice funcție $G(x)$ rezultă că $\mu G(\sigma)$ este de asemenea un alt factor integrand pentru aceeași formă Pfaff olonomă] rezultă că se pot alege în mod arbitrar funcțiile $f'(\sigma')$ și $f''(\sigma'')$.

În particular se poate face alegerea

$$f'(\sigma') = 1 \quad \& \quad f''(\sigma'') = 1;$$

atunci rezultă că factorii integranzi ai celor două subsisteme sunt egali cu o funcție universală numai de temperatură (empirică): $\mu' = \mu'' = \varphi(\theta)$. Se observă că alegerea anterioară implică de asemenea pentru sistemul compus $f(\sigma', \sigma'') = 1$, deci $\mu = \varphi(\theta)$.

Această alegere are în plus proprietatea remarcabilă că se elimină neunivocitățile anterioare ale temperaturii și ale entropiei (adică se obțin temperaturi și entropii unice față de restul arbitrarităților de alegere).

Rezultatele anterioare permit definirea simultană a unei temperaturi și a unei entropii particulare, care sunt numite *absolute* datorită faptului că sunt universale:

temperatura termodinamică absolută este definită prin relația:

$$T \equiv \frac{1}{\varphi(\theta)}; \quad (\text{B.16})$$

entropia absolută este definită prin alegerea funcției $f(\sigma)$ ca funcția unitate, astfel că definiția diferențială devine:

$$dS \equiv d\sigma \Big|_{f=1} = \varphi(\theta) \delta Q = \frac{\delta Q}{T}. \quad (\text{B.17})$$

Se observă următoarele proprietăți importante ale temperaturii și ale entropiei absolute, care rezultă direct din definițiile lor:

- datorită faptului că $\varphi(\theta)$ este o funcție universală¹¹, rezultă că mărimea T este independentă de particularitățile sistemului termodinamic ales și are rol de temperatură;
- mărimea S este independentă de neunivocitățile temperaturii empirice și au fost eliminate neunivocitățile datorate alegerii factorului integrand;
- entropia este definită prin forma diferențială (B.17), astfel încât această mărime este definită de către Principiul 2 numai până la o constantă aditivă;
- mărimea S are proprietatea de aditivitate (entropia unui sistem compus este egală cu suma entropiilor subsistemelor componente):

$$dS = \frac{1}{T} (\delta Q' + \delta Q'') = dS' + dS'' \implies S = S' + S''.$$

¹¹ Funcția $\varphi(\theta)$ are aceeași valoare pentru toate sistemele aflate la echilibru termic reciproc.

Relația dintre temperaturile empirică și absolută: se alege ca sistem termometric un sistem termodinamic simplu, adică acest sistem are numai 2 grade de libertate interesante¹²: gradul termic caracterizat prin temperatura empirică (θ) și un grad netermic-nechimic având parametrul de stare extensiv X și parametrul de stare conjugat intensiv P .

Ecuatiile empirice de stare ale termometrului sunt:

- $P(\theta, X)$ (ecuația termică de stare),
- $U(\theta, X)$ (ecuația calorică de stare).

Temperatura absolută este legată de temperatura empirică prin relația (B.16), unde funcția $\varphi(\theta)$ este neprecizată dar este monotonă; de aceea este posibilă inversarea formală $\theta = \psi(T)$.

Utilizând definiția entropiei absolute (B.17), expresia diferențială generală a Principiului 1 (B.7b), iar apoi diferențiala formală a ecuației calorice de stare și expresia lucrului elementar se obține setul de egalități (este convenabil să se exprime ecuațiile de stare cu temperatura absolută)

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \delta Q = \frac{1}{T} [dU(T, X) - \delta \mathcal{L}] \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_X dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_T - P(T, X) \right] dX. \end{aligned}$$

În forma diferențială anterioară a entropiei absolute se utilizează egalitatea Schwartz a derivatelor de ordinul 2 ale entropiei ($\partial^2 S / \partial T \partial X = \partial^2 S / \partial X \partial T$), astfel că rezultă relația¹³

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_T = P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_X.$$

În relația precedentă de efectuează schimbarea (formală) de variabilă de la temperatura absolută la temperatura empirică, deoarece ecuațiile de stare se consideră cunoscute în funcție de temperatura empirică; atunci rezultă ecuația diferențială (în raport cu variabilele T și θ):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_\theta = P(\theta, X) - T \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_X \frac{d\theta}{dT}. \quad (\text{B.18})$$

Se observă că, pentru o valoare fixată a parametrului extensiv X , ecuația precedentă este de tipul unei ecuații diferențiale ordinare cu variabile separabile; atunci, prin separarea variabilelor rezultă

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_X}{P(\theta, X) - \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_\theta} d\theta$$

Prin integrare în raport cu variabilele θ și T (la o valoare constantă a parametrului X) se obține

$$\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \theta'} \right)_X}{P(\theta', X) - \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{\theta'}} d\theta' \equiv I(\theta), \quad (\text{B.19})$$

unde mărimea $I(\theta)$ are o dependență parametrică de mărimile θ_0 și X .

Din relația (B.19) se obține temperatura absolută din temperatura empirică, cunoscând ecuațiile empirice de stare ale termometrului simplu

$$T(\theta) = T_0 e^{I(\theta)}. \quad (\text{B.20})$$

Pentru a avea o corespondență complet determinată între temperaturile empirică și absolută este necesar să se precizeze *scala de temperatură* (prin convenție standard):

¹²Se consideră că termometrul este un sistem închis, astfel încât gradul de libertate chimic este înghețat, iar eventuale alte grade de libertate implică variații neglijabile ale parametrilor de stare corespunzători.

¹³Rezultatul se poate obține mai elegant utilizând proprietățile reprezentării energiei libere, analog cu deducerea relației (7.73).

- se alege temperatura etalon $T_0 = T(\theta_0)$;
- se alege unitatea de temperatură, prin fixarea unui interval specificat al temperaturii absolute $\Delta T = T_1 - T_0$ corespunzător intervalului specificat al temperaturii empirice $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_0$.

Atunci, prin utilizarea repetată a relației (B.20) se obține rezultatul final

$$T(\theta) = (T_1 - T_0) \frac{e^{I(\theta)}}{e^{I(\theta_1)} - 1}. \quad (\text{B.21})$$

Se poate verifica independența temperaturii absolute, definite prin relația (B.21) față de temperatura empirică. Pentru aceasta se consideră două temperaturi empirice θ și $\theta' = \tau(\theta)$ (se consideră cunoscută relația între aceste temperaturi empirice). Temperaturile absolute deduse din temperaturile empirice considerate sunt definite prin aceleași convenții standard: $T'_0 = T_0$ și $T'_1 = T_1$. Atunci temperaturile absolute obținute cu formula (B.21) sunt

$$T(\theta) = (T_1 - T_0) \frac{e^{I(\theta)}}{e^{I(\theta_1)} - 1} \quad \& \quad T'(\tau) = (T_1 - T_0) \frac{e^{I'(\tau)}}{e^{I'(\tau_1)} - 1}.$$

Dar integrala $I'(\tau)$ se poate exprima cu ajutorul primei temperaturi empirice efectuând o schimbare de variabilă

$$\begin{aligned} I'(\tau) &\equiv \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau'}\right)_X}{P(\tau', X) - \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial X}\right)_{\tau'}} d\tau' = \int_{\tau(\theta_0)}^{\tau(\theta)} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \theta'}\right)_X \frac{d\tau'}{d\theta'}}{P(\theta', X) - \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial X}\right)_{\theta'}} d\theta' \\ &= \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \theta'}\right)_X}{P(\theta', X) - \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial X}\right)_{\theta'}} d\theta' = I(\theta). \end{aligned}$$

Atunci, datorită egalității integralelor, rezultă $T'(\tau) = T(\theta)$, adică temperatura absolută este invariantă la modificarea temperaturii empirice.

Se poate de asemenea utiliza formula (B.21) pentru a arăta că temperatura absolută coincide cu temperatura Kelvin a gazului ideal. Se alege termometrul cu gaz ideal etalonat în scala Celsius; atunci gradul de libertate interesant al termometrului este gradul volumic ($X = V$ și $P = -\mathfrak{P}$), iar ecuațiile empirice de stare sunt

$$\begin{aligned} \mathfrak{P} V &= N k_B (1 + \alpha \theta) \\ \mathcal{U}(T, V) &= \text{independent}(V). \end{aligned}$$

Utilizând informațiile empirice anterioare se poate evalua integrala $I(\theta)$:

$$I(\theta) \equiv \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{-\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \theta'}\right)_V}{-\mathfrak{P} - \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V}\right)_{\theta'}} d\theta' = \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{\alpha}{1 + \alpha \theta'} d\theta' = \ln \frac{1 + \alpha \theta}{1 + \alpha \theta_0}.$$

Utilizând formula (B.21) se obține

$$T(\theta) = (T_1 - T_0) \frac{1 + \alpha \theta}{\alpha (\theta_1 - \theta_0)} = \frac{T_1 - T_0}{\theta_1 - \theta_0} \left(\theta + \frac{1}{\alpha} \right).$$

Dacă se unitatea de temperatură egală cu gradul Celsius $T_1 - T_0 = \theta_1 - \theta_0$, se obține

$$T(\theta) = \theta + \frac{1}{\alpha},$$

adică temperatura Kelvin a gazului ideal.

Principiul 2 pentru procese ireversibile:

Entropia unui sistem izolat este o mărime nedescrescătoare.

Datorită faptului că termodinamica clasică nu aduce elemente deosebite asupra comportării entropiei sistemului izolat, față de versiunea neo-gibbsiană, nu se va insista asupra acestui subiect.

B.6 Principiul 3

Există două formulări ale Principiului 3 al termodinamicii clasice: formularea “tare” a lui M. Planck și formularea “slabă” a lui W. Nernst.

Principiul 3 (Planck)

Entropia oricărui sistem termodinamic tinde către valoarea nulă, când temperatura tinde către zero, în condiția în care parametrii de stare extensivi netermici au valori arbitrare, dar constante.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, \{X\}) = 0. \quad (\text{B.22})$$

Principiul 3 (Nernst)

Variația entropiei oricărui sistem termodinamic, într-un proces isoterm arbitrar, tinde către valoarea nulă, când temperatura tinde către zero

$$\lim_{T \rightarrow 0} \delta S = 0. \quad (\text{B.23})$$

Trebuie să se evidențieze faptul că formulările clasice ale Principiului 3 nu sunt diferite în mod esențial față de formularea corespondentă neo-gibbsiană; de aceea nu se va insista asupra acestui subiect.

Anexa C

Cicluri termodinamice și mașini termice

Se vor prezenta succint principalele rezultate termodinamice asupra proceselor ciclice cu referiri la "mașinile termice". În termodinamica clasică problema transformărilor ciclice a fost una dintre chestiunile fundamentale, atât din punct de vedere principal, dar și ca metodă de studiu; în termodinamica neo-gibbsiană aceste probleme sunt de importanță secundară, astfel că se pot obține majoritatea rezultatelor termodinamice fără să se studieze în mod explicit această problemă. Pe de altă parte, problema mașinilor termice are un caracter mai mult istoric, fiind de importanță actuală numai pentru inginerie.

De aceea s-a inclus acest material ca o anexă la curs, în care să se prezinte problema ciclurilor termodinamice și a mașinilor termice din punctul de vedere neo-gibbsian, obținându-se prin raționamente deductive principalele rezultate clasice.

Trebuie să se remarce că atunci când un sistem termodinamic transmite energie sub formă de lucru, se va subînțelege că acest sistem interacționează printr-o frontieră permeabilă numai pe grade de libertate *netermice și nechimice* cu un sistem auxiliar, numit *sistem mecanic*; în plus, se va considera că un sistem este mecanic dacă poate efectua numai procese *adiabatic* *cuasi-stațice*, adică are entropia constantă.

C.1 Principiul lucrului extremal

Ca o problemă preliminară se va studia obținerea de energie sub formă de lucru de la un sistem termodinamic care efectuează un proces arbitrar (nu neapărat ciclic).

Se consideră un sistem termodinamic arbitrar (\mathfrak{S}), care este în contact (cel puțin termic) cu un rezervor ($\mathfrak{R}_{T, P_1, \dots, P_n}$) printr-o frontieră (Σ) (U, X_1, \dots, X_n)-permeabilă; de asemenea, sistemul este cuplat cu un *sistem mecanic* (\mathfrak{M}) printr-o frontieră permeabilă pe alte grade de libertate decât frontiera cu rezervorul. Atunci sistemul termodinamic studiat \mathfrak{S} schimbă energie cu sistemul mecanic \mathfrak{M} numai sub formă de lucru \mathcal{L} pe gradele de libertate corespunzătoare permeabilității "frontierei mecanice", care vor fi indicate prin " $n + 1, \dots, m$ ".

Situația definită anterior este reprezentată schematic în figura C.1.

Se consideră două stări de echilibru termodinamic ale sistemului \mathfrak{S} , notate " Ξ_a " și " Ξ_b "; atunci, problema prezentă este determinarea lucrului extremal (lucrul minim primit, respectiv lucrul maxim cedat) pentru clasa tuturor proceselor pe care le poate efectua sistemul \mathfrak{S} între stările alese anterior (se consideră toate procesele $\Xi_a \rightarrow \Xi_b$, atât reversibile, cât și irreversible efectuate în condițiile cuplajelor, cu rezervorul și cu sistemul mecanic).

Problema are o soluție generală, exprimată prin următoarea teoremă, care este numită din motive de ordin istoric *Principiul lucrului extremal*.

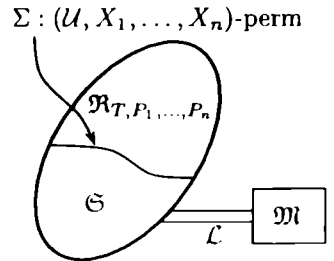


Figura C.1: Sistemul total pentru lucrul extremal.

Teorema C.1 (Principiul lucrului extremal (minim sau maxim): *lucrul schimbat de sistemul termodinamic \mathfrak{S} cu sistemul mecanic auxiliar \mathfrak{M} , când este în contact cu rezervorul $\mathfrak{R}_{T,P_1,\dots,P_n}$, între două stări de echilibru termodinamic fixate, este cel puțin egal (algebric) cu variația potențialului termodinamic energetic impus de rezervor (între stările considerate):*

$$\mathcal{L}_{ab} \geq (\Delta \bar{U}_{T,P_1,\dots,P_n})_{ab} . \quad (\text{C.1})$$

Demonstrație: Se consideră sistemul total ca sistem termodinamic compus și izolat

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{R}_{T,P'} \cup_{\Sigma} \mathfrak{S} \cup_{(m)} \mathfrak{M} ,$$

unde Σ este o frontieră (U, X_1, \dots, X_n) -permeabilă, iar (m) este cuplajul "mecanic" printr-o frontieră (X_{n+1}, \dots, X_m) -permeabilă.

Pentru sistemul total (care este termodinamic izolat), în cursul procesului $\Xi_a \rightarrow \Xi_b$ entropia crește (în cazul general) sau rămâne constantă (pentru procesele reversibile), adică variația totală de entropie este nenegativă:

$$\Delta S + \Delta S^{(r)} + \Delta S^{(m)} \geq 0 ,$$

(egalitatea având loc pentru procese reversibile).

