

CAPITOLUL 1

1 Elemente de termodinamică clasică

1.1 Introducere

Termodinamica și fizica statistică studiază fenomenele fizice care se derulează sub acțiunea unui număr mare de molecule sau de alte particule aflate în continuă mișcare, și care intră în constituția tuturor corpurilor ce ne înconjoară. Constituția atomistă a sistemelor fizice, precum și numărul mare de particule, conferă mișcării lor mecanice o nouă calitate, și anume, aceea de "agitație termică". Factorul ce determină apariția agitației termice este deci, existența numărului mare de particule studiate ca o *colectivitate* puternică, neluând în considerare mișcarea mecanică a fiecărei particule în parte.

Obiectul de studiu al termodinamicii și al fizicii statistice este același, și anume: *studiul formei termice a mișcării materiei*. Cele două științe studiază în principal legile mișcării termice pentru sistemele aflate în *stare de echilibru termic* (vezi paragraful următor) precum și legile ce caracterizează trecerea sistemelor dintr-o stare de echilibru în altă stare de echilibru. Deci, și termodinamica și fizica statistică au același obiect de studiu diferența constând în metodele de studiu.

Termodinamica studiază proprietățile sistemelor fizice aflate în stare de echilibru bazându-se pe două postulate și trei legi fundamentale numite *principiile termodinamicii*, fără a utiliza explicit conceptul de structură atomică a materiei, ceea ce-i conferă termodinamicii un *caracter fenomenologic*. Acest caracter fenomenologic conduce, pe de-o parte, la rezultate importante privind proprietățile sistemelor fizice, satisfacând astfel rezolvarea multor probleme practice dar, pe altă parte, limitează aprofundarea studiului lor deoarece nu permite punerea în evidență a naturii fenomenelor studiate.

Statistica studiază proprietățile sistemelor fizice aflate în stare de echilibru termic pornind tocmai de la structura atomică a materiei, dar nu studiază un atom sau o moleculă, ci o colectivitate de particule ce interacționează

între ele, apelând la metodele teoriei probabilităților, ceea ce-i conferă fizicii statistice un *caracter statistic*.

1.2 Noțiuni fundamentale în termodinamică

Orice corp constituit dintr-un număr mare de particule este numit **sistem macroscopic**, iar toți indicatorii macroscopici care caracterizează un astfel de sistem, precum și raportul său cu corpurile înconjurătoare, se numesc **parametrii macroscopici**. Ca parametrii macroscopici putem indica densitatea ρ , volumul V , concentrația n , polarizarea P , temperatura T , presiunea p , energia U , entropia S și alții. Acești parametrii macroscopici au fost clasificați în **parametrii externi** și **parametrii interni**.

Parametrii externi $a_i (i = 1, 2, 3...)$ sunt mărimile fizice determinate de poziția corpurilor exterioare sistemului fizic studiat. Astfel, volumul V al unui sistem fizic sau intensitatea unui câmp de forță (\vec{E}, \vec{B}) sunt parametrii externi; valoarea lor depinde de coordonatele corpurilor exterioare sistemului studiat.

Parametrii interni $b_j (j = 1, 2, 3...)$ sunt mărimi fizice determinate de mișcarea și distribuția în spațiu a ansamblului de particule ce constituie sistemul, precum și de parametrii externi. Astfel de parametrii interni sunt densitatea, presiunea, energia, polarizarea, temperatura etc.

Observație. În funcție de condițiile în care se află sistemul macroscopic, o aceeași mărime poate juca rol fie de parametru intern fie de parametru extern. De exemplu, pentru gazul dintr-un recipient cu pereții fixați volumul V este un parametru extern, iar presiunea p este un parametru intern pentru că depinde de coordonatele și impulsurile particulelor sistemului. Dacă acum vom închide sistemul (gazul) într-un recipient cu piston mobil de presiune constantă, presiunea p va deveni un parametru extern iar volumul V un parametru intern pentru că el depinde de poziția și de starea de mișcare a particulelor.

Ansamblul parametrilor macroscopici independenți definesc complet, din punct de vedere termodinamic, **starea sistemului**. Mărimile fizice independente de evoluția anterioară a sistemului și determinate în întregime de parametrii independenți se numesc **funcții de stare**. Dacă parametrii macroscopici

nu variază în timp se spune că sistemul se află într-o **stare staționară**. Dacă sistemul este caracterizat nu numai prin constanța în timp a tuturor parametrilor, dar și prin absența fluxurilor staționare datorate unor surse exterioare oarecare, se spune că sistemul se află în **stare de echilibru termodinamic**.

Deci, vom numi în general **sistem termodinamic** sistemul macroscopic aflat în stare de echilibru termodinamic, iar **parametrii termodinamici** vor fi acei parametri ce caracterizează sistemul termodinamic.

Parametrii interni ai unui sistem se divid în două grupe: **parametrii intensivi** și **parametrii extensivi**. Parametrii intensivi sunt acei parametri independenți de masa sau de numărul de particule din sistem (presiunea, temperatura,...). Parametrii extensivi sau aditivi sunt acei parametri a căror valoare este proporțională cu masa sau numărul de particule din sistem (energia internă, entropia,...). În timp ce parametrii intensivi pot lua valori determinate în fiecare punct al sistemului, parametrii extensivi caracterizează sistemul în ansamblul lui.

Având în vedere că parametrii interni ai unui sistem termodinamic pot fi determinați experimental în foarte multe cazuri, să vedem cum se prezintă din punct de vedere molecular acești parametri. Pentru aceasta vom studia un exemplu simplu. Presupunem un gaz care se află inițial în afara echilibrului, astfel încât densitatea sa are valori diferite în puncte diferite. După un timp, sistemul va ajunge într-o stare de echilibru (vezi postulatul 1), iar densitatea sa $\rho = m_o n$ (unde m_o este masa unei molecule iar n este concentrația de molecule) va ajunge la o anumită valoare de echilibru ρ_o (vezi fig.1). Această valoare ρ_o poate fi definită ca fiind egală cu valoarea medie a densității ρ pentru un interval lung de timp T :

$$\rho_o = \bar{\rho} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \rho(t) dt \quad (1.2.1)$$

Prin analogie, se poate defini **valoarea de echilibru** a tuturor celorlalți parametrii interni, pe un interval lung de timp, ca fiind valoarea medie a unei funcții de coordonate și de viteze corespunzătoare parametrului considerat. Fizica statistică permite calcularea valorilor de echilibru a parametrilor interni plecând de la un model molecular determinat de structura materiei.

Totuși, este posibil să se pună în evidență legile pe care le respectă sistemele în starea de echilibru dacă ținem cont de faptul că mulți parametri interni pot fi determinați experimental. Acesta este chiar scopul termodinamicii care se bazează pe experiență și pe particularitățile echilibrului termodinamic pentru sistemele finite.

Dacă niște parametri ai sistemului variază în timp, se spune că sistemul suferă o **transformare** sau un **proces termodinamic**. Transformările de stare pot fi clasificate în **transformări cvasistatice** - transformări ce asigură trecerea sistemului dintr-o stare în alta numai prin stări de echilibru termodinamic, și **transformări necvasistatice** - sistemul trece dintr-o stare în alta nu prin stări de echilibru. Dacă sistemul se află în afara echilibrului, (conform postulatului 1 al termodinamicii - vezi paragraful următor) atunci, după un timp oarecare va ajunge în starea de echilibru. Acest proces se numește **relaxare** iar timpul corespunzător lui este **timpul de relaxare** τ .

Fie a un parametru al sistemului ce variază în timp, pe parcursul procesului termodinamic. Dacă viteza sa de variație în timp $\frac{da}{dt}$ este mult mai mică decât viteza sa medie de variație pe durata relaxării $\frac{\Delta a}{\tau}$:

$$\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau} \quad (1.2.2)$$

atunci procesul suferă o transformare cvasistatică. Dacă însă viteza de variație $\frac{da}{dt}$ este mai mare sau egală cu viteza medie:

$$\frac{da}{dt} \geq \frac{\Delta a}{\tau} \quad (1.2.3)$$

atunci sistemul suferă o transformare necvasistatică. Studiul proceselor cvasistatice de către termodinamică are o deosebită importanță pentru că, multe mărimi fizice (lucrul mecanic, randamentul masinilor termice, etc) vor lua valorile limită maxime posibile pentru acest tip de transformări.

1.3 Postulatele termodinamicii

Fizica studiază formele de mișcare cele mai simple ale materiei (mecanică, termică, electromagnetică, etc). Măsura comună a acestor forme de mișcare,

care se transformă una în alta, a fost numită **energie**.

Primul postulat al termodinamicii se referă la **sistemele termodinamice izolate**, deci, la acele sisteme care nu schimbă nici energie și nici materie cu exteriorul. Mai există de asemenea sisteme termodinamice care schimbă atât energie cât și materie cu exteriorul; ele se numesc **sisteme deschise**; dacă schimbă numai energie dar nu și materie ele se numesc **sisteme închise**.

Postulatul 1. Sistemele izolate posedă o stare de echilibru termodinamic spre care se îndreaptă în timp, și pe care nu pot să o părăsească spontan.

Acest postulat, care este rezultatul generalizării experimentale, valabil pentru sistemele izolate, a fost numit și **principiul general** al termodinamicii pentru că stă la baza întregii termodinamici determinând domeniile ei de valabilitate.

În fizica statistică, unde se ține cont explicit de mișcarea particulelor în sistem, postulatul 1 are următoarea interpretare: pentru fiecare sistem izolat (studiat de termodinamică) există o stare macroscopică determinată, și numai una singură, care este cel mai des creată de mișcarea continuă a particulelor. Aceasta este starea cea mai probabilă spre care se îndreaptă sistemul, în timp. **Deci, postulatul 1 al termodinamicii nu are un caracter absolut, ci este rezultatul comportării celei mai probabile a sistemului.** De asemenea, mișcarea continuă a particulelor sistemului conduce la apariția de **fluctuații** în raport cu starea de echilibru. Conform experienței și a rezultatelor fizicii statistice, cu cât numărul de particule este mai mare, cu atât fluctuațiile în raport cu starea de echilibru sunt mai mici. Cum sistemele termodinamice sunt alcătuite dintr-un număr mare de particule ($N \simeq 10^{23}$), fluctuațiile se pot neglija în majoritatea cazurilor ceea ce și face termodinamica. Atunci când fluctuațiile nu pot fi neglijate, metodele termodinamicii devin inaplicabile și se va recurge la fizica statistică.

Al doilea postulat al termodinamicii este legat de alte proprietăți ale echilibrului termodinamic considerat ca o formă particulară a agitației termice.

Fie A și B două sisteme termodinamice aflate în echilibru termodinamic și

caracterizate prin parametrii externi $a_{i,1}$ și respectiv $a_{i,2}$, care pot fi egali sau nu între ei. Se pun în contact termic (fără a se modifica parametrii lor externi și fără ca ansamblul lor să schimbe energie cu exteriorul) și se constată, experimental, că ele pot să rămână în continuare în starea de echilibru în care se aflau înainte de contact, sau echilibrul este deranjat, și, după un timp oarecare, în urma unui schimb energetic ce are loc între cele două sisteme, ele vor trece într-o altă stare de echilibru termodinamic. Pe de altă parte, tot experiența ne arată că, dacă avem trei sisteme A , B și C în echilibru termodinamic fiecare, și dacă sistemele A și B sunt în echilibru cu sistemul C , atunci sistemele A și B sunt în echilibru între ele. Această proprietate a echilibrului termodinamic este cunoscută sub numele de **tranzitivitatea echilibrului termodinamic (termic)**.

Deci, putem concluziona că starea de echilibru termodinamic a unui sistem este determinată nu numai de parametrii externi (a_i) dar și de o mărime fizică t care caracterizează starea internă a sistemului. În cazul unui contact termic între sisteme aflate în echilibru, schimbul de energie dintre ele are ca rezultat egalizarea valorii lui t pentru toate sistemele atâta timp cât durează contactul termic.

Proprietatea de tranzitivitate a echilibrului termodinamic permite compararea valorilor mărimii t ale diverselor sisteme, fără să fie puse însă în contact termic direct, ci utilizând un alt corp oarecare, același pentru toate sistemele. Această mărime fizică care exprimă starea de mișcare internă a unui sistem aflat în echilibru a primit denumirea de **temperatură**. Ea are aceeași valoare pentru toate părțile sistemului indiferent de numărul de particule constitutive, și este determinată de parametrii externi și de energia raportată la fiecare parte a sistemului. *Temperatura este un parametru intern intensiv și măsoară intensitatea agitației termice.*

Postulatul 2 definește existența temperaturii ca funcție de stare particulară a unui sistem aflat în echilibru termodinamic.

Acest postulat este cunoscut și sub numele de **principiul zero** al termodinamicii pentru că stabilește existența unei funcții de stare la fel ca și primul și al doilea principiu al termodinamicii.

Postulatul 2 al termodinamicii mai cunoaște două formulări cu caracter mai general: a). **Toți parametrii interni ai unui sistem aflat în echilibru sunt funcții de parametrii externi și de temperatură** ($b_i = f(a_i, T)$). De asemenea, energia unui sistem fiind un parametru intern, la echilibru va fi o funcție de parametrii externi și de temperatură. Dacă, plecând de la această funcție se exprimă temperatura prin intermediul energiei și a parametrilor externi, atunci obținem următoarea formulare a postulatului 2 al termodinamicii: b). **La echilibru termodinamic, toți parametrii interni ai unui sistem sunt funcții de parametrii externi și de energie** ($b_i = F(a_i, U)$). Sistemele termodinamice pentru care este valabilă această ultimă formulare a postulatului 2 se numesc **sisteme ergodice**.

Termodinamica studiază deci sistemele ergodice.

1.4 Energia internă

În paragraful anterior am văzut că **energia totală** a unui sistem este o măsură a formelor de mișcare a materiei. Sistemele termodinamice sunt alcătuite dintr-un număr mare de particule aflate în mișcare și interacțiune continuă. **Energia sistemului termodinamic** reprezintă energia tuturor particulelor ce alcătuiesc sistemul. Energia totală a sistemului este formată din suma dintre **energia sa externă** și **energia sa internă**.

Energia externă este constituită din energia de mișcare a sistemului în ansamblul său și din energia potențială a sistemului aflat într-un câmp de forțe exterior.

Energia internă cuprinde energia tuturor formelor de mișcare și de interacțiune dintre particulele sistemului, adică: energia cinetică de translație și rotație a moleculelor, energia de oscilație a atomilor ce alcătuiesc moleculele, energia interacțiunii moleculare, energia intraatomică, energia intranucleară, etc.

În termodinamică nu se studiază nici mișcarea sistemului în ansamblul său, nici variația energiei sale potențiale, astfel încât, prin energia unui sistem termodinamic se va înțelege numai energia sa internă și este notată cu U .

Energia internă este un parametru intern (extensiv) care, conform postulatului 2 al termodinamicii depinde, în starea de echilibru, de parametrii externi a_i și de temperatură T : $U = U(a_i; T)$. Pentru majoritatea corpurilor din natură variația energiei interne cu temperatura are loc în așa fel încât, la o creștere a temperaturii corespunde o creștere a energiei interne. Aceasta este valabil pentru "corpuri obișnuite". S-a stabilit însă, experimental, existența unor sisteme a căror energie internă tinde asimptotic către o valoare limită finită atunci când temperatura crește. Astfel de "corpuri neobișnuite" sunt reprezentate de ansamblul spinilor nucleari pentru anumite cristale.

1.5 Temperatura și măsurarea ei

Conform postulatului 2 al termodinamicii în varianta **a**), temperatura se poate exprima ca o funcție de parametrii externi și de cei interni. Dacă parametrii externi se vor păstra constanți în timp, atunci variația temperaturii unui corp se poate determina prin cunoașterea variației unui parametru intern oarecare, metodă care stă la baza construirii diferitelor tipuri de **termometre** (sisteme care măsoară temperatura). Pentru a stabili care temperatură este mai mare și care mai mică se introduce o condiție suplimentară (bazată pe observația experimentală): se consideră că, dacă se comunică energie unui sistem caracterizat prin parametrii externi constanți, temperatura sistemului crește. O astfel de condiție suplimentară ne arată că, pentru energia internă a unui sistem se poate alege o funcție monoton crescătoare cu temperatura. O astfel de alegere este posibilă, dacă se ține cont de un fapt demonstrat experimental, și anume, de unicitatea distribuției energiei asupra părților sistemului și de creșterea simultană a energiei acestor părți atunci când energia totală a sistemului crește.

Pentru determinarea practică a temperaturii se utilizează ca instrumente de măsură **termometrele**. Acestea indică temperatura corpului cu care sunt în contact pe baza echilibrului termic realizat. Pentru construirea unui termometru este necesar:

- să se stabilească **fenomenul fizic** care stă la baza variației unei mărimi (**parametrul termometric**) ce conduce la determinarea temperaturii

- să se aleagă un **corp termometric** care oferă sensibilitatea maximă în domeniul de temperatură măsurat
- să se stabilească o **scară de temperatură**, deci să se aleagă un interval standard și să se definească diviziunea aleasă a intervalului

Fenomenele fizice utilizate în măsurarea temperaturii sunt:

a.) **Dilatația sub influența căldurii** - este un fenomen specific tuturor corpurilor și depinde de starea de agregare a lor. **Parametrul termometric** este **volumul** iar **corpul termometric** poate fi o substanță **solidă**, **lichidă** sau **gazoasă**. Având în vedere dilatația remanentă a solidelor precum și sensibilitatea mică a acestora, solidele nu se folosesc la construcția termometrelor.

Lichidele nu prezintă dilatație remanentă, au o sensibilitate termică cam de 50-100 ori mai mare ca solidele și se folosesc uzual pentru construcția termometrelor. Astfel, sunt cunoscute **termometrele cu mercur** în domeniul $-38 \div 357^{\circ} C$, **termometrele cu alcool** în domeniul $-80 \div 78^{\circ} C$, **termometrele cu pentan** în domeniul $-129 \div 368^{\circ} C$.

Corpul termometric cel mai bun pentru construcția termometrelor este gazul care prezintă cea mai mare sensibilitate termică (coeficient de dilatare mare). Construcția **termometrelor cu gaz** este destul de dificilă și de aceea ele se utilizează doar ca termometre etalon. Termometrul cu gaz (cu hidrogen de exemplu) măsoară temperatura folosind ca parametru termometric **presiunea** la volum constant.

b.) **Variația tensiunii termoelectromotoare cu temperatura**. Tensiunea termoelectromotoare (t.t.e.m) apare ca urmare a efectului Seebeck într-un circuit electric ce conține un **termocuplu**. Termocuplul este format din doi conductori sudați la capete. Cele două suduri au temperaturi diferite (fig.2). Pentru a putea măsura corect temperatura cu ajutorul termocuplului, este necesar ca să se realizeze un circuit de măsurare ca în fig.4. De obicei, termocuplele sunt folosite în anumite domenii de temperatură unde tensiunea termoelectromotoare variază liniar cu variația temperaturii. Corpul termometric este format din cei doi conductori, iar parametrul termometric este

tensiunea termoelectromotoare. Pentru a fi folosit la măsurarea temperaturii, termocuplul trebuie să îndeplinească anumite condiții:

- Materialele din care sunt confecționați conductorii să nu-si modifice structura în domeniul temperaturilor măsurate.
- Tensiunea termoelectromotoare să depindă puternic de temperatură pentru a asigura o sensibilitate mare termometrului.
- Legea de variație a tensiunii termoelectromotoare cu temperatura să fie una simplă .

În cazul în care variația t.t.e.m. cu temperatura este liniară ea poate fi exprimată prin următoarea relație:

$$E_T = E_o(1 + a(T - T_o)) \quad (1.5.1)$$

unde a este numit coeficientul de temperatură al t.t.e.m. și depinde de natura materialului din care sunt confecționați conductorii termocuplului, precum și de domeniul temperaturilor în care se fac măsurători. E_T și E_o reprezintă t.t.e.m. la temperatura T și respectiv T_o . Se definește **sensibilitatea termocuplului**

$$s = \frac{dE}{dT} = E_o a \quad (1.5.2)$$

care este o caracteristică a fiecărui termocuplu, depinzând de aceeași factori la fel ca și constanta a .

c.) Variația rezistenței electrice cu temperatura a corpurilor solide (metale, semiconductori). Corpul termometric în acest caz este un metal sau un semiconductor, iar parametrul termometric este rezistența lor electrică ce variază cu temperatura.

Rezistența electrică a metalelor crește cu creșterea temperaturii, dar după legi diferite pe intervale de temperatură diferite. Dacă variația rezistenței este liniară, atunci ea va respecta o lege de forma:

$$R_T = R_o(1 + A(T - T_o)) \quad (1.5.3)$$

unde R_T reprezintă rezistența conductorului la temperatura T , R_o este rezistența lui la T_o , iar A este coeficientul de temperatură al rezistenței. Corpurile

termometrice alese pentru construirea termometrelor cu rezistența trebuie să îndeplinească niște condiții:

- Coeficientul de temperatură să fie mare, astfel încât sensibilitatea termometrului $s = \frac{dR}{dT}$ să fie mare.
- Conductorul să aibe rezistivitate ρ mare pentru a fi suficient un fir scurt.
- Corpul termometric nu trebuie să reacționeze chimic cu mediul exterior, adică variația de temperatură să nu afecteze proprietățile sale fizice și chimice.

Cele mai utilizate metale sunt: platina pură, nichelul pur, cuprul pur. Aceste metale se utilizează în domeniul temperaturilor mai înalte. Pentru temperaturi joase, substanțele utilizate sunt bronzul sau grafitul, care prezintă un coeficient de temperatură negativ, ca în cazul semiconductorilor.

Rezistența electrică a unui semiconductor variază cu temperatura conform relației:

$$R_T = R_o e^{B(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o})} \quad (1.5.4)$$

unde B este un parametru caracteristic semiconductorului utilizat, iar coeficientul de temperatură al rezistenței electrice este definit conform relației:

$$A = \frac{1}{R_o} \left(\frac{dR}{dT} \right) = -\frac{B}{T^2} e^{B(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o})} \quad (1.5.5)$$

Termometrele care utilizează drept corp termometric un semiconductor poartă denumirea de **termistor**. Aceștia sunt foarte utilizați în industria electronică din cauza sensibilității mari și a dimensiunilor mici. Termistorii pot măsura temperaturi cu o precizie de ordinul $10^{-3}C$ și pot avea dimensiuni de ordinul 1 mm .

În vederea gradării unui termometru trebuie stabilit **intervalul de temperatură standard**. Aceasta se face prin alegerea a două temperaturi fixe care constituie valorile extreme ale intervalului. Prin convenție, cele două extreme alese sunt:

- temperatura corespunzătoare stării de echilibru dintre apa pură și gheața care se topește sub presiunea atmosferică normală. Această temperatură a fost considerată în mod convențional egală cu 0.
- temperatura corespunzătoare stării de echilibru dintre apa pură care fierbe și vaporii săi saturați. Această temperatură a fost considerată, tot în mod convențional egală cu 100.

Deci, intervalul de temperatură standard este cuprins între temperatura de topire a gheții și cea de fierbere a apei. Acest interval este divizat în 100 părți egale, iar o parte se numește **grad centigrad**. Acest procedeu de etalonare a termometrelor în vederea măsurării temperaturii cu ajutorul lor a fost propus de Celsius. Gradul Celsius este deci $1^{\circ}C = \frac{t_f - t_i}{100}$. Temperatura măsurată cu un termometru căruia i s-a asociat o scară de temperatură se numește **temperatură empirică**.

Observații:

- Temperatura măsurată în scara Celsius este relativă pentru că se raportează la două puncte convenționale de temperatură: de topire a gheții și de fierbere a apei.
- Din cele expuse până acum se constată că, pentru construirea termometrelor se utilizează corpuri termometrice diferite și fenomene fizice diferite, astfel încât ele prezintă o variație diferită a proprietăților în funcție de temperatură. Deci, temperatura empirică poate să difere de la un termometru la altul.

Pentru evitarea unor măsurători inexacte de temperatură s-a convenit alegerea unui **termometru etalon** iar celelalte să fie gradate în funcție de acesta. Termometrul etalon ales a fost **termometrul cu gaz perfect (hidrogenul)** datorită sensibilității și preciziei sale. El funcționează respectând o lege experimentală caracteristică gazului perfect, legea Boyle-Mariotte: produsul dintre volumul V și presiunea p a unei mase de gaz (perfect) dată nu depinde decât de temperatura T a gazului. Se notează cu T temperatura măsurată cu un astfel de termometru.

$$pV = \text{const.}T \quad (1.5.6)$$

Pentru $T = 0$ ecuația de mai sus devine: $pV = 0$. Deoarece volumul V nu poate deveni nul înseamnă că presiunea va fi egală cu 0. Această temperatură, cea mai joasă care se poate atinge a fost denumită **temperatura zero absolut**. O demonstrație riguroasă referitoare la existența lui zero absolut se face cu ajutorul principiului 2 al termodinamicii (vezi capitolul următor).

