

FIZICA STATISTICA

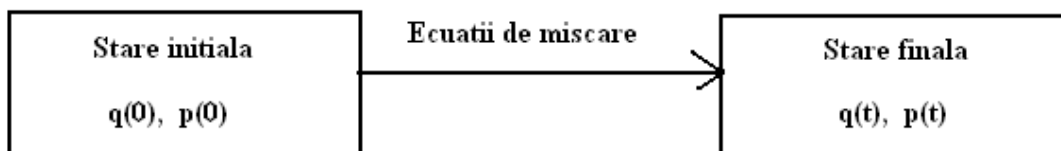
1. Obiectul si metoda fizicii statistice

1.1 Mecanica clasica

In mecanica clasica se studiaza miscarea sistemelor de n puncte materiale.
Metoda de lucru:

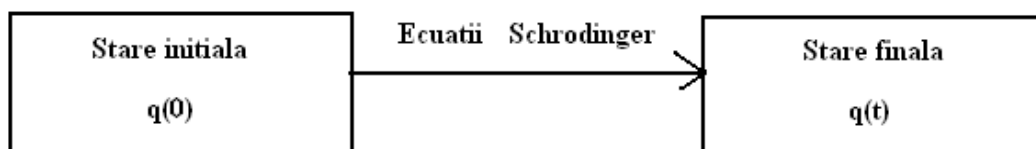
- Se considera cunoscuta starea initiala data de coordonatele si de vitezele initiale $\vec{r}_1(0), \vec{r}_2(0), \dots, \vec{r}_n(0)$ si $\vec{v}_1(0), \vec{v}_2(0), \dots, \vec{v}_n(0)$ ($3n+3n=6n$ conditii)
- Se rezolva ecuatiile lui Newton ($3n$ ecuatii cu $3n$ variabile dependente unele de altele prin *constrangeri*).
- Se gasesc coordonatele si vitezele la un moment ulterior $\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_n(t)$ si $\vec{v}_1(t), \vec{v}_2(t), \dots, \vec{v}_n(t)$.

Nota. Exista cateva metode de rezolvare mai elaborate, de exemplu metodele mecanicii analitice. In aceste cazuri se introduc *coordonatele generalizate*, care sunt un set de variabile independente care descriu complet pozitia sistemului. Ele se noteaza cu $q_1, q_2, \dots, q_f$. Numarul de coordonate independente f se numeste numarul de *grade de libertate* ale sistemului. Este mai mic decat $3n$, numarul de coordonate folosite in descrierea Newton. Se introduc de asemenea vitezele generalizate $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f$. Coordonatele generalizate descriu un spatiu cu f coordonate, numit *spatiul de configuratie*. Se pot introduce coordonatele generalizate si impulsurile generalizate $p_1, p_2, \dots, p_f$. Coordonatele si impulsurile generalizate descriu un spatiu abstract cu $2f$ coordonate, numit *spatiul fazelor* si notat cu Γ . Un punct in acest spatiu descrie complet starea sistemului de puncte.

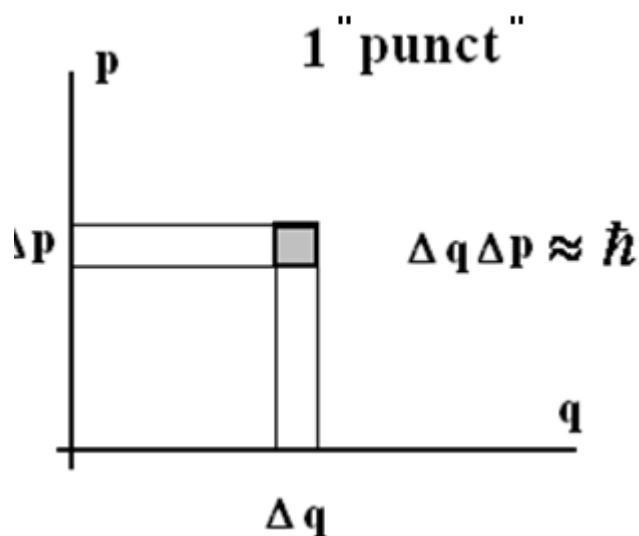


Mecanica cuantica

- Se cunosc conditiile initiale, coordonate sau impulsuri, *dar nu* si unele si altele (Heisenberg)
- Se rezolva ecuatia Schrödinger
- Se gaseste starea sistemului la momentul t



Starea nu e definita de un punct din Γ , ci de o regiune de volum $(\Delta x \Delta p)^f \approx \hbar^f$.



Fizica statistica

Sistemele din fizica statistica au un numar de particule de ordinul numarului lui Avogadro. Metodele mecanicii clasice nu se pot aplica deoarece:

- nu putem masura coordonatele si vitezele initiale (erori)
- nu putem rezolva un numar asa mare de ecuatii
- nu putem urmari fiecare particula in parte, pentru a vedea daca am calculat corect

De aceea se folosesc metode statistice. Rezultatele statistice sunt valabile pentru un număr mare de particule. Erorile relative sunt $\propto \frac{1}{\sqrt{N}}$, N fiind numărul de particule.

Fizica statistică studiază adesea sisteme formate dintr-un număr foarte mare de particule, care pot fi identice, sau diferite. Știind legile microscopice de interacțiune și de mișcare, trebuie dedusă comportarea termodinamică. *Este un caz special de sistem complex*, cel mai bine studiat și primul în evoluția istorică. Noi vom studia mai ales fizica statistică a sistemelor la echilibru.

Ne limităm la *sisteme de particule identice*:

- dacă particulele sunt *clasice*, ele sunt *discernabile*; satisfac *distributia Boltzmann*
- dacă particulele sunt *cuantice*, ele sunt *indiscernabile*; dacă au spin întreg satisfac *distributia Bose-Einstein*; dacă au spin semi-întreg satisfac *distributia Fermi-Dirac*.

Fizica Statistică este legată de Teoria Informației – și, mai de curând, de Informatica Cuantică – prin noțiunea de **entropie**, introdusă de Clausius, fundamentată de Boltzmann și aplicată în teoria informației de către Shannon.

Observație. Este clar că entropia lui Shannon este legată de necunoașterea unor informații și pare să nu fie legată de entropia fizică a lui Boltzmann, care este legată de mărimi energetice. Totuși legătura există și a fost pusă în evidență de Jaynes și de Landauer. [a se vedea articolele anexate ale acestor autori].

Marimi importante

- 1. **Spatiul fazelor Γ** : cu $2f \sim 10^{23}$ coordonate
- 2. **Macro stare**: starea macroscopică, termodinamică, descrisă de puțini parametri ~ 10 .
- 3. **Micro stare**: starea sistemului definită în Γ prin coordonatele și impulsurile tuturor particulelor, $2f \sim 10^{23}$ parametri.
- 4. **Colectiv statistic virtual**: mulțimea de microstări compatibile cu o macro stare.
- 5. **Ponderea statistică Ω** : numărul de microstări din colectivul statistic.