Sistemul mecanic are, prin definiție, entropie constantă $\Delta S^{(m)} = 0$, astfel că din condiția de nenegativitate a variației de entropie totală, rezultă o creștere de entropie a rezervorului *cel puțin egală* cu minus variația de entropie a sistemului principal:

$$\Delta S^{(r)} \geq -\Delta S .$$

Pe de altă parte, datorită permeabilităților frontierelor, cuplajul sistemului \mathfrak{S} cu rezervorul $\mathfrak{R}_{T,P_1,\dots,P_n}$ implică relațiile de conservare pe gradele netermice de permeabilitate ale frontierei Σ :

$$X_j + X_j^{(r)} = \text{constant} \implies \Delta X_j^{(r)} = -\Delta X_j , \quad (j = 1, \dots, n)$$

și de asemenea rezervorul impune valorile parametrilor intensivi ai gradelor de libertate precedente și a temperaturii (deci valori constante):

$$\begin{cases} T &= T^{(r)} , \\ P_j &= P_j^{(r)} , \quad (j = 1, \dots, n) . \end{cases}$$

Utilizând rezultatele precedente și relația Euler¹ se poate exprima variația de energie internă a rezervorului în forma:

$$\Delta U^{(r)} = T^{(r)} \Delta S^{(r)} + \sum_{j=1}^n P_j^{(r)} \Delta X_j^{(r)} \geq -T \Delta S - \sum_{j=1}^n P_j \Delta X_j ;$$

dar parametrii intensivi ai sistemului (T, P_1, \dots, P_n) sunt constanți, astfel că se poate condensa suma anterioară într-o singură variație, rezultând

$$\Delta U^{(r)} \geq -\Delta \left(T S + \sum_{j=1}^n P_j X_j \right) .$$

¹Relația Euler energetică pentru rezervor este

$$U^{(r)} = T^{(r)} S^{(r)} + \sum_{j=1}^n P_j^{(r)} X_j^{(r)} + \sum_{k>n} P_k^{(r)} X_k^{(r)} .$$

Datorită faptului că permeabilitățile frontierei Σ permit numai variații ale primilor parametri extensivi ($0 \leq j \leq n$), variația de energie internă a rezervorului este

$$\Delta U^{(r)} = T^{(r)} \Delta S^{(r)} + \sum_{j=1}^n P_j^{(r)} \Delta X_j^{(r)} .$$

Subsistemul compus $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}$ interacționează numai cu sistemul mecanic \mathfrak{M} , astfel că lucrul efectuat de sistem este legat de variația de energie internă (a subsistemului compus) prin condiția "Principiului 1 al termodinamicii"

$$\mathcal{L} = \Delta(U + U^{(r)}) ;$$

în expresia precedentă se substituie inegalitatea corespunzătoare variației de energie internă a rezervorului și rezultă:

$$\mathcal{L} \geq \Delta U - \Delta \left(T S + \sum_{j=1}^n P_j X_j \right) = \Delta \left(U - T S + \sum_{j=1}^n P_j X_j \right) .$$

În ultimul termen al inegalității precedente s-a obținut potențialul termodinamic energetic care este transformata Legendre pe toate gradele de libertate la care este permeabilă frontiera Σ (definiția clasică): $\bar{U}_{T, P_1, \dots, P_n} \equiv U - T S + \sum_{j=1}^n P_j X_j$, astfel că reunind rezultatele se obține relația (C.1). \square

Se vor semnală următoarele observații și consecințe asupra teoremei precedente.

1. Lucrul efectuat de sistemul \mathfrak{S} este o mărime algebrică, fiind considerat pozitiv când sistemul cedează energie și negativ când sistemul primește energie; ca urmare, principiul lucrului extremal are 2 cazuri distincte:

a) cazul când cele 2 stări sunt astfel încât variația potențialului natural este pozitivă; atunci, sistemul primește lucru ($\mathcal{L}_{ab} > 0$), iar mărimea acestui lucru este mărginită inferior de variația potențialului

$$\mathcal{L}_{ab}^{(pr)} \equiv \mathcal{L}_{ab} \geq (\Delta \bar{U}_{T, P_1, \dots, P_n})_{ab}$$

rezultatul fiind numit *principiul lucrului minim primit*;

b) cazul când cele 2 stări sunt astfel încât variația potențialului natural este negativă; atunci, sistemul cedează lucru ($\mathcal{L}_{ab} < 0$), iar mărimea absolută a acestui lucru este mărginită superior de modulul variației potențialului

$$\mathcal{L}_{ab}^{(ced)} \equiv |\mathcal{L}_{ab}| \leq - (\Delta \bar{U}_{T, P_1, \dots, P_n})_{ab}$$

rezultatul fiind numit *principiul lucrului maxim cedat*.

2. Principiul lucrului extremal implică o egalitate dacă procesul termodinamic $\Xi_a \rightarrow \Xi_b$ este reversibil; atunci

$$\mathcal{L} = \Delta \bar{U}_{T, P_1, \dots, P_n} ,$$

iar acest lucru este primit de sistemul \mathfrak{S} (de la sistemul mecanic) dacă variația potențialului este pozitivă, și respectiv este lucru cedat sistemului mecanic dacă potențialul sistemului scade.

3. Se vor evidenția următoarele cazuri particulare (în funcție de rezervorul ales):

- pentru un rezervor termic \mathfrak{R}_T (aflat în contact numai *diaterm* cu sistemul \mathfrak{S}), potențialul natural (impus de rezervor) este energia liberă \mathcal{F} , astfel încât principiul lucrului extremal devine: $\mathcal{L} \leq \Delta \mathcal{F}$;

- pentru un rezervor termic și de volum $\mathfrak{R}_{T, \mathfrak{V}}$ (aflat în contact cu sistemul \mathfrak{S} printr-o frontieră diatermă și mobilă), potențialul natural (impus de rezervor) este potențialul Gibbs \mathcal{G} , astfel încât principiul lucrului extremal devine: $\mathcal{L} \leq \Delta \mathcal{G}$;

- pentru un sistem necuplat cu vre-un rezervor (în acest caz există numai cuplajul cu sistemul mecanic) "potențialul" este energia internă (adică nu se efectuează transformare Legendre), astfel încât principiul lucrului extremal devine: $\mathcal{L} \leq \Delta U$.

C.2 Mașini termice

Prin definiție, o *mașină termică* este un sistem termodinamic care efectuează procese ciclice (succesive) și transformă energia termică (primită sub formă de căldură de la sisteme auxiliare) în lucru mecanic (furnizat unui sistem mecanic).

Din definiția precedentă trebuie observate următoarele proprietăți:

1. lucrul mecanic furnizat de mașina termică este considerat energia utilă;

2. sistemele auxiliare care furnizează energie sub formă de căldură se comportă ca rezervoare termice (termostate) cu care este cuplat în mod succesiv sistemul principal (mașina termică);

3. pentru analiza proceselor termodinamice care se produc într-un ciclu efectuat de mașina termică este necesar să se considere sistemul termodinamic total (care este un sistem compus și izolat), prin includerea termostatelor și a sistemului mecanic;

4. funcționarea mașinilor termice se bazează pe o proprietate comună sistemelor termodinamice compuse și izolate, numită (din motive de ordin istoric) **Principiul compensării entropiei**: dacă în cursul unui proces pentru anumite subsisteme ale sistemului total entropia scade, atunci pentru restul subsistemelor entropia crește suficient de mult astfel încât să compenseze scăderea parțială de entropie.

Demonstrarea Principiului compensării entropiei este banală din punctul de vedere al termodinamicii neo-gibbsiene.

Astfel, se consideră sistemul compus și izolat, alcătuit din subsisteme aflate în interacție termodinamică $\mathfrak{S} = \bigcup_i \mathfrak{S}^{(i)}$ și se alege un proces arbitrar în care subsistemele transferă între ele energie sub formă de căldură și de lucru. Datorită faptului că sistemul este considerat ca fiind izolat, procesul discutat este o evoluție (în general ireversibilă) a sistemului compus dintr-o stare inițială de echilibru împiedicat, iar acest proces implică o variație *nenegativă* a entropiei sistemului total

$$\Delta S \geq 0,$$

conform Principiului 2 al termodinamicii.

Pe de altă parte, entropia sistemului compus este o mărime aditivă față de subsistemele componente, astfel că variația anterioară de entropie este

$$\Delta S = \sum_i \Delta S^{(i)}.$$

Considerând că pentru unele subsisteme (notate cu indicele "j") entropia scade, iar pentru restul subsistemelor (notate cu indicele "k") entropia crește, din comasarea rezultatelor precedente se obține inegalitatea

$$\sum_j^{(-)} \Delta S^{(j)} + \sum_k^{(+)} \Delta S^{(k)} \geq 0;$$

în inegalitatea precedentă prima sumă este negativă, dar *are valoarea absolută mai mică decât a doua sumă* (care este pozitivă), pentru că suma totală a variațiilor de entropie este pozitivă (mai exact, este nenegativă).

Rezultatul obținut demonstrează principiul compensării entropiei și este valabil pentru un proces arbitrar, iar în particular fiind valabil pentru procese ciclice.

Se poate face o clasificare a mașinilor termice în funcție de numărul surselor de căldură (termostate):

- *mașină monotermă* are o singură sursă de căldură (adică ciclul conține o isotermă și adiabate); - *mașină bitermă* are numai două surse de căldură (adică ciclul conține două isoterme, la temperaturile surselor și adiabate); - *mașină politermă* are mai multe surse de căldură (adică ciclul conține isoterme, la contactul sistemului principal cu fiecare sursă, iar în rest adiabate, între contacte cu sursele de căldură).

Pentru orice tip de mașină termică se definește *randamentul* care este egal cu raportul dintre *lucrul mecanic cedat* (sistemului mecanic) și *căldura totală primită* (de la termostate). ambele calculate pentru un ciclu:

$$\eta = \frac{|\mathcal{L}^{(ced)}|}{|Q^{(pr)}|}. \quad (C.2)$$

Se observă că pentru o mașină termică lucrul total într-un ciclu trebuie să fie *negativ* (adică sistemul numit "mașină termică" trebuie să furnizeze lucru net către sistemul mecanic). Pe de altă parte, într-un ciclu sistemul principal (mașina termică), în general, primește căldură de la unele termostate și cedează căldură altor termostate; pentru formula de definiție a randamentului este necesară numai *căldura primită* (care este sumă de termeni pozitivi).

C.2.1 Mașina monotermă

Prin definiție, *mașina monotermă* este un sistem termodinamic \mathfrak{S} , care efectuează procese ciclice, fiind succesiv în contact cu un termostat \mathfrak{R}_T , care este o sursă de căldură, și cu un sistem mecanic \mathfrak{M} ; sistemul efectuează o transformare izotermă (la temperatura T a termostatului), în cursul căreia primește căldura $Q (> 0)$, iar apoi o transformare adiabatică (în contact cu sistemul mecanic) în cursul căreia cedează lucrul $\mathcal{L} (< 0)$.

Situația definită este reprezentată schematic în figura C.2.

Conform Principiului 1 al termodinamicii, aplicat sistemului principal \mathfrak{S} pentru un ciclu, este valabilă egalitatea

$$\Delta U = Q + \mathcal{L} .$$

Dar pentru o transformare ciclică variația de energie internă este nulă $\Delta U = 0$, căldura este pozitivă (fiind primită, prin ipoteză) $Q = |Q|$, iar lucrul este negativ (fiind cedat, prin ipoteză) $\mathcal{L} = -|\mathcal{L}|$; atunci expresia anterioară a principiului 1 devine

$$|\mathcal{L}| = |Q| , \quad (\text{C.3})$$

adică, într-un ciclu monoterm are loc o transformare totală a energiei primite sub formă de căldură în energie cedată sub formă de lucru.

Conform principiului 2 al termodinamicii, aplicat sistemului total $\mathfrak{T} = \mathfrak{R}_T \cup \mathfrak{S} \cup \mathfrak{M}$, variația entropiei într-un ciclu este nenegativă, aceasta fiind egală cu suma variațiilor de entropie ale celor 3 subsisteme:

$$\Delta S^{(\text{total})} = \Delta S + \Delta S^{(r)} + \Delta S^{(m)} \geq 0 .$$

Pentru sistemul mecanic, prin definiție, variația de entropie este nulă (în orice transformare) $\Delta S^{(m)} = 0$, pentru sistemul principal, datorită faptului că procesul este ciclic, variația entropiei este nulă $\Delta S = 0$, iar pentru termostat, care cedează în mod izoterm căldura $Q^{(r)} = -|Q|$, la temperatura $T^{(r)} = T$, variația de entropie este

$$\Delta S^{(r)} = - \frac{|Q|}{T} .$$

Atunci, prin înlocuirea variațiilor de entropie în inegalitatea principiului 2, rezultă

$$- \frac{|Q|}{T} \geq 0 , \quad (\text{C.4})$$

care este un rezultat absurd, deoarece T și $|Q|$ sunt mărimi pozitive.

Rezultatul precedent se interpretează astfel: este imposibilă funcționarea unei mașini termice mono-termice, adică într-un proces ciclic monoterm nu se poate ceda în exterior lucru.

Acest rezultat este cunoscut în termodinamica clasică ca varianta Principiului 2 al termodinamicii în forma numită **Principiul Thomson (lord Kelvin)**: nu există un proces ciclic care să aibă ca singur efect transformarea integrală a energiei primite sub formă de căldură în energie cedată sub formă de lucru (altfel spus, Principiul Thomson afirmă imposibilitatea existenței unui perpetuum mobile de specia II).

Trebuie să se facă observația că procesul invers este posibil, după cum rezultă din următorul raționament.

Se consideră că în cursul unui ciclu sistemul \mathfrak{S} primește de la sistemul mecanic \mathfrak{M} lucrul mecanic $\mathcal{L} > 0$ și cedează termostatului \mathfrak{R}_T căldura $Q < 0$, situația aceasta fiind ilustrată în figura C.3.

Conform Principiului 1 al termodinamicii, aplicat sistemului principal \mathfrak{S} pentru un ciclu, este valabilă egalitatea

$$\Delta U = Q + \mathcal{L} .$$

Dar pentru o transformare ciclică variația de energie internă este nulă $\Delta U = 0$, căldura este negativă (fiind cedată, prin ipoteză) $Q = -|Q|$, iar lucrul este pozitiv (fiind primit, prin ipoteză) $\mathcal{L} = |\mathcal{L}|$; atunci expresia anterioară a principiului 1 devine

$$|Q| = |\mathcal{L}| ,$$

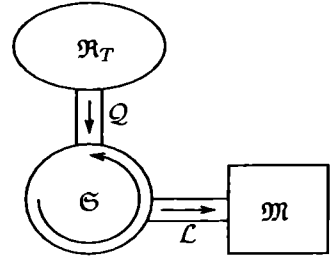


Figura C.2: Mașina monotermă.

adică, într-un ciclu monoterm invers are loc o transformare totală a energiei primite sub formă de lucru în energie cedată sub formă de căldură.

Conform principiului 2 al termodinamicii, aplicat sistemului total $\mathfrak{T} = \mathfrak{R}_T \cup \mathfrak{S} \cup \mathfrak{M}$, variația entropiei într-un ciclu este nenegativă, aceasta fiind egală cu suma variațiilor de entropie ale celor 3 subsisteme:

$$\Delta S^{(\text{total})} = \Delta S + \Delta S^{(r)} + \Delta S^{(m)} \geq 0.$$

Pentru sistemul mecanic, prin definiție, variația de entropie este nulă (în orice transformare) $\Delta S^{(m)} = 0$, pentru sistemul principal, datorită faptului că procesul este ciclic, variația entropiei este nulă $\Delta S = 0$, iar pentru termostat, care primește în mod isoterm căldura $Q^{(r)} = |Q|$, la temperatura $T^{(r)} = T$, variația de entropie este

$$\Delta S^{(r)} = \frac{|Q|}{T}.$$

Atunci, prin înlocuirea variațiilor de entropie în inegalitatea principiului 2, rezultă

$$\frac{|Q|}{T} \geq 0,$$

care este un rezultat posibil, deoarece în membrul stâng sunt mărimi pozitive.

C.2.2 Mașina bitermă

Prin definiție, *mașina bitermă* este un sistem termodinamic \mathfrak{S} , care efectuează procese ciclice, fiind succesiv în contact cu două termostate \mathfrak{R}_{T_1} (considerată "sursa caldă") și \mathfrak{R}_{T_2} (considerată "sursa rece") care au temperaturile în relația $T_1 > T_2$, precum și cu un sistem mecanic \mathfrak{M} ; sistemul efectuează transformări isoterme în contact cu cele două surse de căldură, în cursul cărora schimbă căldurile Q_1 și respectiv Q_2 , iar apoi o transformare adiabatică (în contact cu sistemul mecanic) în cursul căreia se transferă lucrul \mathcal{L} .