Zero absolut a fost definit ca fiind temperatura la care mișcarea termică încetează și la care nu există decât o mișcare a particulelor datorată energiei de zero absolut. Temperatura măsurată cu ajutorul termometrului cu gaz perfect, plecând de la zero absolut se numește **temperatură absolută** iar scara de temperatură asociată este **scara absolută**. Unitatea de măsură aleasă este **gradul Kelvin**, care este tot un grad centigrad, și a fost definit pornind de la alegerea punctului triplu al apei (stările solidă, lichidă și gazoasă ale apei coexistă în echilibru) ca fiind caracterizat de temperatura $T_o = 273,16^\circ K$. Alegerea acestui punct triplu a fost determinată de grija de a păstra intervalul dintre punctul de topire de a gheții și respectiv de fierbere a apei egal cu 100 grade. Astfel, în scara absolută, temperatura corespunzătoare topirii gheții va fi $T_o = 273.16^\circ K$ iar temperatura de fierbere a apei va fi $T_f = 373.16^\circ K$.

Alături de scara absolută de temperatură, în fizică se mai folosește **scara Celsius** care este construită pe baza celor două repere termometrice: punctul de topire al gheții căruia i s-a asociat temperatura $t_o = 0^\circ C$ și respectiv punctul de fierbere al apei căruia i s-a asociat temperatura $t_f = 100^\circ C$.

Scara de temperatură Celsius obținută prin folosirea termometrului etalon (cu gaz perfect) se numește **scară normală de temperatură**.

Legătura între temperatura măsurată în scara Celsius și cea măsurată în scara Kelvin este dată de relația:

$$t = T - 273.16 \text{ (}^\circ C\text{)} \quad (1.5.7)$$

Observație. Scara de temperatură asociată gazului perfect nu poate să elimine în totalitate relativitatea scării deoarece, în realitate, nu există decât gaz real care, în anumite condiții poate fi considerat ideal. Deci, trebuie construită o scară care să fie independentă de corpul termometric. O astfel

de scară este **scara termodinamică absolută** construită pe baza principiului 2 al termodinamicii. Această scară a primit denumirea tot de **scară Kelvin**. În toate condițiile în care este utilizat termometrul cu gaz, scara termodinamică coincide practic cu scara asociată gazului perfect. În intervalul de temperatură $4^{\circ}K$ și $1338^{\circ}K$ (punctul de solidificare al aurului) scara termodinamică absolută este realizată cu ajutorul termometrului cu gaz.

1.6 Lucrul mecanic și căldura

Interacțiunea unui sistem termodinamic cu mediul exterior are loc printr-un schimb energetic. Acest schimb energetic este posibil fie **a)** prin variația parametrilor externi ai sistemului, fie **b)** fără variația acestor parametrii.

Primul procedeu de transmitere a energiei se numește **lucrul mecanic** L , iar al doilea este **căldura** Q . Procesul însuși de transmitere a energiei sub formă de căldură se numește **schimb de căldură** sau **schimb termic**. Așa cum rezultă din definiția lucrului și a căldurii, aceste două procedee de transmitere a energiei nu sunt echivalente. În timp lucrul L este o măsură a variației energiei externe sau interne, cantitatea de căldură Q măsoară numai variația energiei interne a unui sistem aflat în interacție termică cu mediul. Sistemele termodinamice care nu schimbă nici o cantitate de căldură cu exteriorul se numesc **sisteme adiabatic**.

Atât lucrul mecanic L cât și cantitatea de căldură Q caracterizează trecerea unui sistem dintr-o stare de echilibru în altă stare de echilibru și se numesc **funcții de proces**. **Atât lucrul mecanic cât și cantitatea de căldură au dimensiunea unei energii, dar nu sunt forme de energie:** sunt procedee diferite de transfer de energie în termodinamică.

Convenția aleasă pentru semnul acestor funcții de proces este următoarea: lucrul mecanic se consideră pozitiv dacă este efectuat de sistem asupra mediului (negativ dacă mediul efectuează asupra sistemului) iar cantitatea de căldură este pozitivă dacă este primită de sistem, fără variația parametrilor săi externi.

Fie un parametru extern a care suferă, la echilibru, o variație infinitesimală,

atunci lucrul mecanic efectuat de sistem este definit prin relația:

$$\delta L = A da \quad (1.6.1)$$

unde A reprezintă **forța generalizată** conjugată cu parametrul a ; la echilibru A este o funcție de parametrii externi a_i și de temperatura T . Dacă există n parametrii externi care suferă variații, atunci lucrul efectuat de sistem va avea expresia:

$$\delta L = \sum_i A_i da_i \quad (1.6.2)$$

Așa cum se vede din definiția lucrului mecanic, în expresia lucrului elementar nu intervine diferențiala la temperatură ($dT = 0$). Astfel, expresia diferențială (6.2) nu este o diferențială totală a unei funcții oarecare de parametrii de stare ai sistemului. De aceea lucrul mecanic elementar este notat δL și nu dL .

Să vedem câteva exemple de lucru mecanic elementar efectuat de sistem, în anumite cazuri:

1. detenția cvasistatică a unui sistem supus unei presiuni p constante; lucrul elementar are expresia:

$$\delta L = pdV \quad (A = p, \quad a = V) \quad (1.6.3)$$

2. variația $d\Sigma$ a suprafeței unui lichid sub acțiunea forțelor de tensiune superficială; lucrul elementar are expresia:

$$\delta L = -\sigma d\Sigma \quad (A = -\sigma, \quad a = \Sigma) \quad (1.6.4)$$

unde σ este coeficientul de tensiune superficială.

3. lucrul elementar efectuat de unitatea de volum a unui dielectric, atunci când intensitatea \vec{E} a câmpului electric variază ca urmare a deplasării sarcinilor creatoare de câmp, are expresia:

$$\delta L = -\frac{1}{4\pi}(\vec{E}, d\vec{D}) = -\frac{1}{4\pi}(E_x dD_x + E_y dD_y + E_z dD_z) \quad (1.6.5)$$

unde D este inducția electrică iar $a_1 = D_x$, $a_2 = D_y$, $a_3 = D_z$, $A_1 = -E_x/(4\pi)$, $A_2 = -E_y/(4\pi)$, $A_3 = -E_z/(4\pi)$.

4. lucrul elementar de polarizare proprie are expresia:

$$\delta L = -EdP \quad (A = -E, \quad a = P) \quad (1.6.6)$$

unde P este polarizarea sistemului.

5. lucrul elementar produs ca urmare a variației intensității \vec{H} într-un magnet de inducție \vec{B} are expresia:

$$\delta L = -\frac{1}{4\pi}(\vec{H}, d\vec{B}) = -\frac{1}{4\pi}(H_x dB_x + H_y dB_y + H_z dB_z) \quad (1.6.7)$$

unde $a_1 = B_x$, $a_2 = B_y$, $a_3 = B_z$, $A_1 = -H_x/(4\pi)$, $A_2 = -H_y/(4\pi)$, $A_3 = -H_z/(4\pi)$.

6. lucrul elementar de magnetizare proprie are expresia:

$$\delta L = -HdM \quad (A = -H, \quad a = M) \quad (1.6.8)$$

unde M reprezintă magnetizarea sistemului.

7. lucrul elementar efectuat ca urmare a deformării uniforme a unității de volum a unui corp solid are expresia:

$$\delta L = -\sum_{i,j}^3 \sigma_{i,j} d\varepsilon_{i,j} \quad (1.6.9)$$

unde $\sigma_{i,j}$ reprezintă componentele normale și de forfecare ale compresiei, iar $\varepsilon_{i,j}$ sunt componentele deformării (de tracțiune și de forfecare).

Cantitatea de căldură elementară δQ primită de un sistem într-un proces termodinamic se poate scrie, la fel ca și lucrul mecanic elementar, sub forma unui produs dintre forța generalizată T (temperatura) și variația unei coordonate generalizate S (entropia):

$$\delta Q = T dS \quad (1.6.10)$$

O justificare riguroasă a acestei expresii cu demonstrarea univocității entropiei se poate face numai plecând de la al doilea principiu al termodinamicii.

1.7 Ecuatiile termică și calorică de stare

Conform postulatului 2 al termodinamicii, parametri interni ai unui sistem termodinamic aflat în stare de echilibru se pot scrie ca funcții de parametri externi și de temperatură. Fie b_k un parametru intern oarecare și fie a_i ($i = 1, n$) parametri externi ce caracterizează sistemul într-o stare de echilibru. Atunci, parametrul intern b_k se va scrie:

$$b_k = f(a_1, a_2, \dots, a_n; T) \quad (1.7.1)$$

Dacă parametrul intern considerat b_k este energia internă U ($b_k = U$), atunci ecuația:

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n; T) \quad (1.7.2)$$

reprezintă **ecuația energiei** sau **ecuația calorică de stare**. Calificativul de "calorică" utilizat este legat de faptul că, pornind de la această ecuație se pot calcula capacitățile calorice (în secțiunea următoare) precum și alte mărimi a căror unitate de măsură este caloria.

Dacă parametrul intern b_k ales este reprezentat de o forță generalizată A_i ($b_k = A_i$) conjugată cu parametrul extern a_i , atunci ecuațiile:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n; T) \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (1.7.3)$$

reprezintă **ecuațiile termice de stare** pentru că ele permit calcularea temperaturii sau a ecuațiilor de stare.

Numărul total de ecuații (de stare și energetică) ale unui sistem termodinamic este egal cu numărul gradelor sale de libertate, adică cu numărul parametrilor independenți ce caracterizează starea sistemului. Dacă ecuațiile de stare și cea energetică sunt cunoscute, principiile termodinamicii permit determinarea tuturor proprietăților termodinamice ale sistemului. Ecuatiile de stare și cea energetică nu pot fi deduse din principiile termodinamicii; ele sunt stabilite fie pe cale experimentală, fie prin metodele fizicii statistice.

Pentru a studia proprietățile unor sisteme în stare de echilibru, termodinamica pornește de la studiul **sistemelor simple**. Sistemele simple sunt acele sisteme caracterizate printr-un număr constant de particule, iar starea sa este determinată de un singur parametru extern a și de temperatura T .

Deci, sistemele simple sunt sisteme monofazice determinate de doi parametri. Ecuația de stare și cea energetică pentru cazul sistemului simplu sunt:

$$A = A(a, T) \quad ; \quad U = U(a, T) \quad (1.7.4)$$

Dacă $A = p$ (presiunea din sistem) și $a = V$ (volumul sistemului), ecuațiile de stare și energetică pentru un sistem simplu devin:

$$p = p(V, T) \quad ; \quad U = U(V, T) \quad (1.7.5)$$

Un exemplu de sistem simplu este **gazul ideal** a cărui ecuație de stare este ecuația Clapeyron-Mendeleev:

$$pV = \nu RT = \frac{m}{M} RT \quad (1.7.6)$$

unde ν este numărul de kmoli, $m(\text{Kg})$ este masa gazului, $M(\text{Kg/Kmol})$ este masa molară a gazului iar R ($R = 8310 \text{ J/Kmol K}$) este constanta universală a gazelor.

Utilizând legea lui Joule referitoare la independența energiei interne a unui gaz perfect de volumul său la temperatură constantă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (1.7.7)$$

se va obține ecuația energetică de stare pentru gazul perfect ($\nu = 1 \text{ kmol}$):

$$U = \int C_V dT \quad (1.7.8)$$

unde C_V este o constantă (capacitatea calorică la volum constant) pentru gazul ideal (nu depinde de temperatură), astfel încât ecuația energetică pentru gazul perfect, în urma integrării, va deveni:

$$U = C_V T + U_o \quad (1.7.9)$$

Observație. Plecând de la ecuația de stare a unui sistem termodinamic se pot obține niște consecințe importante. Astfel, considerând transformările unui sistem simplu pentru care una din variabile este fixată, se vor obține **trei**

coeficienți termici: de dilatare (α), de compresibilitate (β), de elasticitate (γ):

$$\alpha = \frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad ; \quad \beta = -\frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad ; \quad \gamma = \frac{1}{p_o} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.7.10)$$

unde V_o și p_o sunt volumul și presiunea sistemului la 0°C . Acești coeficienți nu sunt independenți între ei, ci sunt legați prin relația:

$$\alpha = p_o \beta \gamma \quad (1.7.11)$$

În mod analog se introduc **trei coeficienți termodinamici:** de dilatare (α_t), de compresibilitate (β_t), de elasticitate (γ_t):

$$\alpha_t = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad ; \quad \beta_t = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad ; \quad \gamma_t = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.7.12)$$

1.8 Principiul 1 al termodinamicii

Primul principiu al termodinamicii constituie expresia matematică a legii conservării și transformării energiei, relativ la sistemele termodinamice. În urma descoperirilor științifice din fizică și chimie, s-a constatat că transformarea căldurii în lucru mecanic și invers are loc întotdeauna în același raport cantitativ, riguros determinat.

Primul principiu al termodinamicii stabilește că energia internă a unui sistem este o funcție univocă de stare a sistemului și nu poate să varieze decât sub o acțiune exterioară.

În termodinamică, sunt considerate două tipuri de acțiuni exterioare: acțiuni legate de variația parametrilor externi ai sistemului (sistemul efectuează un lucru mecanic L) și acțiuni care nu sunt legate de variația parametrilor externi ci se datorează variației parametrilor interni sau a temperaturii (sistemului i se comunică din exterior o cantitate de căldură Q).

Aceasta înseamnă că, în virtutea primului principiu, variația $\Delta U = U_2 - U_1$ a energiei interne a unui sistem, atunci când trece sub acțiuni exterioare dintr-o

stare în alta, este egală cu suma algebrică dintre Q și L . Pentru o transformare finită, ecuația matematică a primului principiu al termodinamicii se scrie:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - L \quad \text{sau} \quad Q = U_2 - U_1 + L \quad (1.8.1)$$

iar pentru o transformare elementară (infinitesimală), ecuația primului principiu are forma:

$$\delta Q = dU + \delta L \quad (1.8.2)$$

Observații

- Conform principiului 1 al termodinamicii, variația dU a sistemului, atunci când trece dintr-o stare în altă stare vecină printr-o transformare elementară, este o diferențială totală, și deci, variația finită $U_2 - U_1$ a energiei va fi aceeași, indiferent de drumul urmat de sistem pentru a trece din starea 1 în starea 2 (Fig.4).

- Dacă se ține cont de expresia generală a lucrului mecanic (6.2), de expresia ecuației calorice de stare pentru un sistem termodinamic (7.2) precum și de faptul că starea sistemului este determinată de parametrii externi a_i și de temperatura T , ecuația matematică a principiului 1 (8.2) pentru o transformare elementară, va lua forma:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1, a_2, \dots, a_n} dT + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_k, T} + A_i\right] da_i \quad (1.8.3)$$

Această ecuație ne arată că expresia diferențială δQ este, din punct de vedere matematic, o forma liniară în diferențialele totale ale variabilelor independente a_1, \dots, a_n, T . Conform însă principiului 1 al termodinamicii (8.2), cantitate de căldură elementară δQ este egală cu suma dintre diferențiala totală dU și diferențiala parțială δL și deci, forma liniară (8.3) nu poate fi diferențiala totală a unei funcții oarecare de parametri de stare ai sistemului. Această formă diferențială conține de fapt un factor integrant care o transformă într-o diferențială totală notată cu dS (vezi principiul 2).

- Așa cum decurge din principiul 1 al termodinamicii, lucrul mecanic poate fi efectuat fie pe baza variație energiei interne, fie pe chetuiala unei anumite cantități de căldură furnizată sistemului. Dacă sistemul suferă o transformare închisă, adică starea inițială coincide cu cea finală, atunci $U_2 - U_1 = 0$

și $L = Q$. Din ultima relație se observă că, într-o transformare închisă sistemul nu poate să efectueze lucru mecanic decât pe baza căldurii primită de sistem din exterior. Deci, conform principiului 1 rezultă că nu se pot construi mașini termice (sau de altă natură) care să producă lucru mecanic fără să consume căldură din exterior. Aceste mașini care ar putea să producă lucru fără să consume căldură au primit denumirea de **perpetuum mobile de speța I**, iar principiul 1 al termodinamicii este adesea enunțat astfel: **este imposibil să se construiască un perpetuum mobile de speța I sau, lucrul mecanic nu poate fi creat din nimic (fără cheltuială de energie) și nici transformat în nimic (fără degajare de energie).**

- Ecuația matematică a principiului 1 al termodinamicii sub forma (8.1) sau (8.2) este valabilă atât pentru procesele cvasistatice cât și pentru cele necvasistatice.

1.9 Capacitățile calorice ale sistemelor termodinamice

Proprietățile sistemelor termodinamice care se determină fie numai din ecuația energetică de stare, fie din ecuațiile termică și energetică aplicate concomitent se numesc **proprietăți calorice**. Aceste proprietăți calorice sunt reprezentate de **capacitățile calorice**.

Capacitatea calorică reprezintă cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii unui sistem termodinamic cu un grad:

$$C \equiv \frac{\delta Q}{\delta T} \quad [C]_{SI} = J/K \quad (1.9.1)$$

Observații

- Deoarece cantitatea de căldură δQ este o funcție de proces, atunci și capacitatea calorică C va depinde de tipul transformării pe care o suferă sistemul. Valoarea lui C poate varia numeric în intervalul $(-\infty, +\infty)$.
- Definiția capacității calorice este strâns legată de noțiunea de **termostat** foarte des utilizată în termodinamică. Termostatul este caracterizat de o capacitate calorică infinită ($C \rightarrow \infty$) astfel încât temperatura să rămână constantă în timpul schimburilor de căldură cu alte sisteme termodinamice.

Primul principiu al termodinamicii permite aflarea expresiilor pentru diverse capacități calorice, precum și stabilirea relațiilor de legătură dintre ele, dacă se cunosc ecuațiile de stare și energetică ale sistemului. Fie un sistem simplu ce este caracterizat prin ecuația de stare $A = A(a, T)$ și de ecuația energetică $U = U(a, T)$. Dacă vom pleca de la ecuația principiului 1 al termodinamicii

$$\delta Q = dU + \delta L \quad (1.9.2)$$

sau scrisă desfășurat

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] da \quad (1.9.3)$$

se obține capacitatea calorică C :

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \frac{da}{dT} \quad (1.9.4)$$

Vom nota prin C_a capacitatea calorică definită pentru cazul când parametrul a este constant:

$$C_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a \quad (1.9.5)$$

și prin C_A capacitatea calorică definită pentru cazul când A este constant:

$$C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A \quad (1.9.6)$$

Dacă $A = p$ și $a = V$, atunci diferența dintre cele două capacități calorice $C_p - C_V$ va fi:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.9.7)$$

Observații

- Pentru a calcula capacitatea calorică la volum constant C_V este suficient să se cunoască ecuația energetică a sistemului; pentru a calcula însă capacitatea calorică la presiune constantă C_p și diferența $C_p - C_V$ este necesar să se cunoască atât ecuația de stare cât și ecuația energetică a sistemului termodinamic studiat.

• În cazul unui sistem termodinamic simplu - gazul ideal, capacitățile calorice C_V , C_p precum și diferența lor $C_p - C_V$ se calculează plecând de la ecuația Clapeyron-Mendeleev (7.6) și de la ecuația energetică (7.9):

$$C_p - C_V = \nu R \quad (1.9.8)$$

iar pentru $\nu = 1$ kilomol se obține diferența între capacitățile calorice molare:

$$C_p - C_V = R \quad (\text{relația Robert Mayer}) \quad (1.9.9)$$

• În cazul unui sistem complex caracterizat de ecuațiile de stare $A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n; T)$ și de ecuația energetică $U = U(a_1, a_2, \dots, a_n; T)$ ($i = 1, 2, \dots, n$ reprezentând numărul parametrilor externi), capacitatea calorică a sistemului are următoarea expresie:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1, a_2, \dots, a_n} + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_1, \dots, a_n, T} + A_i\right] \frac{da_i}{dT} \quad (1.9.10)$$

Plecând de la această expresie se pot calcula capacitățile calorice sub forma C_{a_1, \dots, a_k} , C_{A_1, \dots, A_k} , etc.

1.10 Procese termodinamice fundamentale și ecuațiile lor

Toate sistemele termodinamice (simple sau complexe) pot suferi trei tipuri de transformări: **izotermă** ($T = ct.$), **adiabatică** ($\delta Q = 0$) și **politropă** ($C = ct.$). Un sistem simplu caracterizat prin parametrul extern a și forța generalizată A conjugată cu a poate suferi, în plus de cele trei transformări, încă două transformări: una caracterizată prin $a = ct.$ și cealaltă prin $A = ct.$ Dacă $a = V = ct.$, atunci transformarea corespunzătoare este numită **izocoră**; forța generalizată conjugată cu V este presiunea p , iar transformarea corespunzătoare lui $p = ct$ este numită **izobară**.

Cele cinci transformări (izotermă, adiabatică, politropică, izocoră, izobară) sunt considerate în termodinamică ca fiind principalele transformări pe care le poate suferi un sistem termodinamic simplu.

Pentru a determina ecuațiile de stare ale acestor transformări, vom considera un sistem termodinamic simplu (gazul perfect) caracterizat prin trei mărimi

p, V, T . Ecuația de stare a sistemului este, în acest caz, ecuația Clapeyron-Mendeleev (7.6). Ecuațiile ce caracterizează transformările izotermă, izocoră și izobară se pot obține direct din ecuația de stare (7.6), fără a recurge la principiul 1 al termodinamicii:

$$pV = ct. - \text{ecuația izotermei}$$

$$p = ct.T - \text{ecuația izocorei}$$

$$V = ct.T - \text{ecuația izobarei}$$

Pentru a determina ecuațiile transformărilor adiabatică și politropă se va utiliza principiul 1 al termodinamicii în forma (9.6) precum și ecuația energetică de stare (având în vedere definirea capacității calorice).

Într-o transformare politropă $C = \frac{\delta Q}{dT} = ct.$, deci $Q = CdT$. Pentru un sistem termodinamic simplu caracterizat prin parametrul extern a și forța generalizată A , curba politropă va fi caracterizată de următoarea ecuație:

$$CdT = C_a dT + [(\partial U/\partial a)_T + A]da \quad (1.10.1)$$

Utilizând în continuare relațiile (9.8) și (9.9) vom obține ecuația politropei în variabilele T și a :

$$dT + \frac{C_A - C_a}{C_a - C} \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da = 0 \quad (C \neq C_a) \quad (1.10.2)$$

Pentru a obține ecuația politropei în variabilele a și A se va folosi ecuația de stare a sistemului $T = T(A, a)$ care se va diferenția:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a dA + \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da \quad (1.10.3)$$

și se va introduce în formula de mai sus și se va obține ecuația diferențială a politropei:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a dA + \frac{C_A - C}{C_a - C} \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da = 0 \quad (1.10.4)$$

Ecuația adiabatei se va obține din ecuația politropei impunându-i condiția de definire a adiabatei, și anume, $C = 0$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a dA + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da = 0 \quad (1.10.5)$$

unde $\gamma = C_A/C_a$ reprezintă indicele adiabatic.

Dacă sistemul simplu este un gaz perfect caracterizat prin $a = V$ și $A = p$, atunci expresiile diferențiale ale ecuațiilor politropei și adiabatei vor fi:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p - C}{C_V - C} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0 \quad (1.10.6)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0 \quad (1.10.7)$$

Pentru determinarea derivatelor parțiale din ecuațiile de mai sus, se va utiliza ecuația de stare Clepeyron-Mendeleev, iar apoi se va face integrarea obținându-se **ecuația politropei**:

$$pV^n = ct. \quad \text{unde } n = \frac{C_p - C}{C_V - C} \text{ este indicele politropei} \quad (1.10.8)$$

și **ecuația adiabatei (ecuația Poisson)**:

$$pV^\gamma = ct. \quad \text{unde } \gamma = \frac{C_p}{C_V} \text{ este indicele adiabatei} \quad (1.10.9)$$

Observații

- Capacitățile calorice C_p și C_V ale unui gaz perfect nu depind de temperatură și sunt constante, ca urmare, transformările izobară și izocoră sunt transformări politrope.

- Transformările cvasistatice pot fi reprezentate grafic într-un plan de coordonate corespunzătoare. Cea mai utilizată diagramă utilizată în termodinamică este diagrama lucrului mecanic reprezentată în coordonatele V - abscisa și p - ordonata. Un element de suprafață din acest plan reprezintă lucrul mecanic. Prin fiecare punct al planului caracterizat prin valorile (V, p) se poate trasa o singură izotermă și o singură adiabată. Înclinarea acestor curbe față de abscisă este: $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ pentru izotermă și $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$ pentru adiabată. Pentru un gaz perfect, relația matematică dintre cele două înclinări este:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (1.10.10)$$

Deoarece $\gamma = C_p/C_V > 1$, într-un plan (V, p) adiabata este mai înclinată față de abscisă decât izoterma (Fig. 5)

1.11 Principiul 2 al termodinamicii

Dacă principiul 1 al termodinamicii stabilește existența energiei interne ca funcție univocă de stare pentru orice sistem, principiul 2 al termodinamicii stabilește, pentru toate sistemele aflate în echilibru, existența unei alte funcții univoce de stare - **entropia - S**.

