

Principiul științei, aproape definiția ei este:
proba oricarei cunoașteri este experiența
Experiența este singurul judecător
al “adevărului” științific.

1. INTRODUCERE

1.1.Fizica moleculară: obiect și metode de studiu.

Studiind la mecanică legile care guvernează mișcarea corpurilor, nu ne-am pus problema cum sunt structurate corpurile și care sunt proprietățile lor intrinseci. Masa și dimensiunile corpurilor erau suficiente pentru studiul mișcării, aplicarea forțelor asupra corpului necesitând cunoașterea numai a acestor proprietăți.

Este evident însă că numai prin masă sau dimensiuni nu pot fi caracterizate în întregime corpurile. Proprietățile care nu intervin în mișcarea mecanică sunt de fapt intim legate prin alte fenomene naturale. Proprietățile corpurilor sunt funcții de structura lor, de elementele care le compun și de forțele de interacție dintre aceste elemente.

Problema structurii materiei este una din problemele fundamentale ale fizicii. În reprezentările cu care noi operăm zilnic, corpurile sunt în general considerate ca un *continuum*, adică acestea ocupă spațiul cu materia care le compune. Din acest punct de vedere unele procese, fenomene se explică simplu; de exemplu se știe că încălzirea sau răcirea unui corp determină dilatarea, respectiv contractarea acestuia. Reprezentarea corpului ca un continuum explică astfel de procese prin modificarea volumului pe care-l ocupă materia din care este constituit corpul.

Gândirea trebuie însă să meargă mai departe pentru ca aceste fenomene aparent simple să le explicăm prin ceea ce se întâmplă în structura corpurilor, pentru că de fapt corpurile se compun dintr-un număr foarte mare de particule pe care nu le putem vedea la un microscop obișnuit. Aceste particule infime ale materiei sunt moleculele iar între molecule se exercită forțele de interacțiune moleculară.

Această reprezentare este reprezentarea *discontinuuă* a materiei, acceptată din antichitate, susținută în prezent de o teorie riguroasă și verificată în timp de mii de experiențe.

Existența celor trei stări de agregare a materiei: solidă lichidă și gazoasă este o manifestare a forțelor intermoleculare.

În stare lichidă și solidă, moleculele se atrag suficient pentru a permite corpurilor să-și conserve volumul și respectiv forma și volumul în cazul solidelor. În stare gazoasă, datorită forțelor de interacțiune slabe, gazul ocupă întreg volumul, oricât de mare ar fi, adică gazul este expansibil. Această proprietate de expansibilitate a gazului pune în evidență că moleculele sunt într-o permanentă mișcare. O serie de alte proprietăți ale gazului arată că această mișcare continuă, se desfășoară în mod dezordonat, haotic (aceasta înseamnă că nu există o direcție privilegiată, preferențială de mișcare).

Această mișcare haotică a moleculelor poartă numele de “**agitație termică**”. Proprietatea moleculelor de a se găsi în stare de agitație termică este proprie nu numai

gazelor și stărilor lichidă și solidă cu precizarea că natura mișcării termice la acestea din urmă este diferită de cea a gazului.

Așadar, materia este compusă din particule infime (molecule) care interacționează între ele și se găsesc într-o stare de perpetuă mișcare dezordonată-agitația termică.

Obiectul fizicii moleculare este studiul proprietăților materiei, pornind de la faptul că aceasta este constituită dintr-un ansamblu format dintr-un număr foarte mare de particule în mișcare. Studiul sistemelor de acest fel prezintă dificultăți mari, mai ales pentru că trebuie să se țină seama de forțele de interacțiune dintre molecule.