În funcție de sensul de parcurgere a ciclului, precum și de utilizarea energiei transmise, se poate face următoarea clasificare a ciclurilor biterme:

a. \mathfrak{S} efectuează un "ciclu direct", când sistemul \mathfrak{M} primește lucrul $\mathcal{L} (< 0)$ – situația corespunde *mașinii termice biterme*;

b. \mathfrak{S} efectuează un "ciclu invers", când sistemul \mathfrak{M} cedează lucrul $\mathcal{L} (> 0)$ – situația corespunde *mașinii frigorifice* (dacă efectul util este extragerea de energie sub formă de căldură de la sursa rece), sau *pompei termice* (dacă efectul util este cedarea de energie sub formă de căldură sursei calde)².

a) Ciclu direct (adică mașina termică bitermă) funcționează astfel: sistemul \mathfrak{S} primește (în mod isoterm) căldura $Q_1 = |Q_1|$ de la sursa caldă \mathfrak{R}_{T_1} , cedează (în mod isoterm) căldura $Q_2 = -|Q_2|$ sursei reci \mathfrak{R}_{T_2} , și cedează lucrul $\mathcal{L} = -|\mathcal{L}|$ sistemului mecanic \mathfrak{M} .

Situația definită este reprezentată schematic în figura C.4.

Conform Principiului 1 al termodinamicii, aplicat sistemului principal \mathfrak{S} pentru un ciclu, este valabilă egalitatea

$$\Delta U = Q + \mathcal{L}.$$

Dar pentru o transformare ciclică variația de energie internă este nulă $\Delta U = 0$, căldura schimbată cu cele două surse este $Q = |Q_1| - |Q_2|$, iar lucrul este $\mathcal{L} = -|\mathcal{L}|$; atunci expresia anterioară a principiului 1 devine

$$|\mathcal{L}| = |Q_1| - |Q_2|, \quad (C.5)$$

adică, într-un ciclu biterm lucrul mecanic este egal cu diferența dintre căldura primită de la sursa caldă și căldura cedată sursei reci.

²În analiza prezentă (precum și în analizele următoare) se consideră cantitățile de căldură și lucrurile ca mărimi algebrice, în raport cu sistemul principal \mathfrak{S} , astfel că fiecare dintre aceste mărimi este pozitivă când corespunde unei energii primite de acest sistem și este negativă când energia corespunzătoare este cedată de sistemul \mathfrak{S} .

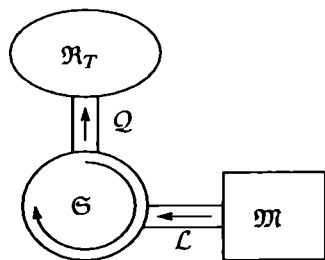


Figura C.3: Reprezentarea ciclului monoterm invers.

Conform Principiului 2 al termodinamicii, aplicat sistemului total

$$\mathcal{T} = (\mathfrak{R}_{T_1} \cup \mathfrak{R}_{T_2}) \cup \mathfrak{S} \cup \mathfrak{M},$$

variația entropiei într-un ciclu este nenegativă, aceasta fiind egală cu suma variațiilor de entropie ale celor 4 subsisteme:

$$\Delta S^{(\text{total})} = \Delta S + \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)} + \Delta S^{(m)} \geq 0.$$

Pentru sistemul mecanic, prin definiție, variația de entropie este nulă (în orice transformare) $\Delta S^{(m)} = 0$, pentru sistemul principal, datorită faptului că procesul este ciclic, variația entropiei este nulă $\Delta S = 0$, pentru sursa caldă (termostat), care cedează în mod izoterm căldura $Q^{(1)} = -|Q_1|$, la temperatura $T^{(1)} = T_1$, variația de entropie este

$$\Delta S^{(1)} = -\frac{|Q_1|}{T_1},$$

iar pentru sursa rece (termostat), care primește în mod izoterm căldura $Q^{(2)} = |Q_2|$, la temperatura $T^{(2)} = T_2$, variația de entropie este

$$\Delta S^{(2)} = \frac{|Q_2|}{T_2},$$

Atunci, prin înlocuirea variațiilor de entropie în inegalitatea principiului 2, rezultă

$$-\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} \geq 0. \quad (\text{C.6})$$

Se observă că scăderea entropiei sursei calde este compensată de creșterea (mai mare) a entropiei sursei reci, în concordanță cu "principiul compensării entropiei".

Pe baza rezultatelor anterioare [adică relațiile (C.5) și (C.6)] și a expresiei generale a randamentului unei mașini termice (C.2), se obține randamentul mașinii termice biterme:

$$\eta = \frac{|\mathcal{L}|}{|Q_1|} = \frac{|Q_1 - Q_2|}{|Q_1|} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{C.7})$$

Se vor prezenta unele observații asupra expresiei randamentului mașinii biterme:

- expresia precedentă este pentru cicluri biterme arbitrare (posibil irreversible) o inegalitate, iar egalitatea corespunde cazului când transformarea ciclică bitermă este reversibilă;
- randamentul maxim al unei mașini termice biterme (care este realizat în cazul reversibil) depinde numai de temperaturile surselor de căldură, având atunci expresia $\eta_{\max} = 1 - T_2/T_1$, rezultat denumit în termodinamica clasică *teorema lui Carnot*;
- datorită faptului că sursa caldă are o temperatură mai mare decât sursa rece ($T_1 > T_2$), din expresia (C.7) rezultă că acest randament este subunitar ($\eta < 1$), iar la limita optimă (pentru ciclu reversibil) acest randament tinde către valoarea unitate dacă temperatura sursei reci tinde către zero:

$$\eta_{\max} \rightarrow 0, \quad \text{pentru } T_2 \rightarrow 0;$$

- se poate considera cazul când sistemului mecanic este absent; atunci $\mathcal{L} = 0$ și relațiile (C.5) – (C.6) devin

$$\begin{aligned} |Q_1| &= |Q_2|, \\ |Q_1| \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) &\geq 0. \end{aligned}$$

Se observă că relațiile precedente nu conțin absurdități, ceea ce implică posibilitatea transferului de căldură prin procese ciclice de la un corp cu temperatură mare la alt corp cu temperatură mai mică.

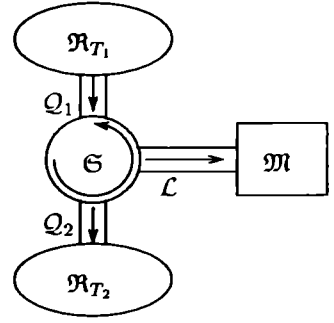


Figura C.4: Reprezentarea mașinii biterme.

b) **Ciclul invers** (adică mașina frigorifică sau pompa termică) funcționează astfel: sistemul \mathcal{S} primește (în mod izoterm) căldura $Q_2 = |Q_2|$ de la sursa rece \mathcal{R}_{T_1} , cedează (în mod izoterm) căldura $Q_1 = -|Q_1|$ sursei calde \mathcal{R}_{T_2} , și primește lucrul $\mathcal{L} = |\mathcal{L}|$ de la sistemul mecanic \mathcal{M} .

Situația definită este reprezentată schematic în figura C.5. În funcție de utilizarea energiei transportate, sistemul \mathcal{S} este considerat în 2 moduri:

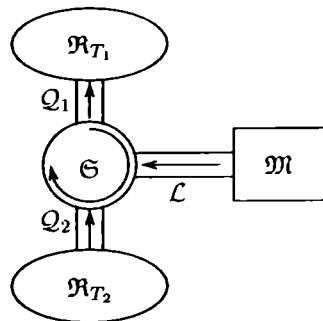


Figura C.5: Reprezentarea ciclului biterm invers.

- **mașină frigorifică**, când acțiunea utilă este extragerea de energie sub formă de căldură de la sursa rece; mărimea caracteristică pentru acțiunea mașinii frigorifice pe un ciclu este **eficiența** (definită ca raportul dintre căldura primită de la sursa rece și lucrul corespunzător primit de la sistemul mecanic):

$$\varepsilon_f \equiv \frac{|Q_{pr}|}{|\mathcal{L}_{pr}|}, \quad (C.8)$$

- **pompa termică**, când acțiunea utilă este cedarea de energie sub formă de căldură sursei calde; mărimea caracteristică pentru acțiunea pompei termice pe un ciclu este **eficiența** (definită ca raportul dintre căldura primită de la sursa rece și lucrul corespunzător primit de la sistemul mecanic):

$$\varepsilon_p \equiv \frac{|Q_{ced}|}{|\mathcal{L}_{pr}|}, \quad (C.9)$$

Conform Principiului 1 al termodinamicii, aplicat sistemului principal \mathcal{S} pentru un ciclu, este valabilă egalitatea

$$\Delta U = Q + \mathcal{L}.$$

Dar pentru o transformare ciclică variația de energie internă este nulă $\Delta U = 0$, căldura schimbată cu cele două surse este $Q = -|Q_1| + |Q_2|$, iar lucrul este $\mathcal{L} = |\mathcal{L}|$; atunci expresia anterioară a principiului 1 devine

$$|\mathcal{L}| = |Q_1| - |Q_2|. \quad (C.10)$$

Conform Principiului 2 al termodinamicii, aplicat sistemului total

$$\mathcal{T} = (\mathcal{R}_{T_1} \cup \mathcal{R}_{T_2}) \cup \mathcal{S} \cup \mathcal{M},$$

variația entropiei într-un ciclu este nenegativă, aceasta fiind egală cu suma variațiilor de entropie ale celor 4 subsisteme:

$$\Delta S^{(\text{total})} = \Delta S + \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)} + \Delta S^{(m)} \geq 0.$$

Pentru sistemul mecanic, prin definiție, variația de entropie este nulă (în orice transformare) $\Delta S^{(m)} = 0$, pentru sistemul principal, datorită faptului că procesul este ciclic, variația entropiei este nulă $\Delta S = 0$, pentru sursa caldă (termostat), care primește în mod izoterm căldura $Q^{(1)} = |Q_1|$, la temperatura $T^{(1)} = T_1$, variația de entropie este

$$\Delta S^{(1)} = \frac{|Q_1|}{T_1},$$

iar pentru sursa rece (termostat), care cedează în mod izoterm căldura $Q^{(2)} = -|Q_2|$, la temperatura $T^{(2)} = T_2$, variația de entropie este

$$\Delta S^{(2)} = -\frac{|Q_2|}{T_2},$$

Atunci, prin înlocuirea variațiilor de entropie în inegalitatea principiului 2, rezultă

$$\frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} \geq 0. \quad (C.11)$$

Pe baza rezultatelor anterioare [adică relațiile (C.10) și (C.11)] și a expresiilor generale a eficienței unei mașini frigorifice (C.8), respectiv a eficienței unei pompe termice, se obțin expresiile:

$$\varepsilon_f = \frac{|Q_2|}{|L|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|} \leq \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{1}{\eta_{\max}}, \quad (\text{C.12})$$

$$\varepsilon_p = \frac{|Q_1|}{|L|} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - |Q_2|} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{1}{\eta_{\max}}, \quad (\text{C.13})$$

unde în ultimile egalități s-au exprimat eficiențele cu ajutorul randamentului mașinii termice care funcționează cu aceleași sisteme auxiliare, având expresia (C.7).

Dacă se consideră cazul când sistemului mecanic este absent, atunci $L = 0$ și relațiile (C.10) – (C.11) devin

$$\begin{aligned} |Q_1| &= |Q_2|, \\ |Q_1| \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) &\geq 0. \end{aligned}$$

Se observă că ultima inegalitate este absurdă, deoarece prin ipoteză $T_1 > T_2$.

Acest rezultat se interpretează în sensul următor: *nu este posibil un proces ciclic care să aibă ca singur efect un transfer de căldură de la un corp cu temperatură mică la un alt corp cu temperatură mai mare*, iar acest rezultat este cunoscut în termodinamica clasică ca varianta Principiului 2 al termodinamicii în forma numită **Principiul Clausius**.

Echivalența principiilor Thomson și Clausius

Anterior s-au dedus, utilizând raționamente bazate pe aplicarea principiilor termodinamicii (neo-gibbsiene) la procese ciclice, două rezultate care sunt identice cu formulările Thomson și Clausius pentru Principiul 2 al termodinamicii clasice³.

Demonstrarea echivalenței principiului Thomson cu principiul Clausius se face cel mai simplu prin reducere la absurd: se arată că dacă unul dintre cele două principii ar fi fals, atunci consecința logică este că celălalt principiu este de asemenea fals.

a) **Demonstrarea implicației “non-Thomson” → “non-Clausius”** se face alegând un sistem compus, conținând un subsistem care funcționează contrar principiului Thomson, iar sistemul total să fie în consecință contrar principiului Clausius.

Conform ipotezei “non-Thomson” se consideră sistemul \mathfrak{S} care efectuează cicluri monoterme în contact cu termostatul \mathfrak{R}_{T_1} (de la care primește într-un ciclu căldura Q_1) și cu sistemul mecanic \mathfrak{M} (cărui a fi cedează într-un ciclu lucrul L); prin aplicarea Principiului 1 al termodinamicii (conservarea energiei) pentru un ciclu efectuat de sistemul \mathfrak{S} , se obține egalitatea $|L| = |Q_1|$, adică acest sistem realizează o conversie *totală* a energiei primită sub formă de căldură în energie cedată sub formă de lucru⁴.

Se consideră al doilea sistem \mathfrak{S}' , care efectuează cicluri biterme inverse în contact cu termostatele \mathfrak{R}_{T_1} și \mathfrak{R}_{T_2} (se alege $T_1 > T_2$, astfel că \mathfrak{R}_{T_1} este “sursă caldă”, iar \mathfrak{R}_{T_2} este “sursă rece”), precum și cu sistemul mecanic \mathfrak{M} (adică funcționează ca o mașină frigorifică); se alege acest sistem

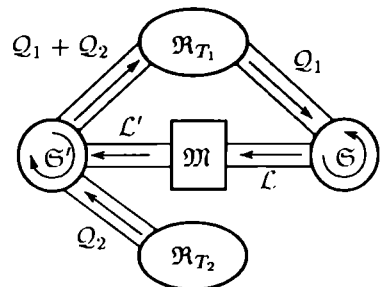


Figura C.6: Reprezentarea sistemului compus non-Clausius.

³Principiul Thomson și respectiv principiul Clausius constituie fiecare, în mod separat, una dintre afirmațiile fundamentale ale termodinamicii (clasice), acestea având caracter de axiome.

⁴Se observă că sistemul \mathfrak{S} este un “perpetuum mobile de specia 2”, adică este în contradicție cu principiul Thomson.

astfel ca într-un ciclu lucrul primit de la sistemul mecanic să fie egal cu lucrul cedat sistemului mecanic de către primul sistem⁵, adică

$$|\mathcal{L}'| = |\mathcal{Q}_1| = |\mathcal{L}|.$$

Dacă sistemul secund \mathfrak{S}' primește de la "sursa rece" \mathfrak{R}_{T_2} căldura \mathcal{Q}_2 (într-un ciclu), atunci, conform primului principiu al termodinamicii, căldura cedată de acest sistem "sursei calde" \mathfrak{R}_{T_1} este⁶ $|\mathcal{L}'| + |\mathcal{Q}_2| = |\mathcal{Q}_1| + |\mathcal{Q}_2|$.

Din modul de construcție, expus anterior, rezultă că sistemul mecanic efectuează transformări ciclice cu efect nul (lucrul mecanic primit este egal cu lucrul mecanic cedat), iar "sursa caldă" primește o căldură netă $(|\mathcal{Q}_1| + |\mathcal{Q}_2|) - |\mathcal{Q}_1| = |\mathcal{Q}_2|$ care este egală (în modul) cu căldura cedată de "sursa rece".

Dacă se consideră sistemul total, obținut prin reuniunea celor două subsisteme (care au "sursa caldă" și "sistemul mecanic" comune)

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{R}_{T_1} \cup (\mathfrak{S} \cup \mathfrak{M} \cup \mathfrak{S}') \cup \mathfrak{R}_{T_2},$$

rezultă că acest sistem total realizează ciclic transportul de energie sub formă de căldură \mathcal{Q}_2 de la "sursa rece" \mathfrak{R}_{T_2} la "sursa caldă" \mathfrak{R}_{T_1} (s-a considerat de la început $T_1 > T_2$), fără alte efecte nete, adică acest sistem total contrazice principiul Clausius.