Descoperirea principiului 2 al termodinamicii este legată de studiul funcționării mașinilor cu vapori. Acest studiu a fost făcut prima dată în anul 1824 de către Carnot care a demonstrat că randamentul mașinilor termice ce funcționează după ciclul propus de el (ciclul Carnot) nu depinde de natura substanței ce descrie ciclul. Ulterior, Clausius și Thomson au dat o nouă demonstrație teoremei lui Carnot stabilind astfel bazele principiului 2 al termodinamicii.

Principiul 2 al termodinamicii își are originea, la fel ca și principiul 1, în generalizarea faptelor experimentale care au condus la stabilirea unor legi ce guvernează **transformarea căldurii în lucru mecanic și a lucrului mecanic în căldură**. Din definiția căldurii și a lucrului mecanic (vezi secțiunea 6) cele două forme de transfer de energie nu sunt echivalente: în timp ce lucrul mecanic L poate servi la creșterea oricărei forme de energie, căldura poate servi numai la creșterea energiei interne a sistemului (fără a fi transformată în lucru mecanic). **Experiența** ne arată că, dacă fenomenul de transformare a lucrului în căldură se poate limita numai la schimbarea stării termodinamice a unui singur corp (celui care primește căldura - sursa rece), transformarea căldurii în lucru implică atât răcirea sursei calde cât și modificarea stării termodinamice a altor corpuri participante la transformare: agentul motor în cazul unei transformări deschise, sau alte corpuri în cazul unei transformări închise.

Se numește **compensație** schimbarea stării fluidului motor (pentru transformarea deschisă) sau transferul unei părți din căldură prin intermediul fluidului motor altor corpuri și transformarea stării lor termodinamice (pentru transformarea închisă a căldurii în lucru mecanic). **Datele experimentale arată că nici un joule de căldură nu poate fi transformat în lucru mecanic fără compensație, în timp ce, lucrul mecanic se transformă total și fără nici o compensație în căldură.**

Se numește **perpetuum mobile de speța a doua** un dispozitiv care poate transforma periodic toată căldura în lucru mecanic, fără compensație. Punctul de plecare în enunțul principiului 2 al termodinamicii se referă tocmai la imposibilitatea construirii unui astfel de dispozitiv.

Cu alte cuvinte, dacă căldura este transformată în lucru, într-o transformare ciclică de exemplu, atunci sistemul va efectua un lucru mecanic L pe baza căldurii Q_1 primită, cu respectarea inegalității $Q_1 > L$; dacă lucrul L este transformat în căldura Q_1 , atunci acest proces are loc întotdeauna cu respectarea egalității $L = Q_1$. Așa cum se va arăta mai departe, inegalitatea $Q_1 > L$ conduce, pentru sistemele aflate la echilibru, la existența **temperaturii termodinamice** precum și a unei noi funcții de stare, **entropia**.

Principiul 2 al termodinamicii exprimă existența entropiei pentru toate sistemele aflate în stare de echilibru precum și creșterea ei în toate transformările suferite de sistemele termodinamice complet sau adiabatic izolate.

Pentru a obține expresia matematică a principiului 2 al termodinamicii vom considera acest principiu separat pentru transformările echilibrate cât și pentru cele aflate în afara echilibrului. Conform enunțului principiului 2 natura admite acele transformări în care conversia căldurii în lucru are loc prin compensație. Aceasta conduce la divizarea tuturor transformărilor suferite de un sistem izolat în două categorii: transformări reversibile și transformări ireversibile.

Se spune că transformarea unui sistem care trece dintr-o stare 1 într-o stare 2 este **reversibilă** dacă transformarea inversă a sistemului din starea 2 în starea 1 se poate efectua fără modificări ale corpurilor exterioare. Dacă trecerea sistemului din starea 2 în starea 1 are însă loc cu schimbări ale stării corpurilor exterioare atunci transformarea se numește **ireversibilă**. Deci, se poate afirma că toate transformările cvasistatice sunt transformări reversibile, și toate transformările necvasistatice sunt transformări ireversibile.

1.12 Principiul 2 al termodinamicii pentru procesele reversibile

Plecând de la enunțul principiului 2 sub forma imposibilității existenței unui perpetuum mobile de speța a doua se poate stabili că, în vecinătatea stărilor de echilibru ale unui sistem termodinamic supus unor transformări reversibile există stări care nu pot fi atinse printr-o transformare adiabatică (**principiul inaccesibilității adiabatice a lui Carathéodory**).

Fie un sistem ce trece din starea 1 în starea 2 prin stări de echilibru; pe baza căldurii primite $\delta Q > 0$ sistemul va efectua un lucru δL care respectă ecuația principiului 1 al termodinamicii:

$$\delta Q = dU + \delta L \quad (1.12.1)$$

Vom admite că sistemul poate să revină din starea 2 în starea 1 pe cale adiabatică efectuând un lucru δL_1 care respectă de asemenea ecuația principiului 1:

$$0 = -dU + \delta L_1 \quad (1.12.2)$$

Dacă vom suma ultimele două ecuații membru cu membru, vom obține:

$$\delta Q = \delta L + \delta L_1 > 0 \quad (1.12.3)$$

din care tragem concluzia că, în toate transformările ciclice lucrul mecanic este obținut ca urmare a transformării necompensate a căldurii. Dar, conform principiului 2 al termodinamicii o astfel de transformare este imposibilă și deci, starea 1 nu poate fi atinsă pe cale adiabatică plecând din starea 2.

Dacă $\delta Q < 0$ la trecerea (prin stări de echilibru) din starea 1 în starea 2, atunci, presupunând posibil returul adiabatic din 2 în 1, vom obține pentru transformarea ciclică următoarea ecuație:

$$\delta Q = \delta L + \delta L_1 < 0 \quad (1.12.4)$$

Această egalitate ne arată că, în timpul unei transformări ciclice, sistemul cedează o cantitate de căldură δQ pe baza lucrului efectuat asupra sistemului. O astfel de transformare nu este în contradicție cu principiul 2 și nu este deci posibilă decât pentru un retur nestatic, adiabatic $2 \rightarrow 1$. Dacă returul ar

fi echilibrat atunci se ajunge în situația anterioară care nu poate fi realizată.

Sensul fizic al principiului inaccesibilității adiabatice a lui *Carathéodory* constă în aceea că, pentru fiecare sistem aflat în stare de echilibru există o nouă funcție de stare $\sigma = \sigma(a_1, a_2, \dots, a_n; t)$ care nu variază în transformările adiabatice echilibrate și care a primit denumirea de **entropie empirică**. Astfel, starea 1 este caracterizată prin funcția σ_1 iar starea 2 prin funcția σ_2 . Pentru transformările adiabatice reversibile (echilibrate) această funcție nu variază, deci, $d\sigma = 0$ pentru $\delta Q = 0$.

Atât δQ cât și $d\sigma$ sunt forme diferențiale liniare în diferențialele totale de aceleași variabile independente și se anulează simultan, deci sunt proporționale între ele:

$$\delta Q = \lambda d\sigma \quad (1.12.5)$$

unde $\lambda = \lambda(a_1, a_2, \dots, a_n; t)$ se numește factor integrant pentru δQ :

$$\delta Q/\lambda = d\sigma \quad (1.12.6)$$

Se poate demonstra că printre factorii integranți λ există unul care depinde numai de temperatură empirică t a sistemului: $\lambda = \varphi(t)$. Această funcție $\varphi(t)$ ia o anumită valoare absolută pentru fiecare stare a sistemului; notând $\varphi(t) = T$, vom obține:

$$\delta Q/T = dS \quad \text{expresia matematică a principiului 2 pentru procese reversibile} \quad (1.12.7)$$

unde funcția S definită prin ecuația (11.7) se numește **entropia absolută**, iar temperatura T independentă de alegerea substanței termometrice se numește **temperatură termodinamică**.

Să enumerăm câteva proprietăți ale entropiei absolute:

1. Entropia absolută S este o funcție de stare și dS este o diferențială totală exactă, iar:

$$\oint dS = 0 \quad \text{inegalitatea lui Clausius} \quad (1.12.8)$$

reprezintă ecuația integrală a celui de-al doilea principiu pentru transformări ciclice reversibile.

2. În procesele cvasistatice și adiabatice entropia absolută se conservă ($S = ct, dS = 0$).

3. Entropia absolută este o funcție de stare aditivă, adică pentru mai multe subsisteme N se obține:

$$S = \sum_{k=1}^N S_k \quad (1.12.9)$$

4. Entropia este definită numai până la o constantă aditivă S_o , care nu poate fi determinată în cadrul principiului al doilea al termodinamicii. Variația entropiei între două stări este însă bine definită:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (1.12.10)$$

Pentru caracterizarea stării de încălzire a unui sistem a fost utilizată până acum temperatura empirică t care se determină prin variația unui parametru oarecare (volumul de exemplu) al unei substanțe termometrice oarecare (mercur, alcool, etc.). Au fost alese două puncte fixe $0^\circ C$ și $100^\circ C$ și s-a constatat că indicațiile termometrelor depindeau de corpul termometric ales.

Principiul 2 al termodinamicii înlătură acest neajuns permițând stabilirea unei **scări termodinamice** în care temperatura să nu depindă de alegerea substanței termometrice; această temperatură a fost numită **temperatură absolută**. Deoarece factorul integrant $\varphi(t)$ al căldurii elementare nu depinde decât de temperatura empirică, acest factor a fost ales pentru măsurarea temperaturii termodinamice absolute T .

În scara Celsius, temperatura de zero absolut corespunde temperaturii empirice $t = -273.15^\circ C$. Alegând diferența de temperatură de 100° între temperaturile corespunzătoare punctelor fixe, temperatura termodinamică coincide cu temperatura măsurată cu termometrul cu gaz perfect în scara Kelvin.

1.13 Ecuția fundamentală a termodinamicii pentru procesele reversibile

Conform principiului 2 al termodinamicii pentru procesele reversibile $\delta Q = TdS$. Înlocuind această expresie în ecuația principiului 1 al termodinamicii

$\delta Q = dU + \sum_i A_i da_i$ se va obține ecuația fundamentală a termodinamicii pentru procesele reversibile:

$$TdS = dU + \sum_i A_i da_i \quad (1.13.1)$$

Plecând de la această ecuație se poate face analiza tuturor transformărilor reversibile suferite de sistemele termodinamice cu un număr constant de particule. Așa cum am vazut deja (secțiunea 7) calculul diferitelor mărimi necesită cunoașterea atât a ecuației de stare a sistemului cât și a ecuației calorice. Ecuația (12.1) permite stabilirea unei relații diferențiale între aceste ecuații care face inutilă, în anumite cazuri, cunoașterea ecuației calorice. Plecând de la ecuația fundamentală a termodinamicii (12.1), se obține:

$$dS = \frac{dU + \sum A_i da_i}{T = \frac{1}{T}(\partial U)} \partial T)_{a_i} dT + \sum_i [(\frac{\partial U}{\partial a_i})_{a_n, T} + A_i] da_i \quad (1.13.2)$$

De aici rezultă derivatele parțiale ale entropiei:

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_{a_i} = \frac{1}{T}(\frac{\partial U}{\partial T})_{a_i}, \quad (\frac{\partial S}{\partial a_i})_{a_n, T} = \frac{1}{T}[(\frac{\partial U}{\partial a_i})_{a_n, T} + A_i] \quad (1.13.3)$$

Dacă se ține cont de faptul că dS este o diferențială totală exactă, deci $\frac{\partial^2 S}{\partial a \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial a}$ se va obține ecuația diferențială care leagă ecuația de stare de cea calorică:

$$T(\frac{\partial A_i}{\partial T})_{a_i} = (\frac{\partial U}{\partial a_i})_T + A_i \quad (1.13.4)$$

1.14 Calculul entropiei

Conform ecuației fundamentale (12.1) variația entropiei unui sistem la trecerea dintr-o stare de echilibru în altă stare de echilibru este:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + \sum_i A_i da_i}{T} \quad (1.14.1)$$

Pentru a calcula diferența $S_2 - S_1$ este necesar să se cunoască atât ecuația de stare $A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n; T)$ cât și ecuația calorică $U = U(a_1, a_2, \dots, a_n; T)$ ($i = 1, 2, 3, \dots, n$). Totuși, dacă vom utiliza ecuația diferențială (12.4) care

leagă între ele cele două ecuații, vom obține:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{(\partial U / \partial T)_{a_i} dT + \sum_i [(\partial U / \partial a_i)_{T, a_n} + A_i] da_i}{T} = \int_1^2 \frac{C_{a_1, \dots, a_n} dT}{T} + \sum_i \int_1^2 \left(\frac{\partial A_i}{\partial T} \right)_{a_i} da_i \quad (1.14.2)$$

de unde se observă că, pentru a găsi variația entropiei este suficient să se cunoască ecuația de stare și variația energiei interne în funcție de temperatură.

În cazul unui sistem simplu supus la o presiune p constantă de exemplu, ecuația (13.2) devine:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_V dT}{T} + \int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (1.14.3)$$

Sistemul simplu este guvernat de ecuația de stare Mendeleev-Clapeyron, deci $(\partial p / \partial T) = R/V$ iar $C_V = ct..$ Variația entropiei pentru un mol de gaz se poate scrie atunci:

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (1.14.4)$$

unde $v_2 = V_2/N$ și $v_1 = V_1/N$ reprezintă volumul pe particulă de gaz în starea finală respectiv inițială.

Vom nota cu $S_o = S_1(T_1, V_1) - C_V \ln T_1 - R \ln v_1$ constanta de integrare, iar entropia unei stări de echilibru pentru ν moli de gaz, va fi o funcție de stare ce se poate exprima în funcție de numărul de particule N ($\nu = N/N_A$), de temperatura T și de volumul V :

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln(V/N) + \nu S_o \quad (1.14.5)$$

Observații

- În cazul unui amestec de gaze perfecte, entropia amestecului se poate calcula pe baza **teoremei lui Gibbs: entropia unui amestec gazos este egală cu suma entropiilor gazelor calculate în cazul în care fiecare componentă ar ocupa singură volumul amestecului, la temperatura acestuia.**

Exemplu: Fie două gaze caracterizate prin $\nu_1 = N_1/N_A$, C_{V_1} , V_1 , T și respectiv $\nu_2 = N_2/N_A$, C_{V_2} , V_2 și aceeași temperatură T . În urma amestecului izoterm al celor două gaze, variația entropiei se poate determina utilizând ecuația (13.5) și teorema lui Gibbs, obținându-se:

$$\Delta S = \nu_1 R \ln[(V_1 + V_2)/V_1] + \nu_2 R \ln[(V_1 + V_2)/V_2] \quad (1.14.6)$$

În cazul particular în care $\nu_1 = \nu_2 = \nu = N/N_A$ și $V_1 = V_2 = V$, variația entropiei va avea următoarea expresie:

$$\Delta S = 2\nu R \ln 2 = 2k_B N \ln 2 \quad (1.14.7)$$

Relațiile (13.6) și (13.7) ne arată că variația entropiei unui amestec de gaze perfecte depinde în mod unic de configurația sistemului și de numărul de moli, și nu depinde de natura gazelor.

- Entropia, funcția de stare a cărei existență este stabilită de principiul 2 al termodinamicii nu este o mărime fizică evidentă: se poate calcula dar nu se poate măsura direct așa cum se măsoară de exemplu temperatura sau volumul. Sensul fizic al entropiei poate fi pus în evidență atât prin analiza proceselor reversibile cât și a celor ireversibile. Studiul proceselor ireversibile permite stabilirea unui *sens mai profund al entropiei: acela că, variația de entropie constituie o măsură a ireversibilității transformărilor unui sistem izolat și caracterizează sensul în care evoluează transformările naturale suferite de un astfel de sistem.*

Pornind de la analiza proceselor reversibile s-a stabilit diferențiala entropiei ca fiind o diferențială totală exactă:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.14.8)$$

unde δQ nu este, conform principiului 1 al termodinamicii, o diferențială totală. Sensul fizic al acestei afirmații este acela că, pentru a trece dintr-o stare în alta este necesară o cantitate de căldură δQ care depinde de drumul urmat de sistem. Conform principiului 2 al termodinamicii, variația entropiei ΔS este însă aceeași, indiferent de drumul urmat de sistem la trecerea dintr-o stare în alta. Aceasta conduce la existența unei funcții de stare univoce care a fost numită **entropie**.

Un sens mai profund al entropiei este pus în evidență de fizica statistică care stabilește că entropia S a unui sistem într-o stare dată caracterizează **probabilitatea acelei stări**:

$$S = k_B \ln W \quad \text{principiul lui Boltzmann} \quad (1.14.9)$$

unde k_B - constanta Boltzmann; W - probabilitatea termodinamică a stării, determinată de numărul de microstări care realizează macrostarea dată. Caracterul unilateral de variație a entropiei unui sistem izolat este determinat de trecerea sistemului dintr-o stare mai puțin probabilă într-o stare mai probabilă.

1.15 Principiul 2 al termodinamicii pentru transformări ireversibile

Pentru a formula principiul 2 al termodinamicii pentru cazul proceselor ireversibile vom considera două stări de echilibru 1 și 2 ale unui sistem (Fig.6). Să presupunem că sistemul trece din starea 1 în starea 2 prin stări intermediare aflate în afara echilibrului (reprezentate prin linia punctată din Fig.6). Conform principiului 1 al termodinamicii se poate scrie relația dintre căldura primită de sistem δQ_{irev} și lucrul mecanic δL_{irev} efectuat:

$$\delta Q_{irev} = dU + \delta L_{irev} \quad (1.15.1)$$

Dacă sistemul trece din starea 1 în starea 2 prin stări de echilibru (linia continuă din Fig.6) atunci, între căldura primită δQ și lucrul efectuat δL avem relația:

$$\delta Q = dU + \delta L \quad (1.15.2)$$

Substituind relația (14.2) în (14.1) vom obține, pentru o transformare închisă următoarea expresie:

$$\delta Q_{irev} - \delta Q = \delta L_{irev} - \delta L \quad (1.15.3)$$

Să analizăm această diferență:

1. Această diferență nu poate fi nulă pentru că, aceasta ar însemna că transformarea ireversibilă se poate realiza și sub forma unei transformări reversibile ($\delta Q_{irev} = \delta Q$ și $\delta L_{irev} = \delta L$).
2. Diferența (14.3) nu poate fi nici pozitivă pentru că, aceasta ar însemna ca în timpul unei transformări închise sistemul să efectueze un lucru $\delta L_{irev} - \delta L > 0$ pe baza unei singure surse calde $\delta Q_{irev} - \delta Q > 0$ fără nici o compensație.
3. Diferența poate fi însă negativă $\delta Q_{irev} - \delta Q < 0$. Aceasta înseamnă că, în transformarea inversă spre starea inițială, o parte din căldura $\delta Q - \delta Q_{irev} > 0$ este furnizată sursei de căldură și se efectuează un lucru mecanic $\delta L - \delta L_{irev} > 0$.

În concluzie se poate scrie:

$$\delta Q > \delta Q_{irev} \quad (1.15.4)$$

$$\delta L > \delta L_{irev} \quad (1.15.5)$$

Deoarece $\delta Q = TdS$, relația (14.4) se va scrie:

$$dS > \frac{\delta Q_{irev}}{T} \quad (1.15.6)$$

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{irev}}{T} \quad (1.15.7)$$

Din ultimele două relații se pot trage următoarele concluzii:

1. Dacă un sistem trece dintr-o stare în alta pe cale adiabatică echilibrată ($\delta Q = TdS = 0$), atunci este imposibil de realizat trecerea sistemului pe cale adiabatică în afara echilibrului ($\delta Q_{irev} = 0, dS > 0$) și invers.

2. Dacă sistemul suferă o transformare adiabatică în afara echilibrului ($\delta Q_{irev} = 0$), atunci $dS > 0$ și $S_2 - S_1 > 0$, adică sistemul va trece într-o stare cu o entropie mai mare: **în transformările adiabatice efectuate în afara echilibrului (ireversibile) entropia sistemului va crește.** Această propoziție referitoare la creșterea entropiei unui sistem izolat adiabetic ce parcurge o transformare ireversibilă, reprezintă principiul 2 al termodinamicii pentru procesele ireversibile.

Ecuția fundamentală și inegalitatea fundamentală a termodinamicii se pot scrie acum sub forma:

$$T dS \geq dU + \sum_i A_i da_i \quad (1.15.8)$$

unde semnul de egalitate caracterizează procesele reversibile, iar cel de inegalitate se referă la cele ireversibile. Toate aplicațiile termodinamicii sunt bazate pe această ecuație fundamentală și inegalitate fundamentală.

O aplicație a principiului 2 al termodinamicii o reprezintă funcționarea mașinilor termice. Randamentul η al unei mașini termice este definit ca raportul dintre lucrul mecanic L produs de mașină în timpul unui ciclu și cantitatea de căldură Q_1 primită de mașină pe ciclu:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} \quad (1.15.9)$$

Conform principiului 1 al termodinamicii

$$L = \oint \delta Q = Q_1 - |Q_2| \quad (1.15.10)$$

unde Q_2 reprezintă cantitatea de căldură cedată de sistem exteriorului. Ținând cont de această ultimă relație, expresia generaă a randamentului va deveni:

$$\eta = \frac{\oint TdS}{(\oint TdS)_{dS>0}} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} \quad (1.15.11)$$

Observații

• Dacă mașina termică funcționează după ciclul reversibil Carnot (două izoterme, două izobare - Fig.7), atunci randamentul mașinii depinde numai de temperaturile surselor de căldură T_1 (sursa caldă) respectiv T_2 (sursa rece) și nu depinde de natura substanței utilizate (**Teorema lui Carnot** sau prima teoremă Carnot).

Fig. cu diagrama ciclului Carnot

$$\eta_C = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1(S_2 - S_1) - T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.15.12)$$

• Randamentul unei mașini termice ce funcționează după ciclul Carnot (reversibil) este cel mai ridicat, în comparație cu mașinile termice reale ce funcționează sub aceeași diferență de temperatură, dar după un ciclu ireversibil (a doua teoremă Carnot):

$$\eta_{irev} = \frac{L_{irev}}{Q_1} < \eta_{rev} = \frac{L_{rev}}{Q_1} \quad (1.15.13)$$

1.16 Principiul 3 al termodinamicii (teorema termică a lui Nernst)

Teorema termică a lui Nernst se bazează pe rezultatele experimentale referitoare la proprietățile corpurilor la joasă temperatură.

În vecinătatea lui $0^\circ K$, entropia unui sistem termodinamic aflat în stare de echilibru este constantă (nu mai variază), fiind independentă de variația oricărui parametru de stare.

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta S = 0 \quad \text{sau} \quad \lim_{T \rightarrow 0K} S = S_o = ct. \quad (1.16.1)$$

Obsevații

- Teorema lui Nernst nu fixează valoarea constantei S_o .
- Formularea lui Planck completează principiul 3 al termodinamicii fixând valoarea constantei: $S_o = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0K} S = S_o = 0$.

Consecințe ale principiului 3 al termodinamicii

1. imposibilitatea atingerii de către sistem a temperaturii zero absolut; nici un sistem termodinamic nu poate fi răcit până la $0K$ printr-un număr finit de transformări: *detenție adiabatică* - în cursul căreia sistemul se răcește, *compresie izotermă* - în cursul căreia entropia scade, pentru că, atunci când $T \rightarrow 0K$ entropia va deveni constantă ($S = ct$), nu mai variază, astfel încât starea $S = 0$ este imposibil de atins.

2. coeficientul de dilatare α și respectiv coeficientul de elasticitate γ devin nuli atunci când $T \rightarrow 0$.

$$\begin{aligned}\alpha|_{T=0K} &= \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0 \\ \gamma|_{T=0K} &= \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0\end{aligned}\tag{1.16.2}$$

3. capacitățile termice devin zero atunci când $T \rightarrow 0K$.

$$\begin{aligned}C|_{T \rightarrow 0K} &= \frac{\delta Q}{dT} = 0 \\ C_V|_{T \rightarrow 0K} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 0 \\ C_p|_{T \rightarrow 0K} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = 0\end{aligned}\tag{1.16.3}$$

1.17 Metodele de studiu ale termodinamicii

Studiul fenomenelor fizice din punct de vedere termodinamic se bazează pe principiile termodinamicii. Aplicarea acestor principii în rezolvarea problemelor fizice se face prin două procedee:

- metoda transformărilor închise (*metoda ciclurilor*)
- metoda potențialelor termodinamice (*metoda funcțiilor caracteristice*)

Metoda ciclurilor constă în stabilirea unei legi determinate ce guvernează un fenomen considerând un ciclu reversibil, și aplicând acestui ciclu ecuația primului principiu și celui de-al doilea principiu al termodinamicii:

$$\oint \delta Q = L \quad ; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1.17.1)$$

Această metodă poate rezolva multe probleme, dar poate prezenta și serioase inconveniente având în vedere că rezolvarea depinde de ciclul ales. Actualmente, metoda folosită în termodinamică este metoda potențialelor termodinamice.

Metoda potențialelor termodinamice a fost dezvoltată de Gibbs, se bazează pe ecuația fundamentală a termodinamicii

$$TdS = dU + \sum_i A_i da_i \quad (1.17.2)$$

și permite introducerea anumitor funcții de stare numite *potențiale termodinamice*. Variația acestor funcții odată cu schimbarea stării sistemului este o diferențială totală exactă din punct de vedere matematic. Metoda potențialelor termodinamice constă în utilizarea proprietăților acestor diferențiale totale pentru a obține ecuațiile necesare analizei fenomenului studiat.

