

Termodinamică și Fizică Statistică

Emil Petrescu Cristina Cîrtoaje

1 noiembrie 2017

Listă de figuri

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Lucrul mecanic al presiunii. | 14 |
| 3.1 | a) Mașină termică bitermă b) Ciclul Carnot. | 35 |
| 3.2 | Ciclul Diesel. | 39 |
| 3.3 | Destinderea adiabatică în vid. | 40 |
| 3.4 | Orientarea moleculelor de apă lângă o macromoleculă este reprezentată sub formă de bare. În contrast cu scăderea entropiei la formarea elicei ($S_{1M} > S_{2M}$) entropia apei crește ($S_{1a} < S_{2a}$). Aceasta duce la creșterea entropiei întregului sistem ($S_{1T} < S_{2T}$). | 43 |
| 5.1 | Două sisteme termodinamice izolate de exterior care pot schimba între ele masă. | 59 |
| 5.2 | Izotermă Andrews. | 62 |
| 5.3 | Familie de izoterme Andrews. Punctul C reprezintă punctul critic. | 63 |
| 5.4 | Echilibru lichid-gaz. Am notat cu gaz starea în care nu poate avea loc lichefierea prin comprimare izotermă. . . . | 65 |
| 5.5 | Curbe de echilibru solid -lichid. Cu ρ_S am notat densitatea în starea solidă, iar cu ρ_L am notat densitatea în starea lichidă. | 66 |
| 5.6 | Echilibrul solid - gaz. | 67 |
| 5.7 | Punctul triplu al apei. | 68 |
| 7.1 | Sisteme separate de un perete fix care permite doar schimbul de căldură. | 76 |
| 7.2 | Spațiul fazelor pentru o particulă care se deplasează pe axa Ox . Aria fiecărui pătrat din figură este egală cu h . . . | 81 |
| 7.3 | Sistem (S) în contact termic cu un termostat (R). | 86 |

| | | |
|------|--|-----|
| 7.4 | Sistem (S) în echilibru cu un rezervor de particule și temperatură (R). Din acest motiv în cele două sisteme temperaturile și potențialele chimice sunt egale. | 88 |
| 8.1 | Forța repulsivă. | 92 |
| 8.2 | Forța atractivă. | 92 |
| 8.3 | Energia potențială dintre două particule. | 93 |
| 8.4 | Mișcarea de rotație a unei molecule diatomice. | 95 |
| 9.1 | Funcția de distribuție pentru viteze în cazul heliului la 300 K. | 102 |
| 9.2 | a) Interacțiunea dintre două molecule poate avea loc dacă distanța dintre centrele lor ajunge $d < 2r$. b) Secțiunea eficace a unei molecule rigide cu raza r | 111 |
| 9.3 | a) Mișcarea unei molecule în interiorul unui cilindru de diametru $2r$ în interiorul căruia au loc ciocnirile acesteia cu celelalte molecule. b) Drumul real al unei molecule care suferă ciocniri. | 112 |
| 9.4 | Transportul mărimii Q | 114 |
| 11.1 | Numărul mediu de ocupare în cazul $\mu = 0,2$ eV și temperatura $T = 300$ K în cazul curbei (1) și $T = 30$ K în cazul curbei (2). | 129 |
| 11.2 | Numărul mediu de ocupare în statistica Bose-Einstein pentru $\mu = -0,2$ eV la două temperaturi. | 130 |
| 11.3 | Nivelul Fermi: a) cazul în care sistemul ocupă în spațiul coordonatelor un volum mare b) cazul în care sistemul ocupă în spațiul coordonatelor un volum mic. | 141 |
| 12.1 | Densitatea de stări, numărul de ocupare și distribuția particulelor pentru un sistem de fermioni. Cazul temperaturilor joase este cel pentru care este valabilă relația $k_B T \ll \mu$, iar cazul temperaturilor înalte este cel pentru care este valabilă relația $k_B T \gg \mu$ | 146 |
| 12.2 | Densitatea de stări, numărul de ocupare și distribuția particulelor pentru un sistem de bozoni. | 147 |