Din rezultatele anterioare s-a demonstrat că "non-Thomson" implică în mod logic "non-Clausius".

Pe de altă parte, pentru sistemul total variația de entropie într-un ciclu este

$$\Delta S^{(t)} = \Delta S + \Delta S' + \Delta S^{(m)} + \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)}.$$

Dar variațiile de entropie ale sistemelor \mathfrak{S} și \mathfrak{S}' sunt nule, deoarece aceste sisteme efectuează procese ciclice, adică $\Delta S = \Delta S' = 0$, iar pentru sistemul mecanic variația de entropie este nulă prin definiție $\Delta S^{(m)} = 0$. Cele două termostate efectuează procese izoterme, astfel că variațiile corespunzătoare de entropie sunt $\Delta S^{(1)} = |\mathcal{Q}_2|/T_1$ și respectiv $\Delta S^{(2)} = -|\mathcal{Q}_2|/T_2$. Atunci, reunind rezultatele precedente se obține

$$\Delta S^{(t)} = \frac{|\mathcal{Q}_2|}{T_1} + \frac{-|\mathcal{Q}_2|}{T_2} = |\mathcal{Q}_2| \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \leq 0,$$

pentru că $T_1 > T_2$; dar rezultatul obținut este în contradicție cu Principiul 2 al termodinamicii, care cere ca *variația entropiei sistemului total (considerat sistem izolat) să fie nenegativă*. S-a obținut un rezultat care este absurd din punct de vedere al principiilor termodinamicii, astfel că ipoteza "non-Thomson" conduce la rezultate absurde.

b) Demonstrarea implicației "non-Clausius" \rightarrow "non-Thomson" se face, analog cazului anterior, alegând un sistem compus, conținând un subsistem care funcționează contrar principiului Clausius, iar sistemul total să fie în consecință contrar principiului Thomson.

Conform ipotezei "non-Clausius" se consideră sistemul \mathfrak{S} care efectuează cicluri biterme inverse în contact cu termostatele \mathfrak{R}_{T_2} , numit "sursa rece" (de la care primește într-un ciclu căldura \mathcal{Q}_2) și \mathfrak{R}_{T_1} numit "sursa caldă" (căruiua îi cedează într-un ciclu aceeași căldură \mathcal{Q}_2); datorită faptului că s-a considerat de la început $T_1 > T_2$, se observă că sistemul \mathfrak{S} transportă o cantitate de energie sub formă de căldură de la un corp "rece" la un corp mai "cald", fără să existe alte schimbări (procesul este ciclic și lipsește sistemul mecanic), adică acest sistem este în contradicție cu principiul Clausius.

Se consideră al doilea sistem \mathfrak{S}' , care efectuează cicluri biterme directe (adică este o mașină termică bitermă) în contact cu termostatele \mathfrak{R}_{T_1} și \mathfrak{R}_{T_2} , precum și cu sistemul mecanic \mathfrak{M} ; se alege acest sistem astfel ca într-un ciclu să cedeze "sursei reci" \mathfrak{R}_{T_2} o căldură

⁵S-a ales pentru simplitate cazul când cele două lucruri mecanice sunt egale, dar această condiție se poate relaxa considerând că cele două lucruri mecanice sunt într-un raport de numere raționale; atunci se consideră ciclul compus constituit dintr-un număr de cicluri ale primului sistem N_1 și un număr N_2 de cicluri ale celui de-al doilea sistem, astfel încât să fie satisfăcută condiția: $N_1 |\mathcal{L}_1| = N_2 |\mathcal{L}_2|$.

⁶Se observă că sistemul secund \mathfrak{S}' funcționează ca o mașină frigorifică bitermă fără să fie în contradicție cu principiile termodinamicii.

egală cu cea primită de primul sistem $|Q'_2| = |Q_2|$, iar de la "sursa caldă" \mathfrak{R}_{T_1} sistemul primește într-un ciclu căldura $|Q'_1| = |Q_2| + |Q_1|$; conform Principiului 1 al termodinamicii (conservarea energiei), lucrul cedat de sistemul \mathfrak{S}' către sistemul mecanic \mathfrak{M} într-un ciclu este⁷ $|L'| = (|Q_1| + |Q_2|) - |Q_2| = |Q_1|$.

Din modul de construcție, expus anterior, rezultă că "sursa rece" \mathfrak{R}_{T_2} nu suferă nici o schimbare, pentru că primește și cedează cantități egale de căldură (cu sistemele \mathfrak{S} și \mathfrak{S}'), deci această sursă de căldură *nu are nici un rol net*.

Dacă se consideră sistemul total, obținut prin reunirea celor două subsisteme (care au "sursa caldă" și "sistemul mecanic" comune)

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{R}_{T_1} \cup (\mathfrak{S} \cup (\mathfrak{S}' \cup \mathfrak{M})) \cup \mathfrak{R}_{T_2},$$

rezultă că acest sistem total realizează ciclic o conversie totală a energiei primite sub formă de căldură (de la "sursa caldă") în energie cedată sub formă de lucru (sistemului mecanic) fără alte efecte nete, adică acest sistem total este o mașină termică mono-termă care contrazice principiul Thomson.

Din rezultatele anterioare s-a demonstrat că "non-Clausius" implică în mod logic "non-Thomson".

Pe de altă parte, pentru sistemul total variația de entropie într-un ciclu este

$$\Delta S^{(t)} = \Delta S + \Delta S' + \Delta S^{(m)} + \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)}.$$

Dar variațiile de entropie ale sistemelor \mathfrak{S} și \mathfrak{S}' sunt nule, deoarece aceste sisteme efectuează procese ciclice, adică $\Delta S = \Delta S' = 0$, iar pentru sistemul mecanic variația de entropie este nulă prin definiție $\Delta S^{(m)} = 0$. Cele două termostate efectuează procese isoterme, astfel că variațiile corespunzătoare de entropie sunt $\Delta S^{(1)} = -|Q_1|/T_1$ (căldura netă schimbată de \mathfrak{R}_{T_1} cu sistemele \mathfrak{S} și \mathfrak{S}' este $-|Q_1|$, fiind cedată) și respectiv $\Delta S^{(2)} = 0$ (termostatul \mathfrak{R}_{T_2} schimbă căldură nulă cu sistemele \mathfrak{S} și \mathfrak{S}'). Atunci, reunind rezultatele precedente se obține

$$\Delta S^{(t)} = \frac{-|Q_1|}{T_1} \leq 0;$$

dar rezultatul obținut este în contradicție cu Principiul 2 al termodinamicii, care cere ca *variația entropiei sistemului total (considerat sistem izolat) să fie nenegativă*. S-a obținut un rezultat care este absurd din punct de vedere al principiilor termodinamicii, astfel că ipoteza "non-Clausius" conduce la rezultate absurde.

C.2.3 Cicluri politerme

A. Inegalitatea Clausius

Formulare diferențială: se consideră un sistem termodinamic \mathfrak{S} aflat într-o stare de echilibru la temperatura T ; acest sistem este pus în contact termic cu termostatul \mathfrak{R}_{T_r} , aflat la o temperatură foarte apropiată de temperatura sistemului principal: $T_r \approx T$.

Datorită cuplajului diaterm dintre sistemul \mathfrak{S} și rezervorul \mathfrak{R}_{T_r} (cele două sisteme se află la temperaturi foarte apropiate) se produce un transfer infinitezimal de căldură dQ de la rezervor către sistemul principal, situație ilustrată în figura C.8, unde s-a ales convențional cazul când rezervorul cedează căldură, având temperatura puțin mai mare. Acest proces infinitezimal în care se transferă căldură de la rezervor la sistemul principal este în general ireversibil, astfel încât variația totală a entropiei sistemului total $\mathfrak{T} = \mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_{T_r}$ (considerat izolat) este nenegativă:

$$dS + dS^{(r)} \geq 0;$$

⁷Se observă că sistemul secund \mathfrak{S}' funcționează ca o mașină termică bitermă fără să fie în contradicție cu principiile termodinamicii.

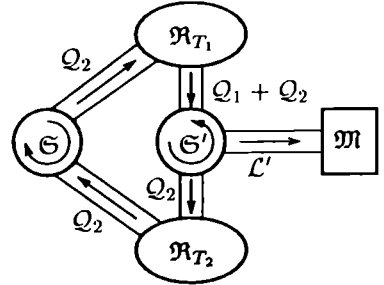


Figura C.7: Reprezentarea sistemului compus non-Thomson.

dar pentru rezervor procesul de cedare (sau primire) isotermă a cantității de căldură este cuasi-static, astfel că variația de entropie corespunzătoare este $dS^{(r)} = -\delta Q/T_r$, unde δQ este căldura primită (sau cedată) de către sistemul principal \mathfrak{S} (care este deci pozitivă când \mathfrak{S} primește căldură și este negativă în celălalt caz). Prin înlocuirea variației de entropie a rezervorului în inegalitatea corespunzătoare sistemului total și neglijând diferența de temperatură între cele două subsisteme, se obține că variația de entropie în procesul cuasi-static care implică un transfer de căldură satisface inegalitatea

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (\text{C.14})$$

numită *relația Clausius diferențială*.

Se vor evidenția următoarele observații asupra relației Clausius diferențiale.

1. Relația anterioară este o egalitate pentru procese reversibile $dS = \delta Q/T$ și este o inegalitate pentru procese irreversible $dS > \delta Q/T$.

2. Mărimea $\delta Q/T$ (raportul dintre căldura isotermă și temperatura corespunzătoare) este numită *căldura redusă*, astfel că relația Clausius se formulează astfel: *într-o etapă infinitesimală a unui proces isoterm variația de entropie este cel puțin egală cu căldura redusă schimbată*.

3. Relația Clausius păstrează sensul inegalității independent de sensul de transfer al căldurii, adică relația are aceeași formă atât în cazul când sistemul primește căldură (când $\delta Q > 0$), cât și în cazul când sistemul cedează căldură (când $\delta Q < 0$).

4. Pentru o transformare cuasi-statică finită, efectuată de către sistemul studiat, se însumează relația Clausius diferențială pe toate etapele infinitesimale ale procesului respectiv (când sumarea devine integrare), astfel că rezultă

$$\Delta S_{AB} \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}, \quad (\text{C.15})$$

numită *relația Clausius finită*: variația entropiei între două stări este cel puțin egală cu integrala căldurilor reduse între stările extreme considerate.

5. Dacă se consideră o transformare ciclică, atunci stările extreme coincid ($A \equiv B$) și ținând cont de faptul că entropia este o mărime de stare, din relația (C.15) rezultă:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (\text{C.16})$$

care este numită *relația Clausius pentru cicluri* (integrala căldurilor reduse este nulă pentru cicluri reversibile și este negativă pentru cicluri irreversible).

Deducere echivalentă pentru procese discrete: se consideră sistemul termodinamic \mathfrak{S} , care este cuplat succesiv cu un set de termostate, efectuând astfel un proces cuasi-static finit constituit din transformări isoterme, în contact cu fiecare dintre termostate (surse de căldură calde sau reci) și transformări adiabatice între contactele cu termostatele.

Datorită faptului că se pot lua în considerare contribuțiile fiecărei etape a procesului finit indiferent de ordinea lor cronologică, se vor indica separat contribuțiile cuplajelor cu sursele calde de cele ale cuplajelor cu sursele reci.

Se consideră setul "termostatele calde" $\{\mathfrak{R}_T\}_{j=1,\dots,n}$, care au temperaturi superioare (dar foarte apropiate) cu temperaturile respective ale sistemului $[T_j \gtrsim T, (j = 1, \dots, n)]$; sistemul \mathfrak{S} se află succesiv în contact cu fiecare dintre aceste surse calde, primește de la termostatul \mathfrak{R}_T căldura $Q_j > 0$, astfel că variația de entropie a termostatului în cursul procesului isoterm este $\Delta S^{(j)} = -|Q_j|/T_j$.

Se consideră setul "termostatele reci" $\{\mathfrak{R}_r\}_{k=1,\dots,m}$, care au temperaturi inferioare (dar

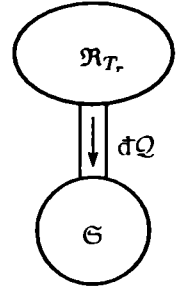


Figura C.8: Sistemul cuplat cu rezervorul.

foarte apropiate) cu temperaturile respective ale sistemului [$T'_k \lesssim T$, ($k = 1, \dots, m$)]; sistemul \mathfrak{S} se află succesiv în contact cu fiecare dintre aceste surse reci, cedează termostatului $\mathfrak{R}'_{T'_k}$ căldura $Q'_k < 0$, astfel că variația de entropie a termostatului în cursul procesului izoterm este $\Delta S^{(k)} = |Q'_k|/T'_k$.

Pentru etapele adiabatice (între cuplajele cu termostatele) sistemul \mathfrak{S} nu schimbă căldură cu exteriorul. Situația este reprezentată în figura C.9.

Se consideră sistemul total, constituit din sistemul studiat \mathfrak{S} și din totalitatea termostatelor (atât cele calde, cât și cele reci)

$$\mathfrak{T} = \left(\bigcup_{j=1}^n \mathfrak{R}_{T_j} \right) \cup \mathfrak{S} \cup \left(\bigcup_{k=1}^m \mathfrak{R}'_{T'_k} \right),$$

ca fiind un sistem izolat⁸. Conform condițiilor precizate anterior, variația de entropie a sistemului total între două stări arbitrare (care trebuie să fie nenegativă) este egală cu suma variației de entropie a sistemului principal și a variațiilor de entropie ale rezervoarelor:

$$\Delta S^{(t)} = \Delta S + \sum_{j=1}^n \Delta S^{(j)} + \sum_{k=1}^m \Delta S^{(k)} \geq 0;$$

Din inegalitatea precedentă, înlocuind variațiile de entropie ale rezervoarelor prin căldurile reduse, se obține

$$\Delta S \geq \sum_{j=1}^n \frac{|Q_j|}{T_j} - \sum_{k=1}^m \frac{|Q'_k|}{T'_k} = \sum_{j=1}^n \frac{Q_j}{T_j} + \sum_{k=1}^m \frac{Q'_k}{T'_k} \geq 0;$$

în inegalitatea precedentă se observă că cele două sume pot fi condensate într-o singură sumă, utilizând cantități de căldură ca mărimi algebrice (pozitive sau negative), și se obține *relația Clausius sub formă discretă*

$$\Delta S \geq \sum_i^{(\text{total})} \frac{Q_i}{T}.$$

În particular, dacă transformarea anterioară este ciclică, atunci variația de entropie a sistemului principal este nulă și rezultă *relația Clausius discretă pentru cicluri*

$$\sum_i^{(\text{ciclu})} \frac{Q_i}{T} \leq 0, \quad (\text{C.17})$$

adică: pentru un sistem termodinamic care efectuează un proces ciclic arbitrar în contact cu un set de rezervoare termice, suma căldurilor reduse corespunzătoare schimburilor de energie cu termostatele este negativă (pentru ciclu ireversibil) sau nulă (pentru ciclu reversibil).

B. Mașini termice politerme

Prin definiție, *mașina politermă* este un sistem termodinamic \mathfrak{S} , care efectuează procese ciclice, fiind succesiv în contact cu două seturi de termostate:

a) $\{\mathfrak{R}_{T_j}\}_{j=1, \dots, n}$ (considerate "surse calde"), de la care sistemul principal primește în mod izoterm cantitățile de căldură $\{Q_j\}_{j=1, \dots, n}$,

b) $\{\mathfrak{R}'_{T'_k}\}_{k=1, \dots, m}$ (considerate "surse reci"), cărora sistemul principal le cedează în mod izoterm cantități de căldură $\{Q'_k\}_{k=1, \dots, m}$,

c) precum și cu un sistem mecanic \mathfrak{M} cu care sistemul principal transferă lucrul \mathcal{L} către sistemul mecanic printr-o transformare adiabatică.