Caracteristici și exemple de potențiale termodinamice

1. derivata lor în raport cu o coordonată generalizată este o forță generalizată
2. atunci când valoarea potențialului termodinamic este minimă, sistemul se află în stare de echilibru termodinamic
3. variația acestor funcții este o diferențială totală exactă

În cazul sistemelor simple se pot defini următoarele potențiale termodinamice:

- *Energia internă* $U = U(S, V)$

$$dU = \delta Q - pdV = TdS - pdV \quad (1.17.3)$$

Din punct de vedere matematic diferențiala energiei interne se poate scrie:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (1.17.4)$$

Comparând între ele ultimele două expresii ale energiei interne se va obține expresia temperaturii și respectiv a presiunii ca forțe generalizate în funcție de derivatele parțiale ale energiei interne la coordonatele generalizate (S, V):

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (1.17.5)$$

- *Energia liberă* $F = U - TS = F(V, T)$

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT \quad (1.17.6)$$

Din punct de vedere matematic diferențiala energiei libere se poate scrie:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.17.7)$$

Comparând între ele ultimele două expresii ale energiei libere se va obține expresia entropiei și respectiv a presiunii ca forțe generalizate în funcție de derivatele parțiale ale energiei libere la coordonatele generalizate (T, V):

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad ; \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (1.17.8)$$

- *Entalpia* $H = U + pV = H(S, p)$

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad (1.17.9)$$

Din punct de vedere matematic diferențiala entalpiei se poate scrie:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \quad (1.17.10)$$

Comparând între ele ultimele două expresii ale entalpiei se va obține expresia temperaturii și respectiv a volumului ca forțe generalizate în funcție de derivatele parțiale ale entalpiei la coordonatele generalizate (S, p) :

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p ; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (1.17.11)$$

• *Entalpia liberă sau potențial Gibbs* $G = H - TS = U + pV - TS = G(p, T)$

$$dG = Vdp - SdT \quad (1.17.12)$$

Din punct de vedere matematic diferențiala entalpiei libere se poate scrie:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT \quad (1.17.13)$$

Comparând între ele ultimele două expresii ale entalpiei libere se va obține expresia volumului și respectiv a entropiei ca forțe generalizate în funcție de derivatele parțiale ale entalpiei libere la coordonatele generalizate (p, T) :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T ; \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (1.17.14)$$

Pentru o funcție f de variabile x și y care este diferențială totală exactă se poate scrie următoarea egalitate:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (1.17.15)$$

adică, dacă se face derivata parțială la x și apoi la y rezultatul obținut este egal cu rezultatul obținut atunci când facem derivata la y și apoi la x . Aplicând această proprietate matematică potențialelor termodinamice U , F , H și G , și ținând cont de variabilele lor vom obține următoarele ecuații:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (1.17.16)$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

Aceste ecuații stabilesc niște relații între proprietățile sistemului termodinamic, iar metoda potențialelor termodinamice constă tocmai în utilizarea acestor ecuații cunoscute sub numele de *relațiile lui Maxwell*, relații ce asigură cunoașterea completă a proprietăților termodinamice ale sistemului studiat. Potențialele termodinamice se determină fie experimental fie cu ajutorul fizicii statistice și apoi, cu ajutorul relațiilor termodinamice obținute se determină ecuațiile de stare și respectiv energetică precum și alte proprietăți termodinamice. Aceasta ne demonstrează legătura organică care există între termodinamică și fizica statistică. Și una și cealaltă au același obiect de studiu, dar studiul însuși este efectuat plecând din poziții diferite. Pentru un studiu complet al proprietăților unui sistem fizic este necesar să se utilizeze atât metodele termodinamicii cât și ale fizicii statistice.

1.18 Condiții generale de echilibru termodinamic și de stabilitate

Ecuația fundamentală a termodinamicii pentru procesele reversibile $TdS = dU + pdV$ permite introducerea potențialelor termodinamice cu ajutorul cărora se poate studia comportamentul sistemelor termodinamice în procesele reversibile.

Cu ajutorul inegalității fundamentale $TdS > dU + pdV$, valabilă pentru procesele ireversibile, și cu ajutorul potențialelor termodinamice introduse se pot stabili *condițiile generale de echilibru termodinamic și de stabilitate* pentru diverse sisteme. Din punct de vedere al termodinamicii aceste condiții sunt suficiente, dar se poate demonstra că sunt în mod egal și necesare. Teoria echilibrului termodinamic a fost dezvoltată de către Gibbs în maniera mecanicii statistice a lui Lagrange.

- *Sistem termodinamic izolat* ($U = ct, V = ct, N = ct$) Pentru un astfel de sistem, din inegalitatea fundamentală a termodinamicii pentru transformări

nestatice (în afara echilibrului) $TdS > dU + pdV$ se obține că $dS > 0$, adică, *în transformările nestatice entropia unui sistem izolat crește*. După ce sistemul ajunge în stare de echilibru stabil entropia sa va fi maximă. *Valoarea maximă a entropiei este condiția generală de echilibru stabil pentru un sistem izolat*. Matematic, această afirmație se poate scrie sub forma:

$$\begin{aligned} \delta S &= 0 && \text{asigură condiția generală de echilibru} \\ \delta^2 S &< 0 && \text{asigură condiția generală de stabilitate a echilib.} \end{aligned} \quad (1.18.1)$$

• *Sistem termodinamic izolat termic, la volum constant ($T = ct., V = ct., N = ct.$)* Pentru un astfel de sistem, din inegalitatea fundamentală a termodinamicii pentru transformări nestatice scrisă cu ajutorul energiei libere $dF < -SdT - pdV$ se obține că $dF < 0$, adică, *în transformările nestatice energia liberă a unui sistem izolat termic, sub volum constant, descrește*. După ce sistemul ajunge în stare de echilibru stabil energia liberă va fi minimă. *Valoarea minimă a energiei libere este condiția generală de echilibru stabil pentru un sistem izolat termic, la volum constant*. Matematic, această afirmație se poate scrie sub forma:

$$\begin{aligned} \delta F &= 0 && \text{asigură condiția generală de echilibru} \\ \delta^2 F &> 0 && \text{asigură condiția generală de stabilitate a echilib.} \end{aligned} \quad (1.18.2)$$

• *Sistem termodinamic izolat termic, la presiune constantă ($T = ct., p = ct., N = ct.$)* Pentru un astfel de sistem, din inegalitatea fundamentală a termodinamicii pentru transformări nestatice scrisă cu ajutorul entalpiei libere (potențial Gibbs) $dG < -SdT + Vdp$ se obține că $dG < 0$, adică, *în transformările nestatice entalpia liberă a unui sistem izolat termic, sub presiune constantă, descrește*. După ce sistemul ajunge în stare de echilibru stabil entalpia liberă va fi minimă. *Valoarea minimă a entalpiei libere este condiția generală de echilibru stabil pentru un sistem izolat termic, la presiune constantă*. Matematic, această afirmație se poate scrie sub forma:

$$\begin{aligned} \delta G &= 0 && \text{asigură condiția generală de echilibru} \\ \delta^2 G &> 0 && \text{asigură condiția generală de stabilitate a echilib.} \end{aligned} \quad (1.18.3)$$

• *Sistem termodinamic izolat entropic, la presiune constantă ($S = ct., p = ct., N = ct.$)* Pentru un astfel de sistem, inegalitatea fundamentală a termodinamicii pentru transformări nestatice scrisă cu ajutorul entalpiei este

$dH < 0$), adică, în transformările nestatice entalpia a unui sistem izolat entropic, sub presiune constantă, scade. După ce sistemul ajunge în stare de echilibru stabil entalpia va fi minimă. Valoarea minimă a entalpiei este condiția generală de echilibru stabil pentru un sistem izolat entropic, la presiune constantă. Matematic, această afirmație se poate scrie sub forma:

$$\begin{aligned} \delta H &= 0 && \text{asigură condiția generală de echilibru} \\ \delta^2 H &> 0 && \text{asigură condiția generală de stabilitate a echilib. (1.18.4)} \end{aligned}$$

• Sistem termodinamic izolat entropic, la volum constant ($S = ct., V = ct., N = ct.$) Pentru un astfel de sistem, inegalitatea fundamentală a termodinamicii pentru transformări nestatice scrisă cu ajutorul energiei interne este $dU < 0$), adică, în transformările nestatice energia internă a unui sistem izolat entropic, sub volum constant, scade. După ce sistemul ajunge în stare de echilibru stabil energia internă va fi minimă. Valoarea minimă a energiei interne este condiția generală de echilibru stabil pentru un sistem izolat entropic, la volum constant. Matematic, această afirmație se poate scrie sub forma:

$$\begin{aligned} \delta U &= 0 && \text{asigură condiția generală de echilibru} \\ \delta^2 U &> 0 && \text{asigură condiția generală de stabilitate a echilib. (1.18.5)} \end{aligned}$$

Deci, se poate concluziona că, atingerea stării de echilibru stabil pentru un sistem termodinamic aflat în condiții determinate, are loc atunci când potențialele termodinamice ating un minim în cursul unei transformări nestatice.

1.19 Termodinamica radiației electromagnetice de echilibru

Radiația electromagnetică este un sistem termodinamic alcătuit dintr-un câmp electromagnetic care se propagă sub formă de unde electromagnetice. Dacă se consideră emisia și absorbția radiației electromagnetice de către corp ca având loc prin procese de echilibru termodinamic între corp și câmp, atunci radiația se numește *radiație termică de echilibru*.

Termodinamica clasică studiază radiația de echilibru numai din punct de vedere energetic, fără a ține cont de mecanismul de emisie-absorbție al radiației

termice. Parametrii termodinamici de stare care caracterizează radiația termică sunt (p, V, T) .

Pentru a determina ecuația calorică de stare a radiației termice se va ține cont de două rezultate experimentale:

- legea lui Joule $(\partial u/\partial V)_T = 0$ (unde $u = U/V$ - reprezintă densitatea volumică a energiei interne)
- relația dintre presiune și densitatea volumică $p = u(T)/3$

precum și de relația de legătură dintre ecuația de stare și ecuația calorică de stare pentru un sistem simplu

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \quad (1.19.1)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (1.19.2)$$

iar

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{u(T)}{3} \right) = \frac{1}{3} \frac{du(T)}{dT} \quad (1.19.3)$$

În urma efectuării calculelor se ajunge la *legea Stefan-Boltzmann* $u(T) = \sigma T^4$ unde $\sigma = 7.64 \cdot 10^{-16} \text{ JK}^{-4}\text{m}^{-3}$ reprezintă constanta Stefan-Boltzmann, iar ecuația calorică de stare și respectiv termică de stare vor avea forma:

$$U(V, T) = \sigma T^4 V \quad \text{ecuația calorică de stare} \quad (1.19.4)$$

$$p = \frac{\sigma T^4}{3} \quad \text{ecuația termică de stare}$$

Expresia entropiei pentru radiația termică se obține plecând de la ecuația fundamentală a termodinamicii pentru procese statice, $dS = (dU + pdV)/T$.

$$\begin{aligned} dS &= \frac{V du + (u + p)dV}{T} = \frac{V 4\sigma T^3 dT \left(\sigma T^4 + \frac{\sigma T^4}{3} \right) dV}{T} \\ &= 4\sigma V T^2 dT + \frac{4}{3} \sigma T^3 dT = d \left(\frac{4}{3} \sigma T^3 V \right) \end{aligned} \quad (1.19.5)$$

Deci, entropia și respectiv densitatea ei volumică vor avea expresiile

$$S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V \quad ; \quad s = \frac{4}{3}\sigma T^3 \quad (1.19.6)$$

Capacitățile calorice C_V și respectiv C_p , pentru radiația termică se pot calcula utilizând definițiile lor:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4\sigma T^3 \quad (1.19.7)$$

$$C_p = C_T = \infty$$

Potențialele termodinamice pentru radiația termică se calculează de asemenea utilizând definițiile lor:

$$U = \sigma T^4 V = \sigma V \left(\frac{3S}{4\sigma V} \right)^{1/3}$$

$$F = U - TS = \sigma T^4 V - T \frac{4}{3}\sigma T^3 V = -\frac{1}{3}\sigma T^4 V \quad (1.19.8)$$

$$G = F + pV = -\frac{1}{3}\sigma T^4 V + \frac{1}{3}\sigma T^4 V = 0$$

$$H = U + pV = \sigma T^4 V + \frac{1}{3}\sigma T^4 V = S \left(\frac{3p}{\sigma} \right)^{1/4}$$

Observație. Funcția G calculată nu reprezintă un potențial termodinamic pentru radiația termică pentru că variabilele p și T nu sunt independente, ci legate prin ecuația $p = \sigma T^4/3$.

CAPITOLUL 2

2 Noțiuni de bază în fizica statistică

2.1 Componenti microscopici. Starea mecanică.

Fizica statistică, care cuprinde ca parte principală teoria căldurii, se bazează pe concepția atomo-moleculară a materiei. Ea are la bază ipoteza după care, *căldura reprezintă o manifestare a mișcării atomilor și moleculelor din care este constituită materia*. Teoria atomistă a proprietăților macroscopice ale materiei se împarte în două capitole:

- fizica statistică
- cinetica fizică

În fizica statistică se studiază proprietățile și comportarea sistemelor fizice macroscopice privite ca fiind compuse dintr-un număr foarte mare de atomi, molecule sau alți componenți microscopici, pornind de la proprietățile acestor componenți. Sistemele fizice studiate de fizica statistică se află în stare de echilibru (nu variază în timp). Cinetica fizică se ocupă de studiul proprietăților sistemelor macroscopice ale căror stări variază în timp.

Componenții microscopici ai unui sistem fizic pot fi protoni, neutroni, electroni sau combinațiile lor: atomi și molecule. Proprietățile și legile de mișcare ale particulelor elementare, ale atomilor și moleculelor se studiază în mecanica cuantică. În fizica statistică, ele se consideră cunoscute iar *problema care trebuie rezolvată constă în a găsi proprietățile sistemelor privite ca un ansamblu de microparticule cu proprietăți individuale cunoscute*. Pentru a găsi proprietățile sistemelor macroscopice trebuie cunoscută starea mecanică a sistemului sau starea sa microscopică precum și dinamica acesteia. Dintre formulările dinamicii clasice, cel mai bine acordată la obiectul fizicii statistice este *formularea Hamilton*.

Conform acestei formulări, **starea mecanică (microscopică)** a unui sistem macroscopic, la un moment dat, este determinată de ansamblul coordonatelor

generalizate (q_i) și a impulsurilor generalizate (p_i) ale celor i microparticule ce alcătuiesc sistemul macroscopic, precum și de funcția Hamilton ($H(p_i, q_i)$) asociată sistemului. Coordonatele (q_i, p_i) sunt cunoscute sub numele de coordonate canonice. Structura funcției Hamilton determină evoluția în timp (dinamica) a stărilor mecanice ale sistemului.

Observație. Dacă funcția Hamilton $H(p_i, q_i)$ nu depinde explicit de timp atunci sistemul se numește conservativ iar funcția $H(p_i, q_i)$ va reprezenta, în acest caz, chiar energia sistemului aflat în starea mecanică respectivă ($H = E = ct$).

Fie un sistem fizic ce conține N microparticule. Fie s - numărul gradelor de libertate ale sistemului (posibilități de mișcare), q_i - coordonatele generalizate, p_i - impulsurile generalizate ($i = \overline{1, s}$) și $H(p_i, q_i)$ - funcția Hamilton asociată sistemului. În cadrul formalismului Hamilton, evoluția microstării sistemului este descrisă local, de *ecuațiile canonice (ecuațiile Hamilton)*:

$$\dot{q}_i(t) = \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right)_t, \quad \text{unde } \dot{q}_i = \frac{dq_i(t)}{dt} \quad (2.1.1)$$

$$\dot{p}_i(t) = - \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right)_t, \quad \text{unde } \dot{p}_i = \frac{dp_i(t)}{dt} \quad (2.1.2)$$

Se observă că, dacă se cunoaște funcția Hamilton asociată sistemului, se poate determina microstarea sistemului prin determinarea coordonatelor canonice la un moment dat, rezolvând ecuațiile Hamilton. Evident că acest lucru este imposibil având în vedere numărul foarte mare de microparticule precum și variația lor în timp foarte complicată.

2.2 Spațiul fazelor

Pentru a studia dinamica hamiltoniană a unui sistem se folosește o reprezentare geometrică foarte sugestivă a acesteia în spațiul fazelor.

Spațiul fazelor (spațiul Gibbs) - un spațiu euclidian cu $2s$ dimensiuni în care coordonatele canonice joacă rolul de coordonatele carteziene ale punctelor spațiului. Spațiul fazelor este notat, de obicei, cu litera Γ . Conform reprezentării geometrice alese în acest spațiu, orice microstare a unui sistem fizic definită de coordonatele canonice $(p_i, q_i) = (p_1, p_2, \dots, p_s, q_1, q_2, \dots, q_s)$

reprezintă un punct în spațiul Γ numit *punct reprezentativ*. Punctul reprezentativ depinde de un singur parametru, timpul t ; pe măsură ce sistemul fizic trece dintr-o microstare în alta, punctul reprezentativ va descrie o traiectorie în spațiul fazelor numită *traiectoria fazei* și care nu este deloc asemănătoare cu traiectoria reală a sistemului. În spațiul fazelor se definește, de asemenea, și elementul de volum $d\Omega$, la fel ca și în spațiul cartezian:

$$d\Omega = dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_s dp_1 dp_2 \dots dp_s = dq_i dp_i \quad (i = \overline{1, s}) \quad (2.2.1)$$

unde dq_i și dp_i reprezintă diferențialele coordonatelor canonice.

2.3 Ansamblul statistic virtual. Funcția de distribuție statistică

În principiu, toate proprietățile macroscopice ale unui sistem sunt determinate de structura microscopică a acestuia și de dinamica componentelor microscopici în prezența interacțiilor specifice microparticulelor. Trecerea deductivă de la proprietățile microscopice la cele macroscopice este realizată de către fizica statistică pe baza unei **presupuneri fundamentale** pe deplin confirmată: **pentru o stare macroscopică de echilibru, stările microscopice se realizează cu probabilități complet determinate de starea macroscopică, adică de valorile parametrilor de stare corespunzători stării de echilibru**. Determinarea acestor probabilități reprezintă unul din obiectivele importante ale fizicii statistice.

Pentru definirea probabilităților (densității de probabilitate) cu care se realizează stările microscopice ale unui sistem aflat într-o anumită stare macroscopică, Gibbs a introdus un construct operațional numit *ansamblu statistic virtual*. Cu ajutorul acestui construct se definește semnificația fizică, obiectivă și logică a acestor probabilități.

Vom considera un sistem macroscopic izolat format din subsisteme cvasi-independente (interacționează slab între ele). Fiecare subsistem conține un număr foarte mare de molecule ce se mișcă în conformitate cu legile mecanicii. Comportarea exactă a subsistemului nu poate fi determinată însă pe cale mecanică având în vedere numărul mare de microconstituenți, dar problema se poate aborda statistic. Presupunem că subsistemul se află, la un moment

dat, într-o stare macroscopică de echilibru. Acestei stări macroscopice îi corespunde un ansamblu de microstări sau, echivalent, o mulțime de puncte reprezentative din spațiul fazelor.

Se definește **probabilitatea** P de a găsi subsistemul, la un moment dat, în elementul de volum $\Delta\Omega = \Delta p\Delta q$ din spațiul fazelor ca fiind raportul dintre intervalul de timp Δt cât sistemul se găsește în elementul de volum și timpul T , suficient de lung, în care este studiat subsistemul:

$$P = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T} \quad (2.3.1)$$

Probabilitatea dP se definește ca fiind probabilitatea de a găsi subsistemul în elementul de volum infinitezimal $dp_i dq_i$, deci ca probabilitatea ca impulsul p_i și coordonata q_i să aibe valorile cuprinse în intervalele $(p_i, p_i + dp_i)$ și respectiv $(q_i, q_i + dq_i)$:

$$dP = \rho(p_1, p_2, \dots, p_s, q_1, q_2, \dots, q_s) dp_i dq_i = \rho(p, q) dp dq \quad (2.3.2)$$

unde $\rho(p, q)$ se numește **funcție de distribuție statistică** ce joacă rolul unei "densități" de probabilitate în spațiul fazelor. Probabilitatea dP trebuie să satisfacă **condiția de normare**:

$$\int_{\Gamma} dP = 1 \quad \text{sau} \quad \int_{\Gamma} \rho(p, q) dp dq = 1 \quad (2.3.3)$$

cea ce exprimă certitudinea de a găsi subsistemul undeva în spațiul fazelor, la un moment oarecare de timp.

Se definește **ansamblul statistic virtual** ca fiind mulțimea tuturor microstărilor compatibile cu o stare macroscopică dată împreună cu densitatea lor de probabilitate. **Obiectul fizicii satatistice constă în descrierea completă a ansamblurilor statistice virtuale și a evoluției lor în timp.**

Observații:

- Dacă se cunoaște funcția de distribuție statistică $\rho(p, q)$ se poate construi media pe ansamblul statistic virtual pentru diverse mărimi fizice (funcții dinamice) numită **media statistică**.

Fie $f(p, q)$ o funcție dinamică; media statistică a acestei funcții este definită ca fiind:

$$\bar{f} = \int_{\Gamma} f(p, q) \rho(p, q) dpdq \quad (2.3.4)$$

- Media statistică ne permite să evităm urmărirea variației în timp a valorilor reale ale mărimii fizice $f(p, q)$.
- În acord cu definiția dată probabilității P , media statistică este echivalentă cu media temporală (ipoteza ergodică) care este definită ca fiind:

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt \quad (2.3.5)$$

- Dacă un sistem macroscopic se află într-o astfel de stare încât mărimile fizice macroscopice sunt egale cu valorile lor medii, se spune că sistemul se află în stare de echilibru statistic (termodinamic sau termic).

• Mișcarea continuă a microparticulelor din sistem conduce însă la **fluctuații** spontane ale sistemului în raport cu starea sa de echilibru. Pentru a caracteriza aceste abateri vom introduce mărimea $\Delta = f - \bar{f}$. Media acestei variații este însă nulă, de aceea, pentru a caracteriza variația mărimii f față de media \bar{f} s-a ales mărimea $\overline{(\Delta f)^2} > 0$ numită **abaterea pătratică medie**. Se definește de asemenea **fluctuația pătratică medie** ca fiind $\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}$ precum și fluctuația relativă $\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{f}$. Pe măsură ce numărul de particule N al unui sistem crește, fluctuația relativă $\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{f}$ scade conform relației:

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{f} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.3.6)$$

Dacă N este suficient de mare, mărimea fizică f poate fi considerată independentă de timp și egală cu valoarea sa medie (sistemul se află în stare de echilibru statistic).

2.4 Postulatele fizicii statistice

Postulatul 1 al evoluției sistemelor fizice: mișcarea unui sistem fizic format din N microparticule cu s grade de libertate satisface ecuațiile canonice (ecuațiile Hamilton):

$$\dot{q}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right)_t, \quad \dot{p}_i = - \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right)_t \quad i = \overline{1, s} \quad (2.4.1)$$

astfel încât, în principiu, microstarea sistemului la un moment oarecare $(q_i(t), p_i(t))$ poate fi obținută prin integrarea acestor ecuații cu cunoașterea microstării inițiale, la t_0 . Acest lucru nu poate fi însă realizat cu ajutorul mecanicii clasice și se apelează la fizica statistică.

Postulatul 2 al medierii mărimilor de stare microscopice: valorile parametrilor macroscopici se obțin prin medierea parametrilor microscopici.

Postulatul 3 al probabilităților a priori egale: dacă avem un sistem izolat aflat în echilibru statistic, atunci diferitele zone accesibile, de același volum în spațiul Gibbs, au probabilități a priori egale.

Postulatul 4 al probabilității maxime: starea de echilibru statistic este starea cea mai probabilă iar funcția de distribuție statistică admite, în acest caz, un maxim.

Postulatul 5 al dependenței liniare: probabilitatea de a localiza sistemul în elementul de volum $d\Omega$ din spațiul fazelor este proporțională cu $d\Omega$:

$$dP = \rho(p, q, t)d\Omega \quad (2.4.2)$$

Postulatul 6 al independenței statistice: dacă sistemul termodinamic este constituit din mai multe subsisteme ce interacționează slab între ele, atunci probabilitățile de realizare ale microstărilor subsistemelor sunt independente statistic.