Totodată, o serie de proprietăți ale substanței, numeroase fenomene care se derulează în interiorul substanței pot fi studiate fără o cunoaștere în detaliu a mecanismului mișcărilor moleculare, adică ne raportăm numai la mărimile macroscopice, mărimile care caracterizează substanța în ansamblul său. În acest caz, raportarea la particule izolate este lipsită de semnificație fizică și incorectă. De exemplu nu vorbim niciodată *despre presiunea sau temperatura unei molecule!* Acești parametri se definesc prin proprietăți macroscopice ale ansamblului de molecule.

Deci, când se studiază proprietățile materiei legate de agitația termică a moleculelor, se folosesc legi generale care sunt întotdeauna valabile, independent de natura mișcărilor moleculare, de interacția și de structura substanței.

Pentru toate fenomenele care le vom studia, fenomene de natură termică (fizica moleculară se mai numește uneori și fizica fenomenelor termice), nu va fi nevoie să ținem seama de structura atomică și de natura cuantică a proceselor interatomice.

Ca urmare, rezumând, studiul fenomenelor legate de mișcarea termică se poate face pe cale **microscopică** și **macroscopică**.

Schematizarea metodică pentru abordarea mișcării termice este:

Scara	Metoda	Starea	Procese
A. <i>Macroscopica</i>	<i>fenomenologica</i>	Echilibru	reversibile
		Neechilibru	ireversibile
B. Microscopica	cinetico-moleculara (Maxwell-Boltzmann)	Echilibru	-
		Neechilibru	ireversibile
	statistica (Gibbs)	Echilibru	
		neechilibru	ireversibile
	informaționala (Jeans Tribus)	echilibru	
		neechilibru	ireversibile

Metoda fenomenologică la scară macroscopică (**termodinamica**) reprezintă știința experimentală bazată pe un număr mic de principii care sunt generalizări ale

experienței. Ea nu face ipoteze asupra stării microscopice (structura materiei). De la principiile termodinamicii se pot obține relații generale între coeficienții calorici, călduri latente, coeficienți electrici și magnetici.

Teoria cinetico-moleculara a materiei aplică legile mecanicii, moleculelor individuale ale sistemului, permițând calculul valorilor numerice pentru căldurile specifice ale gazului și înțelegerea proprietăților gazelor în termenii forțelor intramoleculare.

Fizica statistică pornește de la structura atomică a substanței dar ignoră considerațiile de detaliu ale moleculelor ca entități singulare și aplică considerații statistice ca să determine proprietățile ansamblului macroscopic, constituit dintr-un număr enorm de molecule.

Fizica statistică ca și termodinamica au ca obiect studiul fenomenelor termice împreună cu fenomenele mecanice, electromagnetice și chimice pe care le însoțesc și ele diferă nu prin obiect, ci prin punctul de vedere din care studiază fenomenele.

Așadar, mișcarea termică (fenomenele termice) poate fi abordată în trei moduri, deja numite clasice: termodinamica, teoria cinetico-moleculară și fizica statistică, alături de mai recenta abordare informațională inițiată de un inginer (Tribus) și mai mult pentru ingineri.

În lumea științei secolului XX s-a acceptat ideea că termodinamica statistică (Gibbs) și într-o oarecare măsură chiar teoria cinetico-moleculară a gazelor (Maxwell-Boltzmann) constituie părți componente ale termodinamicii fenomenologice clasice (Carnot - Joule - Thomson - Gibbs - Helmholtz - Nernst) și cu elemente din *termodinamica fenomenologică ireversibilă* (Onsager - Prigogine).

Se spune uneori că dezvoltarea termodinamicii fenomenologice a precedat dezvoltarea teoriei cinetico-moleculare și a termodinamicii statistice. Această afirmație nu este perfect adevărată pentru că în mare măsură ele s-au dezvoltat simultan, uneori chiar în gândirea acelorași oameni de știință. Astfel, Helmholtz și Clausius au folosit atât abordarea fenomenologică cât și pe cea cinetico-moleculară. La fel Gibbs și ar mai fi destule exemple.....