Situația prezentată este ilustrată în figura C.10.

Se fac raționamente analoge cu cele prezentate anterior pentru ciclurile politerme:

⁸Se observă că se poate considera în plus un cuplaj cu un sistem mecanic, care are prin definiție entropia constantă.

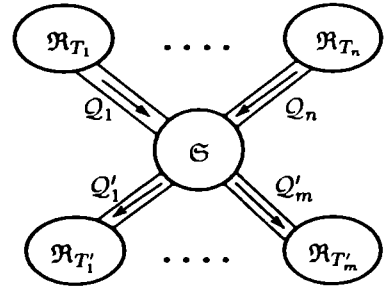


Figura C.9: Reprezentarea sistemului și a termostatelor.

- căldura totală primită (de la sursele calde) este

$$Q_{pr} = \sum_{j=1}^n Q_j > 0,$$

- căldura totală cedată (surselor reci) este

$$Q_{ced} = \sum_{k=1}^m Q'_k < 0,$$

- conform Principiului 1 al termodinamicii, aplicat sistemului \mathfrak{S} , lucrul cedat sistemului mecanic este (în modul)

$$|\mathcal{L}| = |Q_{pr}| - |Q_{ced}|.$$

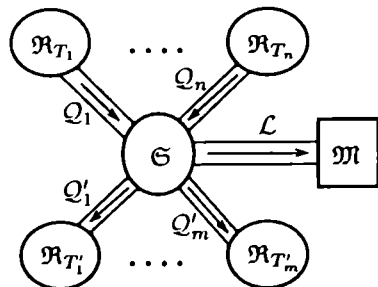


Figura C.10: Reprezentarea mașinii politerme.

Randamentul ciclului, conform definiției (C.2), este

$$\eta = \frac{|\mathcal{L}|}{|Q_{pr}|} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{|Q_{pr}|};$$

Pe baza rezultatelor precedente se poate demonstra *teorema Carnot generală*, care afirmă că randamentul unei mașini politerme arbitrare este mărginit superior de temperaturile extreme ale ciclului prin relația următoare:

$$\eta \leq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}, \quad (\text{C.18})$$

unde T_{\max} și T_{\min} sunt temperaturile extreme (maximă și respectiv minimă) pe care le are sistemul principal în cursul transformării ciclice.

Demonstrație: Datorită faptului că sistemul \mathfrak{S} efectuează o transformare ciclică, relația Clausius (C.17) se scrie în formă⁹

$$\sum_{j=1}^n \frac{Q_j}{T_j} + \sum_{k=1}^m \frac{Q'_k}{T'_k} \leq 0;$$

dar suma căldurilor reduse corespunzătoare surselor calde (aceste călduri sunt toate pozitive) este majorabilă prin relația

$$\sum_{j=1}^n \frac{Q_j}{T_j} \geq \frac{1}{T_{\max}} \sum_{j=1}^n |Q_j| = \frac{1}{T_{\max}} |Q_{pr}|,$$

iar suma căldurilor reduse corespunzătoare surselor reci (aceste călduri sunt toate negative) este minorabilă prin relația

$$-\sum_{k=1}^m \frac{Q'_k}{T'_k} \leq \frac{1}{T_{\min}} \sum_{k=1}^m |Q'_k| = \frac{1}{T_{\min}} |Q_{ced}|.$$

Atunci relația Clausius, împreună cu inegalitățile precedente, conduce la setul de inegalități

$$0 \geq \sum_{j=1}^n \frac{Q_j}{T_j} + \sum_{k=1}^m \frac{Q'_k}{T'_k} \geq \frac{|Q_{pr}|}{T_{\max}} - \frac{|Q_{ced}|}{T_{\min}}$$

de unde rezultă inegalitatea

$$-\frac{|Q_{ced}|}{|Q_{pr}|} \leq -\frac{T_{\min}}{T_{\max}},$$

care conduce la relația (C.18). □

Se observă că în expresia randamentului dată de teorema Carnot generală se produce egalitatea numai dacă transformarea este *reversibilă* și *bitermă*, adică ciclul Carnot reversibil este ciclul cu randament maxim pentru temperaturi extreme date.

Datorită faptului că prezenta lucrare este un manual de termodinamică la nivelul exigențelor *fizicii teoretice* se va omite orice discuție particulară cu privire la cicluri termodinamice.

⁹Prezența sistemului mecanic nu modifică relația Clausius, deoarece entropia acestui sistem este constantă, prin definiție.

Anexa D

Echilibrul cu constrângeri interne adiabatice

Anterior, la discuția generală a condițiilor de echilibru (din Capitolul 4), s-a afirmat că pentru a avea o problemă bine formulată din punct de vedere termodinamic (adică pentru a avea situații care să admită soluții generale, determinabile exclusiv prin metode termodinamice) este necesar ca frontierele interne să fie *cel puțin diaterme*.

În această anexă se va discuta cazul când se consideră un sistem termodinamic compus, aflat inițial într-o stare de echilibru împiedicat (frontiera internă este impermeabilă), iar după ce frontiera internă a devenit permeabilă, dar *fără să fie diatermă*, se cere determinarea stării de echilibru finală. Din această discuție va rezulta că în cazul când există frontiere interne adiabaticе (permeabile numai pe grade de libertate netermice și nechimice¹) atunci starea de echilibru nu este determinabilă numai prin metode generale, dar pentru determinarea acestei stări sunt necesare informații particulare, respectiv cunoașterea numai a condițiilor generale este o informație incompletă și nu este suficientă pentru determinarea soluției.

Datorită faptului că o discuție efectuată cu un sistem termodinamic general este foarte complexă, pentru a avea o tratare concisă și în același timp pentru a obține o înțelegere mai bună a problemei, se alege în tot acest capitol un caz concret, când *frontiera este permeabilă numai pe gradul volumic*, adică frontiera este mobilă și izolatoare adiabatic; atunci, se consideră sistemul compus, care este constituit din subsistemele $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$ separate printr-o frontieră mobilă dar adiabatică (și impenetrabilă) $\Sigma_{1,2}$:

$$\mathfrak{S}^{(a,b)} = \mathfrak{S}^{(a)} \bigcup_V \mathfrak{S}^{(b)}.$$

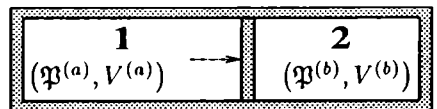
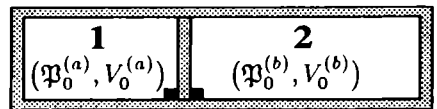


Figura D.1: Reprezentarea sistemului compus cu piston mobil.

Pentru simplitate, se va considera că cele două subsisteme $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$ sunt gaze.

Sistemul total este izolat adiabatic de exterior, în starea inițială cele două subsisteme se află în stări de echilibru cunoscute, iar frontiera internă este complet impermeabilă (pentru cazul studiat impermeabilitatea totală înseamnă pe lângă adiabaticitate și impenetrabilitate, în plus că această frontieră este fixată rigid); dacă se eliberează mecanic frontiera (care devine mobilă, dar rămâne izolatoare adiabatic și impenetrabilă) se pune problema determinării stării finale de echilibru ale celor două subsisteme.

De fapt, pentru a avea o imagine mai concretă, cititorul este invitat să considere cea mai simplă situație: un cilindru cu pereți rigizi și izolanți adiabatic, care are un piston mobil (dar care poate fi eventual fixat) și izolanț adiabatic, obținându-se astfel două compartimente

¹ Este evident că permeabilitatea chimică a unei frontiere implică obligatoriu permeabilitatea termică, datorită faptului că un transport microscopic de particule este în același timp un transport microscopic de energie.

cilindrice, iar în fiecare compartiment de află un gaz (eventual aproximabil ca gaz ideal). Această situație este ilustrată în figura D.1.

Atunci, se va considera că în starea inițială (când pistonul este blocat) gazul din compartimentul stâng are parametri de stare $(T_0^{(a)}, V_0^{(a)}, N^{(a)})$ și gazul din compartimentul drept are parametri de stare $(T_0^{(b)}, V_0^{(b)}, N^{(b)})$; conform ecuațiilor de stare cele două gaze au inițial presiunile $\mathfrak{P}_0^{(a)} = \mathfrak{P}^{(a)}(T_0^{(a)}, V_0^{(a)}, N^{(a)})$ și $\mathfrak{P}_0^{(b)} = \mathfrak{P}^{(b)}(T_0^{(b)}, V_0^{(b)}, N^{(b)})$. Se consideră cazul nebanal când cele două gaze au presiuni inițiale diferite: $\mathfrak{P}_0^{(a)} \neq \mathfrak{P}_0^{(b)}$.

Dacă se deblochează pistonul, diferența presiunilor celor două gaze va produce o deplasare a pistonului, dar starea finală este dependentă de maniera în care sistemul evoluează după deblocarea pistonului.

În oricare dintre variantele de evoluție, se modifică volumele celor două compartimente (prin mișcarea pistonului), dar se satisfac condițiile de conservare:

- numerele de particule

$$\begin{cases} N^{(a)} = \text{constant} , \\ N^{(b)} = \text{constant} ; \end{cases}$$

- volumul total

$$V^{(a)} + V^{(b)} = \text{constant} .$$

Pentru a clarifica acest aspect, se vor considera două variante de evoluție:

- sistemul evoluează liber (fără interacții externe);
- sistemul evoluează cuasi-static, fiind în cuplaj cu un sistem extern.

A. Discuția calitativă a evoluției sistemului

A.1. Evoluție liberă: se consideră că din starea inițială (de neechilibru, când se eliberează pistonul) sistemul este izolat de exterior, astfel că se produce o “evoluție liberă”. Se vor discuta 2 posibilități simple.

1. Absența frecărilor (adică sunt neglijabile frecările de alunecare la mișcarea pistonului și frecările vâscoase din cele două gaze; ca urmare, fiecare dintre cele două gaze evoluează izentropic (entropiile ambelor gaze rămân constante), iar pistonul efectuează oscilații neamortizate. Se observă că în acest caz nu există o stare finală de echilibru, dar pe de altă parte neglijarea completă a fenomenelor disipative de tip frecări este contrară termodinamicii. De aceea, se poate considera că această situație este o idealizare exagerată.
2. Prezența frecărilor (atât frecarea de alunecare a pistonului, cât și frecările vâscoase din cele două gaze). Atunci, pistonul efectuează oscilații amortizate; dacă se consideră că frecările pistonului sunt foarte mici, atunci în starea finală de echilibru (a sistemului compus) presiunile celor două gaze sunt egale² $\mathfrak{P}^{(a)} = \mathfrak{P}^{(b)}$, dar temperaturile nu pot fi calculate prin ecuații (condiții) generale, ci acestea depind de detalii asupra magnitudinii proceselor disipative.

Astfel, starea finală nu este determinabilă complet din cunoașterea condițiilor inițiale termodinamice.

A.2. Evoluție cuasi-statică prin cuplaj cu un sistem extern: se consideră că din starea inițială (de neechilibru, când se eliberează pistonul) sistemul este cuplat cu un sistem exterior, astfel că se produce o evoluție cuasi-statică. Se vor discuta 2 posibilități simple.

1. Cuplajul se face adiabatic cu un sistem mecanic și frecările pistonului sunt neglijabile; ca urmare, fiecare dintre cele două subsisteme evoluează izentropic ($S^{(a)} = \text{constant}$ și $S^{(b)} = \text{constant}$), iar starea finală este determinată de condiția de egalitate a presiunilor $\mathfrak{P}^{(a)} = \mathfrak{P}^{(b)}$. În acest caz starea finală este complet determinată de condițiile inițiale³.

²Dacă se consideră că forța de frecare a pistonului cu pereții cilindrului este neneglijabilă, atunci în starea finală (când pistonul s-a oprit) presiunile celor două gaze nu sunt în general egale, iar această stare finală este dependentă de condițiile inițiale și de mărimile forțelor de frecare.

³Este singurul caz când se poate deduce starea finală complet numai din cunoașterea parametrilor de stare inițiali.

2. Cuplajul este *ne-adiabatic*, astfel că deplasarea pistonului se face foarte lent, iar cele două subsisteme evoluează cuasi-static, prin transfer de căldură cu un sistem exterior. Starea finală corespunde la egalitatea presiunilor $\mathfrak{P}^{(a)} = \mathfrak{P}^{(b)}$, dar în acest caz condițiile generale nu sunt suficiente pentru a preciza această stare finală în mod unic (adică sunt necesare informații suplimentare privind transferurile de căldură cu sistemul exterior).

Se observă că în ambele cazuri simple considerate soluția problemei pentru starea finală de echilibru nu este simplă și *nu se poate formula o metodă generală (independentă de detalii ale sistemului particular studiat) pentru a obține parametrii stării finale*, când există o stare finală de echilibru.

B. Soluția formală a stării finale de echilibru

Se va aborda formal problema sistemului compus și cu frontieră internă adiabatică, considerând pentru simplitate că ambele subsisteme sunt fluide neutre. Conform discuției calitative anterioare, se vor trata două cazuri distincte și simple:

- sistemul este cuplat cu un sistem mecanic, astfel încât evoluția este cuasi-statică și fără transfer de căldură;
- sistemul evoluează în condiții de izolare completă, evoluția sa fiind în general ireversibilă.

B.1. Evoluție cuasi-statică și adiabatică: în aceste condiții sunt satisfăcute următoarele relații de conservare:

- numerele de particule ale fiecărui subsistem sunt constante

$$N^{(a)} = \text{constant}, \quad N^{(b)} = \text{constant},$$

- volumul total al celor două subsisteme este constant

$$V^{(a)} + V^{(b)} = \text{constant}.$$

Conform condițiilor precizate anterior, s-a presupus că singura interacție a sistemului studiat este cuplajul *mechanic* cu sistemul extern, astfel că este realizată izolarea adiabatică, adică cele două subsisteme nu transferă căldură:

$$\delta Q^{(a)} = 0 \quad \delta Q^{(b)} = 0;$$

atunci variațiile de energie internă ale fiecărui subsistem sunt produse numai prin lucrul de presiune datorat cuplajelor mecanice:

$$\begin{cases} d\mathcal{U}^{(a)} = -\mathfrak{P}^{(a)} dV^{(a)}, \\ d\mathcal{U}^{(b)} = -\mathfrak{P}^{(b)} dV^{(b)}. \end{cases}$$

Pe de altă parte, ecuația termodinamică entropică fundamentală a sistemului compus (din cele două subsisteme) este de forma

$$\mathcal{S}^{(a,b)} = \mathcal{S}^{(a)}(\mathcal{U}^{(a)}, V^{(a)}, N^{(a)}) + \mathcal{S}^{(b)}(\mathcal{U}^{(b)}, V^{(b)}, N^{(b)}).$$

Pe baza rezultatelor anterioare se poate evalua variația de entropie pe o etapă infinitezimală a procesului cuasi-static de evoluție către echilibru:

$$d\mathcal{S}^{(a,b)} = \frac{1}{T^{(a)}} d\mathcal{U}^{(a)} + \frac{\mathfrak{P}^{(a)}}{T^{(a)}} dV^{(a)} + \frac{1}{T^{(b)}} d\mathcal{U}^{(b)} + \frac{\mathfrak{P}^{(b)}}{T^{(b)}} dV^{(b)}.$$

Dar în acest caz, prin înlocuirea variațiilor de energie date numai de lucrurile volumice, se obține o *variație de entropie identic nulă*; ca urmare, nu este posibil să se efectueze o analiză prin tehnica standard (de tipul celei utilizate în Capitolul 4), adică să se obțină din anularea variației de entropie, împreună cu relațiile de conservare, condițiile de echilibru. Acest ultim rezultat arată că nu există o soluție generală în cazul studiat.