2.5 Funcția de repartiție statistică

Fie un sistem fizic izolat aflat într-o stare macroscopică dată și fie Ω_t elementul de volum din spațiul fazelor ocupat de ansamblul statistic asociat

macrostării. Fie Ω_{t+dt} elementul de volum din spațiul fazelor ocupat de același ansamblu la momentul $t + dt$. Conform *teoremei lui Liouville*

$$\Omega_t = \Omega_{t+dt} \quad \text{sau} \quad d\Omega_t = d\Omega_{t+dt} \quad (2.5.1)$$

Conform postulatului 3 al probabilităților a priori egale

$$dP_t = dP_{t+dt} \quad \text{sau} \quad \rho(p, q, t)d\Omega = \rho(p', q', t + dt)d\Omega' \quad (2.5.2)$$

Astfel,

$$\rho(p', q', t + dt) = \rho(p, q, t) + \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial t} \right] dt \quad (2.5.3)$$

sau

$$\rho(p', q', t + dt) = \rho(p, q, t) + \frac{d\rho}{dt} \quad (2.5.4)$$

Dacă vom ține cont de relația (1.13) vom obține că funcția de distribuție statistică, pentru un sistem izolat, este constantă în timp:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad \text{adică} \quad \rho(p, q, t) = ct. \quad (2.5.5)$$

Observație. La echilibru statistic, funcția de distribuție $\rho(p, q)$ depinde de variabilele canonice p și q numai prin intermediul hamiltonianei $H(p, q)$ asociată sistemului $\rho(p, q) = \rho[H(p, q)]$, adică, proprietățile termodinamice ale sistemului sunt complet determinate de energia sa (ipoteza ergodică).

2.6 Tipuri de repartiții statistice

Se disting trei tipuri de repartiții statistice în funcție de tipul sistemului fizic studiat:

- Repartiția microcanonică - satisfăcută în cazul sistemelor izolate, care nu schimbă nici energie și nici particule cu mediul exterior.
- Repartiția canonică - satisfăcută în cazul sistemelor închise, care fac schimb de energie dar nu și de particule cu exteriorul.
- Repartiția macrocanonică - satisfăcută în cazul sistemelor deschise, care schimbă atât energie cât și particule cu exteriorul.

2.6.1 Repartiția microcanonică

Fie un sistem termodinamic izolat adiabatic. Energia totală a sistemului este constantă $H = E$, deci sistemul nu schimbă nici energie nici particule cu exteriorul, iar ansamblul statistic virtual asociat sistemului va fi răspândit numai pe hipersuprafața $H = E$. Deci, funcția de distribuție ρ va avea un caracter singular fiind nulă în tot spațiul fazelor cu excepția punctelor de pe hipersuprafața $H(p, q) = E$:

$$\rho = \begin{cases} C & \text{const. pentru } H = E \\ 0 & \text{pentru } H \neq E \end{cases} \quad (2.6.1)$$

Funcția de distribuție se poate exprima în acest caz cu ajutorul funcționalei Dirac $\delta(H - E)$:

$$\rho = C\delta(H - E) \quad (2.6.2)$$

unde

$$\delta(x - x_o) = \begin{cases} \infty & \text{pentru } x = x_o \\ 0 & \text{pentru } x \neq x_o \end{cases} \quad (2.6.3)$$

cu proprietățile:

$$\int_a^b \delta(x - x_o) dx = \begin{cases} 1 & \text{pentru } a < x_o < b \\ 0 & \text{pentru } x_o < a, x_o > b \end{cases} \quad (2.6.4)$$

și

$$\int_a^b f(x)\delta(x - x_o) dx = \begin{cases} f(x_o) & \text{pentru } a \leq x_o \leq b \\ 0 & \text{pentru } x_o < a, x_o > b \end{cases} \quad (2.6.5)$$

Constanta C din relația (...) se poate determina din condiția de normare aplicată funcției de distribuție ρ :

$$\int \rho d\Omega = \int C\delta(H - E)d\Omega = 1 \quad (2.6.6)$$

Pentru a afla efectiv constanta C vom nota prin $\Omega(E)$ volumul în spațiul Γ închis în hipersuprafața de energie constantă E :

$$\Omega(E) = \int_E d\Omega \quad (2.6.7)$$

Volumul cuprins între două suprafețe de energie constantă $E + 1/2dE$ și $E - 1/2dE$ va fi:

$$\Omega(E + dE/2) - \Omega(E - dE/2) = \partial\Omega/\partial E dE \quad (2.6.8)$$

Deci, în vecinătatea hipersuprafeței $H = E$ vom putea scrie:

$$\int C\delta(H - E)d\Omega \approx C \int \delta(H - E) \int_{E-dE/2}^{E+dE/2} d\Omega \approx C \int \delta(H - E)\partial\Omega/\partial E dE \quad (2.6.9)$$

Aplicând acum condiția de normare funcției de mai sus vom obține pentru constanta C expresia:

$$C = 1/(\partial\Omega/\partial E) \quad (2.6.10)$$

Astfel, distribuția microcanonică are expresia:

$$\rho(H) = 1/(\partial\Omega/\partial E)\delta(H - E) \quad (2.6.11)$$

Cu ajutorul acestei funcții de distribuție se poate calcula acum media pe ansamblul virtual a oricărei funcții de variabilele dinamice $f(p, q)$:

$$\langle f(p, q) \rangle = 1/(\partial\Omega/\partial E) \int_E f(p, q)\delta(H - E)d\Omega \quad (2.6.12)$$

Observație Se definește *funcția de energie Gibbs* ca fiind:

$$\Phi(E) = \ln \frac{\partial\Omega}{\partial E} \quad (2.6.13)$$

Utilizând această funcție, distribuția microcanonică se va putea scrie și sub forma:

$$\rho = \delta(H - E)e^{-\Phi} \quad (2.6.14)$$

2.6.2 Repartiția canonică

Fie un sistem termodinamic închis Σ_1 în echilibru statistic aflat în contact cu un termostat Σ_2 . Ansamblul statistic canonic asociat sistemului Σ_1 este constituit din totalitatea microstărilor compatibile cu o stare macroscopică dată; fie $\rho_1(H_1)$ densitatea de probabilitate a microstărilor. Sistemului Σ_1 i se asociază spațiul fazelor Γ_1 cu $2s_1$ dimensiuni. Probabilitatea ca sistemul

să se găsească într-o microstare distinctă reprezentată printr-un punct în elementul de volum $d\Omega_1$ este:

$$dP_1 = \rho_1(H_1)d\Omega_1 \quad (2.6.15)$$

Termostatului Σ_2 i se asociază spațiul fazelor Γ_2 cu $2s_2$ dimensiuni. Probabilitatea ca termostatul să se afle într-o microstare distinctă reprezentată printr-un punct în elementul de volum $d\Omega_2$ este:

$$dP_2 = \rho_2(H_2)d\Omega_2 \quad (2.6.16)$$

Sistemul Σ_1 în contact cu sistemul Σ_2 formează un sistem izolat Σ aflat la echilibru statistic. Spațiul fazelor Γ al sistemului total este format din reuniunea spațiilor fazelor celor 2 sisteme, iar elementul de volum va fi:

$$d\Omega = d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (2.6.17)$$

Probabilitatea ca sistemul global să fie reprezentat printr-un punct în elementul de volum $d\Omega$ va fi data de expresia:

$$dP = \rho(H)d\Omega \quad (2.6.18)$$

unde H reprezintă energia sistemului total Σ , $H = H_1 + H_2$. Pentru ca sistemul Σ să se afle într-o microstare reprezentată printr-un punct în $d\Omega$, trebuie ca simultan sistemul Σ_1 să fie reprezentat printr-un punct în $d\Omega_1$ și Σ_2 printr-un punct în $d\Omega_2$, deci:

$$dP = dP_1 dP_2 \quad (2.6.19)$$

Ținând cont de expresiile probabilităților de localizare se poate deduce expresia funcției de distribuție canonică.

$$\rho(H)d\Omega = \rho_1(H_1)d\Omega_1 \rho_2(H_2)d\Omega_2 \quad (2.6.20)$$

sau

$$\rho(H)d\Omega = \rho_1(H_1)\rho_2(H - H_1)d\Omega \quad (2.6.21)$$

Deoarece Σ este un sistem izolat, funcția de distribuție $\rho(H)$ este constantă $\rho(H) = ct.$, deci:

$$\rho_1(H_1)\rho_2(H - H_1) = ct. \quad (2.6.22)$$

Se derivează această relație în raport cu H_1 și se va obține relația:

$$\frac{1}{\rho_1(H_1)} \frac{d\rho_1(H_1)}{dH_1} = \frac{1}{\rho_2(H - H_1)} \frac{d\rho_2(H - H_1)}{dH_1} \quad (2.6.23)$$

Pentru ca această ultimă relație să fie satisfăcută este necesar ca:

$$\frac{1}{\rho_1(H_1)} \frac{d\rho_1(H_1)}{dH_1} = ct. = \beta \quad (2.6.24)$$

Prin integrarea acestei ecuații se va obține:

$$\rho_1(H_1) = C_1 e^{\beta H_1} \quad (2.6.25)$$

iar constanta de integrare se determină din condiția de normare a densității de probabilitate

$$C_1 \int_{\Gamma_1} e^{\beta H_1} d\Omega_1 = 1 \implies C_1 = \int_{\Gamma_1} \frac{1}{e^{\beta H_1}} d\Omega_1 \quad (2.6.26)$$

Dacă se renunță la indicele "1" distribuția canonică va avea, în general, expresia:

$$\rho(H) = \frac{1}{Z} e^{\beta H} \quad (2.6.27)$$

unde $Z \equiv \int_{\Gamma} e^{\beta H} d\Omega$ se numește **funcție de partiție** sau **sumă de stare**.

Observații

- pentru ca integrala din membrul drept al ecuație (1.28) să fie convergentă trebuie ca $\beta < 0$ ($H > 0$).
- produsul βH trebuie să fie adimensional ceea ce implică $[\beta] = [\text{energie}]^{-1}$.
- dacă avem două sisteme termodinamice închise aflate în contact termic se va obține că β trebuie să fie același pentru cele două sisteme; aceasta implică o legătură între β și temperatura termodinamică a sistemelor.

Cele trei condiții asupra lui β pot fi îndeplinite dacă se alege

$$\beta = -\frac{1}{k_B T} \quad (2.6.28)$$

unde k_B este constanta Boltzmann. Astfel, putem concluziona că funcția de distribuție canonică (pentru un sistem închis) are forma:

$$\rho(H) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H}{k_B T}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (2.6.29)$$

unde $H = E$ reprezintă energia totală a sistemului termodinamic închis studiat. Media statistică a unei mărimi microscopice de stare f , în cazul utilizării distribuției canonice va fi:

$$\bar{f} = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma} f e^{-\frac{E}{k_B T}} d\Omega \quad (2.6.30)$$

2.6.3 Repartiția macrocanonică

Repartiția macrocanonică se aplică sistemelor deschise care schimbă atât energie cât și particule (materie) cu exteriorul. Printr-un raționament asemănător celui de la repartiția canonică se poate deduce expresia probabilității ca sistemul termodinamic deschis să se afle într-o microstare de energie H și număr de particule N în elementul de volum $d\Omega_N$.

Fie un sistem deschis Σ_1 care poate face schimb de energie și de particule cu un sistem Σ_2 . Atât Σ_1 cât și Σ_2 se găsesc în echilibru termic cu un termostat Σ'' . Fie H_1 și N_1 hamiltoniana și respectiv numărul de particule asociate sistemului Σ_1 , H_2 și N_2 hamiltoniana și respectiv numărul de particule asociate lui Σ_2 . Ansamblul celor două sisteme formează un sistem Σ' de energie $H = H_1 + H_2 = ct$ și număr de particule $N = N_1 + N_2 = ct$. Sistemul Σ' este un sistem deschis iar probabilitatea ca să se afle într-o microstare cu energia H și număr de particule N , reprezentată printr-un punct în spațiul fazelor Γ_N în elementul de volum $d\Omega_N$ este:

$$dP_N = \rho(H, N) d\Omega_N \quad (2.6.31)$$

Cum însă

$$\Gamma_N = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$$

(2.6.32)

$$\begin{aligned} d\Omega_N &= d\Omega_{N_1} d\Omega_{N_2} \\ dP_N &= dP_{N_1} dP_{N_2} \end{aligned}$$

vom obține următoarea relație între funcțiile de distribuție

$$\rho(H, N) = \rho_1(H_1, N_1)\rho_2(H_2, N_2) \quad (2.6.33)$$

Deoarece sistemele Σ_1 și respectiv Σ_2 sunt în echilibru termic cu termostatul Σ , ele vor fi caracterizate de o repartiție de tip canonic:

$$e^{\beta H} f(N) = e^{\beta H_1} f(N_1) e^{\beta H_2} f(N_2) \quad (2.6.34)$$

unde

$$\begin{aligned} f(N) &= f(N_1)f(N - N_1) = ct. = Ce^{\alpha N} \\ \alpha &= \frac{\mu}{k_B T} ; \quad \mu - \text{potențialul chimic} \end{aligned} \quad (2.6.35)$$

Astfel, funcția de repartiție macrocanonică va avea forma:

$$\rho(H, N) = Ce^{-\frac{H-\mu N}{k_B T}} \quad (2.6.36)$$

iar constanta de integrare se poate determina din condiția de normare impusă repartiției:

$$C \sum_N \int_{\Gamma_N} e^{-\frac{H-\mu N}{k_B T}} d\Omega_N = 1 \quad (2.6.37)$$

Funcția de partiție Z_M pentru repartiția macrocanonică va avea expresia:

$$Z_M = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \int_{\Gamma_N} e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Omega = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} Z_N \quad (2.6.38)$$

Z_N fiind funcția de partiție canonică.

2.7 Aplicații ale repartiției microcanonice

2.7.1 Interpretarea statistică a temperaturii

Fie două sisteme termodinamice care sunt cvasiindependente, aflate la echilibru termodinamic și care nu schimbă particule între ele. Fie Γ_1 spațiul

fazelor asociat primului sistem și fie Γ_2 spațiul fazelor asociat celui de-al doilea. Atunci Γ va reprezenta spațiul fazelor asociat ansamblului celor două sisteme format prin reuniunea lui Γ_1 cu Γ_2 , iar elementul de volum va fi:

$$d\Omega = d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (2.7.1)$$

Atunci când cele două sisteme sunt la echilibru și când volumele lor sunt mari astfel încât energia de interacție dintre ele este mică în comparație cu energia totală, vom putea considera energia totală $H \approx H_1 + H_2$. Pentru a calcula elementul de volum Ω cuprins în hipersuprafața $H \approx E$ vom ține cont că $H_1 \approx E_1$, $H_2 \approx E_2$ precum și de relația (...):

$$\Omega = \int_E d\Omega = \int_E d\Omega_1 d\Omega_2 = \int_E d\Omega_2 \int_{E-E_2} d\Omega_1 = \int_E d\Omega_2 \Omega_1(E - E_2) \quad (2.7.2)$$

Să calculăm acum media funcției $e^{-\Phi_1(E_1)}\Omega_1(E_1)$ ținând cont de definiția mediei (...), de expresia (...) pentru funcția de distribuție microcanonică asociată sistemului total precum și de expresia pentru Ω (...):

$$e^{-\bar{\Phi}_1}\Omega_1 = e^{-\Phi} \int_{\Gamma} e^{-\Phi_1(E_1)}\Omega_1(E_1)\delta(E - H)d\Omega = e^{\Phi}\Omega \quad (2.7.3)$$

În mod analog vom calcula media funcției $e^{-\Phi_2}\Omega_2$ care va fi egală cu:

$$e^{-\bar{\Phi}_2}\Omega_2 = e^{\Phi}\Omega \quad (2.7.4)$$

deci, putem concluziona că:

$$e^{-\bar{\Phi}_1}\Omega_1 = e^{-\bar{\Phi}_2}\Omega_2 = e^{\Phi}\Omega \quad (2.7.5)$$

Cum deducerea de mai sus a avut un caracter general, rezultă că mărimea $e^{\Phi}\Omega$ reprezintă un parametru macroscopic egal la toate sistemele aflate în echilibru termodinamic. Prin urmare, această expresie reprezintă analogul statistic al temperaturii empirice:

$$e^{\Phi}\Omega = kT \quad (2.7.6)$$

unde k_B este cunoscuta constantă Boltzmann.

2.8 Aplicații ale repartiției canonice

2.8.1 Interpretarea statistică a energiei libere F

Fie un sistem termodinamic închis, izolat adiabatic ($S = ct.$), de volum limitat și finit ($V = ct.$). Acestui sistem i se poate asocia un ansamblu statistic supus repartiției canonice. Dacă $H = H(p_i, q_i; V)$ ($i = \overline{1, s}$ s - numărul gradelor de libertate) este hamiltoniana asociată sistemului, atunci funcția de partiție a sistemului va fi:

$$Z(T, V) = \int_{\Gamma} e^{-\frac{H(q,p,V)}{k_B T}} d\Omega \quad (2.8.1)$$

Dacă vom diferenția această funcție ținând cont că variabilele sunt T și V vom obține:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial T} &= \frac{Z}{k_B T^2} U \\ \frac{\partial Z}{\partial V} &= -\frac{Z}{k_B T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \end{aligned} \quad (2.8.2)$$

Din termodinamică se știe însă că $dU = TdS - pdV$. Vom considera energia internă $U = U(S, V)$ și o vom diferenția

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS \quad (dS = 0 - \text{sistem izolat adiabatic}) \quad (2.8.3)$$

De asemenea, ținând cont de relația $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$ din termodinamică, vom obține pentru diferențiala funcției de partiție următoarea expresie:

$$dZ = \frac{Z}{k_B T^2} U dT + \frac{Z}{k_B T} p dV \quad (2.8.4)$$

care se mai poate scrie și sub forma

$$d(k_B \ln Z) = -d\left(\frac{U}{T}\right) + dS \quad (2.8.5)$$

ceea ce conduce la expresia energiei libere

$$F = -k_B T \ln Z \quad \text{sau} \quad Z = e^{-\frac{F}{k_B T}} \quad (2.8.6)$$

Observație. Ultima relație, considerată ca fiind relația fundamentală a fizicii statistice, leagă o mărime de stare microscopică (Z), de una macroscopică (F). Dacă se determină Z se pot determina apoi și alte mărimi macroscopice cum ar fi S , U , G , H .

2.8.2 Interpretarea statistică a entropiei

Ținând cont de relația fundamentală a fizicii statistice (1.46), funcția de repartiție canonică se poate scrie și sub forma:

$$\rho(H) = e^{\frac{F-H}{k_B T}} \quad (2.8.7)$$

Logaritmând această ultimă relație și mediind-o statistic vom obține:

$$S = -k_B \overline{\ln \rho} \quad \text{sau} \quad S = -k_B \langle \ln \rho \rangle \quad (2.8.8)$$

relație ce corelează o mărime de stare termodinamică (S) de valoarea medie a funcției de repartiție canonică ($\langle \ln \rho \rangle$).

Semnificația statistică a entropiei. Din punct de vedere statistic, caracterul ireversibil al evoluției unui sistem constă în trecerea lui dintr-o microstare cu o probabilitate mai mică într-o stare cu o probabilitate mai mare. Se definește probabilitatea termodinamică W ca fiind egală cu numărul total de microstări ce corespund aceleași macrostări. Spre deosebire de probabilitatea matematică P care este subunitară, probabilitatea termodinamică este un număr foarte mare. Conform principiului 2 al termodinamicii, la scară macroscopică are loc o creștere a entropiei sistemului în procesul de trecere a acestuia spre o stare de echilibru. La scară microscopică acest lucru corespunde trecerii sistemului într-o stare mai probabilă, deci trebuie să existe o corelație între S și W . Această relație a fost dedusă de către Boltzmann și este cunoscută sub numele de *principiul lui Boltzmann*

$$S = k_B \ln W \quad (2.8.9)$$

Observație. Prin intermediul probabilității termodinamice entropia măsoară gradul de dezordine al unui sistem termodinamic. Cu cât probabilitatea termodinamică W este mai mare (dezordinea mai mare) cu atât entropia S este mai mare.

2.8.3 Deducerea ecuațiilor termică și calorică de stare pentru gazul ideal

Fie un sistem termodinamic format dintr-un gaz ideal ce conține N microparticule (molecule) identice, considerate puncte materiale de masă m fiecare. Între molecule nu se exercită interacții ($E_p(q_1, q_2 \dots q_{3N}) = 0$) iar gazul se află într-un recipient de volum V . Fiecare moleculă are 3 grade libetate ($i = \overline{1, 3}$) astfel încât coordonatele canonice pentru fiecare moleculă pot fi scrise astfel:

$$\begin{aligned} 1: & q_1, q_2, q_3, \quad p_1, p_2, p_3 \\ 2: & q_4, q_5, q_6, \quad p_4, p_5, p_6 \\ \dots & \\ N: & q_{3N-2}, q_{3N-1}, q_{3N}, \quad p_{3N-2}, p_{3N-1}, p_{3N} \end{aligned}$$

Energia totală (H) a sistemului va fi formată din energia cinetică a tuturor moleculelor ($E_p = 0$):

$$H = E_c(p_1, p_2, \dots, p_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.8.10)$$

Se va calcula în continuare funcția de partiție Z ce caracterizează gazul ideal considerat. Pentru aceasta se pleacă de la expresia lui Z pentru distribuția canonică, adaptată sistemului termodinamic studiat:

$$\begin{aligned} Z &= \int_{\Gamma} e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Omega = \int_{\Gamma} e^{-\left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2mk_B T}\right)} \prod_{i=1}^{3N} dp_i \prod_{i=1}^{3N} dq_i \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_1^2}{2mk_B T}} dp_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_2^2}{2mk_B T}} dp_2 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{3N}^2}{2mk_B T}} dp_{3N} \\ &\quad \int_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_2 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dq_{3N} \end{aligned} \quad (2.8.11)$$

Integralele ce conțin exponențiale sunt de tip Poisson

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \quad (2.8.12)$$

astfel încât ele pot fi rezolvate, iar rezultatul integrării după impulsul celor N particule va fi $(2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}}$. Integrarea după coordonatele q_i va conduce

la V^N . Funcția de partiție pentru gazul ideal studiat va avea expresia:

$$Z = (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}} V^N \quad (2.8.13)$$

iar energia sa liberă F va fi:

$$F(V, T) = -Nk_B T [\ln V (2\pi mk_B T)^{3/2}] \quad (2.8.14)$$

Dacă se folosește în continuare relația (17.8) din termodinamică, se pot determina ecuațiile termică și calorică de stare pentru gazul ideal. După ce se efectuează derivarea parțială a lui Z se va obține:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{Nk_B T}{V} \quad (2.8.15)$$

Deci, ecuația termică de stare va fi:

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \Rightarrow pV = Nk_B T = N_A \nu k_B T = \nu RT \quad (2.8.16)$$

Pentru determinarea ecuației calorice de stare se pleacă de la definiția energiei libere $F = U - TS$ și se exprimă energia internă:

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} \nu RT \quad (2.8.17)$$

2.8.4 Fluctuațiile energiei unui gaz ideal

Determinarea funcției de repartiție canonice s-a făcut cu neglijarea energiei H_{12} de interacție dintre sistemul Σ_1 și termostat. Deși energia totală $E = E_{\Sigma_1} + E_{Termostat}$ este constantă, termenii E_{Σ_1} și $E_{Termostat}$ pot fluctua în timp.

Se definește **abaterea pătratică medie relativă** a energiei prin relația:

$$\begin{aligned} a_{pmr} &= \frac{\sqrt{(\Delta E)^2}}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{\langle E^2 + (\bar{E})^2 - 2E\bar{E} \rangle}}{\bar{E}} = \\ &= \frac{\sqrt{\overline{E^2} - (\bar{E})^2}}{\bar{E}} = \frac{(\overline{E^2} - (\bar{E})^2)^{1/2}}{\bar{E}} \end{aligned} \quad (2.8.18)$$

Folosind în continuare definiția valorii medii (statistică):

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma} E e^{-\frac{E}{k_B T}} d\Omega \quad (2.8.19)$$

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma} E^2 e^{-\frac{E}{k_B T}} d\Omega$$

precum și cea a funcției de partiție Z :

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\frac{E}{k_B T}} d\Omega \quad (2.8.20)$$

se poate determina a_{pmr} .

Se vor utiliza de asemenea și următoarele calcule intermediare:

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \int_{\Gamma} E e^{-\frac{E}{k_B T}} d\Omega = \frac{Z}{k_B T^2} \bar{E} \quad (2.8.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} &= -\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial T} \int_{\Gamma} E e^{-\frac{E}{k_B T}} d\Omega + \frac{1}{Z k_B T^2} \int_{\Gamma} E^2 e^{-\frac{E}{k_B T}} d\Omega \\ &= \frac{1}{k_B T^2} (\overline{E^2} - \bar{E}^2) \end{aligned}$$

Abaterea pătratică medie relativă se poate exprima acum conform relației:

$$a_{pmr} = \sqrt{\frac{k_B T \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}}{(\bar{E})^2}} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1}{N}} \quad (2.8.22)$$

Cum însă $N \sim 10^{26}$ molecule/Kmol rezultă că a_{pmr} este foarte mică, astfel încât energia totală rămâne practic constantă în timp.

2.8.5 Teorema echipartiției energiei pe grade de libertate

Fie un gaz ideal format din N molecule, de masă m fiecare și cu s grade de libertate. Conform teoremei echipartiției energiei pe grade de libertate, **fiecarui grad de libertate, care corespunde unui termen pătratic al**

energiei, îi revine aceeași energie medie egală cu $\frac{k_B T}{2}$.