Cuprins

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Noțiuni fundamentale | 9 |
| 1.1 | Sisteme termodinamice | 9 |
| 1.2 | Transformări de stare | 11 |
| 1.3 | Principiul fundamental al termodinamicii | 12 |
| 1.4 | Energia internă | 12 |
| 1.5 | Forme ale schimbului de energie | 13 |
| 1.5.1 | Lucrul mecanic în procese reversibile | 13 |
| 1.5.2 | Căldura | 15 |
| 1.6 | Temperatura | 15 |
| 1.6.1 | Scări de temperatură | 16 |
| 1.7 | Principiul zero. Ecuația de stare | 17 |
| 2 | Principiul I al termodinamicii | 19 |
| 2.1 | Moduri de transfer al căldurii | 21 |
| 2.1.1 | Conducția termică | 21 |
| 2.1.2 | Convecția | 22 |
| 2.1.3 | Radiația termică | 22 |
| 2.2 | Aplicații ale Principiului I | 24 |
| 2.2.1 | Coeficienți calorici | 24 |
| 2.3 | Transformările gazului ideal | 25 |
| 2.3.1 | Transformarea izocoră | 25 |
| 2.3.2 | Transformarea izobară | 26 |
| 2.3.3 | Transformarea izotermă | 27 |
| 2.3.4 | Transformarea adiabatică | 28 |
| 2.4 | Relația Robert-Mayer pentru un fluid oarecare | 29 |
| 2.5 | Definirea coeficienților termici | 31 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3 | Principiul al II-lea al termodinamicii | 33 |
| 3.1 | Formulări ale Principiului al II-lea | 33 |
| 3.2 | Mașină termică bitermă | 34 |
| 3.3 | Ciclul Carnot reversibil | 35 |
| 3.4 | Variația entropiei în procese ireversibile | 40 |
| 3.5 | Legătura dintre ecuația calorică de stare și ecuația termică de stare | 45 |
| 4 | Funcții caracteristice | 47 |
| 4.1 | Energia internă | 47 |
| 4.2 | Energia liberă | 48 |
| 4.2.1 | Condiția generală de echilibru pentru un sistem cu volum constant aflat în contact cu un termostat. | 50 |
| 4.3 | Entalpia | 51 |
| 4.4 | Entalpia liberă (potențialul Gibbs) | 51 |
| 4.5 | Relațiile Maxwell | 52 |
| 4.6 | Aplicații ale relațiilor Maxwell | 54 |
| 4.6.1 | Încălzire izocoră | 54 |
| 4.6.2 | Compresie adiabatică | 55 |
| 4.6.3 | Compresia izotermă | 55 |
| 4.6.4 | Destinderea liberă | 56 |
| 5 | Transformări de fază | 57 |
| 5.1 | Sisteme deschise | 57 |
| 5.2 | Echilibrul de fază | 59 |
| 5.3 | Tranziții de fază | 61 |
| 5.3.1 | Izotermele lui Andrews | 61 |
| 5.3.2 | Vaporizarea | 63 |
| 5.3.3 | Diagrame de echilibru | 65 |
| 5.3.4 | Ecuația Clausius-Clapeyron | 68 |
| 6 | Principiul al III-lea al termodinamicii | 71 |
| 7 | Fundamentele fizicii statistice | 73 |
| 7.1 | Stări microscopice și macroscopice | 74 |
| 7.2 | Semnificația fizică a lui Ω | 76 |
| 7.3 | Spațiul fazelor | 80 |
| 7.4 | Densitatea de stări | 82 |