Se poate spune că după 1850 termodinamica fenomenologică, teoria cinetico-moleculară și termodinamica statistică s-au dezvoltat împreună și au condus până la urmă la teoria cuantică (Max Planck).

1.2. Noțiuni fundamentale de termodinamică

Termodinamica studiază proprietățile generale ale materiei și legile de desfășurare ale proceselor naturale, ținând seama de toate formele de mișcare: mecanică, electrică, magnetică, chimică și în mod esențial de mișcarea termică.

Deoarece orice corp macroscopic aflat la o temperatură diferită de 0K “conține” o anumită mișcare termică (de agitație moleculară: translație, vibrație, rotație) rezultă că orice fenomen (mecanic, electric, chimic, biologic) va fi însoțit de o mișcare termică. De aici se vede importanța și generalitatea științei termodinamice.

Studiul fenomenelor termodinamice se face la scară macroscopică, *comportarea sistemelor la echilibru fiind problema centrală a termodinamicii*.

Termodinamica, la fel ca mecanica și-a dedus legile și principiile din experiență, în cazul **sintezei inductive**. Odată stabilite principiile, ea s-a dezvoltat **axiomatic, deductiv** (șase postulate).

Adecvarea la realitate a rezultatelor ei este asigurată de faptul ca principiile au fost “extrase” din experiență (practică). Conceptele cu care operăm în termodinamică s-au preluat de la mecanică, uneori conștient alteori subconștient prin limbaj, analogii etc.. Ceea ce vreau sa subliniez este că nu este important să dăm definiții ci este important să înțelegem despre ce vorbim, sa învățăm un limbaj în spatele căruia să avem semnificațiile foarte clare. Astfel, va trebui sa fie înțelese foarte bine noțiunile de bază: **sistem, stare, structura, interacție, proces**.

1.2.1. Sistem termodinamic.

În tratarea oricarei probleme de termodinamică este absolut obligatoriu să se precizeze care este sistemul care face obiectul studiului. Din sistem pot face parte corpuri care pot fi pure din punct de vedere chimic sau amestecuri, dar și câmpuri ca de exemplu cel de radiații, deci orice porțiune finită din Univers pentru care se poate defini un interior si un exterior. Se poate defini ca urmare, **sistemul termodinamic ansamblul de entități macroscopice, corpuri sau câmpuri care pot schimba energie și substanță între ele sau cu mediul înconjurător**. Sistemul termodinamic este de fapt un sistem fizic care trebuie să îndeplinească condițiile:

- a) conține un număr foarte mare dar finit de microsisteme;
- b) este limitat spațial .

Termodinamica studiază în fapt condițiile și relațiile cantitative cele mai generale, privind schimbul de energie și substanță în sistemele termodinamice. Studiul sistemelor termodinamice presupune stabilirea cât mai exactă a stării lor interne cât și a determinării lor externe în raport cu alte sisteme cu care se află în interacție.

1.2.2. Interacția sistem - mediul înconjurător

Faptul că separăm mintal obiectele care aparțin sistemului de cele care nu îi aparțin nu înseamnă că ne închipuim sistemul ca fiind izolat de restul lumii. Dimpotrivă, în prim plan în studiul termodinamic stă interacțiunea dintre sistem și lumea înconjurătoare. În plus, trebuie precizat că și între părțile unui sistem există interacții.

Principiul filozofic al interacțiunii universale fiind o consecință a generalizării rezultatelor științelor naturii, afirma ca *nu exista nici-o “particica materială” care să nu se afle într-o acțiune reciprocă cu alte părți materiale ale universului*. Această acțiune reciprocă a tuturor sistemelor materiale este cauza tuturor modificărilor de stare și de structură care au loc în natură. În acest sens, conceptul de **interacțiune** este o categorie filozofică cu același grad de generalitate ca cel de **mișcare**.

Precizez că între sistem și mediul exterior se exercită ceea ce vom numi “interacții externe” iar între diversele părți componente ale sistemului se exercită ceea ce vom numi “interacții interne”.