Pentru a demonstra această teoremă se pleacă de la *teorema virialului* conform căreia sunt îndeplinite următoarele relații:

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = k_B T \quad (2.8.23)$$

Energia cinetică a unei molecule se poate exprima prin:

$$E_c = \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m} \Rightarrow \frac{\partial E_c}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m} \quad (2.8.24)$$

Utilizând ultima relație vom obține:

$$\sum_{i=1}^s p_i \frac{\partial E_c}{\partial p_i} = \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{m} = 2E_c \quad (2.8.25)$$

Se poate exprima acum energia cinetică medie corespunzătoare unei molecule luând în considerare toate gradele de libertate:

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \left\langle p_i \frac{\partial E_c}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{1}{2} s k_B T \quad (2.8.26)$$

și respectiv corespunzătoare unui grad de libertate:

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.8.27)$$

În aceeași manieră se poate demonstra că energia potențială corespunzătoare unui grad de libertate este:

$$\langle E_p \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.8.28)$$

În cazul gazului ideal energia internă U se poate exprima în funcție de numărul gradelor de libertate s ca fiind:

$$U = N \langle E_c \rangle = \frac{s}{2} N k_B T \quad (2.8.29)$$

iar caldura molară la volum constant C_V , și respectiv la presiune constantă C_p de asemenea se pot exprima în funcție de numărul gradelor de libertate s :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{s}{2} k_B N \quad ; \quad \text{dacă } N = N_A \Rightarrow C_V = \frac{s}{2} R \quad (2.8.30)$$

$$C_p = C_V + R = \frac{s+2}{2} R \quad ; \quad N_A = \text{numărul lui Avogadro}$$

2.8.6 Repartiția Maxwell-Boltzmann

Fie un gaz ideal format din N molecule identice, de masă m fiecare și care nu interacționează între ele ($E_p = 0$). Sistemul va avea $s = 3N$ grade de libertate, iar funcția de repartiție va fi cea canonică (1.31). Sistemul se află într-un câmp extern de forțe U .

Fie o moleculă din cele N caracterizată prin coordonatele canonice:

$$\begin{aligned} q_1 &= x & p_1 &= mv_x \\ q_2 &= y & p_2 &= mv_y \\ q_3 &= z & p_3 &= mv_z \end{aligned} \quad (2.8.31)$$

Fie (x^*, y^*, z^*) și respectiv (v_x^*, v_y^*, v_z^*) coordonatele și vitezele particulei la un moment dat aflate fiecare în intervalele $(x, x + dx)$, $(y, y + dy)$, $(z, z + dz)$ și respectiv $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$.

Probabilitatea dP_{M-B} ca o moleculă să se afle în elementul de volum $d\Omega = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ din spațiul fazelor asociat sistemului, indiferent de valorile coordonatelor și vitezelor celorlalte $N - 1$ molecule, se determină prin integrarea repartiției canonice după valorile coordonatelor și vitezelor celor $N - 1$ molecule:

$$dP_{M-B} = \int_{\Gamma_{N-1}} dP = C_{M-B} e^{-\frac{H^*}{k_B T}} dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (2.8.32)$$

unde $H^* = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + U(x, y, z)$ reprezintă energia particulei studiate.

Probabilitatea dP_{M-B} poate fi însă exprimată cu ajutorul repartiției statistice Maxwell-Boltzmann ρ_{M-B} :

$$dP_{M-B} = \rho_{M-B}(x, y, z, v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (2.8.33)$$

unde

$$\rho_{M-B} = C_{M-B} e^{-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \frac{U(x,y,z)}{k_B T}} \quad (2.8.34)$$

reprezintă probabilitatea de a găsi o moleculă în elementul de volum $d\Omega = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$, adică coordonatele și vitezele ei se găsesc cuprinse simultan în intervalele: $(x, x + dx)$, $(y, y + dy)$, $(z, z + dz)$ și respectiv $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$.

Constanta de integrare C_{M-B} se poate determina din condiția de normare a distribuției:

$$\int_{\Gamma} \rho_{M-B} dx dy dz dv_x dv_y dv_z = 1 \quad (2.8.35)$$

O aplicație a acestei repartiții o reprezintă calcularea populației N_i a unui nivel energetic (i) dintr-un atom. Probabilitatea Maxwell-Boltzmann dP_{M-B} poate fi exprimată prin raportul dintre numărul de particule dN_{M-B} care au energia E și au microstările cuprinse în elementul de volum dV din spațiul fazelor 6-dimensional, și numărul total de particule N :

$$dP_{M-B} = \frac{dN_{M-B}}{N} \quad (2.8.36)$$

Din cele două expresii ale repartiției Maxwell-Boltzmann (1.72) și (1.75) rezultă:

$$dN_{M-B} = N C_{M-B} e^{-\frac{E}{k_B T}} dV \quad (2.8.37)$$

Numărul de particule cu energia E_i aflate pe nivelul energetic i va fi atunci:

$$N_i = N_o e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (N_o = N C_{M-B}) \quad (2.8.38)$$

Observație. Dacă avem două nivele energetice E_1 și E_2 și dacă $E_2 > E_1$ atunci, conform relației (1.77) $N_2 < N_1$ ceea ce ne arată că, într-un atom aflat în stare normală (legată), cu cât nivelul energetic este mai ridicat (mai departe de nucleu) cu atât populația nivelului este mai mică. Se știe însă că, în anumite condiții, se poate realiza o "inversie de populație" care reprezintă de fapt condiția necesară de funcționare a laserilor (vezi capitolul de corp solid)

2.8.7 Repartiția Maxwell după componentele vitezei

Repartiția Maxwell după componentele vitezei reprezintă probabilitatea ca o moleculă a unui gaz ideal (N molecule) să aibe componentele vitezei cuprinse în intervalele:

$$\begin{aligned}v_x^* &\in (v_x, v_x + dv_x) \\v_y^* &\in (v_y, v_y + dv_y) \\v_z^* &\in (v_z, v_z + dv_z)\end{aligned}$$

indiferent de valorile coordonator sale (x, y, z) și indiferent de valorile coordonatelor și vitezelor celorlalte $N - 1$ molecule. Pentru a obține această repartiție se va utiliza repartiția canonică

$$dP = C e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Omega \quad (d\Omega = dv_x dv_y dv_z) \quad (2.8.39)$$

și se va integra după coordonatele și vitezele celor $N - 1$ molecule:

$$dP_M = C_M e^{-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad (2.8.40)$$

Aplicând condiția de normare repartiției

$$C_M \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_B T}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_B T}} dv_z = 1 \quad (2.8.41)$$

se va obține constanta de integrare $C_M = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}$. Astfel, repartiția Maxwell după componentele vitezei va avea forma:

$$\rho_M(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \quad (2.8.42)$$

2.8.8 Repartiția Maxwell după modulul vitezei

Pentru a determina repartiția Maxwell după modulul vitezei $\rho_M(v)$, se va utiliza repartiția Maxwell după componentele vitezei $\rho_M(v_x, v_y, v_z)$ în care modulul vitezei se va exprima ca:

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad (2.8.43)$$

iar elementul de volum $d\Omega$ cu ajutorul coordonatelor sferice:

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi \quad (2.8.44)$$

Se poate exprima acum probabilitatea ca o moleculă de masă m să aibe modulul vitezei cuprins în intervalul $(v, v + dv)$ și unghiurile polare în intervalele $(\theta, \theta + d\theta)$ și respectiv $\varphi, d\varphi$:

$$dP_M(v, \theta, \varphi) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi \quad (2.8.45)$$

Pentru a calcula probabilitatea ca molecula să aibe modulul vitezei cuprins în intervalul $(v, v + dv)$ indiferent de direcția vitezei, se va integra $dP_M(v, \theta, \varphi)$ după toate valorile posibile ale unghiurilor θ și φ :

$$\begin{aligned} dP_M(v) &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv \end{aligned} \quad (2.8.46)$$

astfel încât repartiția Maxwell după modulul vitezei va avea forma:

$$\rho_M(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \quad (2.8.47)$$

Aplicații ale distribuției Maxwell după modulul vitezei:

- calculul vitezei celei mai probabile v_p

Viteza cea mai probabilă v_p reprezintă viteza pentru care distribuția Maxwell după modulul vitezei atinge un maxim: $\rho_M(v) = \max$ (Fig.1). Din egalarea cu zero a derivatei $\frac{\rho_M(v)}{dv} = 0$ se obține expresia vitezei celei mai probabile:

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (2.8.48)$$

- calculul vitezei termice v_T

Viteza termică este definită ca fiind:

$$v_T = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad (2.8.49)$$

Pornind de la definiția mediei statistice aplicată lui $\langle v^2 \rangle$, și cu ajutorul integralelor Poisson (vezi anexa de la sfârșitul capitolului) se poate determina viteza termică:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{\int_0^{+\infty} v^2 \rho_M(v) dv}{\int_0^{+\infty} \rho_M(v) dv} = \frac{\int_0^{+\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv}{\int_0^{+\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv} \\ &= \frac{3k_B T}{m} \rightarrow v_T = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \end{aligned} \quad (2.8.50)$$

- calculul vitezei medii v_m

Pentru calculul vitezei medii se aplică de asemenea definiția mediei statistice și integralele de tip Poisson:

$$v_m \equiv \langle v \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} v \rho_M(v) dv}{\int_0^{+\infty} \rho_M(v) dv} = \frac{\int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv}{\int_0^{+\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \quad (2.8.51)$$

Observație. Din expresiile obținute pentru viteza cea mai probabilă, viteza termică și viteza medie se poate observa că între ele există relația $v_p < v_m < v_T$; de asemenea toate aceste viteze depind de \sqrt{T} și respectiv μ (masa molară).

2.8.9 Repartiția Boltzmann

Distribuția Boltzmann reprezintă probabilitatea ca o moleculă de masă m să aibe coordonatele cuprinse în intervalele $(x, x + dx)$, $(y, y + dy)$ și respectiv $(z, z + dz)$ indiferent de valorile componentelor vitezei v_x , v_y și v_z .

Fie un gaz ideal format din N molecule identice de masă m fiecare între care nu există interacție. Presupunem că gazul se află într-un câmp de forțe

exterior U . O moleculă a gazului posedă atât energie cinetică cât și energie potențială:

$$E_c = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (2.8.52)$$

$$E_p = U(x, y, z)$$

iar hamiltonianul asociat unei molecule va fi:

$$H^* = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + U(x, y, z) \quad (2.8.53)$$

Dacă se utilizează în continuare distribuția Maxwell-Boltzmann (1.72) și se integrează după valorile vitezei v_x , v_y și v_z se va obține distribuția Boltzmann ρ_B :

$$dP_B = C_B e^{-\frac{U(x,y,z)}{k_B T}} dx dy dz \rightarrow \rho_B = C_B e^{-\frac{U(x,y,z)}{k_B T}} \quad (2.8.54)$$

Aplicație: determinarea repartiției moleculelor de gaz din atmosferă (*formula barometrică*).

Fie o coloană de aer, de formă cilindrică de înălțime h și cu aria bazei S (Fig.2). Fiecare moleculă se află în câmpul gravitațional, deci va posedea o energie potențială $U = mgz$. Probabilitatea ca o moleculă să se afle între cotele z și $z + dz$ se poate exprima cu ajutorul distribuției Boltzmann:

$$dP_B = C_B e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz \quad (2.8.55)$$

Probabilitatea dP_B este însă proporțională și cu raportul dintre numărul de molecule dN cuprinse în cilindrul de înălțime dz și numărul total de molecule N din coloana de înălțime h :

$$dP_B = \frac{dN}{N} \quad (2.8.56)$$

Dacă se exprimă concentrația moleculelor prin $n(z) = \frac{dN}{dV}$, și se utilizează apoi relațiile (1.95) și (1.96), se poate determina concentrația moleculelor:

$$n(z) = \frac{NC_B}{S} e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad (2.8.57)$$

iar presiunea gazului, la înălțimea z în cilindru va fi:

$$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad \text{formula barometrică} \quad (2.8.58)$$

Anexă: integralele de tip Poisson utilizate în acest capitol:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx &= \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \\ \int_0^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{1}{2\alpha} \\ \int_0^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{1}{4\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \\ \int_0^{+\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{1}{2\alpha^2} \\ \int_0^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{3}{8\alpha^2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \end{aligned}$$

CAPITOLUL 3

3 Fenomene de transport în gaze

Fenomenele de transport sunt acele fenomene conectate cu mișcarea particulelor unui sistem care, datorită unor acțiuni externe transportă dintr-un loc în altul o anumită mărime fizică, realizându-se până la urmă echilibrul termic în sistem. Fenomenele de transport sunt procese ireversibile în desfășurarea cărora starea sistemului variază în timp. De obicei procesele se desfășoară cu variația continuă în timp a parametrilor sistemului; aceste procese se numesc *nestaționare*. Există însă și procese care se desfășoară fără variația în timp a parametrilor săi; acestea sunt procesele *staționare*. Aceste ultime procese au loc atunci când abaterea de la echilibru a sistemului este mică, iar valorile parametrilor diferă puțin de valorile de echilibru. În cele ce urmează vom avea în vedere numai fenomenele de transport staționare, în gaze.

Fenomenele de transport în gaze se caracterizează printr-un transport ordonat de *masă, energie sau impuls* în sensul descreșterii unor parametri de stare ce caracterizează sistemul fizic studiat. Deci, cauza acestor fenomene de transport este existența gradientilor parametrilor de stare care se numesc *forțe termodinamice* (prin gradient se înțelege variația unui parametru de stare pe unitatea de lungime).

Fenomenele de transport au loc atât în gaze cât și în lichide și respectiv solide. Datorită accesibilității calculelor vom studia numai fenomenele de transport în gaze ideale care pot fi clasate în:

1. Difuzia
2. Conductibilitatea termică
3. Frecarea internă sau vâscozitatea

Pentru a caracteriza aceste fenomene trebuie să se cunoască :

- ecuația de transport
- coeficienții de transport

Cei trei coeficienți de transport ce caracterizează cele trei fenomene se pot exprima în funcție de viteza medie \bar{v} (v_m - notația din statistică) și de drumul liber mediu $\bar{\lambda}$. Drumul liber λ reprezintă drumul parcurs de o moleculă între două ciocniri consecutive, iar drumul liber mediu $\bar{\lambda}$ reprezintă valoarea medie a drumului liber. Să calculăm în continuare drumul liber mediu în funcție de concentrația moleculelor $n_o = \frac{N}{V}$ și respectiv de dimensiunea lor (raza r).

Fie un gaz ideal format din N molecule identice considerate sferice, de rază r fiecare. Vom considera doar o moleculă (din cele N) care se deplasează cu viteza \bar{v} ; presupunem că celelalte $N - 1$ molecule sunt imobile iar molecula considerată nu-și schimbă direcția de mișcare după ciocnire. Deci, ea va lovi toate moleculele ce se află la o distanță mai mică decât diametrul ei $2r$ față de direcția de deplasare. Fie Z numărul moleculelor întâlnite în drum, în timpul Δt care reprezintă deci numărul de ciocniri din timpul Δt (Fig.3). Ținând cont de concentrația moleculelor de gaz n_o , numărul mediu de ciocniri \bar{Z} din timpul Δt se poate exprima prin relația:

$$\bar{Z} = \frac{N}{V} \pi R^2 \bar{v} \Delta t = n_o \pi R^2 \bar{v} \Delta t \quad (3.0.1)$$

iar numărul mediu de ciocniri din unitatea de timp va fi:

$$\bar{z} = \frac{\bar{Z}}{\Delta t} = 4\pi r^2 n_o \bar{v} \quad (3.0.2)$$

În realitate, moleculele gazului nu sunt imobile de aceea se introduce factorul $\sqrt{2}$ în formula anterioară:

$$\bar{z} = 4\sqrt{2}\pi r^2 n_o \bar{v} \quad (3.0.3)$$

De asemenea, se poate defini secțiunea eficace a moleculei ca fiind πr^2 și respectiv diametrul eficace al moleculei $\sigma \equiv R = 2r$. Astfel, drumul liber mediu $\bar{\lambda}$ se poate exprima în funcție de concentrația moleculelor și respectiv de diametrul eficace σ :

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{\bar{v}}{4\sqrt{2}\pi r^2 n_o \bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi \sigma^2 n_o} \quad (3.0.4)$$

Observație. Conform expresiei obținută pentru drumul liber mediu (2.4) se observă că acesta variază invers proporțional cu concentrația. Concentrația, la rândul ei variază direct proporțional cu presiunea gazului, la temperatură

constantă. Deci, drumul liber mediu va varia invers proporțional cu presiunea (la $T = ct.$) Pe baza acestei observații se poate da o imagine a ceea ce înseamnă gaz rarefiat. Dacă într-o incintă cu gaz se face vid până la o valoare a presiunii $p \simeq 10^{-4}$ mmcolHg, se poate ajunge la o concentrație $n_o = 4 \cdot 10^{12}$ molec/cm³ iar $\bar{\lambda} = 50$ cm. Dacă lungimea vasului este ≈ 10 cm va rezulta că fiecare moleculă va traversa întreg vasul și se va reflecta de pereții incintei înainte de a se ciocni cu o altă moleculă cu toate că, pe cm² se află $4 \cdot 10^{12}$ molecule. În acest caz se spune că vasul este "gol", moleculele deplasându-se cu ușurință.

3.1 Difuzia gazelor

Prin difuzia gazelor se înțelege pătrunderea reciprocă a moleculelor a două gaze diferite atunci când sunt puse în contact datorită mișcării lor continue, dezordonate precum și datorită existenței unui gradient de densitate $\partial\rho/\partial z$ (forța termodinamică) ce provoacă transferul unei mase m de gaz. Deci, se poate concluziona că:

- mărimea fizică transportată este masa m de gaz
- forța termodinamică ce cauzează difuzia este gradientul densității pe direcția mișcării $\partial\rho/\partial z$
- coeficientul ce caracterizează fenomenul de difuzie este notat cu D și va fi determinat odată cu ecuația de transport

Determinarea ecuației de transport a fenomenului de difuzie se poate face plecând de la formula generală a fenomenelor de transport:

$$j_k = -\frac{\bar{v}\bar{\lambda}}{3} \frac{\partial G}{\partial z} \quad (3.1.1)$$

unde j_k reprezintă densitatea fluxului mărimii k transportate (masa, energia sub formă de căldură, impulsul) iar $\partial G/\partial z$ reprezintă gradientul parametruului de stare pe direcția z (forța termodinamică). Deci, formula generală a fenomenului de difuzie va fi:

$$j_m = -\frac{\bar{v}\bar{\lambda}}{3} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (3.1.2)$$

Densitatea fluxului de masă j_m reprezintă masa de gaz ce străbate, în unitatea de timp, unitatea de arie S a unei suprafețe atunci când există un gradient al densității între cele două fețe ale suprafeței:

$$j_m = \frac{1}{S} \frac{dm}{dt} \quad (3.1.3)$$

Dar, conform primei legi a lui Fick obținută experimental:

$$j_m = -D \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (3.1.4)$$

unde D este coeficientul de difuzie ce are dimensiunea $[D] = L^2 T^{-1} \rightarrow < D >_{SI} = m^2 s^{-1}$. Din cele două expresii ale lui j_m (2.6) și (2.8) se va obține expresia coeficientului de difuzie D :

$$D = \frac{\bar{v}\lambda}{3} \quad (3.1.5)$$

care, după cum se observă, depinde numai de viteza medie a moleculelor de gaz și respectiv de drumul liber mediu.

Din ecuațiile (2.7) și (2.8) combinate se determină ecuația de transport pentru fenomenul de difuzie:

$$dm = -D \frac{\partial \rho}{\partial z} S dt \quad (3.1.6)$$

3.2 Conductibilitatea termică

Conductibilitatea termică reprezintă fenomenul de transport al energiei sub formă de căldură cauzat de existența unui gradient de temperatură. Deci

- mărimea fizică transportată este căldura
- forța termodinamică ce cauzează conductibilitatea termică este gradientul de căldură
- coeficientul ce caracterizează fenomenul este χ - coeficientul de conductibilitate termică ce se măsoară în J/msK

În cazul acestui fenomen de transport, densitatea j_k este notată prin j_q - densitatea fluxului de căldură care se definește ca fiind căldura unității volumice de gaz (dQ), transportată în unitatea de timp prin suprafața S :

$$j_q = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} \quad (3.2.1)$$

Conform însă legii experimentale a lui Fourier densitatea fluxului de căldură are expresia:

$$j_q = -\chi \frac{dT}{dz} \quad (3.2.2)$$

Cantitatea de căldură volumică se poate exprima, conform termodinamicii, prin relația:

$$\delta Q = \rho c_p dT \quad (3.2.3)$$

unde ρ reprezintă densitatea gazului iar c_p este căldura specifică la presiune constantă. Astfel, formula generală a conductibilității termice devine:

$$j_q = -\frac{\bar{v}\bar{\lambda}}{3} \frac{dG}{dz} = -\frac{\bar{v}\bar{\lambda}}{3} \rho c_p \frac{dT}{dz} \quad (3.2.4)$$

Combinând relațiile (2.12) și (2.14) se obține expresia coeficientului de conductibilitate termică χ :

$$\chi = \frac{\bar{v}\bar{\lambda}}{3} \rho c_p = D \rho c_p \quad (3.2.5)$$

Din relațiile (2.11) și (2.12) se obține ecuația fenomenului de conductibilitate termică:

$$dQ = -\chi \frac{dT}{dz} S dt \quad (3.2.6)$$

3.3 Vâscozitatea gazelor

Fie un gaz ideal aflat în stare de neechilibru pentru care viteza de deplasare a diferitelor straturi de gaz reprezintă parametrul variabil. Dacă straturile de gaz se deplasează cu viteze diferite apar forțe de frecare internă. Aceste forțe conduc la o egalizare a vitezei diferitelor straturi prin trecerea moleculelor din straturile cu impuls mai mare în straturile cu impuls mai mic și invers, ceea ce determină apariția unei densități a fluxului de impuls j_p . Deci:

- mărimea fizică transportată este impulsul volumic al moleculelor de gaz
- forța termodinamică ce cauzează vâscozitatea este gradientul vitezei pe direcția z de deplasare a moleculelor
- coeficientul ce caracterizează vâscozitatea este η - coeficientul de vâscozitate

Densitatea fluxului de impuls este definită ca fiind gradientul impulsului volumic pe direcția z transportat prin suprafața S :

$$j_p = \frac{1}{S} \frac{dp_x}{dz} \quad (3.3.1)$$

Densitatea fluxului impulsului volumic j_p a fost exprimată însă și experimental, printr-o lege analogă cu legea Fick sau Fourier:

$$j_p = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (3.3.2)$$

Între impulsul volumic p_x și viteza v_x se poate scrie relația:

$$p_x = mv_x \frac{N}{V} = mv_x n_o = \rho v_x \quad (3.3.3)$$

unde m este masa unei molecule de gaz iar n_o este concentrația. Astfel, legea generală a vâscozității devine:

$$j_p = \frac{\bar{v}\bar{\lambda}}{3} \rho \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (3.3.4)$$

Combinând ecuațiile (2.18) și (2.20) se poate exprima coeficientul de vâscozitate η :

$$\eta = -\frac{\bar{v}\bar{\lambda}}{3} \rho \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (3.3.5)$$

Din ecuațiile (2.17) și (2.18) se obține ecuația fenomenului de vâscozitate:

$$dp_x = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} S dt \quad (3.3.6)$$

O sumarizare a concluziilor legate de fenomenele de transport staționare în gaze ideale este făcută în tabelul de mai jos:

Fenomenul de transport	Mărimea fizică transportată	Ecuația de transport	Coefficientul caracteristic
Difuzia	masa	$dm = -D \frac{\partial \rho}{\partial z} S dt$	$D = \frac{\bar{v} \bar{\lambda}}{3}$
Conduc. termică	căldura	$dQ = -\chi \frac{dT}{dz} S dt$	$\chi = \frac{\bar{v} \bar{\lambda}}{3} \rho c_p$
Vâscozitatea	impulsul	$dp = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} S dt$	$\eta = \frac{\bar{v} \bar{\lambda}}{3} \rho$

CAPITOLUL 4

4 Teoria relativității restrânse

4.1 Aspecte generale

Teoria relativității reprezintă una dintre cele două teorii fundamentale ale fizicii moderne a secolului XX. Teoria relativității restrânse stabilește o interdependență între caracteristicile fundamentale ale mișcării materiei: *spațiul-timpul* și *masă-energie*, valabile în cazul vitezelor mari, comparabile cu viteza luminii. Această teorie a fost elaborată de către Einstein în perioada 1900-1916 și cuprinde două părți:

- teoria relativității restrânse elaborată în 1905 studiază fenomenele mecanice și electromagnetice care se produc în sisteme de referință inerțiale (SRI)
- teoria relativității generalizate elaborată în perioada 1908-1916 cuprinde și fenomenele gravitaționale și este valabilă în sistemele de referință neinertiale (SRNI)

Teoria relativității restrânse are ca punct de plecare relativitatea galileeană precum și o serie de experiențe fundamentale (Michelson-Morley, Bertozzi) care nu au putut fi explicate cu ajutorul fizicii clasice, respectiv cu modelul newtonian al mecanicii.