| | |
|--|------------|
| <i>Termodinamică și Fizică Statistică</i> | 7 |
| 7.5 Distribuția canonică | 85 |
| 7.6 Distribuția macrocanonică | 88 |
| 8 Energia internă | 91 |
| 8.1 Energia unei particule | 94 |
| 8.2 Grade de libertate | 96 |
| 9 Aplicații ale distribuției canonice | 99 |
| 9.1 Distribuția după viteze a moleculelor unui gaz ideal . . . | 99 |
| 9.1.1 Cazul unidimensional | 100 |
| 9.1.2 Cazul tridimensional | 100 |
| 9.2 Distribuția Boltzmann | 103 |
| 9.3 Temperatura de excitare | 104 |
| 9.4 Stări degenerate și benzi de energie | 108 |
| 9.5 Echipartiția energiei | 108 |
| 9.6 Fenomene de transport în gaze | 109 |
| 9.6.1 Fluxul particulelor | 109 |
| 9.6.2 Presiunea creată de un gaz | 110 |
| 9.6.3 Mărimi caracteristice ciocnirilor dintre molecule | 111 |
| 9.6.4 Drum liber mediu | 113 |
| 9.6.5 Densitatea fluxurilor pentru diferite fenomene de transport în gaze | 113 |
| 10 Funcția de partiție | 117 |
| 10.1 Definiția funcției de partiție | 117 |
| 10.1.1 Calculul valorilor medii cu ajutorul funcției de par- tiție | 118 |
| 10.1.2 Energia liberă și entropia | 119 |
| 10.1.3 Sisteme identice | 120 |
| 10.2 Funcția de partiție pentru un gaz | 121 |
| 10.2.1 Termenul datorat translației | 122 |
| 10.2.2 Termenul datorat rotației | 122 |
| 10.2.3 Termenul datorat vibrației | 123 |
| 11 Statistici cuantice | 127 |
| 11.1 Fermioni și bozoni | 128 |
| 11.1.1 Fluctuația numărului mediu de particule | 133 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 11.1.2 | Comparație între statistica clasică și statisticile cuantice | 134 |
| 11.1.3 | Limita statisticii clasice | 135 |
| 11.1.4 | Spectrul stărilor accesibile | 137 |
| 11.2 | Potențialul chimic | 138 |
| 12 | Gaze cuantice | 143 |
| 12.1 | Densitatea de stări | 143 |
| 12.2 | Energia internă a unui gaz de electroni liberi | 148 |
| 12.2.1 | Gaz de electroni la 0 K | 148 |
| 12.2.2 | Gaz de electroni la temperaturi mici | 149 |
| 13 | Radiația termică | 151 |
| 13.1 | Densitatea de energie | 151 |
| 13.2 | Densitatea fluxului de energie | 153 |
| 14 | Probleme | 155 |
| 14.1 | Termodinamică | 155 |
| 14.2 | Fizică statistică | 159 |
| | Bibliografie | 163 |

Capitolul 1

Noțiuni fundamentale

1.1 Sisteme termodinamice

Prin sistem înțelegem o porțiune din univers cuprinzând un ansamblu de corpuri precum și câmpurile de interacțiune dintre ele. Restul universului poartă numele de mediu extern. În practică acest termen cuprinde acele părți ale mediului care au un efect direct asupra comportării sistemului. Interfața dintre sistem și mediul extern se numește învelișul sistemului sau frontieră și trebuie bine definită. Frontiera nu trebuie să fie neapărat materializată, în sensul că nu întotdeauna ea reprezintă o interfață fizică. Aceasta înseamnă că sistemul nu este în general izolat de mediul extern. Trebuie remarcat că în timp ce termenul de sistem este extrem de larg, conceptul de sistem termodinamic este mai restrâns.

Sistemul termodinamic trebuie să îndeplinească două condiții: să conțină un număr suficient de particule (atomi, molecule) și să fie delimitat clar de restul universului. Interacțiunea sistemului cu mediul extern se realizează prin schimb de energie și masă. Pornind de la cele două modalități de interacțiune cu mediul extern, sistemele pot fi clasificate astfel:

- sisteme deschise: sunt sistemele care schimbă substanță și energie cu mediul extern;
- sisteme închise: sunt sistemele care nu schimbă substanță cu mediul extern. Acestea sunt de două feluri: sisteme izolate - care nu schimbă nici substanță și nici energie cu mediul extern și sisteme neizolate - care schimbă doar energie cu mediul extern.

Starea unui sistem termodinamic reprezintă totalitatea proprietăților sale la un moment dat. Ea este determinată de condițiile impuse din exterior sistemului dat.

Mărimile ce caracterizează starea sistemului poartă numele de parametri de stare.