Observație. Acest număr este enorm. O estimare inițială se poate face astfel: entropia este o funcție aditivă, adesea este proporțională cu numărul de particule din sistem. Conform

relatiei lui Boltzmann (vezi [cursul III](#), relatia 2.3.) $[S = k \ln \Omega]$, asadar $\Omega = e^{S/k} \propto e^N$. Pentru $N = N_A \cong 6 \times 10^{23}$ rezulta $\Omega \propto \exp[6 \cdot 10^{23}] \approx 10^{2,5 \cdot 10^{23}}$. De aceea se foloseste mai ales logaritmul ponderii statistice.

2. Principii

1. Probabilitati a priori egale.

2. Starea de echilibru este cea mai probabila.

3. Marimile macroscopice sunt mediile marimilor microscopice.

Pana aici am facut, fara desenele din spatiul fazelor si fara tipurile de particule identice.

Ei nu stiu decat ca sunt foarte multe particule si foarte multe stari microscopice pt una macroscopica. Da aia trebuie sa gasim starea cea mai probabila, cu ponderea statistica maxima.

3. Cum gasim starile de echilibru ?

- 1. Determinam ponderea statistica Ω *inventivitate*
- 2. Calculam maximul lui Ω *putina analiza matematica*
- 3. Calculam mediile si gasim comportarea macroscopica (termodinamica) *putina fizica.*

**Ar trebui sa stie extremele cu legaturi. Chiar daca nu le stiu, NU DEMONSTRATI
METODA, o aplicati doar**

1. Extreme cu legaturi, multiplicatori Lagrange

(după http://en.wikipedia.org/wiki/Lagrange_multiplier)

Cautam extremele unei functii daca exista constrangeri.

De exemplu sa cautam maximul functiei $f(x, y)$ daca, in acelasi timp, $g(x, y) = c$.

In absenta constrangerilor, maximele se gasesc printre punctele in care se anuleaza derivatele partiale de ordinul intai. Intr-adevar, in apropierea acestor puncte variatia functiei se anuleaza:

$$\delta f = \frac{\partial f}{\partial x} \delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \delta y = 0 \quad (\text{A.1.1})$$

Deoarece variabilele x si y sunt independente, la fel sunt variatiile lor si derivatele partiale se anuleaza:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (\text{A.1.2})$$

Acum sa cautam maximul functiei $f(x, y)$ daca, in acelasi timp, $g(x, y) = c$. Acum variatiile δx si δy nu mai sunt independente si deci derivatele partiale nu se mai anuleaza. Tot ce putem spune este doar ca (1) ramane valabila.

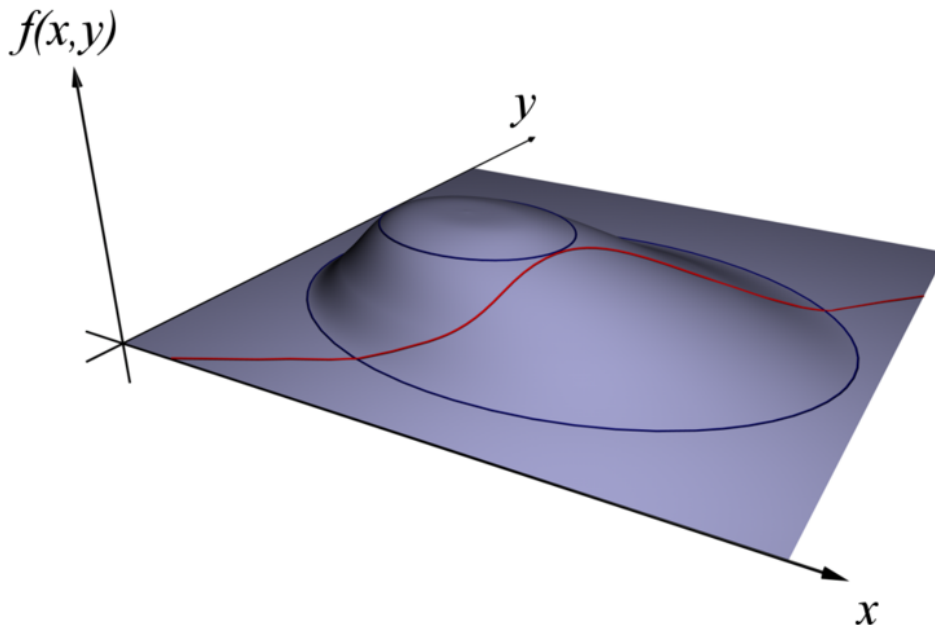


Figura 1: Cautam punctul (x, y) unde $f(x, y)$ este maxima, cu constrangerea (in rosu) $g(x, y) = c$.
Se introduce o noua necunoscuta λ , numita multiplicator Lagrange si studiem functia Lagrange

$$\Lambda(x, y, \lambda) = f(x, y) + \lambda(g(x, y) - c) \quad (\text{A.1.3})$$

Punctele de maxim ale lui $f(x, y)$ se gasesc printre punctele stationare ale lui $\Lambda(x, y, \lambda)$.

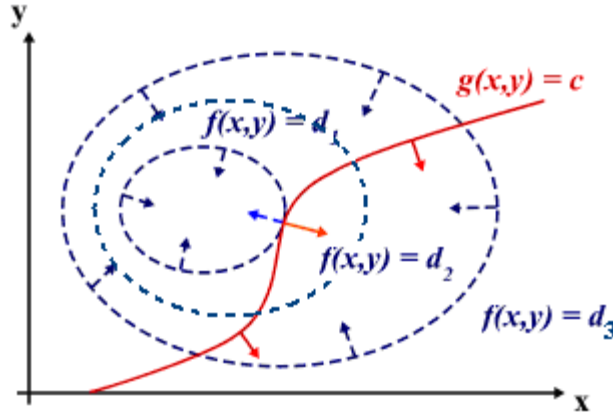


Figura 2: Curbe de nivel pt Fig. 1. Linia rosie este constrangerea $g(x, y) = c$. Liniile albastre sunt curbele de nivel pt $f(x, y)$. Solutia este data de punctul unde linia rosie este tangenta la una din curbele albastre.