4.2 Relativitatea galileeană

Fie două sisteme de referință S și S' aflate în mișcare uniformă unul față de celălalt cu viteza \vec{v} . Astfel de sisteme se numesc sisteme inerțiale. Prin definiție, un sistem de referință este inerțial dacă principiul inerției este valabil față de el.

Fie un punct material P care reprezintă un *eveniment* caracterizat prin coordonatele (\vec{r}, t) față de sistemul S și prin (\vec{r}', t') față de sistemul S' (Fig.1).

- coordonatele spațio-temporale (\vec{r}, t) caracterizează *mișcarea absolută* a punctului material P față de sistemul S

- coordonatele spațio-temporale (\vec{r}', t') caracterizează *mișcarea relativă* a punctului material P față de sistemul S'
- \vec{r}_o reprezintă distanța dintre originile celor două sisteme la un moment dat și caracterizează *mișcarea de transport* a sistemului S' față de S

Din Fig.1 se observă că între coordonatele spațiale există relația vectorială:

$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{r}_o \quad (4.2.1)$$

Dacă se consideră că sistemul S' se deplasează cu viteza $\vec{v} = ct$ față de S , atunci $\vec{r}_o = \vec{v}t'$. De asemenea, dacă se considerăm punctul material la două momente diferite de timp și se calculează deplasarea lui $\Delta\vec{r}$ în intervalul $\Delta t = \Delta t'$, se va obține următoarea relație între vitezele punctului material față de cele două sisteme de referință inerțiale:

$$\vec{v}_{abs} = \vec{v}_{rel} + \vec{v}_{transport} = \vec{v}_{rel} + \vec{v} \quad (\vec{v}_{rel} = \vec{v}) \quad (4.2.2)$$

numită *legea de compunere a vitezelor*, unde \vec{v}_{abs} reprezintă viteza absolută a punctului material P față de sistemul S , \vec{v}_{rel} reprezintă viteza relativă a punctului material P față de S' iar \vec{v} reprezintă viteza de transport a sistemului S' față de S . Deci, între vectorii de poziție ai punctului P , la un moment dat de timp t va exista relația:

$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{v}t \quad (4.2.3)$$

care, scrisă pe componente va avea următoarea formă:

$$\begin{aligned} x &= x' + v_x t' \\ y &= y' + v_y t' \\ z &= z' + v_z t' \\ t &= t' \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

Acest set de ecuații (2.4) este cunoscut sub numele de *relațiile de transformare Galilei* (transformarea inversă) cu ajutorul cărora se pot determina

coordonatele spațio-temporale ale punctului material P , față de sistemul S , atunci când se cunosc coordonatele spațio-temporale față de sistemul S' .

Ecuatiile (2.4) pot fi scrise și sub forma:

$$\begin{aligned}x' &= x - v_x t \\y' &= y - v_y t \\z' &= z - v_z t \\t' &= t\end{aligned}\tag{4.2.5}$$

și reprezintă relațiile de transformare Galilei directe cu ajutorul cărora se pot determina coordonatele spațio-temporale ale punctului material P față de sistemul S' atunci când se cunosc coordonatele spațio-temporale față de sistemul S .

Observație. Dacă sistemul S' se deplasează față de sistemul S pe o direcție paralelă cu axa Ox , atunci viteza de transport va avea componentele $(v, 0, 0)$ iar relațiile de transformare Galilei se numesc *speciale* și au următoarea formă:

$$\begin{aligned}x' &= x - v_x t \\y' &= y \\z' &= z \\t' &= t\end{aligned}\tag{4.2.6}$$

Consecințele relațiilor de transformare Galilei speciale:

- legea de compunere a vitezelor în mecanica clasică:

$$v_{rel} = v_{abs} - v\tag{4.2.7}$$

- invarianța lungimilor în orice sistem de referință inerțial:

$$l' = l \quad (4.2.8)$$

unde $l' = x'_2 - x'_1$ reprezintă lungimea măsurată în sistemul S' iar $l = x_2 - x_1$ reprezintă lungimea măsurată în sistemul S .

Pe baza acestor relații (2.7-2.8) s-a enunțat *principiul relativității galileene*:

Orice experiență mecanică efectuată în interiorul unui sistem de referință inerțial nu poate pune în evidență mișcarea rectilinie și uniformă sau starea de repaus relativ a sistemului mecanic respectiv, față de orice alt sistem de referință inerțial (una din formulări).

Bazele experimentale ale relativității restrânse eisteiniene au fost experiența Michelson-Morley - pentru cinematica relativistă, și experiența Bertozzi - pentru dinamica relativistă. Experiența Michelson-Morley, bazată pe reflexia și interferența luminii pe un sistem de oglinzi a avut ca scop punerea în evidență a unui sistem de referință absolut legat de *eter*, considerat suportul pentru propagarea luminii. Rezultatul negativ al acestei experiențe a condus la apariția unei noi teorii aplicabilă tuturor fenomenelor fizice, teoria relativității restrânse a lui Eistein.

4.3 Postulatele teoriei relativității restrânse

Postulatul invarianței legilor fizicii - reprezintă o generalizare a principiului relativității a lui Galilei și afirmă că legile fizicii sunt invariante în orice sistem de referință inerțial sau, într-o o altă formulare, prin nici o expereiență fizică efectuată într-un sistem sistem de referință inerțial nu se poate evidenția mișcarea de translație rectilinie uniformă sau starea de repaus relativ a sistemului.

Postulatul invarianței vitezei luminii în vid (postulatul fundamental al teoriei retativității restrânse) - afirmă că viteza de propagare a unui semnal luminos în vid este independentă de mișcarea rectilinie și uniformă, sau de repaus, a sursei de lumină sau a observatorului. Această viteză este invariantă în orice sistem de referință inerțial și are valoarea $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ și

reprezintă și viteza maximă posibilă a interacțiilor.

Postulatul (principiul) de corespondență - afirmă că legile și relațiile de bază ale mecanicii clasice (newtoniene) constituie un caz limită și particular al mecanicii relativiste einsteiniene, considerând fenomenele care au loc la viteze mult mai mici decât viteza maximă a interacțiilor ($v \ll c$).

În acord cu aceste postulate au fost obținute transformările Lorentz-Einstein.

4.4 Transformările Lorentz-Einstein

Transformările Lorentz-Einstein realizează trecerea de la coordonatele spațio-temporale ale unui eveniment dintr-un sistem de referință inerțial la coordonatele spațio-temporale ale aceluiași eveniment într-un alt sistem de referință inerțial.

Pentru a deduce aceste relații de transformare se consideră două sisteme de referință inerțiale S și S' ; sistemul S' se deplasează cu viteza \vec{v} ($v, 0, 0$) față de sistemul S ; la momentul inițial $t = t' = 0$, originile O și O' coincid (Fig.2). De asemenea, pentru că deplasarea lui S' are loc numai pe direcția Ox atunci relațiile:

$$y = y' \quad , \quad z = z' \tag{4.4.1}$$

sunt satisfăcute tot timpul. În aceste condiții, pentru a ajunge la transformările Lorentz-Einstein trebuie determinate corelații de forma:

$$x' = x'(x, t) \quad , \quad x = x(x', t') \tag{4.4.2}$$

$$t' = t'(x, t) \quad , \quad t = t(x', t')$$

Conform principiului invarianței legilor fizicii, corelațiile (4.2) trebuie să fie biunivoce, deci aceste relații trebuie să fie liniare:

$$x' = ax + bt \tag{4.4.3}$$

$$x = ax' + bt'$$

unde a , b sunt coeficienți constanți, aceiași pentru cele două sisteme S și S' datorită biunivocității corelațiilor.

Problema care se pune în continuare este de a afla acești coeficienți a și b . În primul pas se va exprima b din cele două ecuații în funcție de a , considerând o data cazul când $x' = 0$ și apoi $x = 0$:

$$\begin{aligned} x' &= 0 \\ &\Rightarrow b = -av \\ x &= vt \end{aligned} \tag{4.4.4}$$

$$\begin{aligned} x &= 0 \\ &\Rightarrow b = av \\ x' &= -vt \end{aligned} \tag{4.4.5}$$

Deci, ecuațiile (4.3) se pot scrie acum în funcție numai de coeficientul a :

$$\begin{aligned} x' &= ax - avt = a(x - vt) \\ x &= ax' + avt' = a(x' + vt') \end{aligned} \tag{4.4.6}$$

Pentru a determina coeficientul a se consideră că la momentul inițial ($t = t' = 0$), din originea comună a sistemelor de referință se emite un semnal luminos, în vid. Conform principiului invarianței vitezei luminii în vid, distanțele parcurse de lumină, în cele două sisteme de referință, vor fi:

$$\begin{aligned} x' &= ct' \\ x &= ct \end{aligned} \tag{4.4.7}$$

Aceste relații înlocuite în ecuațiile (4.6) conduc la sistemul următor:

$$\begin{aligned} ct' &= at(c - v) \\ ct &= at'(c + v) \end{aligned} \tag{4.4.8}$$

Din acest sistem se poate elimina acum coeficientul a care va avea expresia:

$$a = \pm \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (4.4.9)$$

Se alege numai valoarea pozitivă alui a și se notează cu litera α . Astfel, ecuațiile (4.6) devin:

$$\begin{aligned} x' &= \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \\ x &= \frac{x' + vt'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \end{aligned} \quad (4.4.10)$$

Eliminând pe x din ultimele două ecuații se va obține o relație care exprimă timpul t în funcție de coordonatele (x' și t'):

$$t = \frac{t' + \frac{x'v}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad t = t(x', t') \quad (4.4.11)$$

Prin analogie se elimină coordonata x' din ecuațiile (4.10) și se va obține expresia:

$$t' = \frac{t - \frac{xv}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad t' = t'(x, t) \quad (4.4.12)$$

Cu următoarele notații:

$$\beta = \frac{v}{c}, \quad \alpha = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (4.4.13)$$

se pot scrie acum *transformările Lorentz-Einstein speciale* ($\vec{v} \parallel Ox$) *directe*:

$$\begin{aligned} x' &= \alpha(x - vt) \\ y' &= y \\ z' &= z \\ t' &= \alpha\left(t - \frac{v}{c^2}x\right) \end{aligned} \quad (4.4.14)$$

și respectiv *transformările Lorentz-Einstein inverse*:

$$\begin{aligned}x &= \alpha(x' + vt') \\y &= y' \\z &= z' \\t &= \alpha\left(t' + \frac{v}{c^2}x'\right)\end{aligned}\tag{4.4.15}$$

Observații

- În cazul general în care vectorul viteză nu este paralel cu axa Ox se pot scrie transformările Lorentz-Einstein generale:

$$\vec{r}' = \vec{r} + \left[\frac{\vec{r}\vec{v}}{v^2}(\alpha - 1) - \alpha t\right]\vec{v}\tag{4.4.16}$$

$$t' = \alpha\left[t - \frac{\vec{r}\vec{v}}{c^2}\right]$$

- Relațiile Lorentz-Einstein speciale satisfac principiul de corespondență, astfel încât, pentru $v \ll c \rightarrow \frac{v^2}{c^2} \ll 1 \rightarrow \alpha \simeq 1$ iar relațiile Lorentz-Einstein (4.14) se transformă în relațiile Galilei (2.6).

- Invarianța legilor fizicii în orice sistem de referință inerțial, conform principiului de invarianță, implică în mod obligatoriu invarianța legilor fizicii față de transformările Lorentz-Einstein.

Rezultatul fundamental al teoriei relativității restrânse a fost apariția mecanicii relativiste cu cele două componente ale sale:

- cinematica relativistă
- dinamica relativistă

4.5 Cinematică relativistă

Consecințele cinematice ale transformărilor Lorentz-Einstein se referă la: contractia lungimilor, dilatarea timpului, relativitatea simultaneității a două evenimente și compunerea relativistă a vitezelor.

4.5.1 Contractia lungimilor

Fie două sisteme de referință inerțiale S și S' și o bară paralelă cu axa Ox , respectiv Ox' (Fig.3). Problema care trebuie rezolvată este de a găsi corelația dintre lungimile barei, măsurate față de cele două sisteme. Pentru aceasta trebuie date niște definiții ajutătoare.

- *Sistemul propriu* - este reprezentat chiar prin sistemul fizic aflat în repaus față de el însuși.
- *Sistemul laboratorului SL* - este sistemul de referință aflat în mișcare rectilinie și uniformă, cu viteza v față de sistemul propriu.
- *Mărime fizică proprie* - mărimea fizică măsurată în sistemul propriu de referință.
- *Mărime fizică cinematică* - mărimea fizică măsurată în sistemul laboratorului SL .

Vom considera că sistemul S' reprezintă sistemul propriu pentru bară ($\vec{v}_{rel} = 0$), iar S reprezintă sistemul laboratorului. Vom nota cu:

$$l_o = x'_2 - x'_1 \quad (4.5.1)$$

lungimea barei în sistemul propriu, unde x'_2 și respectiv x'_1 reprezintă extremitățile barei măsurate în sistemul propriu S' , și cu:

$$l = x_2 - x_1 \quad (4.5.2)$$

lungimea barei în sistemul laboratorului, unde x_2 și respectiv x_1 reprezintă extremitățile barei măsurate simultan ($t_1 = t_2$) față de sistemul S .

Pentru a găsi relația dintre cele două lungimi l_o și l vom utiliza transformările Lorentz-Einstein directe:

$$\begin{aligned} x'_1 &= \alpha(x_1 - vt_1) \\ x'_2 &= \alpha(x_2 - vt_2) \end{aligned} \quad (4.5.3)$$

cea ce conduce la următoarea relație:

$$l_o = x'_2 - x'_1 = \alpha x_2 - \alpha v t_2 - \alpha x_1 + \alpha v t_1 = \alpha(x_2 - x_1) \quad (t_2 = t_1) \quad (4.5.4)$$

Deci, corelația dintre lungimile barei măsurate în cele două sisteme de referință este:

$$l = l_o \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (4.5.5)$$

Observații

- din relația (5.5) se observă ca lungimea cinematică este mai mică decât cea proprie $l < l_o$ (contractia lungimii)
- pentru a se produce contractia lungimii barei trebuie ca:
 1. viteza v să fie o viteză relativistă, deci sa fie cuprinsă în intervalul $3 \cdot 10^7 \text{ m/s} < v < 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
 2. contractia se produce numai pe direcție longitudinală (direcția de mișcare a barei)
 3. dimensiunile transversale ale barei rămân aceleași indiferent de sistemul de referință inerțial
 4. efectul de contractie relativistă nu implică o modificare fizică a corpurilor, ci numai măsurarea lor în sisteme de referință diferite este diferită.

4.5.2 Dilatarea timpului

Fie două evenimente E_1 și E_2 care se produc în același loc în sistemul propriu S' , dar la momente diferite t'_1 și t'_2 ($t'_1 \neq t'_2$). Durata dintre cele două evenimente măsurată în sistemul propriu S' se numește *durată proprie* și se notează de obicei cu τ_o :

$$\tau_o \equiv \tau' = t'_2 - t'_1 \quad \text{pentru } x'_1 = x'_2 \quad (4.5.6)$$

Pentru un observator aflat în sistemul laboratorului S ce se deplasează cu viteza v față de cel propriu, durata dintre cele două evenimente se numește *durată cinematică* și se notează de obicei cu τ :

$$\tau = t_2 - t_1 \quad (4.5.7)$$

Pentru a afla care este legătura dintre cele două durate, proprie și cinematică, se vor utiliza transformările Lorentz-Einstein inverse:

$$\begin{aligned} t_1 &= \alpha(t'_1 + \frac{v}{c^2}x'_1) \\ t_2 &= \alpha(t'_2 + \frac{v}{c^2}x'_2) \end{aligned} \quad (4.5.8)$$

asfel încât durata cinematică va avea expresia:

$$\tau = t_2 - t_1 = \alpha(t'_2 - t'_1) + \alpha \frac{v}{c^2}(x'_2 - x'_1) \quad (4.5.9)$$

Cum însă evenimentele au fost considerate că se produc în același loc în sistemul propriu ($x'_1 = x'_2$) rezultă următoarea relație între τ și τ' :

$$\tau = \frac{\tau_o}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (4.5.10)$$

Observații

- După cum se observă din ecuația (5.10), durata cinematică este mai mare decât cea proprie ceea ce înseamnă că durata dintre două evenimente se dilată în sistemul laboratorului.
- Pentru ca să se poată considera dilatarea timpului trebuie ca viteza v să fie una relativistă.

4.5.3 Relativitatea simultaneității a două evenimente

Două evenimente sunt *simultane* dacă se produc în același moment. În mecanica clasică, conceptul de simultaneitate are un caracter absolut, adică, dacă două evenimente sunt simultane ($t_1 = t_2$) într-un sistem de referință S ele vor fi simultane față de orice alt sistem de referință inerțial S' ($t'_1 = t'_2$).

În mecanica relativistă, vom presupune că cele două evenimente A and B se produc în locuri diferite și din fiecare loc se emite câte un semnal luminos, atunci când se produce evenimentul. Un observator va percepe cele două semnale luminoase după un timp oarecare, necesar luminii de a parcurge distanța până la el. Astfel se poate scrie următoarea relație între timpii de percepere ai semnalelor luminoase t_A și respectiv t_B :

$$t_B = t_A + \frac{d_{AB}}{c} \quad (4.5.11)$$

unde d_{AB} reprezintă distanța dintre cele două evenimente în sistemul laboratorului S .

Vom defini în continuare *simultaneitatea* a două evenimente (definiția dată de Einstein): dacă din două puncte A și B se emit semnale luminoase în momentul producerii evenimentelor A și B , și dacă cele două semnale sunt recepționate în același moment într-un punct C situat la jumătatea distanței AB , atunci evenimentele A și B sunt simultane.

Pentru a vedea care este caracterul simultaneității în mecanica relativistă, vom considera două evenimente E_1 și E_2 simultane în sistemul laboratorului S și care se produc în locuri diferite ($x_1 \neq x_2$). Aplicând transformările Lotentz-Einstein directe rezultă:

$$\begin{aligned} t'_1 &= \alpha(t_1 - \frac{v}{c^2}x_1) \\ t'_2 &= \alpha(t_2 - \frac{v}{c^2}x_2) \end{aligned} \quad (4.5.12)$$

ceea ce conduce la următoarea relație între timpii t'_1 și t'_2 :

$$t'_2 - t'_1 = -\alpha \frac{v}{c^2}(x_2 - x_1) \neq 0 \Rightarrow t'_2 \neq t'_1 \quad (4.5.13)$$

Observații

- Evenimentele E_1 și E_2 , deși sunt simultane față de sistemul S , nu vor mai fi simultane față de sistemul S' . Deci, simultaneitatea are un caracter relativ în mecanica relativistă.
- Dacă însă cele două evenimente simultane față de S se produc în același loc ($x_1 = x_2$), atunci ele se vor fi simultane și față de S' , deci, simultaneitatea va avea un caracter absolut în acest caz.

4.5.4 Compunerea vitezelor în mecanica relativistă

Spre deosebire de mecanica clasică unde era valabilă legea lui Galilei de compunere a vitezelor, în mecanica relativistă există o altă lege de compunere a vitezelor bazată pe transformările Lorentz-Einstein.

Pentru a determina această lege de compunere a vitezelor, caracteristică mecanicii relativiste, vom considera o particulă P ce se deplasează cu viteza relativistă $\vec{u}(u_x, u_y, u_z)$ în raport cu sistemul S și cu viteza relativistă $\vec{u}'(u'_x, u'_y, u'_z)$ față de sistemul propriu S' . De asemenea, vom considera că sistemul propriu S' se deplasează cu viteza $\vec{v}(v_x, 0, 0)$ față de sistemul laboratorului S .

Componentele vitezelor \vec{u} și respectiv \vec{u}' se definesc astfel:

$$\begin{aligned} u_x &= \frac{dx}{d\tau} \quad , \quad u_y = \frac{dy}{d\tau} \quad , \quad u_z = \frac{dz}{d\tau} \\ u'_x &= \frac{dx'}{d\tau'} \quad , \quad u'_y = \frac{dy'}{d\tau'} \quad , \quad u'_z = \frac{dz'}{d\tau'} \end{aligned} \quad (4.5.14)$$

Vom utiliza în continuare transformările Lorentz-Einstein directe și le vom diferenția:

$$\begin{aligned} dx' &= \alpha(dx - vdt) \\ dy' &= dy \\ dz' &= dz \\ d\tau' &= \alpha\left(d\tau - \frac{v}{c^2}dx\right) \end{aligned} \quad (4.5.15)$$

Definițiile date componentelor vitezelor (5.14) se pot scrie acum astfel:

$$\begin{aligned}
 u'_x &= \frac{dx - vd\tau}{dt - \frac{v}{c^2}dx} = \frac{u_x - v}{1 - \frac{v}{c^2}u_x} \\
 u'_y &= \frac{dy'}{d\tau'} = \frac{dy}{\alpha(d\tau - \frac{v}{c^2}dx)} = \frac{u_y\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 - \frac{v}{c^2}u_x} \\
 u'_z &= \frac{dz'}{d\tau'} = \frac{dz}{\alpha(d\tau - \frac{v}{c^2}dx)} = \frac{u_z\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 - \frac{v}{c^2}u_x}
 \end{aligned} \tag{4.5.16}$$

Prin utilizarea transformărilor Lorentz-Eistein inverse se poate obține legea de compunere a vitezelor în mecanica relativistă:

$$\begin{aligned}
 u_x &= \frac{u'_x + v}{1 + \frac{v}{c^2}u'_x} \\
 u_y &= \frac{u'_y\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 + \frac{v}{c^2}u'_x} \\
 u_z &= \frac{u'_z\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 + \frac{v}{c^2}u'_x}
 \end{aligned} \tag{4.5.17}$$

Consecințe ale legii de compunere a vitezelor

- Dacă:

$$\begin{aligned}
 u'_x &= c \\
 &\Rightarrow u_x = c \\
 u'_y &= u'_z = 0
 \end{aligned} \tag{4.5.18}$$

atunci este verificat postulatul invarianței legilor fizicii.

- Dacă:

$$\begin{aligned}
 u'_x &\neq 0 \\
 &\Rightarrow u_x = c \\
 u'_y &= u'_z = 0 \\
 v &= c
 \end{aligned} \tag{4.5.19}$$

atunci este verificat postulatul invarianței vitezei luminii în vid.

• Dacă:

$$\begin{aligned} u'_x &\ll c \\ &\Rightarrow u_x = u'_x + v \\ u'_y &= u'_z = 0 \end{aligned} \quad (4.5.20)$$

atunci este verificat postulatul de corespondență.

4.6 Spațiul Minkowski cuadridimensional

4.6.1 Proprietăți generale

În teoria relativității restrânse se consideră că problemele fizice se petrec într-un spațiu cuadridimensional (4-dimensional), în care trei coordonate sunt *coordonate carteziene* (x,y,z), iar a patra este temporală. Acest spațiu cuadridimensional se numește *spațiul Minkowski* și se supune transformărilor Lorentz-Einstein.

Orice punct al spațiului geometric Minkowski se numește *eveniment*, iar orice eveniment este caracterizat prin patru coordonate. Aceste patru coordonate nu au însă aceeași dimensiune, fapt pentru care se spune că spațiul Minkowski este *anizotrop* (direcțiile acestui spațiu nu sunt echivalente). Pentru ca toate direcțiile să aibe aceeași dimensiune, în locul coordonatei temporale t se introduce coordonata imaginară ict , unde c este viteza luminii în vid. Astfel, fiecare eveniment al spațiului Minkowski este caracterizat prin coordonatele (x, y, z, ict). S-a ales coordonata temporală de tipul ict pentru ca intervalul:

$$s^2 = x^2 + y^2 + z^2 + (ict)^2 = x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2 \quad (4.6.1)$$

să fie invariant față de transformările Lorentz-Einstein. Acest interval se numește *interval relativist spațio-temporal* și reprezintă "distanța" dintre originea spațiului Minkowski $O(0, 0, 0, 0)$ și poziția unui eveniment $E(x, y, z, ict)$.

Fie un eveniment E caracterizat de coordonatele (x, y, z, ict) față de sistemul laboratorului S , și de coordonate (x', y', z', ict') față de sistemul propriu S' . Intervalul relativist spațio-temporal s^2 în cele două sisteme de referință va fi același, ca valoare, adică este un *invariant relativist*:

$$s^2 = x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 - c^2t'^2 = s'^2 \quad (4.6.2)$$

Dacă se consideră două evenimente vecine despărțite infinitezimal (x, y, z, ict) și $(x+dx, y+dy, z+dz, ic(t+dt))$, atunci intervalul cuadridimensional dintre cele două evenimente va fi:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2 \quad (4.6.3)$$

ds^2 se numește *metrica* spațiului Minkowski și este un invariant relativist, deci are aceeași valoare în sistemele de referință S și S' .

Spațiul Minkowski este un *spațiu pseudoeuclidian* deoarece trei din cele patru coordonate sunt reale și una este imaginară. Evoluția unui eveniment în spațiul Minkowski se face pe o curbă numită *linie de univers*.