În general, nu toți parametrii de stare pot lua valori independente, între aceștia putând exista anumite relații care poartă numele de ecuații de stare. Din acest motiv, parametrii ce caracterizează un sistem termodinamic pot fi împărțiți în două clase: unii din acești parametri pot lua valori arbitrare și se numesc parametri independenți, iar ceilalți pot fi exprimați în funcție de primii și se numesc parametri dependenți. Cunoașterea parametrilor independenți caracterizează complet starea sistemului. Alegerea parametrilor independenți se face în funcție de specificul problemei studiate.

O altă clasificare îi împarte în parametri intensivi și parametri extensivi. Parametrii extensivi sunt parametri legați de extinderea spațială a sistemului. Fie un sistem S împărțit în două subsisteme S_1 și S_2 . Fie a_1 valoarea unui parametru în subsistemul S_1 și a_2 valoarea parametruului în subsistemul S_2 . Parametrul considerat este extensiv dacă în cazul sistemului reunit (format din cele două subsisteme) valoarea lui satisface relația:

$$a = a_1 + a_2 \quad (1.1)$$

Un exemplu de parametru extensiv îl constituie masa.

Parametrii intensivi sunt parametrii care nu depind de extinderea spațială a sistemului. De multe ori, ei caracterizează proprietățile locale ale sistemului. De exemplu, parametri intensivi sunt presiunea și temperatura.

Starea unui sistem poartă numele de stare staționară dacă parametrii care definesc starea sistemului nu evoluează în timp. Un exemplu este starea unei bare metalice ale cărei capete sunt menținute la temperaturi constante diferite. Dacă extremitățile barei se mențin la temperaturile T_1 și T_2 ($T_1 < T_2$), se stabilește un transport de energie de la capătul ținut la o temperatură mai mare spre capătul ținut la o temperatură mai mică. Temperatura nu este constantă în lungul barei, dar valorile locale sunt constante în timp.

Starea de echilibru termodinamic este starea staționară care se stabilește în interiorul sistemului când nu există schimburi de energie sau substanță cu mediul extern.

1.2 Transformări de stare

Transformarea de stare sau procesul termodinamic reprezintă trecerea sistemului dintr-o stare în altă stare. Procesele pot fi clasificate după mai multe criterii.

Astfel, după mărimea variației parametrilor procesele pot fi diferențiale (dacă parametrii sistemului suferă variații foarte mici) și finite (dacă variațiile acestora sunt semnificative).

O altă clasificare este după natura stărilor intermediare prin care trece sistemul. Se numește proces *cvasistatic* procesul în care parametrii sistemului variază lent în timp, astfel încât stările intermediare să poată fi considerate cu o bună aproximație stări de echilibru. De fapt, ele nu sunt stări de echilibru perfect, ci sunt stări foarte apropiate de cele de echilibru. Dacă stările intermediare nu pot fi considerate ca stări de echilibru procesul este *necvasistatic* (nonstatic).

O altă clasificare este aceea care ia în considerație reversibilitatea proceselor termodinamice. Un proces se numește *reversibil* dacă sensul desfășurării lui poate fi inversat sau dacă sistemul poate evolua din starea finală în starea inițială trecând prin aceleași stări intermediare de echilibru prin care a trecut în transformarea primară. Rezultă că unele transformări *cvasistatice* pot fi transformări reversibile.

Unele din procesele *cvasistatice* se realizează în sens unic. Un astfel de proces este difuzia a două gaze aflate în două recipiente legate între ele cu un tub foarte subțire. Acest proces este *irreversibil*. Ireversibile sunt toate procesele *necvasistatice*.

Trebuie observat că procesele *cvasistatice* reversibile sunt procese idealizate. În realitate în natură nu există procese reversibile. Totuși, procesele reversibile prezintă o mare importanță, în sensul că permit punerea în evidență a mărimilor termodinamice de stare. În plus, în multe aplicații este util ca procesele să fie studiate inițial idealizându-le ca procese reversibile și apoi să se introducă factorii care determină ireversibilitatea lor.

1.3 Principiul fundamental al termodinamicii

Un sistem izolat ajunge întotdeauna după un anumit timp într-o stare de echilibru termodinamic și nu poate ieși de la sine din această stare.