Daca parcurgem curba rosie $g(x, y) = c$ intersectam diverse curbe de nivel ale lui $f(x, y)$, adica valoarea functiei $f(x, y)$ variaza. Valoarea nu variaza – adica suntem intr-un punct de extrem – numai daca linia $g(x, y) = c$ este tangenta la curbele de nivel ale lui $f(x, y)$. Daca tangentele la cele doua curbe coincid, la fel se intampla cu normalele, adica gradientii sunt paraleli. Asadar cautam punctele in care $\nabla_{x,y} f = -\lambda \nabla g_{x,y}$ si , in acelasi timp, $g(x, y) = c$. Ecuatia care da aceste conditii este

$$\nabla_{x,y,\lambda} \Lambda(x, y, \lambda) = \nabla_{x,y,\lambda} (f(x, y) + \lambda(g(x, y) - c)) = 0 \quad (\text{A.1.4})$$

Gradientul dupa λ da constrangerea $g(x, y) = c$, iar gradientul dupa x si y este:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x} \right) \vec{u}_x + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y} \right) \vec{u}_y = 0 \quad (\text{A.1.5})$$

sau, in general,

$$\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial g_j}{\partial x_i} \right) \vec{u}_i = 0.$$

Deoarece versorii sunt ortogonali, fiecare paranteza este nula. Pentru 2 constrangeri in n dimensiuni:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_i} + \lambda_2 \frac{\partial g_2}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A.1.6})$$

2. Aproximatia Stirling

3. Numarul de stari microscopice dintr-un ansamblu virtual poate fi enorm: daca numarul de particule este de ordinul numarului lui Avogadro, atunci numarul de stari poate fi de ordinul $10^{10^{100}}$ si variaza extrem de rapid cu populatiile diverselor stari. Maximele unor astfel de functii sunt foarte ascutite si se lucreaza cu logaritmi. Vom avea nevoie de o aproximatie a lui $\ln(n!)$, cu $n \gg 1$. Aproximatia se demonstreaza neriguros asa:

$$\ln(n!) = \sum_{k=1}^n \ln k \approx \int_1^n \ln x dx = [x \ln x - x]_1^n = n \ln n - n + 1 \approx n \ln n - n$$

$$\ln(n!) \approx n \ln n - n, \quad n \gg 1 \quad (\text{A.2.1})$$

O aproximatie mai exacta se gaseste, de exemplu, in « Mathworld », la adresa :

(<http://mathworld.wolfram.com/StirlingsApproximation.html>)

$$\ln(n!) \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) \quad (\text{A.2.2})$$

Aproximatia (2) e corecta si pentru numere mici, (1) subvalueaza rezultatul.

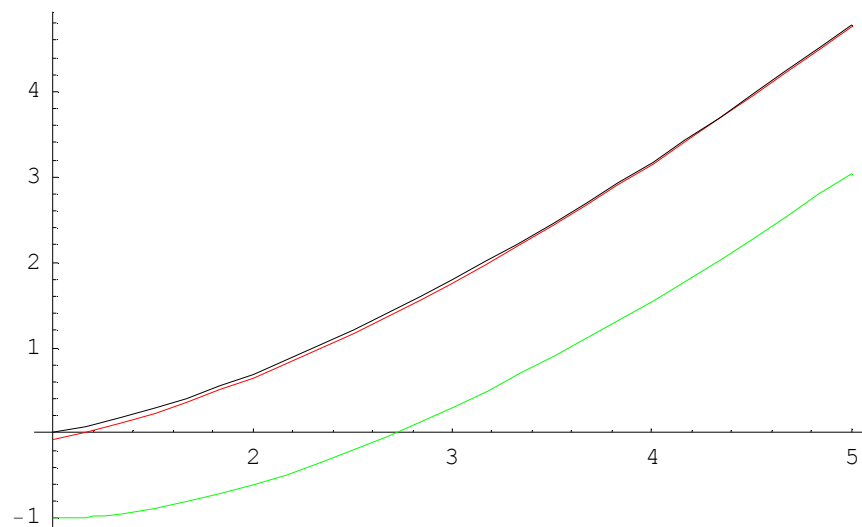


Figura 3'. Cu negru : $\ln(n!)$; cu verde $n \ln n - n$; cu rosu: $n \ln n - n + 1/2 \ln(2\pi n)$. $1 \leq n \leq 5$

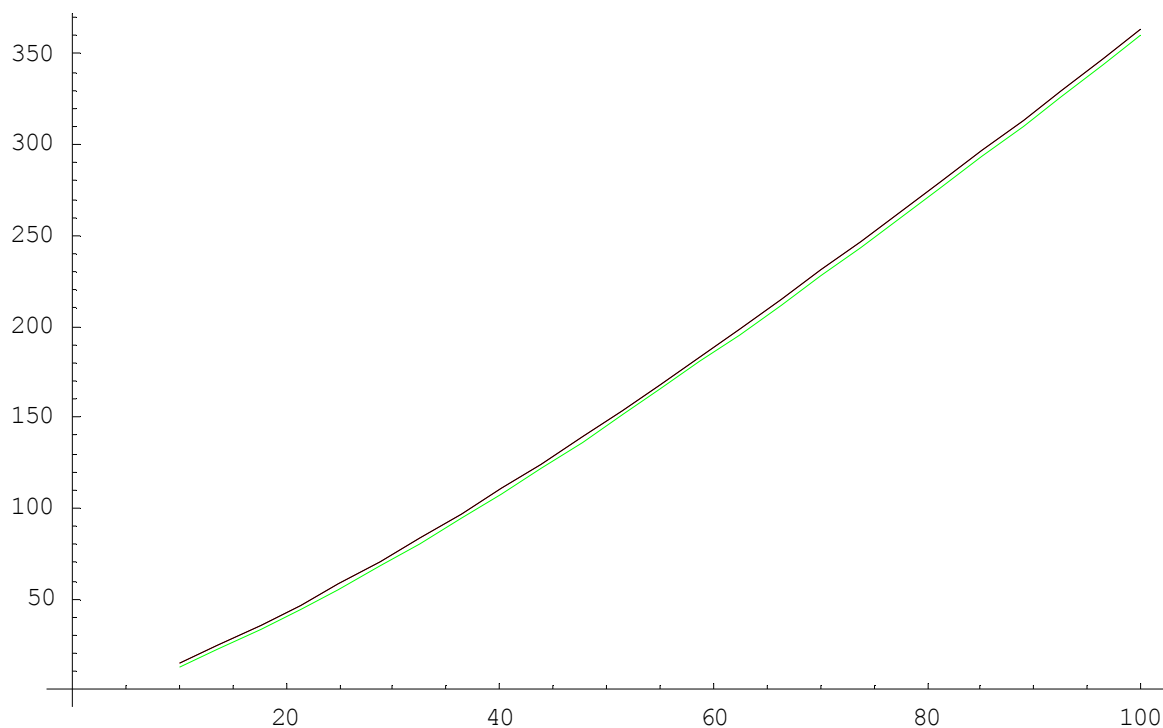


Figura 3'' : . Cu negru : $\ln(n!)$; cu verde $n \ln n - n$; cu roșu: $n \ln n - n + 1/2 \ln(2\pi n)$. $10 \leq n \leq 100$

Eroarea relativă $\varepsilon = \frac{\ln(n!) - (n \ln n - n)}{\ln(n!)}$ variază ca în Fig. 4:

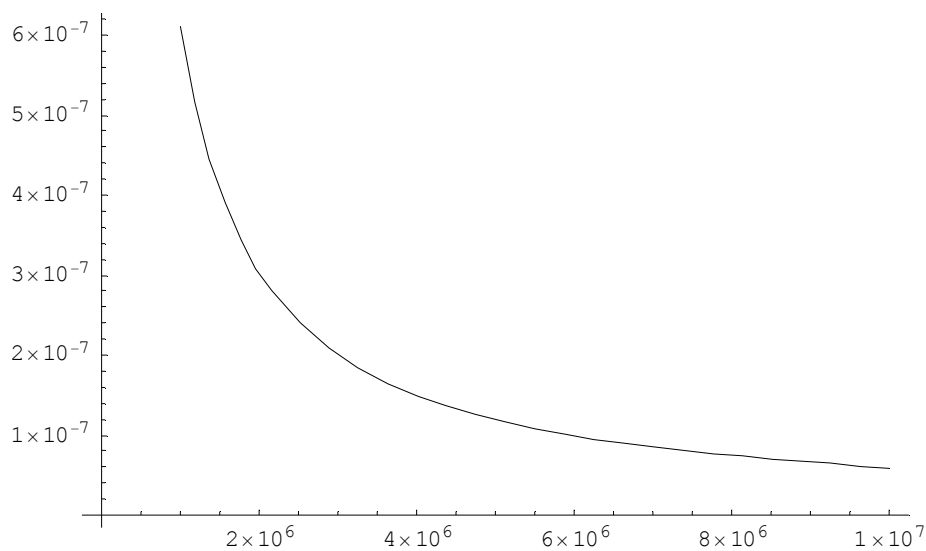


Figura 4: Eroarea relativă dată de aproximația Stirling pentru $10^6 \leq n \leq 10^7$.

Eroarea relativă devine nesemnificativă pentru numere obișnuite de molecule, de ordinul numărului lui Avogadro.

4. Putina termodinamica **Am facut toate astea saptamana trecuta.**

Reamintim cateva rezultate din termodinamica.

Principiul general: un sistem izolat ajunge totdeauna la echilibru si nu iese din aceasta stare fara variatia parametrilor externi.

Observatie: Chiar la echilibru parametrii sistemului fluctueaza, adica variaza putin in jurul valorilor stationare. “Putin” inseamna ca erorile relative in determinarea parametrilor (temperatura, presiune, volum, energie interna, energie libera, etc) sunt de ordinul $N^{-1/2}$, ceea ce pentru $N \approx 10^{24}$ inseamna 10^{-12} .

Principiul zero: Temperatura (empirica) este functie de stare.

Observatie: Se bazeaza pe tranzitivitatea echilibrului TD; doua sisteme in echilibru cu al treilea sunt in echilibru intre ele.

Principiu intai: energia interna este o functie de stare a carei variatie este egala cu suma dintre caldura si lucru mecanic:

$$dU = \delta Q + \delta L = \delta Q + \sum A_i da_i \quad (\text{A.3.1})$$

Observatii: Caldura si lucrul **nu sunt** functii de stare, ci de proces.

Parametrul de forta pentru un sistem simplu este $A = -p$

Principiul al doilea:

- pentru procese reversibile – exista o functie de stare numita **entropie** definita prin:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{A.3.2'})$$

- pentru procese ireversibile – exista o functie de stare numita **entropie** pentru care

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{A.3.2''})$$

Observatii: Principiu I (3.1) se scrie

$$TdS = dU - \sum A_i da_i \quad \text{sau} \quad TdS \geq dU - \sum A_i da_i \quad (\text{A.3.3})$$

Entropia este o functie de stare aditiva (sau extensiva), adica depinde de marimea sistemului. Din (3.2'') rezulta ca pentru sisteme izolate adiabatic, pentru care $\delta Q = 0$, **entropia creste** in toate procesele ireversibile si ramane constanta in procesele reversibile. Tinand cont de principiul general, rezulta ca **entropia unui sistem izolat adiabatic este maxima la echilibru**.

Principiul al treilea: La temperaturi apropiate de 0 K entropia sistemelor tinde spre zero:

$$S \rightarrow 0 \quad \text{pentru} \quad T \rightarrow 0$$

Sisteme deschise (cu numar variabil de particule): presupunem ca sistemul este format din k tipuri de particule (de diverse feluri, sau de acelasi fel in diverse stari de agregare). Principiul I se modifica prin introducerea unui termen care tine cont de posibilitatea ca numerele de particule sa varieze. Notand cu N_j numarul de particule de tip j , scriem:

$$\boxed{dU = TdS + \sum_{i=1}^n A_i da_i + \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j} \quad (\text{A.3.4})$$

Marimile μ_j se numesc *potentiale chimice* si reprezinta energia necesara pentru a modifica cu o unitate numarul de particule de tip j .

Observatie: exista potentiale chimice definite pe particula, sau pe mol, etc.

Echilibrul intr-un sistem TD *Asta nu le-am spus*

Faza este o portiune omogena a unui sistem, separata de restul sistemului printr-o suprafata la traversarea careia diverse marimi (densitatea, marimi de material electrice sau magnetice, indice de refractie) au discontinuitati. Asadar faza nu este totuna cu starea de agregare.

Se numeste **component** fiecare compus chimic din sistem.

Exemple:

- o faza cu mai multi componenti – un amestec de gaze, un aliaj omogen
- un component cu mai multe faze – apa lichida in contact cu vapori de apa.

Echilibrul intr-un sistem TD. Pentru ca un sistem TD cu mai multe faze sa se afle in echilibru, trebuie sa existe

- echilibru termic – aceeasi temperatura

- echilibru mecanic – aceeași presiune
- echilibru chimic – același potențial chimic

Distributiile particulelor identice

1. Distributia Boltzmann

1.1. Modelul. Ponderea statistica

Studiem $N \gg 1$ particule clasice (*identice, dar discernabile*) care au mai multe stari posibile. Pe o stare se pot gasi oricate particule, si in acest sens particulele nu interactioneaza intre ele. Energia fiecarei particule ia una dintre valorile cuantificate

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_1 \leq \dots \leq \varepsilon_z \quad (1.1)$$

Starile energetice au degenerarile

$$g_1, g_2, \dots, g_z, \text{ considerate } \gg 1 \quad (1.2)$$

Vrem sa gasim la echilibru populatiile (numerele de particule) de pe fiecare nivel, notate cu

$$n_1, n_2, \dots, n_z \quad (1.3)$$

Atat numarul total de particule N , cat si energia totala U a sistemului sunt constante :

$$\boxed{\sum n_i = N = \text{const}} \quad (1.4)$$

$$\boxed{\sum n_i \varepsilon_i = U = \text{const}} \quad (1.5)$$

Conform principiilor FS, trebuie sa determinam ponderea statistica a starilor si sa calculam maximul acesteia in functie de n_i , tinand cont de constrangerile (1.4) si (1.5). In cate feluri diferite putem aseza N particule pe z nivele de energie, punand n_1 pe primul nivel, n_2 pe al doilea s.am.d. ? Este evident ca toate aranjamentele se obtin permutand particulele si exista $N!$ permutari. Dar orice permutare a particulelor de pe aceeasi stare nu duce la o noua aranjare. Asadar numarul de aranjari felurite este dat de $W'_{Bz} = \frac{N!}{\prod n_i!}$.