Procesele din sisteme sunt o consecință a interacțiunilor externe plus a celor interne.

Interacțiunile externe constau într-un schimb de energie și de substanță între sistem și mediul înconjurător. Interacțiunile interne constau în schimb de energie și de substanță între diversele părți ale sistemului (între subsisteme) dar mai pot consta și în

schimbarea structurii (modificări de fază, de stare de agregare, stare chimică). Se cunosc în prezent patru tipuri de interacțiuni elementare:

- nucleare
- electromagnetice
- de dezintegrare beta
- gravitația

Pentru definirea procesului care este o consecință a interacțiunilor trebuie să se precizeze noțiunile de structură și stare.

1.2.3. Starea sistemului termodinamic, parametri de stare

Starea unui sistem termodinamic reprezintă totalitatea proprietăților lui la un moment dat.

Proprietățile care determină *univoc* starea sistemului termodinamic, în condițiile fizice concrete în care se găsește acesta sunt caracterizate prin *parametri de stare ai sistemului*.

Parametri de stare, mărimile care caracterizează diferitele proprietăți ale sistemului se împart în :

a) *parametrii interni* sau *intensivi* când nu depind de cantitatea de substanță din sistem și depind de natura și modul de mișcare a constituenților, adică de ansamblul și distribuția în spațiu a acestor constituenți; Presiunea, temperatura, densitatea, polarizarea electrică, sunt astfel de parametri. Acești parametri se mai numesc și **forțe generalizate**.

b) *parametrii externi* sau *extensivi* depind de mediul înconjurător cu care sistemul se găsește în interacție și de cantitatea de substanță din sistem; sunt parametri aditivi ca de exemplu : volumul, accelerația gravitațională, magnetizarea, masa. Acești parametri se mai numesc și **coordonate generalizate**.

Mai târziu vom arăta ca sistemele termodinamice sunt caracterizate de proprietatea de **ergodicitate**, adică la echilibru parametrii interni sunt funcții de parametrii externi și de o altă variabilă care poate fi temperatura sau energia internă.

Sistemul termodinamic în funcție de posibilitățile de interacțiune cu alte sisteme înconjurătoare poate fi:

- *izolat* dacă nu interacționează cu mediul exterior
 - a) *izolat adiabatic*: starea lui se modifică numai datorită modificării parametrilor externi
 - b) *izolat mecanic*: starea sistemului se modifică fără variația parametrilor externi
 - *închis* dacă schimbă energie dar nu substanța cu mediul înconjurător
 - *deschis* dacă schimbă energie și substanță cu mediul înconjurător
- În raport cu structura sa, sistemul termodinamic poate fi:
- *omogen* dacă are aceleași proprietăți în toate punctele și nu există interfețe de separare pentru părțile macroscopice ale sistemului cu componenți diferiți
 - *neomogen* (eterogen), dacă are proprietăți diferite în diferite puncte ale sistemului.

1.2.4. Starea de echilibru termodinamic. Postulatul echilibrului sau principiul general al termodinamicii

Dacă parametrii de stare ai unui sistem termodinamic nu se modifică în timp, starea se numește *stare staționară*.

O stare staționară a unui sistem termodinamic este de *echilibru* dacă nu există fluxuri, adică staționaritatea stării sistemului nu este rezultatul unor interacțiuni externe în raport cu sistemul considerat (de exemplu nu primește și nu cedează căldură, substanță, etc.). Prin urmare echilibrul termodinamic implică atât staționaritatea parametrilor sistemului cât și staționaritatea condițiilor exterioare sistemului.

Acest mod de a defini echilibrul termodinamic este idealizat, întrucât în mod riguros, parametrii de stare ai sistemului mai prezintă încă mici variații în jurul valorilor medii la echilibru, variații care poartă numele de *fluctuații*. Studiul fluctuațiilor se face la fizica statistică.