Acest principiu are rolul unui principiu director. El arată sensul în care evoluează procesele de neechilibru și pune în evidență ireversibilitatea lor. Trebuie remarcat că principiul general nu dă niciun fel de informație despre durata relaxării pentru atingerea stării finale de echilibru. În plus, principiul general arată și limitele de aplicabilitate ale termodinamicii, deoarece în enunțul acestuia se vorbește de sisteme izolate. În astfel de sisteme numărul de particule trebuie să fie foarte mare, dar nu infinit. Menționăm și faptul că termodinamica studiază fenomenele în care fluctuațiile sunt neesențiale. Din punctul de vedere al fizicii statistice înseamnă că sistemele respective trebuie să conțină un număr foarte mare de particule.

1.4 Energia internă

Energia internă a unui sistem termodinamic reprezintă, suma energiilor cinetice ale particulelor constitutive ale sistemului, suma energiilor potențiale de interacțiune dintre particulele sistemului și suma energiilor potențiale ale particulelelor în câmpuri externe.

Trebuie precizat că energia internă este energia sistemului, când procesele termodinamice se raportează la un referențial cu originea în centrul de masă al sistemului. Energia internă este o mărime de stare. Din acest motiv, variația energiei interne între două stări depinde doar de acestea și nu de modul în care are loc trecerea dintr-o stare în alta. Din punct de vedere matematic, forma diferențială a energiei interne este o diferențială totală exactă. Trebuie remarcat că energia internă este o mărime care nu poate fi măsurată prin nicio metodă experimentală. Singurele măsurători care pot fi efectuate sunt cele care măsoară variația sa între două stări. Pentru a putea compara energiile interne ale sistemului în diverse stări, se consideră o stare de referință în care energia internă a sistemului se consideră nulă.

1.5 Forme ale schimbului de energie

1.5.1 Lucrul mecanic în procese reversibile

Din mecanică se cunoaște că lucrul mecanic efectuat de o forță \vec{F} asupra unui corp este egal cu produsul scalar dintre forță și deplasare (mărimi considerate vectoriale). În cazul unei deplasări infinitezimale $d\vec{r}$ lucrul mecanic elementar se scrie ca:

$$\delta L = \vec{F} d\vec{r} = (F \cos \alpha) dr \quad (1.2)$$

unde α este unghiul dintre direcția forței și deplasare. Exprimarea lucrului mecanic elementar cu notația δL arată că lucrul mecanic nu este o diferențială totală exactă, ci doar o formă diferențială. Aceasta înseamnă că lucrul mecanic este o mărime de proces, adică depinde de modul în care sistemul ajunge din starea inițială în starea finală.

Această definiție implică o mișcare ordonată a corpului. În termodinamică noțiunea de lucru mecanic este generalizată, în sensul că această formă a schimbului de energie este legată de existența unor mișcări ordonate la nivel macroscopic sau microscopic. Există două convenții cu privire la efectuarea lucrului mecanic: într-una din aceste convenții se consideră că lucrul mecanic \mathcal{L} efectuat de mediul extern asupra sistemului este pozitiv. În cea de-a doua convenție se consideră pozitiv lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului extern. Acest lucru mecanic este efectuat de forțele cu care sistemul acționează asupra mediului extern. Vom nota acest lucru mecanic cu L . În cazul proceselor cvasistatice forțele cu care sistemul acționează asupra mediului extern sunt egale și de sens contrar cu forțele cu care mediul extern acționează asupra sistemului. Atunci:

$$L = -\mathcal{L}$$

În continuare vom exprima lucrul mecanic în mai multe cazuri, considerând transformările cvasistatice:

a) *Lucrul mecanic efectuat la alungirea unei bare*

În această situație lucrul elementar efectuat de mediu, de exemplu la alungirea barei cu dl este:

$$\delta \mathcal{L} = F dl \quad (1.3)$$

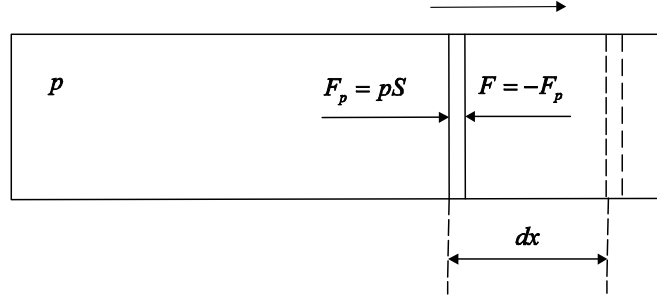


Figura 1.1: Lucrul mecanic al presiunii.