Fixand o valoare pentru i calculam numarul de asezari a celor n_i particule pe cele g_i sub-nivele. Fiecare poate fi asezata in g_i feluri, deci toate pot fi asezate in $W''_{Bz} = g_i^{n_i}$ feluri diferite. Ponderea statistica pe care o cautam este produsul rezultatelor:

$$\Omega_{Bz} = N! \prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (1.6)$$

1.2. Populatiile medii la echilibru **NU demonstratia pentru examenul din 2016**

Cautam maximul lui $\ln \Omega_{Bz}$ din (1.6), folosind metoda multiplicatorilor Lagrange din anexele matematice :

$$\ln \Omega_{Bz} \approx N \ln N - N + \sum n_i \ln g_i - \sum (n_i \ln n_i + n_i) = N \ln N + \sum n_i \ln \frac{g_i}{n_i},$$

la ultima egalitate am folosit (1.4).

$$\delta \ln \Omega_{Bz} = \sum \frac{\partial \ln \Omega_{Bz}}{\partial n_i} \delta n_i = \sum \left(\ln \frac{g_i}{n_i} - n_i \frac{1}{n_i} \right) \delta n_i \quad (1.7)$$

Calculam variatiile in (1.4) si (1.5) si gasim:

$$\sum \delta n_i = 0, \quad (1.8)$$

$$\sum \varepsilon_i \delta n_i = 0 \quad (1.9)$$

Calculam (1.7) + $\lambda \times (1.8) - \beta \times (1.9)$ si gasim relatia finala cu variatii δn_i independente:

$$\sum \left(\ln \frac{g_i}{n_i} - 1 + \lambda - \beta \varepsilon_i \right) \delta n_i = 0$$

$$\ln \frac{g_i}{n_i} - 1 + \lambda - \beta \varepsilon_i = 0 \quad \forall i = 1, 2, 3, \dots, z$$

Rezulta distributia Boltzmann la echilibru. Populatiile medii la echilibru sunt:

$$\langle n_i \rangle_{Bz} = A g_i \exp[-\beta \varepsilon_i] \quad (1.10)$$

Din conditiile (1.4) si (1.5) se gaseste constanta de normare A :

$$A = \frac{N}{\sum g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]} = \frac{N}{Z_1} \quad (1.11)$$

Marimea

$$Z_1 = \sum g_i \exp[-\beta \varepsilon_i] \quad (1.12)$$

se numeste *functie de partitie* sau *suma (integrala) de stare* (referitoare la o particula, de unde indicele 1). Scriem :

$$\langle n_i \rangle_{Bz} \equiv n_i = N \frac{g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]}{Z_1} = N \frac{g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]}{\sum g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]} \quad (1.13)$$

Probabilitatea ca starea cu energie ε_i sa fie ocupata cu n_i particule este

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]}{\sum g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]} = \frac{g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]}{Z_1} \quad (1.14)$$

Folosind (1.5) se poate arata ca parametrul β , cu dimensiuni J^{-1} , este dat de

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (1.15)$$

cu $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, constanta lui Boltzmann.

Observatie: comportarea TD este data de functia de partitie Z_1 .

2. Distributia Maxwell

Aplicam distributia Boltzmann (1.10) unui gaz ideal monoatomic format din N particule libere, fiecare cu masa m , ansamblul aflandu-se la temperatura constanta T . Energia fiecarui atom este $\varepsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$. Sumele din relatiile anterioare se inlocuiesc cu integrale, cu schimbarea $\sum g_i \Rightarrow \iiint dv_x dv_y dv_z$. Daca ne intereseaza numai valorile absolute ale vitezelor, nu si directia lor, trecem la coordonate sferice in spatiul vitezelor. In cazul izotrop se integreaza dupa unghiuri si se gaseste

$$N = 4\pi A \int v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv$$

Numarul de molecule cu vitezele cuprinse intre v si $v+dv$ este dat de $n_v dv$, cu

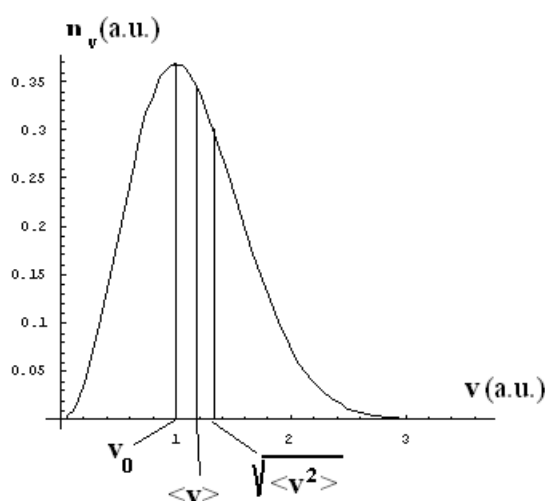
$$n_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] \quad (1.16)$$

Am utilizat integrala Gauss (Poisson):

$$\int_0^\infty \exp \left[-\frac{v^2}{a} \right] dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

unde in cazul nostru $a = \frac{2kT}{m}$. Apoi am integrat prin parti.

Aceasta este distributia Maxwell dupa viteze.



$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{mol}}}, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol}}}, \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} \quad (1.17)$$

3. Distributia Bose-Einstein **NU demonstratia pentru examenul din 2016**

Reluam tot ce am spus la inceputul cap. 2, pana la relatia (1.5), cu urmatoarea schimbare: particulele sunt identice si *indiscernabile*, ele se pot gasi oricate intr-o stare. Relatiile (1.1)-(1.5) raman corecte. Dar deoarece particulele sunt indiscernabile, exista un singur

mod de a le repartiza pe subnivele. Trebuie calculat numai analogul marimii W'''_{Bz} , care se inlocuieste in felul urmator. Pentru fiecare i trebuie sa impartim n_i particule pe g_i subnivele. Rationamentul se face mai usor daca ne inchipuim ca starea cu energie ε_i este impartita in g_i "sertare" care au intre ele g_i-1 pereti. Plecand de la o distributie oarecare a atomilor in "sertare" obtinem o alta permutand intre ei cei g_i+n_i-1 atomi si pereti. Obtinem $(g_i + n_i - 1)!$ noi aranjari. Dar acestea nu sunt noi daca permutam numai peretii intre ei, sau numai atomii intre ei. Asa incat pentru fiecare i exista $\frac{(g_i + n_i - 1)!}{(g_i - 1)!n_i!}$ moduri diferite de aranjare a atomilor. Ponderea statistica este:

$$\Omega_{BE} = \prod \frac{(g_i + n_i - 1)!}{(g_i - 1)!n_i!} \quad (1.18)$$

Procedand ca in cap. (1.2) gasim in final:

$$\langle n_i \rangle_{BE} = \frac{g_i}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu_B)] - 1} \quad (1.19)$$

Aici $\beta = 1/kT$, iar μ_B este potentialul chimic al tipului de particule, care depinde de temperatura (vezi anexa fizica). Dupa cum se va vedea la studiul condensarii Bose-Einstein, $\mu_B \leq \varepsilon_1 \equiv \varepsilon_{\min}$; daca se alege $\varepsilon_{\min} = 0$ rezulta $\mu_B \leq 0$.