4.6.2 Clasificarea intervalelor spațio-temporale

Fie două evenimente:

$$E_1(x_1, y_1, z_1, ict_1)$$

$$E_2(x_2, y_2, z_2, ict_2)$$

Intervalul spațio-temporal dintre cele două evenimente este:

$$s_{12} = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 - c^2(t_2 - t_1)^2 \quad (4.6.4)$$

și poate lua următoarele valori:

$$s_{12} = 0 \quad (4.6.5)$$

$$s_{12} > 0 \quad (4.6.6)$$

$$s_{12} < 0 \quad (4.6.7)$$

Relația (6.5) este satisfăcută în două cazuri:

a.)

$$x_1 = x_2$$

$$y_1 = y_2$$

$$z_1 = z_2$$

$$t_1 = t_2$$

$$(4.6.8)$$

adică, evenimentele sunt simetrice în orice sistem de referință inerțial numai dacă se petrec în același loc și la același moment de timp.

b.)

$$c^2(t_2 - t_1)^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 \quad (4.6.9)$$

deci, din punct de vedere fizic cele două evenimente E_1 și E_2 reprezintă emisia și recepția unui semnal luminos în vid.

Relația (6.6) ne arată că intervalul $s_{12} > 0$ este un interval real și se numește *interval de tip spațial*. Notăm prin:

$$\begin{aligned} d_{12}^2 &= (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 \\ t_{12} &= (t_2 - t_1)^2 \end{aligned} \quad (4.6.10)$$

Deci,

$$s_{12} > 0 \Rightarrow d_{12}^2 - c^2 t_{12}^2 > 0 \Rightarrow d_{12} > ct_{12} \quad (4.6.11)$$

Deoarece viteza c este viteza maximă posibilă pentru interacțiile dintre două evenimente, înseamnă că timpul de propagare pe distanța d_{12} este mai mare decât timpul t_{12} :

$$\tau_{12} = \frac{d_{12}}{c} > t_{12} \Rightarrow \tau_{12} > t_{12} \quad (4.6.12)$$

Acest lucru implică faptul că evenimentele separate prin intervale spațiale nu se pot găsi în relația cauză-efect.

Relația (6.7) ne arată că intervalul $s_{12} < 0$ este un interval imaginar și se numește *interval de tip temporal*. Ținând cont de notațiile (6.10) se va obține:

$$d_{12}^2 - c^2 t_{12}^2 < 0 \Rightarrow d_{12} < ct_{12} \Rightarrow \tau_{12} < t_{12} \quad (4.6.13)$$

Deci, timpul de propagare al unui semnal luminos pe distanța d_{12} este mai mic decât timpul t_{12} dintre cele două evenimente. Aceste evenimente separate temporal se găsesc în relația cauză-efect.

4.6.3 Reprezentarea geometrică a spațiului Minkowski

Fie două evenimente $E_o(0, 0, 0, 0)$ (evenimentul din originea spațiului Minkowski) și $E_1(x, y, z, ict)$, separate prin intervalul relativist $s^2 = x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2$. Pentru a fi satisfăcută condiția (6.5) trebuie ca $x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2 = 0$, ceea ce reprezintă ecuația unui *hipercon luminos* cu vârful în origine (Fig.4).

În cazul particular $y = 0$ și $z = 0$ va rezulta $x^2 - c^2t^2 = 0$, relație ce definește ecuațiile a două drepte $x = \pm it$ ce trec prin originea sistemului (Fig.4). Cele două drepte reprezintă generatoarele hiperconului luminos și se numesc *drepte de univers*.

Discuție

- Orice eveniment aflat pe o dreapta de univers poate fi corelat cu evenimentul din origine, prin semnale luminoase ce se propaga cu viteza c ($s^2 = 0$).
- Orice eveniment aflat în interiorul conului luminos este separat de evenimentul din origine prin intervale de tip temporal ($s^2 < 0$), deci ele pot fi corelate cauzal.
- Orice eveniment aflat în exteriorul conului luminos este separat de evenimentul din origine prin intervale de tip spațial ($s^2 > 0$), deci ele nu pot fi corelate cauzal.
- Orice eveniment situat în partea inferioară a conului luminos este *absolut anterior* evenimentului din origine ($E_o(0, 0, 0, 0)$) și poate constitui cauza acestuia.
- Orice eveniment situat în partea superioară a conului luminos este *absolut posterior* evenimentului din origine E_o și poate constitui efectul acestuia.

4.6.4 Reprezentarea matricială a transformărilor Lorentz-Einstein

Fie două sisteme inerțiale de referință S și S' cărora le-am atașat câte un spațiu Minkowski fiecăruia. Fie un eveniment E reprezentat în cele două

spații prin coordonatele:

$$E(x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z, x_4 = ict) \quad (4.6.14)$$

$$E(x'_1 = x', x'_2 = y', x'_3 = z', x'_4 = ict')$$

Relațiile de transformare Lotentz-Einstein între cele două sisteme de referință vor avea forma:

$$\begin{aligned} x'_1 &= \alpha \left(x_1 - \frac{v}{ic} x_4 \right) \\ x'_2 &= x_2 \\ x'_3 &= x_3 \\ x'_4 &= \alpha \left(x_4 - i \frac{v}{c} x_1 \right) \end{aligned} \quad (4.6.15)$$

Utilizând în continuare notațiile:

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad \beta = \frac{v}{c} \quad (4.6.16)$$

transformările Lorentz-Einstein pot fi scrise sub forma:

$$\begin{aligned} x'_1 &= \alpha(x_1 + i\beta x_4) \\ x'_2 &= x_2 \\ x'_3 &= x_3 \\ x'_4 &= \alpha(x_4 - i\beta x_1) \end{aligned} \quad (4.6.17)$$

Se introduce matricea transformărilor Lorentz-Einstein notată cu Λ_{jk} ($j = \overline{1,4}, k = \overline{1,4}$) definită astfel:

$$A = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 & i\alpha\beta \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -i\beta\alpha & 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \quad (4.6.18)$$

Transformările Lorentz-Einstein pot fi scrise acum sub *formă matricială* cu ajutorul matricii 4-dimensionale Λ_{jk} , și cu ajutorul matricilor coloană atașate

celor 4 coordonate ale evenimentului E în sistemele S și S' :

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \\ x'_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 & i\alpha\beta \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -i\beta\alpha & 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} \quad (4.6.19)$$

De asemenea, transformările Lorentz-Einstein pot fi scrise și sub *formă compactă*:

$$x'_j = \sum_{k=1}^4 \Lambda_{jk} x_k, \quad j = \overline{1,4} \quad (4.6.20)$$

4.6.5 Forma cuadridimensională a mărimilor fizice din spațiul Minkowski

Conform postulatului invarianței legilor fizicii al teoriei relativității restrânse, ecuațiile ce reprezintă diferite legi fizice într-un sistem de referință S trebuie să aibe aceeași formă în orice alt sistem de referință S' . Aceste ecuații trebuie să fie deci, relativist covariante.

Mărimile fizice ce apar în aceste ecuații trebuie să fie definite în spațiul Minkowski prin:

- invarianți scalari
- cuadvectori
- cuadritensori

care generalizează mărimile fizice scalare, vectoriale și tensoriale din spațiul euclidian tridimensional.

A. *Invarianții scalari* sunt mărimi fizice ce descriu o proprietate intrinsecă a spațiului Minkowski și sunt caracterizați printr-o valoare constantă în orice sistem de referință inerțial (s^2, l_o, τ_o, m_o) .

B. *Cuadvectorii* reprezintă un ansamblu de patru componente care, la o transformare Lorentz-Einstein se comportă la fel ca și coordonatele spațio-temporale: adică, între componentele unui cuadvector $\{A_j\}$, $j = \overline{1,4}$ în

sistemul de referință S , și componentele aceluiași vector, dar în sistemul S' există următoarele relații cunoscute:

$$\begin{aligned} A'_1 &= \alpha(A_1 + i\beta A_4) \\ A'_2 &= A_2 \\ A'_3 &= A_3 \\ A'_4 &= \alpha(A_4 - i\beta A_1) \end{aligned} \tag{4.6.21}$$

care se pot scrie compact cu ajutorul matricii Lorentz Λ_{jk} :

$$A'_j = \sum_{k=1}^4 \Lambda_{jk} A_k \tag{4.6.22}$$

Observații

- A^2 reprezintă mărimea cuadrivectorului și este un invariant relativist scalar. Poate fi calculat prin relația:

$$A^2 = \sum_{j=1}^4 A_j^2 = A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2 \tag{4.6.23}$$

- Dacă $A^2 > 0$ atunci cuadrivectorul va fi de tip spațial, iar dacă $A^2 < 0$ va fi de tip temporal.

Exemple de cuadrivectori în fizică relativistă: cuadrivectorul spațiu-timp $\{x_j\}_{j=\overline{1,4}}$, cuadrivectorul viteză $\{u_j\}_{j=\overline{1,4}}$, cuadrivectorul accelerație $\{a_j\}_{j=\overline{1,4}}$, cuadrivectorul forță-putere $\{F_j\}_{j=\overline{1,4}}$, cuadrivectorul energie-impuls $\{p_j\}_{j=\overline{1,4}}$.

4.6.6 Cuadrivectorul viteză $\{u_j\}_{j=\overline{1,4}}$

Cuadrivectorul viteză este definit prin relația:

$$u_j = \frac{dx_j}{dt_o} \quad , \quad j = \overline{1,4} \tag{4.6.24}$$

unde $\{x_j\}_{j=\overline{1,4}}$ este cuadrivectorul spațiu-timp, iar dt_o reprezintă durată proprie infinitezmală dintre două evenimente. La o transformare Lorentz-Einstein, componentele $\{u_j\}_{j=\overline{1,4}}$ satisfac relația de transformare generală a

cuadrivectorilor din spațiul Minkowski:

$$u'_j = \sum_{k=1}^4 \Lambda_{jk} u_k \quad (4.6.25)$$

iar mărimea cuadrivectorului viteză este, conform relație (6.22) un invariant relativist.

Pentru a scrie componentele cuadrivectorului viteză asociat unei particule relativiste, vom presupune că vectorul viteză \vec{v} , cu care se deplasează sistemul S' față de S este paralel cu axa Ox și are modulul egal cu viteza particulei:

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad (4.6.26)$$

În acest caz, componentele cuadrivectorului viteză asociat particulei vor fi:

$$\begin{aligned} u_1 &\equiv u_x = \frac{dx_1}{dt_o} = \frac{dx}{dt\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{v_x}{\sqrt{1-\beta^2}} \\ u_2 &\equiv u_y = \frac{dx_2}{dt_o} = \frac{dy}{dt\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{v_y}{\sqrt{1-\beta^2}} \\ u_3 &\equiv u_z = \frac{dx_3}{dt_o} = \frac{dz}{dt\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{v_z}{\sqrt{1-\beta^2}} \\ u_4 &\equiv u_t = \frac{dx_4}{dt_o} = \frac{icdt}{dt\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{ic}{\sqrt{1-\beta^2}} \end{aligned} \quad (4.6.27)$$

Modulul cuadrivectorului viteză se poate calcula conform relației (6.22):

$$u^2 = \sum_{j=1}^4 u_j^2 = \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 - c^2}{1 - \beta^2} = \frac{v^2 - c^2}{1 - \beta^2} = -c^2 < 0 \quad (4.6.28)$$

Deoarece $u^2 < 0$, înseamnă că cuadrivectorul viteză asociat unei particule relativiste este de tip temporal.

C. Cuadritensorii de ordin doi se notează cu $\{T_{jk}\}_{j=1,4}$ și, la o transformare Lorentz-Einstein aplicată satisfac relațiile:

$$T'_{jk} = \sum_{l,m} \Lambda_{jl} \Lambda_{km} T_{lm} \quad (4.6.29)$$

Exemplu: momentul cinetic al unei particule relativiste L_{jk} definit prin relația:

$$L_{jk} = x_j p_k - x_k p_j \quad , \quad j, k = \overline{1,4} \quad (4.6.30)$$

unde $\{x_j\}_{j=\overline{1,4}}$ este cuadrivectorul spațiu-timp, iar $\{p_j\}_{j=\overline{1,4}}$ este cuadrivectorul energie-impuls.

4.6.7 Dinamica relativistă

Ecuția fundamentală a dinamicii în cadrul mecanicii newtoniene este legea a doua a lui Newton:

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad \text{sau} \quad \vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (4.6.31)$$

Conform postulatului invarianței legilor fizicii din teoria relativității restrânse, ecuațiile ce descriu aceste legi trebuie să fie relativist covariante, adică să aibe aceeași formă în orice sistem de referință inerțial. Ca urmare, ecuația fundamentală a dinamicii relativiste va avea aceeași formă (7.1) dar care va conține scalari, cuadrivectori sau cuadritensori.

Se definesc următorii cuadrivectori:

$$F_j = \frac{dp_j}{dt_o} \quad j = \overline{1,4} \quad (4.6.32)$$

$$p_j = m_o u_j$$

care reprezintă cuadrivectorul forță-putere și respectiv cuadrivectorul impuls-energie; dt_o este un invariant scalar, u_j este cuadrivectorul viteză iar m_o este masa proprie (de repaus). Utilizând definițiile celor doi cuadrivectori rezultă ecuațiile fundamentale ale dinamicii relativiste, ecuații ce corespund celor patru componente ale cuadrivectorului forță-putere:

$$F_j = \frac{d}{dt_o} (m_o u_j) \quad ; \quad j = \overline{1,4} \quad (4.6.33)$$

4.6.8 Componentele spațiale ale cuadrivectorului F_j

Pentru a determina expresia componentelor F_x , F_y și F_z ale cuadrivectorului F_j se va utiliza definiția (7.2):

$$F_x = \frac{d}{dt_o} (m_o u_x) = \frac{d}{dt_o} \left(\frac{m_o v_x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right) = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \frac{d}{dt} \left(\frac{m_o v_x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right) \quad (4.6.34)$$

Se notează cu:

$$F_x^{cl} \equiv F_x \sqrt{1 - \beta^2} \quad (4.6.35)$$

unde F_x^{cl} reprezintă analogul clasic al componentei relativiste F_x ($v \ll c \Rightarrow F_x \rightarrow F_x^{cl}$). Cu notația folosită (7.5) se poate scrie expresia componentei F_x^{cl} astfel:

$$F_x^{cl} = \frac{d}{dt} \left(\frac{m_o v_x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right) = \frac{dp_x}{dt} \quad (4.6.36)$$

Prin analogie se pot determina și celelalte componente ale cuadrivectorului forță-putere, F_y și F_z :

$$F_x = \frac{F_x^{cl}}{\sqrt{1 - \beta^2}} ; F_y = \frac{F_y^{cl}}{\sqrt{1 - \beta^2}} ; F_z = \frac{F_z^{cl}}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (4.6.37)$$

în care F_x^{cl} , F_y^{cl} și F_z^{cl} au următoarele expresii:

$$\begin{aligned} F_x^{cl} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{m_o v_x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right) = \frac{dp_x}{dt} \\ F_y^{cl} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{m_o v_y}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right) = \frac{dp_y}{dt} \\ F_z^{cl} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{m_o v_z}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right) = \frac{dp_z}{dt} \end{aligned} \quad (4.6.38)$$

4.6.9 Componenta temporală F_t a cuadrivectorului F_j

Pentru a calcula componenta temporală a cuadrivectorului forță-putere se pleacă de la expresia:

$$\sum_{j=1}^4 u_j F_j = \sum_{j=1}^4 u_j \frac{dp_j}{dt_o} = m_o \sum_{j=1}^4 u_j \frac{du_j}{dt_o} \quad (4.6.39)$$

și se va ține cont de faptul că cuadrivectorul viteză este un cuadrivector de tip temporal:

$$\sum_{j=1}^4 u_j^2 = -c^2 < 0 \quad (4.6.40)$$

Se derivează ultima expresie obținându-se:

$$2 \sum_{j=1}^4 u_j \frac{du_j}{dt_o} = 0 \Rightarrow \sum_{j=1}^4 u_j F_j = 0 \quad (4.6.41)$$

Dacă vom scrie pe componente relația (7.11), vom obține următoarea relație între componentele cuadrivectorului forță-putere și componentele cuadrivectorului viteză:

$$\begin{aligned} \frac{v_x}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{F_x^{cl}}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{v_y}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{F_y^{cl}}{\sqrt{1-\beta^2}} + \\ \frac{v_z}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{F_z^{cl}}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{ic}{\sqrt{1-\beta^2}} F_t = 0 \end{aligned} \quad (4.6.42)$$

În continuare, ținând cont de expresia produsului scalar:

$$\vec{F}^{cl} \vec{v} = F_x^{cl} v_x + F_y^{cl} v_y + F_z^{cl} v_z \quad (4.6.43)$$

și înlocuind-o în relația (7.12), se poate determina expresia componentei temporale a cuadrivectorului forță-putere:

$$F_t = \frac{i}{c} \frac{\vec{F}^{cl} \vec{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (4.6.44)$$

Observații

- Componenta F_t este imaginară
- Dacă nu se ține cont de c , F_t are dimensiunea unei puteri din punct de vedere fizic, de unde și a rezultat denumirea de cuadrivectorul forță-putere. Astfel, cuadrivectorul forță-putere poate fi scris, pe componente, astfel:

$$F_j \left(F_x, F_y, F_z, F_t = \frac{i}{c} \frac{\vec{F}^{cl} \vec{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} \right) \quad (4.6.45)$$

• Componenta F_t se poate exprima și cu ajutorul ecuațiilor fundamentale ale dinamicii relativiste:

$$F_t = \frac{d}{dt_o}(m_o u_t) = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d}{dt} \left(m_o \frac{ic}{\sqrt{1-\beta^2}} \right) \quad (4.6.46)$$

Egalând această expresie cu relația (7.14), va rezulta:

$$\vec{F}^{cl} \vec{v} = \frac{d}{dt} \left(\frac{m_o c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \right) \quad (4.6.47)$$

Produsul $\vec{F}^{cl} \vec{v}$ reprezintă o putere din punct de vedere fizic, și poate fi exprimat prin derivata energiei particulei în raport cu timpul:

$$\begin{aligned} \vec{F}^{cl} \vec{v} &= \frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{m_o c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \right) \\ \Rightarrow E &= \frac{m_o c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \end{aligned} \quad (4.6.48)$$

Notând prin:

$$m = \frac{m_o}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (4.6.49)$$

masa de mișcare a particulei, atunci:

$$E = mc^2 \quad (4.6.50)$$

reprezintă energia totală a particulei relativiste.

4.6.10 Variația masei unei particule relativiste cu viteza

În mecanica newtoniană masa unei particule se consideră constantă în raport cu viteza sa de deplasare. În mecanica relativistă, masa depinde de viteza particulei, $m = m(v)$. Pentru a afla această dependență, vom considera experiența lui Tolman de ciocnire plastică, centrală a două particule relativiste identice de masă m , pe care le vom nota în continuare cu indici diferiți, m_1 și m_2 .

Fie sistemele de referință inerțiale S și S' , și fie $\vec{v} \parallel Ox$ viteza de deplasare a sistemului S' față de S . Fie v'_1 și v'_2 vitezele celor două particule față de S' ,

înainte de ciocnire. Cele două viteze le considerăm egale, de sensuri opuse și de-a lungul axei Ox' :

$$\begin{aligned}v'_1 &= v' \\v'_2 &= -v'\end{aligned}\tag{4.6.51}$$

După ciocnirea plastică va rezulta o singură particulă, complexă, care rămâne pe loc față de S' .

Față de sistemul S , înainte de ciocnire, vitezele celor două particule se obțin utilizând legea de compunere relativistă a vitezelor:

$$\begin{aligned}v_1 &= \frac{v' + v}{1 + \frac{v}{c^2}v'} \\v_2 &= \frac{-v' + v}{1 - \frac{v}{c^2}v'}\end{aligned}\tag{4.6.52}$$

După ciocnire, particulele fuzionează iar viteza particulei complexe va fi v față de sistemul de referință S . Pentru a afla dependențele:

$$\begin{aligned}m_1 &= m(v_1) \\m_2 &= m(v_2) \\M &= M(v)\end{aligned}\tag{4.6.53}$$

vom scrie legile de conservare pentru impuls și energie, în sistemul S :

$$\begin{aligned}m_1v_1 + m_2v_2 &= Mv \\m_1c^2 + m_2c^2 &= Mc^2 \Rightarrow m_1 + m_2 = M\end{aligned}\tag{4.6.54}$$

Rezolvând sistemul (7.24) se va obține următoarea relație:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{1 + \frac{v}{c^2}v'}{1 - \frac{v}{c^2}v'}\tag{4.6.55}$$

De asemenea, dacă se ține cont de faptul că:

$$\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}} = \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\sqrt{1 - \frac{v'^2}{c^2}}}{1 + \frac{v}{c^2}v'}$$

(4.6.56)

$$\sqrt{1 - \frac{v_2^2}{c^2}} = \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \sqrt{1 - \frac{v'^2}{c^2}}}{1 - \frac{v}{c^2} v'}$$

raportul (7.25) devine:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\sqrt{1 - \frac{v_2^2}{c^2}}}{\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}} \quad (4.6.57)$$

Astfel că, în general, dependența masei m a unei particule relativiste de viteza sa v se poate scrie:

$$m = \frac{const.}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (4.6.58)$$

Dacă viteza $v = 0$ va rezulta $m = m_o = const.$ iar masa relativistă m a particulei se poate exprima prin relația:

$$m = \frac{m_o}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (4.6.59)$$

4.6.11 Energia de repaus. Energia totală și energia cinetică a unui corp

Energia totală a unui corp $E = mc^2$ reprezintă un principiu de echivalență între masa și energia corpului. Acest principiu ne arată că variația energiei unui corp implică o variație a masei corpului, conform relației:

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} \quad (4.6.60)$$

unde Δm se numește *defect de masă* și reprezintă energia de legătură dintre componentii corpului privit ca un sistem nuclear.

Pentru o particulă liberă, energia sa de totală cuprinde atât energia de repaus $E_o = m_o c^2$ cât și energia cinetică (de mișcare) T :

$$E = E_o + T \Rightarrow mc^2 = m_o c^2 + T \quad (4.6.61)$$

De unde rezultă expresia energiei cinetice pentru o particulă relativistă:

$$T = mc^2 - m_o c^2 \quad (4.6.62)$$

Observație Pentru cazul în care $v \ll c$, expresia (7.32) se poate dezvolta în serie Taylor reținând numai termenii de ordin doi în v^2 :

$$\begin{aligned} T &= mc^2 - m_0c^2 = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - m_0c^2 = m_0c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right] \\ &= m_0c^2 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} + \frac{3}{8} \frac{v^4}{c^4} + \dots - 1 \right] = \frac{m_0v^2}{2} \end{aligned} \quad (4.6.63)$$

Expresia (7.33) reprezintă chiar energia cinetică a unui corp în mecanica clasică.

4.6.12 Cuadrivectorul impuls-energie

Cuadrivectorul impuls-energie p_j definit prin relația (7.2) se poate scrie pe componente astfel:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_x = \frac{m_0v_x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \\ p_2 &= p_y = \frac{m_0v_y}{\sqrt{1 - \beta^2}} \\ p_3 &= p_z = \frac{m_0v_z}{\sqrt{1 - \beta^2}} \\ p_4 &= p_t = \frac{m_0ic}{\sqrt{1 - \beta^2}} = i \frac{E}{c} \end{aligned} \quad (4.6.64)$$

Observație Conform relației (7.34), componenta temporală a cuadrivectorului p_j se poate exprima cu ajutorul energiei particulei, fapt pentru care p_j a primit de numirea de cuadrivectorul impuls-energie.

Ca orice cuadrivector, la trecerea dintr-un sistem de referință S în alt sistem de referință S' , p_j se va transforma cu ajutorul matriciei Lorentz-Einstein Λ_{jk} :

$$\begin{pmatrix} p'_x \\ p'_y \\ p'_z \\ i \frac{E'}{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 & i\alpha\beta \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -i\beta\alpha & 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \\ i \frac{E}{c} \end{pmatrix} \quad (4.6.65)$$

Efectuând calculele în expresia (7.35) putem scrie desfășurat expresia componentelor cuadrivectorului p'_j în funcție de componentele cuadrivectorului p_j :

$$\begin{aligned} p'_x &= \alpha\left(p_x - \frac{v}{c^2}E\right) \\ p'_y &= p_y \\ p'_z &= p_z \\ E' &= \alpha(E - vp_x) \end{aligned} \tag{4.6.66}$$

Observații

- Pătratul modului cuadrivectorului p_j este un invariant relativist, adică:

$$p^2 = \sum_{j=1}^4 p_j^2 = \sum_{j=1}^4 p_j'^2 \tag{4.6.67}$$

- Cuadrivectorul p_j este de tip temporal, adică $p^2 < 0$:

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 - \frac{E^2}{c^2} = \vec{p}^2 - \frac{E^2}{c^2} = -m_o^2 c^2 < 0 \tag{4.6.68}$$

- Conform relației (7.38), $\vec{p}^2 - \frac{E^2}{c^2} = -m_o^2 c^2$. De aici rezultă expresia energiei totale a unei particule relativiste în funcție de impulsul spațial \vec{p}^2 și de masa sa de repaus:

$$E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m_o^2 c^4} \tag{4.6.69}$$