Studiul echilibrului termodinamic a condus la stabilirea a două postulate fundamentale ale termodinamicii, cunoscute sub numele de *principiul general al termodinamicii* și respectiv *principiul zero al termodinamicii*.

Pentru început vom vorbi despre primul postulat sau principiul general al termodinamicii.

Constatările experimentale privind tendința de evoluție spre echilibru a sistemelor termodinamice izolate a permis formularea principiului general al termodinamicii: ***un sistem termodinamic izolat ajunge întotdeauna după un interval de timp la echilibru și nu poate ieși de la sine din această stare.***

Caracteristicile acestui principiu general al termodinamicii sunt:

a) are caracter director, arătând sensul evoluției sistemelor termodinamice și exprimând ireversibilitatea lor;

b) evidențiază posibilitățile termodinamicii și limitele acestora cu privire la studiul proceselor naturale.

Astfel, principiul general se aplică numai sistemelor macroscopice finite; extrapolarea sa la Universul infinit poate determina concluzii eronate (de exemplu tinderea universului privit ca sistem termodinamic la echilibru ar implica “moartea termică a Universului”)

c) nu conține precizări cu privire la intervalul de timp după care se atinge echilibrul. Descrierea atemporală a proceselor este o caracteristică și o limitare importantă a termodinamicii proceselor reversibile.

1.2.5. Transformarea sau procesul termodinamic

Orice schimbare a stării unui sistem termodinamic se numește *transformare* sau *proces*; așadar, trecerea unui sistem termodinamic de la o stare la alta poartă numele de transformare sau proces.

Transformarea sistemului este caracterizată de o serie de mărimi numite *mărimi de proces* care depind de stările prin care trece sistemul, deci de drumul urmat de sistem. Spre deosebire de acestea, *mărimile de stare* depind numai de starea sistemului la un moment dat, deci numai de parametrii stării considerate.

În caracterizarea completă a evoluției sistemelor termodinamice intervin atât mărimile de stare cât și cele de transformare.

Transformarea termodinamică, reprezentând modificări de stare ale sistemului trebuie raportate la o stare inițială (σ_i) și o stare finală (σ_f), trecerea de la starea inițială la cea finală ($\sigma_i \rightarrow \sigma_f$) făcându-se printr-o mulțime de stări intermediare, prin variația continuă a parametrilor de stare. Variația parametrilor de stare determină modificarea corespunzătoare a mărimilor de stare și de proces ale sistemelor conform relației generale:

$$F_{if} = \int_{\sigma_i}^{\sigma_f} dF$$

În cazul mărimilor de stare, variația dF dintre două stări arbitrare ale sistemului este **independentă de drum** pentru că așa cum am spus, mărimile de stare sunt asociate unei anumite stări. Matematic, această proprietate se traduce prin faptul că variația dF reprezintă o diferențială totală exactă și atunci în transformarea $\sigma_i \rightarrow \sigma_f$ rezultă că:

$$\int_{\sigma_i}^{\sigma_f} dF_s = F_s(\sigma_f) - F_s(\sigma_i)$$

În cazul unui proces ciclic, această proprietate se scrie matematic astfel:

$$\oint dF_s = 0$$

În cazul mărimilor de proces care depind de toate stările intermediare prin care trece sistemul, fiind astfel *funcționale asociate* unei mulțimi de stări, variațiile dF_p ale mărimilor de proces F_p între două stări arbitrare ale sistemului vor depinde de drum și variațiile le vom scrie ca δF_p .

$$F_{if} = \int_{\sigma_i}^{\sigma_f} \delta F_p$$

Transformările pot fi *cvasistatice* sau *necvasistatice* (nestatice).

Din experiență se știe că dacă un sistem aflat la echilibru este perturbat, sistemul revine la echilibru printr-un proces numit *proces de relaxare*.