Puteti spune de ce ?

4. Distributia Fermi-Dirac **NU demonstratia pentru examenul din 2016**

Principiul de excluziune al lui Pauli implica $n_i \leq g_i$. Repartitia pe diverse stari este unica, deoarece : particulele sunt identice si *indiscernabile* ca si in distributia Bose-Einstein. Se obtine pentru fiecare energie, deci pentru fiecare i un numar de posibilitati

diferite egal cu $C_{n_i}^{g_i} = \frac{n_i!}{g_i!(g_i - n_i)!}$. In total gasim ponderea statistica

$$\Omega_{FD} = \prod \frac{n_i!}{g_i!(g_i - n_i)!} \quad (1.20)$$

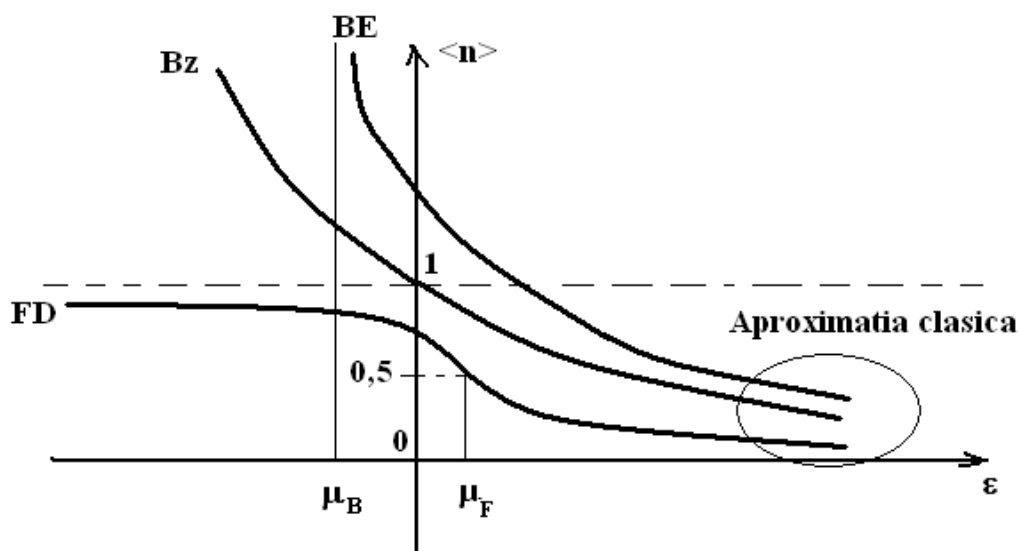
Procedand ca mai sus gasim distributia Fermi-Dirac cea mai probabila (la echilibru):

$$\langle n_i \rangle_{FD} = \frac{g_i}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu_F)] + 1} \quad (1.21)$$

Aici $\beta = 1/kT$, iar μ_F este potentialul chimic al tipului de particule, numit si nivel Fermi, care depinde de temperatura (vezi anexa fizica). La temperaturi obisnuite (mai mici decat 10^5 K) $\mu_F > \varepsilon_1 \equiv \varepsilon_{\min}$, prin aceasta pozitia nivelului Fermi deosebindu-se principial de pozitia potentialului chimic pentru bosoni, care este intotdeauna sub minimul energiei.

Observatii.

1. Distributiile cuantice trec in distributia clasica Boltzmann daca la numitorul expresiilor (I19) si (I21) se poate neglija unitatea fata de exponentiala. Situatie este schitata mai jos.



2. Daca numarul total de particule nu este constant, atunci conditia (1.4) nu exista si nu avem doi multiplicatori Lagrange, ci numai cel asociat unei energii constante. In relatiile anterioare acest lucru se obtine anuland potentialul chimic. Pentru bosoni aceasta situatie se intalneste la fotoni, care sunt absorbiti si emisi in timpul stabilirii echilibrului si chiar in starea de echilibru. De aceea potentialul chimic al fotonilor este nul.

Calculul marimilor termodinamice

1. Relatia lui Boltzmann [Da pt examenul din 2016 cu demo](#)

Entropia este o masura termodinamica a dezordinii. Ponderea statistica masoara si ea dezordinea dpdv microscopic. Boltzmann ~ 1855 a postulat o relatie intre cele doua marimi.

Demonstratie simplificata. Presupunem ca entropia S depinde de ponderea statistica Ω , $S = S(\Omega)$. Ne imaginam un sistem in echilibru pe care il impartim in doua subsisteme Σ_1 si Σ_2 . Entropia fiecarui subsistem depinde numai de ponderea statistica a acestuia: $S_1 = S_1(\Omega_1)$ si $S_2 = S_2(\Omega_2)$. Entropia sistemului intreg se obtine prin adunare si depinde de ponderea statistica totala, care este produsul ponderilor celor doua subsisteme:

$$S_{12}(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = S_1(\Omega_1) + S_2(\Omega_2)$$

Derivam succesiv:

$$\frac{\partial S_{12}}{\partial \Omega_1} = \frac{dS_1(\Omega_1)}{d(\Omega_1)} = \frac{dS_{12}(\Omega_1\Omega_2)}{d(\Omega_1\Omega_2)} \frac{\partial(\Omega_1\Omega_2)}{\partial \Omega_1} = \Omega_2 \frac{dS_{12}(\Omega_1\Omega_2)}{d(\Omega_1\Omega_2)}$$

$$\frac{\partial S_{12}}{\partial \Omega_2} = \frac{dS_2(\Omega_2)}{d(\Omega_2)} = \frac{dS_{12}(\Omega_1\Omega_2)}{d(\Omega_1\Omega_2)} \frac{\partial(\Omega_1\Omega_2)}{\partial \Omega_2} = \Omega_1 \frac{dS_{12}(\Omega_1\Omega_2)}{d(\Omega_1\Omega_2)}$$

Ramanem cu:

$$\frac{dS_1(\Omega_1)}{d(\Omega_1)} = \Omega_2 \frac{dS_{12}(\Omega_1\Omega_2)}{d(\Omega_1\Omega_2)} \quad (2.1),$$

$$\frac{dS_2(\Omega_2)}{d(\Omega_2)} = \Omega_1 \frac{dS_{12}(\Omega_1\Omega_2)}{d(\Omega_1\Omega_2)} \quad (2.2)$$