b) *Lucrul mecanic efectuat la modificarea suprafeței libere a unui fluid*

$$\delta\mathcal{L} = \sigma dA \quad (1.4)$$

unde σ este coeficientul de tensiune superficială, iar dA este variația suprafeței libere a lichidului.

c) *Lucrul mecanic efectuat de forțele de presiune* (Fig. 1.1)

Lucrul efectuat de mediu se scrie ca:

$$\delta\mathcal{L} = Fdx = -F_p dx = -pSdx = -pdV \quad (1.5)$$

astfel că atunci când volumul variază de la valoarea V_1 la valoarea V_2 :

$$\mathcal{L} = - \int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (1.6)$$

Pentru un proces reversibil, lucrul efectuat de sistem este:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (1.7)$$

Generalizând, lucrul mecanic se poate exprima astfel:

$$\delta\mathcal{L} = \sum_i A_i da_i \quad (e.5)$$

unde A_i sunt parametri de forță, iar a_i sunt parametri de poziție (coordonate generalizate).

Aplicație

Să se determine lucrul mecanic efectuat asupra mediului extern într-o transformare a unui gaz ideal de forma $p = aV$ unde a este o constantă, când volumul crește de la volumul V_1 la V_2 .

Soluție:

Lucrul mecanic elementar se scrie:

$$\delta L = pdV = aVdV$$

Rezultă:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} aVdV = a \frac{V^2}{2} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{a}{2} (V_2^2 - V_1^2)$$

1.5.2 Căldura

Sistem izolat adiabatic. Este sistemul care schimbă energie cu mediul extern doar prin efectuarea de lucru mecanic. În acest caz, variația de energie este egală cu \mathcal{L} .

$$\Delta U = \mathcal{L} \tag{1.8}$$

În cazul unor transformări oarecare, $\Delta U \neq \mathcal{L}$. Pentru ca legea conservării energiei să fie satisfăcută, este necesar să se introducă o nouă mărime numită căldură. Atunci când se efectuează lucru mecanic are loc o modificare a parametrilor de poziție ai sistemului (coordonate generalizate). În cazul căldurii, schimbul de energie se efectuează fără modificări ale parametrilor de poziție ai sistemului. Ca și lucrul mecanic, căldura este o mărime de transformare, deoarece cantitatea de căldură pe care sistemul o schimbă cu mediul extern depinde de modul în care are loc acest schimb (de exemplu, la presiune constantă sau volum constant).

1.6 Temperatura

În mod practic, asociem temperatura cu senzațiile de cald sau rece. Totuși, pentru a înțelege conceptul de temperatură trebuie introduse conceptele de contact termic și echilibru termic.

Modul în care este privit contactul termic este acela în care cele două sisteme sunt plasate într-un container care le izolează de mediul extern.

Între sisteme există un perete fix care permite doar schimbul de căldură între ele (perete diaterm).

Două sisteme aflate în contact termic ajung la echilibru termic dacă între ele încetează orice schimb de căldură. Proprietatea cea mai importantă este aceea de tranzitivitate a echilibrului termic. Astfel, dacă sistemele S_1 și S_2 sunt separat în echilibru termic cu S , atunci cele două sisteme sunt în echilibru termic unul cu celălalt. Această proprietate permite împărțirea sistemelor termodinamice în clase de echivalență. Sistemele dintr-o clasă de echivalență pot fi în echilibru unele cu altele, dar nu pot fi în echilibru cu sistemele din altă clasă de echivalență.