B.2. Evoluție de sistem izolat: considerând că sistemul compus din cele două subsisteme evoluează fără nici o interacție cu sisteme externe, rezultă următoarele relații de conservare:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{(a)} + \mathcal{U}^{(b)} &= \text{constant} , \\ V^{(a)} + V^{(b)} &= \text{constant} , \\ N^{(a)} &= \text{constant} , \quad N^{(b)} = \text{constant} . \end{aligned}$$

Pe de altă parte, fiecare subsistem este izolat adiabatic, astfel că nu se transferă căldură:

$$\delta Q^{(a)} = 0 , \quad \delta Q^{(b)} = 0 ;$$

atunci, variațiile de energie internă ale fiecărui subsistem sunt date numai de lucrurile volumice corespunzătoare:

$$d\mathcal{U}^{(j)} = -\mathfrak{p}^{(j)} dV^{(j)} , \quad (j = a, b) .$$

Se substituie consecințele relațiilor de conservare în expresiile precedente ale variațiilor energiilor interne ale celor două subsisteme, și se obține setul următoarelor relații

$$\begin{aligned} d\mathcal{U}^{(a)} &= -d\mathcal{U}^{(b)} , \\ dV^{(a)} &= -dV^{(b)} , \\ d\mathcal{U}^{(a)} &= -\mathfrak{p}^{(a)} dV^{(a)} , \\ d\mathcal{U}^{(b)} &= -\mathfrak{p}^{(b)} dV^{(b)} ; \end{aligned}$$

din setul relațiilor anterioare se obține o singură egalitate:

$$\mathfrak{p}^{(a)} = \mathfrak{p}^{(b)} ,$$

adică egalitatea presiunilor, care este o condiție necesară, dar nu și suficientă pentru determinarea stării de echilibru. Rezultă că în acest caz, la fel ca și în cazul anterior, nu există formule generale și complete pentru a determina starea finală de echilibru a subsistemelor.

În concluzie, deși discuția a utilizat cazuri particulare, se remarcă absența unei soluții generale pentru problema determinării stării de echilibru a unui sistem compus care are frontiera internă izolatoare adiabatică. Astfel, din materialul prezentat în această anexă, se justifică a posteriori necesitatea considerării frontierelor interne *cel puțin diaterme* pentru problemele generale de echilibru termodinamic.

Anexa E

Etimologia unor termeni termodinamici

În această Anexă se vor prezenta etimologiile termenilor de termodinamică utilizați în capitolele precedente al acestui manual. Datorită faptului că termenii tratați în continuare au origine elină (grecească)¹ sau latină, se vor prezenta formele originare ale cuvintelor respective în limba din care provin. Evident, în alcătuirea acestei Anexe a trebuit să se facă o selecție pentru a include numai acei termeni care nu sunt utilizați în limba română curentă (adică nu fac parte din fondul principal al limbii române); autorul a trebuit să procedeze astfel, deoarece toate cuvintele au etimologia lor, deci s-ar fi ajuns la un tratat de foarte mari dimensiuni.

După cum se va vedea în cursul tratării diferiților termeni, există situații când semantica cuvântului originar (elin sau latin) are diferențe foarte mari față de semnificația actuală (sau mai bine zis, semnificația termenului acceptată în cadrul termodinamicii).

Pentru fiecare termen se indică cuvântul elin (precedat de indicatorul "gr." și scris în alfabetul elin) sau cuvântul latin (precedat de indicativul "lat." și scris cu caractere "sans serif"); în cazul când termenul provine dintr-o asociație de cuvinte, dar în limba originară nu există cuvântul corespunzător, se indică setul de cuvinte cu traducerile în limba română scrise în paranteze rotunde. De asemenea, atunci când există o evoluție lingvistică semnificativă în limba originară, atunci se indică evoluția prin semnul "<".

După prezentarea condensată a etimologiei, se face un succint comentariu asupra evoluției cuvântului. Pentru a avea o exprimare condensată se utilizează fontul "sans serif" pentru termenii latini sau din alte limbi moderne (germană, engleză, franceză etc.) iar semnificația acestor termeni în română este scrisă între "semne de citare"; pentru a facilita citirea, cuvintele eline (numai din textul explicativ) vor fi notate în transcriere cu alfabet latin și vor fi tipărite cu fontul oblic.

1. Termeni de origine elină sau latină

energie lat. *energia* < gr. *ἐνεργεια* (forță în acțiune, activitate);
[*ἐν* (în) + *ἐργον* (acțiune)].

Termenul elin *energeia* a fost inițial utilizat de Aristotel (în lucrarea *Metaphysica*) cu sensul de "realitate efectivă", prin opoziție cu "realitatea posibilă" (numită *dynamis*).

În latină termenul *energia* apare la sfârșitul antichității, în literatura creștină (unde are sens teologic = "putere divină"); exemplul cel mai important este sf. Ieronim (S. Eusebius Hieronymus) în *Epistulae*.

În fizică termenul *energia* este introdus de către Thomas Young în 1807, pentru energia mecanică (numită anterior "forța vie"), iar în termodinamică W. Thomson (lord Kelvin) introduce "energia internă" (numită de el *internal energy*), în 1852.

¹În antichitate, ca de altfel și în prezent, grecii au numit limba lor maternă "elină", iar teritoriul locuit de ei "Ellada" (*Ἑλλάς*); termenul "grec", utilizat inițial în latina antică (*græcus*) s-a referit inițial numai la o populație de limbă elină din Epir, numită *γραικοί*. Totuși, deoarece în evul mediu și apoi în perioada modernă s-a utilizat termenul *grec*, se va prefera în continuare această ultimă variantă.

ergodic gr. 'εργον (acțiune) + 'οδωσ (drum, cale).

Termenul a fost creat în secolul al XIX-lea prin combinarea termenilor elini *erg* (= contracție din *ergon*) + *hod* (= contracție din *hodos*) + *ic* (= sufix adjectival), având semnificația de atribut al unei traiectorii cu energie constantă de a ajunge, după un timp suficient de lung, aproape de punctul inițial; utilizat inițial în lucrările de mecanică statistică, acest termen a fost apoi preluat în termodinamică, dar cu sens schimbat: "ceea ce este cu caracter energetic".

entalpie gr. 'εν (în) + θαλπειν (a încălzi).

Termenul *enthalpia* a fost introdus în 1909 de către H. Kamerlingh Onnes (fiind tradus de el în germană prin *Wärmeinhalt*) pentru a desemna mărimea de stare a cărei variație este egală cu căldura isobară.

entropie gr. 'εντροπη (reîntoarcere).

Termenul *entropia* a fost introdus de către R. Clausius în 1856 (fiind tradus de el în germană prin *Verwaltungsinhalt*) pentru a desemna mărimea, legată direct de căldură, care revine la valoarea inițială de-a lungul unui proces ciclic (în acea perioadă nu exista conceptul de "mărime de stare").

mecanica lat. *mechanicus* < gr. μηχανικός (inventator de mecanisme)

< μηχανη (mașină, mecanism) + ικος (sufix adjectival).

În elina din antichitate *mēchanē* avea mai multe semnificații: "mașină" (mai ales ca instrument de război), "invenție ingenioasă" (în sens de instrument), dar în sens figurat este utilizat ca "fraudă", "stratagemă"; din termenul precedent în elina antică sunt derivați mai mulți termeni: *mēchanēma* (= mașină de război), *mēchanikos* (= relativ la construcția de mașini), s.a.

În latină antică termenul este împrumutat din elină (conservă chiar grafia și pronunțarea elină, deoarece grupul "ch" – pronunțat "k" aspirat – nu este latin); astfel *mechanicus* și *mechanica* au sensuri similare cu cele din elină.

Termenul latin a fost utilizat încă din evul mediu cu sensul antic (mecanism, sau obiect construit manual) și a căpătat semnificația fizică modernă (de teorie matematică a mișcării) în secolul al XVI-lea (se pare că J. Amyot este primul care utilizează această semnificație în 1559).

dinamica gr. δυναμις (forță, putere) + ικος (sufix adjectival).

În elina antică *dynamis* este "forță", "putere" (fizică sau morală); a existat de asemenea, forma adjectivală *dynamikos*.

În latină termenul apare în târziu, în secolul al II-lea d. Chr., fiind împrumutat din elină, cu sensul de "putere mare", dar este rar utilizat.

Utilizarea termenului *dinamica* în sensul fizic actual, ca parte a teoriei mișcării corpurilor sub acțiunea interacțiilor, se face din secolul al XVII-lea.

Termenul *thermodynamica* este introdus în literatura de fizică la mijlocul secolului al XIX-lea.

adiabatic gr. 'αδιαβατος (impenetrabil)

['α (negație) + δια (printre) + βατειν (a traversa) + τος (sufix adjectival)].

Termenul *adiabatos* exista în elina antică cu sensul "impenetrabil" (care nu poate fi traversat), dar era rar utilizat.

Nu s-au păstrat mărturiile scrise în latina antică cu acest termen.

În literatura științifică modernă (mai exact în termodinamică), termenul *adiabatic* a fost introdus de către R. Clausius, cu sensul restrâns "impenetrabil la transportul de căldură", iar apoi a fost generalizat de către W. J. M. Rankine.

termic gr. θερμος & θερμη (cald).

În elina antică *thermē* semnifică "căldură" (substantiv), *thermos* este "cald" (adjectiv) și *thermein* înseamnă "a încălzi".

În latina antică s-a introdus sub influență elină termenul *thermæ*, care însă are un sens mult mai restrâns: "baie publică cu apă caldă" (traducerea latină a termenului *thermē* este calor).

Utilizarea științifică (din fizică și chimie) a acestui termen apare în secolul al XVIII-lea, inițial pentru a desemna motoarele cu abur.

diaterm gr. δια (prin) + θερμη (cald).

Este o creație savantă din secolul al XVIII-lea, care utilizează elemente eline, dar termenul compus nu a existat în elină; semnificația termenului *diathermal* este: "penetrabil la transportul de căldură".

teorie lat. *theoria* < gr. *θεωρία* (vedere, contemplație).

În elina antică exista verbul *theōrein* (care semnifică "a vedea, a observa", a examina"); din acest verb derivă *theōros* (care semnifică "spectator la jocuri publice" și "ambasador"), apoi *theōria* (= "contemplație", "vedere", dar și numele unei magistraturi).

Ultimul termen elin este preluat în literatura creștină din imperiul roman (sf. Ieronim, Cassian) în sensul de speculație sau căutare filosofică.

Termenul *theoria* este utilizat destul de rar în evul mediu cu sensul de "contemplație". În secolul al XVI-lea *theoria* devine "ansamblu coerent de cunoștințe asupra unui domeniu", adică sensul din fizica modernă (de fapt această accepțiune a termenului este frecventă din secolul al XVIII-lea).

isobar gr. *ἰσοβαρής* < *ἴσος* (egal) + *βαρὸς* (greutate, apăsare).

În elina antică a existat termenul *isobarēs* (= "de o greutate egală cu") utilizat de Aristotel.

Termenul modern *isobar* (= "la presiune constantă") este introdus în fizică în secolul an XIX-lea (la fel ca și *isochor*, *isotherm* și *isentrop*), prin analogie cu termenii din matematică *isocel* și *isochron*, care fuseseră inventați în secolul al XVI-lea.

isocor gr. *ἴσος* (egal) + *χωρὰ* (loc, spațiu).

În elina antică nu a existat termenul *isochōros*, deși acest termen este format prin juxtapunerea contractată a două cuvinte eline.

Termenul modern *isochor* (= "la volum constant") este introdus în fizică în secolul an XIX-lea (la fel ca și *isobar*, *isotherm* și *isentrop*), prin analogie cu termenii din matematică *isocel* și *isochron*, care fuseseră inventați în secolul al XVI-lea.

isotherm gr. *ἴσος* (egal) + *θερμῆ* (cald).

În elina antică nu a existat termenul *isothermos*, deși acest termen este format prin juxtapunerea contractată a două cuvinte eline.

Termenul modern *isotherm* (= "la temperatură constantă"), deși s-ar traduce ad litteram prin "la căldură constantă", este introdus în fizică în secolul al XIX-lea (la fel ca și *isobar*, *isochor* și *isentrop*), prin analogie cu termenii din matematică *isocel* și *isochron*, care fuseseră inventați în secolul al XVI-lea.

isentrop gr. *ἴσ(ος)* (egal) + *ἐντροπή* (reîntoarcere);

formare prin contracția lui "o": iso-entropic.

În elina antică nu a existat termenul *isoentropos*, deși acest termen este format prin juxtapunerea contractată a două cuvinte eline.

Termenul modern *isentrop* (< iso-entrop = "la entropie constantă") este introdus în fizică în secolul an XIX-lea (la fel ca și *isobar*, *isochor* și *isotherm*), prin analogie cu termenii din matematică *isocel* și *isochron*, care fuseseră inventați în secolul al XVI-lea.

politrop gr. *πολύς* (mult) + *τροπὸς* (direcție, răsturnare).

Termenul *polytrop* a fost inventat în secolul al XIX-lea (se pare de către R. Clausius), pentru clasa transformărilor unui gaz când căldura specifică este constantă; a fost aleasă denumirea formată din termeni elini, care s-ar traduce prin "direcții multiple", deoarece s-a constatat că procesul depinde parametric de un coeficient numeric (exponentul politrop) și în funcție de valoarea acestui număr caracteristic se obțin mai multe transformări simple ale gazului.

alotropie gr. *ἄλλος* (altul) + *τροπὸς* (direcție, răsturnare).

În elina antică acest termen nu a existat, deși este format prin juxtapunere de cuvinte eline.

Termenul *allotropia* a fost introdus în literatura de fizică și chimie de către chimistul suedez J. J. Berzelius, având semnificația *allos* + *tropos* (= altă direcție), pentru diferitele stări de cristalizare care corespund la proprietăți macroscopice diferite ale aceleiași compus chimic.

polimorfism gr. *πολύς* (numeros) + *μορφή* (formă)

În elina antică acest termen nu a existat, deși este format prin juxtapunere de cuvinte eline.

Termenul *polymorphism* a fost introdus în literatura de fizică și chimie de către cristalograful R. J. Haüy, având semnificația *polios* + *morphos* (= forme multiple), pentru diferitele stări de cristalizare care corespund la proprietăți macroscopice diferite ale unei substanțe chimice.

stoichiometric gr. *στοιχείου* (component) + *μετρικός* (măsurat).

Termen inventat la sfârșitul secolului al XVIII-lea de către chimistul german J. B. Richter (la sugestia chimistului francez J. L. Proust), utilizând juxtapunerea de termeni elini.

osmotic gr. *ὄσμος* (impuls) + *ικός* (sufix adjectival).

Termenul a fost creat în secolul al XIX-lea prin juxtapuneri de cuvinte eline (după moda epocii). În 1826 fizicianul francez Dulong inventează termenii *endosmose* și *exosmose*, cu ajutorul cuvintelor eline *ōsmos* (= impuls) și *endon* (= înăuntru), respectiv *exō* (= în afară); în 1868 Souviron crează prescurtarea din termenii anteriori *osmose* (în franceză), iar în 1858 Nysten crează adjectivul *osmotique*.

electrolit gr. *ἤλεκτρον* (chihlimbar) + *λυτός* (solubil)

Termenul elin *elektron* s-a transmis în latină în forma *electrum*, cu aceeași semnificație (= chihlimbar, ambră) și s-a derivat apoi forma adjectivală *electricus*.

În fizica modernă termenul *electric* este introdus de către Gilbert în 1600, iar în secolul al XIX-lea se introduc o mulțime de derivați cu sufixul *electro-*.

diagrama gr. *διαγράμμα* (marcat prin linii) < *δια* (prin) + *γράμμα* (greutate mică).

Termenul (în forma latinizată) este introdus în știința modernă de către astronomul francez Du Monin la sfârșitul secolului al XVI-lea (1584), fiind o juxtapunere de cuvinte eline.

temperatura lat. *temperatura* < *temperare* (a tempera).

În latina antică *temperatura* are 3 sensuri principale: amestec, temperament (constituție fizică) și temperatură, fiind substantivizarea verbului *temperare*, care înseamnă a amesteca, a tempera, a organiza, a nu face rău, a se abține.

Termenul latin în evul mediu a fost utilizat în ambele sensuri (de amestec și de temperatură), iar din secolul al XVII-lea a ajuns să aibă numai semnificația actuală din fizică.

căldura lat. *calor* (căldură) & *calidus* (cald)

[se pare că a existat în latina vulgară *caldura*].