Inmultim (1) cu Ω_1 , (2) cu Ω_2 si observam ca in dreapta se gaseste aceeaasi expresie

$\Omega_1\Omega_2 \frac{dS_{12}(\Omega_1\Omega_2)}{d(\Omega_1\Omega_2)}$. Asadar:

$$\Omega_1 \frac{dS_1(\Omega_1)}{d(\Omega_1)} = \Omega_2 \frac{dS_2(\Omega_2)}{d(\Omega_2)} = \Omega_1 \Omega_2 \frac{dS_{12}(\Omega_1 \Omega_2)}{d(\Omega_1 \Omega_2)}$$

Prima parte depinde doar de subsistemul 1; a doua parte doar de subsistemul 2; impartirea intreg in doua subsisteme este arbitrara, asa ca pentru toate sistemele la echilibru marimea $\Omega \frac{dS(\Omega)}{d(\Omega)}$ este constanta:

$$\Omega \frac{dS(\Omega)}{d(\Omega)} = k, \text{ de unde } \boxed{S = k \ln \Omega} \quad (2.3)$$

Constanta $k \cong 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ este constanta lui Boltzmann.

2. Marimile termodinamice deduse din functia de partitie **Faceti va rog energia interna, presiunea (si, eventual, entropia), ca sa putem deduce legea gazului ideal.**

2.1 Energia interna

Reluam distributia Bz (1.13)

$$\langle n_i \rangle_{Bz} \equiv n_i = N \frac{g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]}{Z_1} = N \frac{g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]}{\sum g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]} \quad (1.13)$$

Probabilitatea de “ocupare a starii i ”:

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{\langle n_i \rangle_{Bz}}{N} = \frac{g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]}{Z_1} = \frac{g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]}{\sum g_i \exp[-\beta \varepsilon_i]}$$

Energia interna este data de (1.5):

$$U = \sum n_i \varepsilon_i = \frac{N}{Z_1} \sum \varepsilon_i g_i \exp[-\beta \varepsilon_i] = -\frac{N}{Z_1} \left(\frac{\partial Z_1}{\partial \beta} \right)_V = -N \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right)_V \quad (2.4')$$

sau

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_V \quad (2.4'')$$

2.2 Entropia S si energia libera F

Logaritmam (1.13) sub forma:

$$\ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) = \ln \frac{Z_1}{N} + \beta \varepsilon_i$$

Scriem ca in §1.2

$$\ln \Omega_{Bz} \approx N \ln N + \sum n_i \ln \frac{g_i}{n_i}$$

Folosim (2.3) si gasim

$$S = kN \ln N + k \sum n_i \left(\ln \frac{Z_1}{N} + \beta \varepsilon_i \right) = kN \ln N + kN \ln Z_1 - kN \ln N + k\beta U$$

$$\boxed{S = Nk \ln Z_1 + \frac{U}{T} = Nk \left[\ln Z_1 + T \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_V \right] = Nk \left[\frac{\partial (T \ln Z_1)}{\partial T} \right]_V} \quad (2.6)$$

Energia libera este:

$$\boxed{F = U - TS = -NkT \ln Z_1} \quad (2.7)$$

Folosind (A.3.7) putem regasi expresia (2.6) a entropiei.

Inversand (2.7) gasim:

$$Z_1 = \exp \left[-\frac{F}{NkT} \right] \quad (2.8)$$

2.3 Alte marimi termodinamice

Pornim de la (A.3.7) si scriem:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \left[\frac{\partial (T \ln Z_1)}{\partial T} \right]_V$$

$$\boxed{p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = NkT\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}\right)_T} \quad (2.9)$$

Entalpia (A.3.8) si entalpia libera (A.3.10'') rezulta usor:

$$H = U + pV = NkT \left[T \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \right)_T \right] \quad (2.10)$$

$$G = H - TS = F + pV = NkT \left[-\ln Z_1 + V \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \right)_T \right] \quad (2.11)$$

3. Distributia canonica a lui Gibbs **NU pentru examenul din 2016**

Toate relatiile anterioare sunt valabile pentru ansambluri de particule identice. Gibbs a generalizat rezultatele lui Boltzmann pentru sisteme termodinamice oarecare formate dintr-un numar mare de particule oarecare.

Fie un sistem format din $N \gg 1$ particule, sistem aflat la temperatura constanta T . Introducem un numar foarte mare N_i de sisteme virtuale identice cu cel initial. Energia de interactiune dintre acestea este destul de mica pentru a putea vorbi de echilibrul fiecaruia, dar indeajuns de mare pentru ca toate sa se afle la aceeaasi temperatura. Ansamblul tuturor celor N_i sisteme este izolat si se numeste *ansamblul canonic (sau macrocanonic, daca sistemele pot schimba si particule) al lui Gibbs*.

In loc sa folosim sume, se trece la integrale in spatiul fazelor Γ , probabilitatile trec in densitati de probabilitate, iar degenerarea trece in densitatea de nivele energetice. Fara sa refacem toate calculele, dam cateva rezultate.

Funcția de partitie corectata a sistemului este Z data de:

$$\boxed{Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp[-\beta \mathcal{H}] d\Gamma} \quad (2.12)$$

Corectiile apar la numitor. Am impartit cu $N!$ pentru a tine cont de indiscernabilitate si cu h^{3N} pentru a tine cont de principiul de incertitudine al lui Heisenberg. $d\Gamma$ reprezinta elementul de volum din spatiul fazelor $d\Gamma = \prod_{j=1}^f dq_j dp_j$. Hamiltonianul sistemului reprezinta energia totala; daca folosim coordonate carteziane si energia potentiala nu depinde decat de coordonate scriem:

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^n \frac{\vec{p}_j^2}{2m_j} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.13)$$

Toate marimile TD sunt date de relatii analoge celor din §2.

$$U = \langle E \rangle = \frac{\int E \exp[-\beta E] d\Gamma}{\int \exp[-\beta E] d\Gamma} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (2.14)$$

4. Aplicatii

4.1 Gazul ideal

Un gaz perfect monoatomic este format din N atomi identici, fiecare de masa m si ocupa volumul V . Gasiti marimile termodinamice ale gazului.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{j=1}^n \frac{\vec{p}_j^2}{2m} = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{3N} p_j^2 \\ Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_{j=1}^{3N} \exp\left[-\frac{p_j^2}{2mkT}\right] dp_j \prod_{l=1}^{3N} dx_l \\ Z &= \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$F = -kT \ln Z = -kT \left(N \ln V + \frac{3N}{2} \left(\ln \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) - N \ln N + N \right)$$

Sau, punand in evidenta caracterul extensive al energiei libere

$$F = -NkT \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + 1 \right)$$

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3N}{2} kT = \frac{3}{2} RT \quad (\text{pt. 1 mol})$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = kNT / V, \text{ sau } pV = NkT = RT \quad (\text{pt. 1 mol})$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \left(\ln \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + 1 + \frac{3}{2} \right)$$