Rezultă că alături de parametrii de poziție (coordonate generalizate) este nevoie de o altă mărime pentru a caracteriza starea sistemului. Această mărime este temperatura (empirică) pentru a caracteriza sistemele din punctul de vedere al echilibrului termic. Astfel, două sisteme aflate la aceeași temperatură sunt în echilibru termic.

1.6.1 Scări de temperatură

Termometrele sunt instrumente utilizate pentru a măsura temperatura unui sistem. Ele sunt bazate pe faptul că anumite proprietăți fizice se schimbă cu modificarea temperaturii. Astfel, când temperatura se modifică, se schimbă volumul unui lichid, dimensiunile unui solid, volumul unui gaz la presiune constantă, presiunea unui gaz la volum constant, rezistența electrică, culoarea unui obiect etc.

O scară de temperatură comună este scara Celsius în care $0\text{ }^\circ\text{C}$ corespunde punctului de topire al gheții la presiune normală și $100\text{ }^\circ\text{C}$ corespunde temperaturii de fierbere a apei la presiune normală (1 atm). Cele mai utilizate termometre în domeniile obișnuite de temperatură sunt: termometrul cu mercur, care nu poate fi utilizat sub $-30\text{ }^\circ\text{C}$ deoarece la această temperatură mercurul îngheață și termometrul cu alcool, care nu poate fi utilizat peste $85\text{ }^\circ\text{C}$ deoarece la $85\text{ }^\circ\text{C}$ alcoolul începe să fiarbă.

O scară de temperatură utilizată curent în SUA este scara Fahrenheit. În această scară punctul de topire al gheții corespunde la $32\text{ }^\circ\text{F}$, iar punctul de fierbere al apei la $212\text{ }^\circ\text{F}$. Atunci relația care leagă cele două scări de temperatură este:

$$t\text{ }^\circ\text{C} = \frac{5}{9}(\theta - 32)\text{ }^\circ\text{F} \quad (1.9)$$

Unul din termometrele cele mai exacte este *termometrul cu gaz la volum constant*. În cazul acestui termometru, mărimea care variază cu temperatura este presiunea gazului. Studiul acestui tip de termometru duce la concluzia că nu pot exista temperaturi mai joase de $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Acest punct este utilizat ca punct de zero pentru scala temperaturilor absolute și poartă numele de zero absolut. Unitatea de măsură în scara temperaturilor absolute este Kelvinul (K) care a fost ales să fie egal în mărime cu un grad Celsius. Notând cu $T_0 = 273,15\text{ K}$, temperatura în grade Celsius se exprimă în funcție de temperatura absolută T astfel:

$$t\text{ }^{\circ}\text{C} = (T - T_0)\text{ K} \quad (1.10)$$

Deoarece punctele de topire și fierbere ale apei sunt greu de reprodus ca puncte de referință, pentru noua scară s-a ales ca punct de referință punctul triplu al apei (punct în care cele trei faze, lichidă, solidă și gazoasă, sunt în echilibru) care se află la $T = 273,16\text{ K}$. Astfel, 1 K este definit ca $1/273,16$ din diferența dintre temperatura punctului triplu al apei și temperatura de zero absolut.

1.7 Principiul zero. Ecuația de stare

Principiul zero se poate enunța astfel:

Temperatura este funcție de starea de echilibru a sistemului. O formulare echivalentă este: Parametrii de forță ai sistemului sunt funcții de parametrii de poziție (coordonate generalizate) și temperatură.

Matematic, Principiul zero se scrie astfel:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad i = 1, \dots, n \quad (1.11)$$

Relațiile (1.11) sunt *ecuațiile termice de stare*. Deoarece starea sistemului este determinată de parametrii de poziție și temperatură, atunci și energia internă poate fi definită în funcție de aceștia:

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad (1.12)$$

Această ecuație poartă numele de *ecuație calorică de stare*.