În latina antică *cālōr*, *-ōris* are semnificația de căldură; în termodinamică se utilizează atât derivatul substantival *calor* (în franceză: *chaleur*, dar limbile germanice au termeni nelatini: *Wärme* în germană și *heat* în engleză), cât și derivatul adjectival *caloric*.

presiune lat. *pressura* (apăsare).

În latina antică se utilizau termenii *pressura* (= apăsare) și *pressiō*, *-ōnis* (= greutate, presiune) din care derivă termenul modern utilizat în fizică.

stricțiune lat. *strictio*, *-onis* < *stringo*, *stringere*, *strictus* (a strânge)

Termenul provine din latina antică prin intermediul latinei medievale; forma inițială a fost dată de verbul *stringō*, *-ere*, *strinxī*, *strictum* (= a strânge, a apăsa, a comprima) din care s-a derivat substantivul *strictiō*, *-ōnis* (= strângere, presiune).

virial lat. *vis*, *vires* (forță).

În latina antică termenul *vis* (plural *vires*) semnifică "forță", "putere".

În fizică termenul *virial* a fost introdus în secolul al XIX-lea de către R. Clausius (trebuie să se remarce că în secolele XVII-lea și XVIII-lea termenul "forță" era uzual desemnat în lucrările scrise în latină prin termenul *vis*).

absorbție lat. *absorptio*, *-onis* (absorbire) < *ab* (din) + *sorbere*.

adsorbție lat. *ad* (spre) + *sorbere* (a înghiți).

În latina antică prepozițiile *ab* (sau *abs*) și *ad* sunt opozante; astfel, *ab* are semnificația "de la", "din", pe când *ad* semnifică "spre", "către". În cazul celor doi termeni fizici, deosebirea este următoarea:

- *absorbție* implică transfer microscopic de particule în interiorul (volumic) al corpului absorbant;
- *adsorbție* implică transfer microscopic de particule pe suprafața corpului adsorbant.

2. Prefixe eline și latine

2.a. Prefixe eline

- hiper-** ‘υπερ (peste, deasupra)
- hipo-** ‘υπο (sub, dedesupt)
- omo-** ‘ομοος (asemănător)
- hetero-** ‘ετερος (altul, diferit)
- macro-** μακρος (mare, larg, lung)
- micro-** μικρος (mic)
- iso-** ‘ισος (egal)
- foto-** φωτος (lumină)
- fono-** φωνη (voce, sunet)
- termo-** θερμος (cald)
- dia-** δια (printre)
- pseudo-** ψευδης (înșelător, fals)
- orto-** ‘ορθος (drept)
- para-** παρα (contra, lângă)
- meta-** μετα (succesiune, schimbare, după)
- a-** ‘α– (prefix de negare)
- an-** ‘αν– (prefix de negare)
- en-** ‘εν (în)
- piro-** πυρωος (foc)
- piezo-** πιεζειν (a presa, a comprima)
- metro-** μετρον (măsură)
- mono-** μονος (singur)
- di-** δις (dublu)
- tri-** τρεις (triplu)
- tetra-** τετραρα (de patru ori)
- penta-** πεντε (cinci)
- hexa-** ‘εξ (șase)
- hepta-** ‘επτα (șapte)
- poli-** πολυος (numeros)

2.b. Prefixe latine

- cuasi-** quasi (aproape)
- echi-** æquus (egal)
- ir-** ir- (prefix de negare); provine din in-, “n” se transformă în “r” înainte de “r”.

3. Locuțiuni latine utilizate în termodinamică

a priori (= plecând de la ceea ce era anterior)

În latina antică *prior* semnifică "dinainte", "precedent" (fiind comparativul superlativului *primus*).

În latina scolastică (medievală) s-a introdus locuțiunea adverbială și adjectivală *a(b) priori* cu sensul "vorbind despre ceea ce exista înainte" (adică despre ceea ce se admite că se fondează pe date anterioare experiențelor).

a posteriori (= în urma experienței)

În latina antică *posterior* semnifică "care vine după altul", "posterior" (fiind comparativul adjectivului *posterus* = următor).

În latina scolastică (medievală) s-a introdus locuțiunea adverbială *a posteriori ratiōne quam experientia* cu sensul "vorbind despre ceea ce rezultă din experiențe" (adică bazându-se pe fapte).

a fortiori (= cu atât mai mult)

În latina antică *fortior* este comparativul adjectivului *fortis* care semnifică "tare", "solid", "viguros".

Locuțiunea adverbială *a fortiori ratiōne* are semnificația "cu un motiv mai mult" (se aplică pentru a termina un raționament concludiv).

ab absurdum (= prin [reducere la] absurd)

Metodă de raționament în care pentru a demonstra o propoziție se începe prin a presupune contrariul a ceea ce trebuie demonstrat. Dacă se ajunge astfel la o contradicție, se admite, conform logicii clasice a terțiului exclus, că propoziția inițială este adevărată.

perpetuum mobile (= tot timpul în mișcare)

În latina antică *perpetuus*, -a, -um semnifică adverbul "neîntrerupt"; de asemenea, adjectivul *mobilis* semnifică "mobil". Ca urmare în latina renesantistă din mediile universitare vest-europene sintagma *perpetuum mobile* desemna un sistem care se poate mișca un interval de timp oricât de mare, indiferent de fenomenele disipative inerente.

Bibliografie asupra etimologiilor

Autorul este conștient că problema etimologiilor discutate în această anexă este o chestiune contestabilă; ca urmare, este necesar să se listeze sursele de informație utilizate.

L. Quicherat & A. Daveluy *Dictionnaire latin-français*, Librairie Hachette, Paris (1929).

E. Benois & H. Goelzer *Nouveau dictionnaire latin-français*, Librairie Garnier frères f.a.

M. A. Bailly *Dictionnaire grec-français*, VI édition, Librairie Hachette, Paris (1910).

É. Littré *Dictionnaire de la langue française*, Librairie Hachette et Cie., Paris (1883).

Grand Larrousse encyclopédique *en dix volumes*, Librairie Larousse, Paris (1960-1964).

La Grande Encyclopedie ed. M. Berthelot & F. C. Dreyfus, H. Lamirault, Paris (1900).

Encyclopædia Britannica *A New Survey of Universal Knowledge*, XIV-th edition, Encyclopædia Britannica Inc., Chicago, (1947).

Collier's Encyclopedia, *in 24 volumes*, Crowell-Collier Educational Corporation (1971).

The Random House Dictionary of the English Language Random House Inc., New York (1969).

Der Große Brockhaus *Handbuch des Wissens in zwanzig Bänden*, XV Auflage, F. A. Brockhaus, Leipzig (1928-1935).

Istoria generală a științei (conducător R. Taton), [traducere din franceză], Editura Științifică, București (1970).

M. von Laue *Istoria fizicii*, [traducere din germană], Editura Științifică, București (1965).

Anexa F

Referințe Bibliografice

Se vor prezenta succint cele mai importante lucrări de termodinamică, sau care conțin prezentarea generală a termodinamicii împreună cu fizica statistică, cel puțin acele lucrări despre care autorul are informații.

I. Lucrări elementare

1. E. Fermi, *Termodinamica*, Ed. Științifică, București (1969).
[traducere din engleză: *Thermodynamics*, Prentice-Hall, New York (1937).]
Este o lucrare succintă în care se face o expunere a principiilor termodinamicii pe baza Principiului 2 în varianta Kelvin și utilizând metoda ciclurilor termodinamice; deși nivelul de prezentare este accesibil și aparatul matematic este elementar, totuși lucrarea se remarcă prin eleganță și claritate.
2. M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Comp., N. Y. (1957).
Este manualul tradițional pentru primul ciclu din universitățile americane; metoda de studiu este clasică, dar se fac discuții fizice foarte detaliate asupra mărimilor specifice termodinamicii și este foarte utilă pentru o înțelegere corectă a bazelor termodinamicii, de asemenea conține multe aplicații.
3. F. Reif, *Fizică statistică*, Ed. didactică și pedagogică, București (1983).
[traducere din engleză: *Statistical Physics, Berkeley Physics Course* - vol. 5, Educational Development Center, Inc. (1967).]
Este manualul standard din majoritatea universităților americane și vest-europene, fiind ultimul volum din seria manualelor Berkeley. Este o lucrare care tratează în primul rând metoda statistică de studiu a sistemelor macroscopice, dar conține numeroase referințe la noțiunile de bază ale termodinamicii și fiecare capitol este însoțit de numeroase probleme extrem de utile.
4. F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill Book Comp., New York (1965).
Această lucrare este asemănătoare cu precedentă (fiind scrisă de același autor); este recomandată în special pentru aprofundarea conceptelor fundamentale și pentru problemele propuse.
5. V. V. Sicev, *Sisteme termodinamice complexe*, Ed. Științifică și Enciclopedică (1982).
[traducere din rusă: *Сложные термодинамические системы*, Наука, Москва(1980).]
Meritul acestei lucrări (scrisă de un inginer) este prezentarea termodinamicii mai multor sisteme particulare (elastice, electrice, magnetice, supraconductoare, superficiale, elemente galvanice). Metoda de studiu este elementară și apar multe naivități dar conține unele aplicații interesante.

6. Z. Gábos & O. Gherman, *Termodinamica și fizica statistică*, Ed. didactică și pedagogică, București (1967).

Este manualul utilizat în anii '60 la Cluj și se utilizează metoda clasică; util pentru studenții care doresc o prezentare succintă și clară, însoțită de exemplificări.

7. I. P. Bazarov, *Termodinamica*, Ed. Tehnică, București (1962).
[traducere din rusă: *Термодинамика*, Наука, Москва (1960).]

Este o lucrare de nivel mediu, având avantajul că, pe lângă expunerea fundamentelor (nu foarte riguros), sunt prezentate sisteme termodinamice particulare și capitolele sunt finalizate cu probleme rezolvate.

8. M. A. Leontovici, *Introducere în termodinamică*, Ed. Tehnică, București (1954).
[traducere din rusă: *Введение в термодинамику*, Наука, Москва (1950).]

Este o lucrare elementară, de introducere în termodinamică care este la nivelul de prezentare a termodinamicii pentru studenții din anul I; poate fi utilă studenților care au mari lacune.

II. Lucrări clasice

1. Ș. Țițeica, *Termodinamica*, Editura Academiei, București (1982).

Este vechiul curs predat la Facultatea de Fizică a Universității din București de marele fizician și profesor Șerban Țițeica. Proprietatea remarcabilă a acestei lucrări este claritatea și în același timp rigurozitatea expunerii pentru toate chestiunile abordate. Autorul consideră foarte utilă consultarea acestei lucrări, chiar dacă metoda utilizată este cea "clasică".

2. A. Sommerfeld, *Vorlesungen über theoretische Physik*, Band V: *Thermodynamik und Statistische Mechanik*, Dieterich, Wiesbaden (1952).
[există traducerea în engleză: *Lectures in Theoretical Physics*, Vol. 5, Academic Press, New York (1964).]

Este manualul "clasic" de termodinamică și fizică statistică. Termodinamica este prezentată în primul rând la nivelul principiilor și a principalelor consecințe, utilizând axiomaticele clasice în care Principiul 2 este enunțat în formularea Kelvin, analog lucrării lui Ș. Țițeica (de fapt, Ș. Țițeica a scris cursul său sub influența lucrării lui A. Sommerfeld – după cum declara el însuși).

3. E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, London (1948).

Este în primul rând un manual de fizică statistică, care are o prezentare succintă a termodinamicii.

4. M. Planck, *Vorlesungen über Thermodynamik*, De Gruyter, Berlin-Leipzig (1939).

[există traducerile în engleză și în franceză:
Treatise on Thermodynamics, III edition, (translated from the VII-th german edition), Dover Publications, Inc., New York (1926);
Leçons de Thermodynamique, (traduit sur la III-ème édition allemande), Librairie scientifique A. Hermann & fils, Paris (1913).]

Este o lucrare remarcabilă, deși relativ puțin cunoscută. Sunt prezentate principiile împreună cu cele mai importante consecințe și aplicațiile acestora asupra unor clase de sisteme sau fenomene, dintre care se remarcă tranzițiile de fază, care sunt discutate într-o manieră foarte modernă. Principalul dezavantaj al acestei lucrări este stilul de expunere, care face lectura să fie greoaie pentru student. Este remarcabil că Planck, spre deosebire de contemporanii săi, evidențiază "ecuația termodinamică fundamentală" ca sursă a întregii informații termodinamice asupra sistemului, anticipând astfel lucrările "neogibbsiene" (evident, cu excepția lucrărilor lui Gibbs însuși, dar care au fost neglijate până în anii '50 ai secolului al XX-lea).

5. M. Planck, *Einführung in die theoretische Physik*, Band V: *Einführung in die Theorie der Wärme*, Leipzig (1930).
[sau varianta ulterioară:
Theorie der Wärmestrahlung, VII Auflage, J. A. Barth Verlag, Leipzig (1966).]
[există traducerea în engleză:
Theory of Heat Radiation, Dover, New York (1959).]
Este prezentată termodinamica radiației termice în mod detaliat (se expune deducerea legii lui Wien și a teoremelor Kirchhoff).
6. A. B. Pippard, *Classical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, London (1957).
Principiile și ideile fundamentale sunt prezentate succint, utilizând axiomaticele clasice. Valoarea deosebită a acestei lucrări constă în prezentarea aplicațiilor termodinamicii pentru diferite clase de sisteme (în primul rând tratarea termodinamică a sistemelor magnetice și a supraconductorilor).
7. A. H. Wilson, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Cambridge Univ. Press, London (1957).
Termodinamica este prezentată succint, fiind în primul rând o lucrare de mecanică statistică. Lucrarea este utilă în primul rând pentru prezentarea principiilor în maniera Carathéodory, precum și pentru discuții asupra tranzițiilor de fază.
8. E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam (1949).
Este o lucrare "clasică", care prezintă succint fundamentele termodinamicii și apoi studiază sisteme particulare, cum sunt soluțiile, sistemele electro-chimice, sistemele gravitaționale, sistemele electrizabile și cele magnetizabile (sunt prezentate detaliat chestiunile de termodinamică chimică).
9. R. Kubo, *Thermodynamics (an advanced course with problems and solutions)*, [translation from Japanese] North-Holland Publishing Comp., Amsterdam (1968).
Este de fapt o culegere de probleme cu rezolvări detaliate, care are la începutul fiecărui capitol o prezentare teoretică succintă. Este o lucrare extrem de utilă, fiind recunoscută ca cea mai apreciată "culegere de probleme", datorită clarității soluțiilor și a comentariilor fizice care sunt făcute în rezolvările problemelor.
10. P. T. Landsberg, *Thermodynamics with Quantum Statistical Illustrations*, Interscience Publishers Inc., New York, London (1961).
Este o lucrare avansată, care aprofundează axiomaticele clasice a termodinamicii; lucrarea este recomandată numai studenților cu aptitudini deosebite pentru fizică teoretică, fiind dificil de înțeles (atât ca idei cât și ca formalism matematic).
11. G. Wannier, *Statistical Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1966).
Este un manual pentru universități americane, conținând atât termodinamica, cât și mecanica statistică. Prezentarea este succintă și structurată după nivelul de dificultate, dar apar multe abateri față de tratarea clasică, care sunt foarte interesante, astfel că această lucrare este utilă mai ales pentru o înțelegere sintetică a termodinamicii și a mecanicii statistice. Singura problemă, pentru studentul interesat numai de termodinamică, este faptul că materialul este prezentat pe probleme, fiind făcute simultan ambele tipuri de abordări: atât cea termodinamică, cât și cea statistică (la fel cum se procedează în lucrările lui L. D. Landau & E. M. Lifšits).
12. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford Univ. Press, Oxford (1971).
Este o lucrare accesibilă studenților pentru o introducere modernă în teoria tranzițiilor de fază; se abordează atât punctul de vedere termodinamic cât și cel statistic.