4.2. Echipartitia energiei **NU pentru examenul din 2016**

Notam cu X_k oricare din variabilele q_k sau p_k din spatiul fazelor Γ . Notam cu I_{2f} integrala pe tot spatiul fazelor din relatia de normare (2.19) si separam una din integralele dupa coordonata X_j :

$$\frac{1}{Z} \int \int \dots \int \left(\int \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(p, q)}{kT} \right] dX_j \right) \prod_{k \neq j} dX_k = 1$$

Integram prin parti dupa X_j in integrala interioara si obtinem:

$$\int \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(p, q)}{kT} \right] dX_j = \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(p, q)}{kT} \right]_{X_j=a}^{X_j=b} + \frac{1}{kT} \int \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(p, q)}{kT} \right] X_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial X_j} dX_j$$

Termenul integrat se anuleaza, deoarece la limite sau coordonatele sunt nule, sau energia tinde spre infinit. Ultima integrala se adauga celor I_{2f-1} si dupa inmultirea cu inversul functiei de partitie obtinem media:

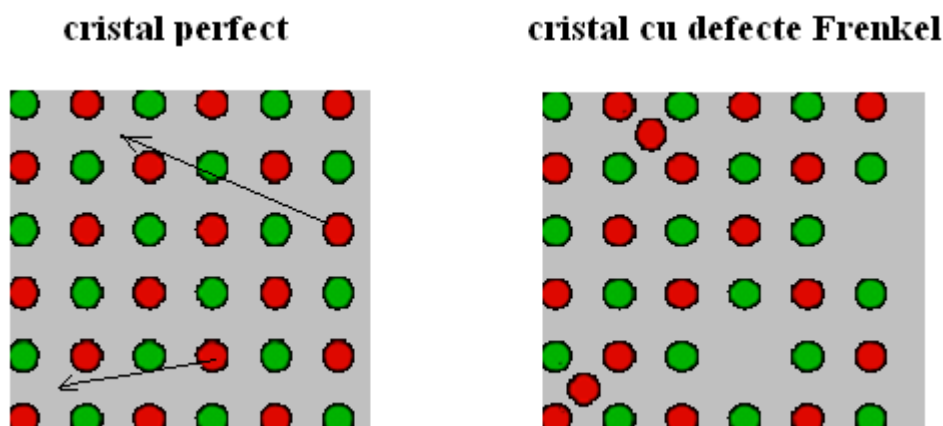
$$\left\langle X_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial X_j} \right\rangle = \frac{1}{\beta} = kT \quad (2.22)$$

Aceasta este teorema echipartitiei energiei. In cazul particular important in care Hamiltonianul contine termeni patratici, teorema lui Euler asupra functiilor omogene permite sa spunem ca *un termen patrat din Hamiltonian participa la energia medie cu marimea $kT/2$.*

Observatie. Echipartitia energiei este un rezultat foarte general si extrem de puternic al fizicii clasice (necuantice). Planck in 1900 a introdus prima relatie de cuantificare deoarece a demonstrat ca teorema echipartitiei nu poate explica corect spectrul radiatiei termice de echilibru.

4.3. Statistica defectelor de tip Frenkel **NU pentru examenul din 2016**

Cristalele reale au defecte punctiforme, liniare, etc. Intr-adevar, energia libera devine minima daca in cristal exista astfel de defecte. Fara a demonstra riguros aceasta afirmatie, putem spune ca $F = U - TS$ este mai mica daca entropia S este mai mare, deoarece termenul TS se scade. Entropia fiind legata de dezordine, creste cu cat sunt mai multe defecte. Aceasta crestere a numarului de defecte face sa creasca energia interna si se ajunge la un echilibru pe care-l vom calcula in continuare. Daca un atom migreaza dintr-un nod al retelei intr-o pozitie interstitiala atunci apare *un defect Frenkel*.



Pentru migrarea unui atom este nevoie de o energie w pe care o presupunem mult mai mare decat energia termica kT , $w \gg kT$. Sa notam cu $N \gg 1$ numarul de noduri ale rețelei ideale si cu $N' \gg 1$ numarul de pozitii interstitiale libere. In aceste locuri migreaza un numar n de atomi, $1 \ll n \ll N, N'$. Deoarece numarul n este mult mai mic decat numarul de pozitii libere, putem considera ca atomii interstitiali nu interactioneaza intre ei si putem aplica distributia Boltzmann. Energia totala implicata in migratie este $E = nw$. Numarul de feluri in care alegem n atomi dintre cei N si ii aranjam pe cele N' pozitii este $\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{N'!}{n!(N'-n)!}$. Cautam maximul acestui numar cand variaza n , cu conditia $E = nw = \text{constant}$. Procedand ca pentru a gasi distributia Boltzmann obtinem:

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \exp\left[-\frac{w}{kT}\right]$$

Deoarece $w \gg kT$ exponentiala este mult subunitara si inegalitatile $1 \ll n \ll N, N'$ sunt verificate, asa ca putem neglija marimile n de la numitor:

$$n \cong \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{w}{2kT}\right)$$

A.N.: $N = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $N' = 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $w = 0,2 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$. $kT = 0,025 \text{ eV} \ll w$, asa ca putem folosi aproximatia anterioara

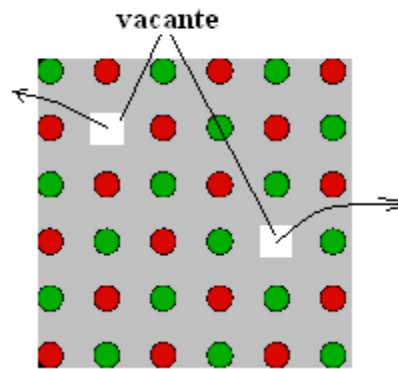
$$n \cong \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{w}{2kT}\right) \cong 2 \times 10^{21} \times 3,35 \times 10^{-4} = 6,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Daca temperatura creste la $T' = 900 \text{ K}$ atunci $kT' = 0,075 \text{ eV}$, care nu mai este mult mai mic decat w . Efectuati d-stra calculele in continuare.

4.4. Statistica defectelor de tip Schottky **NU pentru examenul din 2016**

Defectele de tip Schottky sunt defecte superficiale. Intr-un cristal ideal cu $N \gg 1$ noduri n atomi, $1 \ll n \ll N$ migreaza spre suprafata. Daca in nodurile rețelei se afla ioni, migratia se face in perechi, pentru a mentine neutralitatea globala. Pentru fiecare astfel de proces este nevoie de energia $w \gg kT$. In locul atomilor migrati raman *vacante*, ca in figura.

cristal cu defecte Schottky



Se gaseste ca in § 4.3 $\frac{n}{N+n} = \exp\left[-\frac{w}{kT}\right]$, sau $n \cong N \exp\left[-\frac{w}{kT}\right]$