Se numește *timp de relaxare* și se notează cu τ , timpul după care sistemul revine la starea de echilibru. El este o măsură a vitezei de relaxare.

Fie $d\sigma(t) = \sigma(t+dt) - \sigma(t)$, modificarea stării sistemului datorită variației parametrilor de stare în intervalul de timp dt .

Fie $x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_n$ variabilele care caracterizează complet stările de echilibru ale sistemului termodinamic, cu:

$x_1^i, x_2^i, \dots, x_k^i, \dots, x_n^i$ valorile variabilelor în starea inițială și

$x_1^f, x_2^f, \dots, x_k^f, \dots, x_n^f$ valorile variabilelor în starea finală

și $\frac{\Delta x_k}{\tau}$ viteza de stabilire a echilibrului.

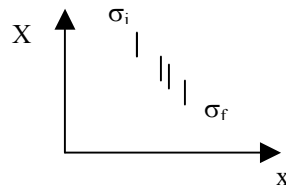
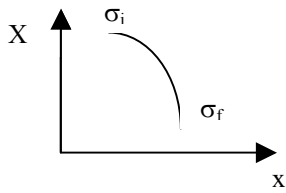
Ca urmare, un proces se numește *cvasistatic*, dacă viteza de variație a parametrilor de stare este mult mai mică decât viteza de relaxare a sistemului:

$$\frac{dx_k}{dt} \ll \frac{\Delta x_k}{\tau}$$

Dacă viteza de variație a parametrilor de stare ai sistemului este comparabilă cu viteza de relaxare, procesul se numește *nestatic*:

$$\frac{dx_k}{dt} \leq \frac{\Delta x_k}{\tau}$$

Din analiza condițiilor prezentate rezultă că în decursul unui proces *cvasistatic*, sistemul se găsește permanent în stări de echilibru. Procesele *cvasistatice* sunt procese idealizate; sistemul trecând prin stări de echilibru infinite apropiate între ele, transformarea *cvasistatică* poate fi reprezentată printr-o curbă continuă.



Transformările reale nu sunt decât aproximativ cvasistatice, stările intermediare nefiind stări de echilibru.

Procesele pot fi de asemenea procese *reversibile* sau *irreversibile*. Reversibilitatea este reprezentată prin: $\sigma_i \rightarrow \sigma_f$ și $\sigma_f \rightarrow \sigma_i$ trecerea având loc prin aceleași stări de echilibru.

Proprietatea fundamentală a proceselor cvasistatice este reversibilitatea. Ireversibilitatea este o caracteristică a proceselor reale.

Procesele reversibile nu sunt realizabile în natură, dar prezintă o mare importanță deoarece, permit punerea în evidență a mărimilor de stare termodinamice și stabilirea principiilor termodinamice.

Natura de “neechilibru” a proceselor ireversibile face ca acestea să nu poată fi reprezentate în diagrame.

Așadar, sistemul termodinamic poate fi caracterizat prin mărimi de stare și mărimi de transformare. Cea mai cunoscută mărime sau funcție de stare este energia internă iar lucrul mecanic și căldura sunt funcții de transformare sau de proces.

În termodinamica se vorbește despre funcțiile de transformare ca fiind măsura cantitativă a unei interacțiuni macroscopice a sistemului cu mediul înconjurător.

Astfel, este energia transferată de la sistem la mediu sau invers, ca urmare a interacțiunii termice, iar lucrul mecanic este energia schimbată de către sistem cu mediul ca urmare a interacțiunii mecanice.

Interacțiunea despre care vorbim este interacțiunea termodinamică (macroscopică), care presupune interacțiuni de tip mecanic, termic etc., pentru că din punct de vedere fizic există interacțiune legată de alte concepte distincte.

În consecință putem defini: a) **înveliș adiabatic**, suprafața care nu permite decât interacțiune mecanică între sistem și mediu și b) **înveliș diaterm** suprafața care permite numai interacțiune termică între sistem și mediul înconjurător.