13. L. D. Landau & E. M. Lifșiț *Fizica statistică*, [traducere din rusă: *Теоретическая физика*, том V: *Статистическая физика*, Издательство „НАУКА”, Москва (1978).] Ed. Tehnică, București (1988).
- Cele 10 volume din seria de *Fizică teoretică* scrise de L. D. Landau și E. M. Lifșițs sunt remarcabile, dar autorul crede că acestea sunt mai degrabă lucrări de referință pentru fizicieni teoreticieni deja formați, dar nu sunt adecvate ca manuale. Pentru această afirmație autorul face următoarea argumentație:
- materialul este prezentat într-o formă cât mai elegantă și mai succintă, eludând maxim posibil toate dificultățile de ordin tehnic, astfel încât sunt aparent eliminate aspecte subtile, care ar fi făcut expunerea mai greoaie;
 - se elimină de multe ori din prezentare aspecte importante pentru a obține o formă mai simplă, deși acele dificultăți care au fost omise nu sunt neglijabile (argumentul utilizat de autorii lucrării este de forma “este evident că”), iar această metodă este o sursă de înțelegeri eronate când respectivele lucrări sunt utilizate ca manuale pentru a învăța;
 - prezentarea elegantă și sintetică are ca efect sacrificarea unei prezentări ordonate și complete (de foarte multe ori unele proprietăți importante sunt evidențiate ca simple observații, care pentru cititorul nevizat vor fi neglijate).
- Argumentele expuse anterior sunt valabile în cea mai mare măsură volumului “Fizica statistică”, care poate că este una dintre cele mai bune lucrări din seria menționată anterior, dar și una dintre cele mai dezechilibrate (numai în sensul pedagogic al cuvântului). Trebuie să se evidențieze că în această lucrare termodinamica este inclusă în fizica statistică (spre deosebire de lucrările școlii germane), adică se prezintă inițial fundamentele fizicii statistice, apoi se face o introducere în termodinamică, iar în continuare diferitele aplicații sunt prezentate atât sub raport termodinamic, cât și din punct de vedere statistic. De aceea, studentul care audiază cursul de la Facultatea de Fizică din București nu va putea utiliza eficient lucrarea lui Landau & Lifșițs decât după parcurgerea cursului de fizică statistică. Trebuie să se semnaleze, de asemenea, existența unor fenomene termodinamice discutate în această lucrare, dar care nu sunt tratate în prezentul curs, astfel că această lucrare oferă o completare (față de cursul prezent).
- În concluzie, lucrarea “Fizică statistică” este foarte valoroasă ca sursă de informație, dar nu este recomandabilă ca *primul manual*.
14. L. Landau & E. Lifchitz, *Théorie de l'élasticité*, [traduit du russe: *Теоретическая физика*, том VII: *Теория упругости*, Издательство „НАУКА”, Москва (1964).] Éditions Mir, Moscou (1967).
- Din punctul de vedere al termodinamicii, lucrarea este interesantă numai prin prezentarea generală a termodinamicii sistemelor elastice. De fapt, autorul acestui manual a fost influențat în mod esențial de această lucrare când a elaborat capitolul despre sisteme elastice al prezentului manual; de aceea este recomandată lectura primei părți a acestui volum.
15. L. Landau & E. Lifchitz, *Électrodynamique des milieux continus*, [traduit du russe: *Теоретическая физика*, том VIII: *Электродинамика сплошных сред*, Издательство „НАУКА”, Москва (1959).] Éditions Mir, Moscou (1969).
- Această lucrare are marele merit că oferă o prezentare corectă a termodinamicii sistemelor electrizabile și magnetizabile (din nefericire există multe lucrări care conțin erori sau omisiuni condamnabile la prezentarea acestor fenomene); de aceea autorul recomandă stăruitor varianta Landau & Lifșițs ca lectură aprofundată asupra termodinamicii sistemelor electrizabile, sau magnetizabile, precum și asupra termodinamicii tranziției de fază supraconductoare.
- Menționăm de asemenea că există fenomene privind termodinamica sistemelor electrizabile sau magnetizabile, care nu sunt tratate în acest curs, dar care sunt prezentate în mod succint în lucrarea lui L. D. Landau & E. M. Lifșițs.

III. Lucrări neo-gibbsiene

1. H. B. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1960).

Este primul manual care expune termodinamica în maniera neo-gibbsiană (și în același timp, singurul consacrat), de aceea autorul recomandă în mod categoric lectura acestei lucrări. Trebuie să se semnaleze că această lucrare, în raport cu prezentul curs, are următoarele particularități:

- se ilustrează principiile termodinamicii pe cazul particular când sistemul studiat este un fluid neutru (deci cursul prezent utilizează o expunere mai generalizată);
- se utilizează o metodă destul de neclară (pe de altă parte, metoda este inconsecventă în raport cu principiile generale enunțate anterior) pentru studiul stabilității echilibrului termodinamic;
- metoda de studiu a sistemelor elastice este greoaie;
- metoda de studiu a sistemelor electrificabile și magnetizabile conține erori, dacă se consideră stricțiunea sistemului.

Cu toate aceste imperfecțiuni, această lucrare este o foarte bună completare a cursului prezent.

2. L. Tisza, *Generalized Thermodynamics*, M. I. T. Press, Cambridge, Mass. (1966).

Este un set de articole privind axiomatizarea neo-gibbsiană a termodinamicii și a principalelor consecințe ale axiomelor; de aceea, această lucrare nu este un manual, dar prezintă mai riguros decât lucrarea lui H. B. Callen problemele principale ale termodinamicii. Datorită caracterului avansat, această lucrare este recomandată numai studenților care sunt interesați în mod deosebit de termodinamică.

3. A. S. Wightman, *Introduction* la R. B. Israel, *Convexity in the Theory of Lattice Gases*, Princeton University Press (1979).

Introducerea lui A. S. Wightman la lucrarea lui R. B. Israel este singura lucrare cunoscută de autor (până în momentul scrierii acestor rânduri) asupra utilizării proprietăților funcțiilor concav-convexe în termodinamică și în special pentru descrierea tranzițiilor de fază. În Anexa A a manualului sunt prezentate proprietățile funcțiilor concav-convexe, precum și proprietățile transformărilor Legendre în maniera sugerată de A. S. Wightman, dar mai detaliat.

4. G. Ciobanu, *Curs de termodinamică și fizică statistică*, vol. I, Tipografia Universității București (1981).

Este o lucrare remarcabilă, care prezintă fundamentele termodinamicii și principalele aplicații în manieră neo-gibbsiană, prin generalizarea metodei Callen pentru sisteme termodinamice arbitrare. [Diferențele principale față de cursul prezent apar la discuția condițiilor de stabilitate și la teorema fundamentală a potențialelor termodinamice.]

Autorul recomandă consultarea acestui manual, datorită expunerii foarte clare, precum și a exemplificărilor care facilitează înțelegerea noțiunilor introduse.

5. N. Straumann, *Thermodynamik*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1986).

Este un curs succint de termodinamică (aproximativ 130 pagini) care utilizează în mod sistematic formalismul neo-gibbsian. [Principialul dezavantaj al acestei lucrări este faptul că se adresează cunoscătorilor limbii germane].

6. E. H. Lieb & J. Yngvason, *The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics*, Physics Report, (1999).

Este o lucrare care construiește termodinamica pornind de la definirea entropiei fără nici o referire la noțiunile de căldură sau cicluri; ca urmare, această lucrare este interesantă numai pentru axiomatizarea termodinamicii, dar nu pentru aplicații și deci se recomandă numai studenților interesați în mod deosebit de fundamentele termodinamicii.

IV. Lucrări de termodinamică chimică

1. I. Prigogine & R. Defay, *Chemical Thermodynamics*, Longmans Green, London (1954).
Este lucrarea "clasică" care prezintă principalele rezultate ale termodinamicii chimice.

2. T. Erdely-Grúz & G. Schay, *Chimie fizică teoretică*, vol. I și II, [traducere din maghiară: *Elméleti fizikai kémia*, Tankönyvkiadó, Budapest (1954).] Ed. Tehnică, București (1957).

Sunt prezentate detaliat sistemele cu mai multe componente și echilibrele fizice în soluții, echilibrul chimic, adsorbția, cinetică chimică și electrochimia (din nefericire pentru fizicianul teoretician, materialul conține foarte multă informație "experimentală", astfel că această lucrare este dificilă pentru un teoretician).

3. I. G. Murgulescu & R. Vâlcu, *Introducere în chimia fizică - vol. III: Termodinamică chimică*, Editura Academiei, București (1982).

Se prezintă principalele rezultate ale termodinamicii chimice (fără rigurozitatea cerută de fizica teoretică).

Lista principalelor notații

Pentru a facilita citirea diferitelor părți ale acestui manual se prezintă lista principalelor notații utilizate. Autorul a căutat să utilizeze maxim posibil notații neambigue și univoce (adică fiecare literă să corespundă numai unei singure mărimi fizice).

Pe de altă parte, există o tradiție de notare în fiecare domeniu al fizicii, în particular și în termodinamică; de aceea autorul a căutat să utilizeze numai notații care există în alte lucrări consacrate (de termodinamică sau de fizică statistică).

Din nefericire, în unele situații (destul de rare) a fost necesar să se utilizeze același simbol pentru noțiuni diferite. Totuși, în aceste cazuri noțiunile respective (care sunt notate prin același simbol) apar în capitole diferite ale acestui manual și ele sunt puțin utilizate. În cazul unui simbol care are mai multe semnificații se va semnală în această listă fiecare semantică în mod explicit.

Pentru a nu lungi în mod inutil lista de mai jos, nu s-au semnalat simbolurile sau mărimile care apar în mod sporadic (adică mărimile speciale care au o importanță redusă). De asemenea, majoritatea mărimilor din textul principal au indici (inferiori sau superiori); pentru a nu complica în mod inutil lista, se omit în mod sistematic toți indicii posibili.

I. Litere latine

- \hat{a} – tensorul coeficienților elastici de rigiditate
- \mathcal{A} – arie (a unei suprafețe)
- \mathfrak{A} – mulțime de stări
- b – coeficient numeric pentru căldura specifică
- \mathcal{B} – intensitatea inducției magnetice
- \mathfrak{B} – parametrul extensiv magnetic
- c – căldură specifică (capacitate calorică per particulă)
– concentrație procentuală
- ρ – densitate (volumică) de capacitate calorică
- C – capacitate calorică (sensibilă)
- \mathcal{D} – intensitatea inducției electrice
- \mathfrak{D} – parametrul extensiv electric
- E – energie
– modulul de elasticitate Young
- \mathcal{E} – intensitatea câmpului electric
- f – energie liberă specifică (per particulă)
- ρ_f – densitatea (volumică) de energie liberă
- f – densitate (volumică) de forță
- F – parametru de stare intensiv entropic
- \mathcal{F} – energie liberă (potențial Helmholtz)
- F – forță
- g – densitatea (volumică) de potențial Gibbs
- g – potențial Gibbs specific (per particulă)
- G – potențial Gibbs
- h – entalpie specifică (per particulă)
– câmp extern Landau
- \mathcal{H} – entalpie (potențial Clausius)
- \mathfrak{H} – intensitatea câmpului magnetic

- I – intensitate a radiației termice
 k – coeficient de elasticitate (al unei bare)
 K – modulul de alunecare (elastic)
 l – lungime (a unei deplasări)
 L – lungime
 L – momentul cinetic total al sistemului
 \mathcal{L} – lucru (mecanic, electric, magnetic, etc.)
 m – moment dipolar magnetic specific (per particulă)
 \mathcal{M} – moment magnetic dipolar
 M – magnetizarea (densitatea volumică de moment magnetic dipolar)
 n – densitatea (volumică) de particule
 N – număr de particule
 \mathfrak{P} – presiune
 P – parametru de stare intensiv energetic
 \mathfrak{p} – moment dipolar electric specific (per particulă)
 \mathcal{P} – moment electric dipolar
 P – polarizația electrică
 \mathbf{P} – impulsul total al sistemului
 q – sarcină electrică
 Q – căldură
 r – numărul de grade de libertate netermice ale unui sistem termodinamic
 \mathfrak{R} – rezervor termodinamic
 \mathfrak{S} – sistem termodinamic
 s – entropie specifică (per particulă)
 s – densitatea (volumică) de entropie
 \mathcal{S} – entropie
 $\overline{\mathcal{S}}$ – potențial termodinamic entropic
 $\hat{\mathbf{t}}$ – tensorul tensiunilor
 T – temperatura (absolută)
 \mathfrak{T} – sistem termodinamic total (compus)
 \mathbf{u} – versor
 u – energie internă specifică (per particulă)
 \tilde{u}_ν – densitate spectrală de energie radiantă (în scara fracvențelor)
 u_λ – densitate spectrală de energie radiantă (în scara lungimilor de undă)
 u – densitatea (volumică) de energie internă
 \mathcal{U} – energie internă
 $\overline{\mathcal{U}}$ – potențial termodinamic energetic
 v – volum specific (per particulă)
 V – volum
 w – set de parametri de stare extensivi reduși netermici (energetici sau entropici)
 W – set de parametri de stare extensivi netermici (energetici sau entropici)
 x – parametru de stare extensiv entropic specific (per particulă)
 X – parametru de stare extensiv entropic
 – coordonată de forță
 X – set de parametri de stare extensivi entropici
 y – parametru de stare extensiv energetic specific (per particulă)
 Y – parametru de stare extensiv energetic
 Y – set de parametri de stare extensivi energetici
 Z – set de parametri de stare extensivi netermici (energetici sau entropici)

II. Litere eline

- α – coeficient termic al unui parametru extensiv (în particular, coeficient de dilatare)
 – exponentul critic al căldurii specifice isocore
 β – coeficient termic al unui parametru intensiv
 – exponentul critic al saltului de volum specific

- γ – coeficient de tensiune superficială
- exponent adiabatic
- exponentul critic al saltului de volum specific
- δ – exponentul critic al deviației presiunii de coexistență a fazelor
- $\hat{\epsilon}$ – tensorul deformațiilor
- $\bar{\epsilon}_0$ – permitivitatea electrică a vidului
- η – parametru de ordine specific (Landau)
- θ – temperatură empirică
- κ – exponent politrop
- $\hat{\kappa}$ – tensorul coeficienților elastici de compleanță
- κ – coeficient de compresibilitate
- λ – căldură latentă specifică (per particulă)
- lungime de undă (a câmpului electromagnetic)
- coeficient Lamé
- Λ – capacitate calorică latentă
- μ – potențial chimic
- modulul de compresie uniformă (elastică)
- $\bar{\mu}_0$ – permeabilitatea magnetică a vidului
- ν – volum redus (față de punctul critic)
- frecvența câmpului electromagnetic
- Ξ – stare termodinamică
- π – presiune redusă (față de punctul critic)
- parametrul intensiv electric/magnetic
- σ – coeficient de contracție elastică Poisson
- entropie empirică
- Σ – frontieră
- τ – temperatură redusă (față de punctul critic)
- Υ – funcție Krammers (potențial grand-canonic entropic)
- ϕ – proces termodinamic
- Φ – funcția Massieu (potențial canonic entropic)
- potențial electrostatic
- χ – susceptibilitate volumică (termodinamică sau electrodinamică)
- $\bar{\chi}$ – susceptibilitate specifică (termodinamică sau electrodinamică)
- ψ – proces termodinamic
- Ψ – funcție Planck (potențial isotherm-isobar entropic)
- parametru de ordine (Landau)
- ω – densitate (volumică) de potențial grand-canonic
- Ω – potențial grand-canonic

III. Relații

- \sim – relație de echilibru (pentru stări ale unor sisteme termodinamice)
- \sim_E – relație de echilibru termic
- \sim_A – relație isoenergetică
- \sim_J – relație de isentropie

VERIFICAT
2017



034

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1053/2003 la
Tipografia Editurii Universității din București

VERIFICAT
2007

DATA
RESTITUIRII

05 MAI 2004		
06 MAI 2004		
27 IAN. 2019		
29 IAN. 2019		
27 MAI 2017		

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA „CAROL I”



DE SPIRITU ET ANIMA

205 000 lei

ISBN 973-575-756-7

Lei 205000