Ca exemplu, vom considera cazul unui fluid:

$$A = -p \text{ și } a = V \quad (1.13)$$

Atunci:

$$p = p(V, T) \text{ este ecuația termică de stare} \quad (1.14)$$

$$U = U(V, T) \text{ este ecuația calorică de stare} \quad (1.15)$$

Ecuațiile termice și calorice de stare se obțin fie experimental în termodinamică, fie teoretic cu ajutorul fizicii statistice. Astfel, pentru gazul ideal ecuația termică de stare este:

$$pV = \nu RT \quad (1.16)$$

în care ν este numărul de moli și $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ este constanta universală a gazelor. Numărul de moli se exprimă ca:

$$\nu = \frac{M}{\mu} = \frac{N}{N_A} \quad (1.17)$$

unde M este masa de gaz, μ este masa molară, N este numărul de molecule din sistem, iar $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ molecule/mol este numărul lui Avogadro.

Ecuația calorică de stare a gazului ideal este:

$$U = \nu C_{\mu V} T \quad (1.18)$$

unde $C_{\mu V}$ reprezintă căldura molară la volum constant.

Pentru gazul real, ecuația termică de stare poartă numele de ecuația van der Waals. Ea este:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT \quad (1.19)$$

unde a și b sunt constante pozitive. Ecuația ia în considerare forțele de atracție dintre moleculele gazului prin intermediul termenului $\frac{\nu^2 a}{V^2}$, astfel că presiunea gazului ideal este mai mare decât cea a gazului real. În plus, volumul în care se mișcă gazul real este mai mic, datorită volumului propriu al moleculelor νb .

Capitolul 2

Principiul I al termodinamicii

Principiul I al termodinamicii reprezintă legea de conservare a energiei pentru sistemele termodinamice închise. Ea leagă variația energiei interne a sistemului de lucrul mecanic și căldura schimbate de acesta cu mediul extern. Formularea matematică a principiului I este:

$$\Delta U = Q + \mathcal{L} \quad (2.1)$$

Aceasta înseamnă că variația energiei unui sistem închis este datorată schimbului de căldură cu mediul extern și efectuării de lucru mecanic. În acest caz, căldura este pozitivă dacă este primită de sistem și negativă dacă este cedată de sistem. Lucrul mecanic este pozitiv dacă este efectuat de mediu asupra sistemului și negativ dacă este efectuat de sistem asupra mediului. Practic, interacțiunea sistemului cu mediul extern este cauza variației energiei interne.

În cazul unei transformări infinitezimale:

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L} \quad (2.2)$$

Notăția dU arată că energia internă este o diferențială totală exactă și variației ei nu depinde de modul în care are loc. Acest lucru este de așteptat deoarece energia internă a unui sistem este o funcție de stare. Notățiile $\delta \mathcal{L}$ și δQ arată că lucrul mecanic și căldura sunt forme diferențiale. Din punctul de vedere al Principiului I nu este nicio diferență între două forme ale schimbului de energie. Diferența este făcută de Principiul al II-lea.

În cazul unui sistem izolat $Q = \mathcal{L} = 0$ și $\Delta U = 0$ astfel că energia internă a unui sistem izolat rămâne constantă. În cazul unui proces ciclic $\Delta U = 0$ și $Q = -\mathcal{L}$.

Anterior am exprimat lucrul mecanic elementar $\delta\mathcal{L}$ în diverse situații. Și căldura δQ poate fi exprimată în diverse moduri care sunt legate de modul în care variază temperatura sistemului. Exprimarea lui δQ se face cu ajutorul coeficienților calorici:

$$\delta Q = C dT \quad (2.3)$$

unde C poartă numele de capacitate calorică a corpului. În general, capacitatea calorică a corpului depinde de modul în care este variată temperatura corpului. Se definesc capacități calorice la volum constant, la presiune constantă și în alte condiții. Dacă se consideră un mol din substanța respectivă, capacitatea calorică C poartă numele de căldură molară și o vom nota C_μ , astfel că:

$$\delta Q = \nu C_\mu dT \quad (2.4)$$

În același mod se poate introduce și căldura specifică c , care reprezintă căldura necesară pentru a modifica temperatura cu 1°C (sau 1 K) a unității de masă.

$$\delta Q = m c dT \quad (2.5)$$

În Tabelul 2.1 sunt prezentate căldurile specifice pentru diverse materiale.

Tabelul 2.1
Călduri specifice pentru diverse materiale

| Material | c (J/kg·K) | Material | c (J/kg·K) |
|-----------------|--------------|-----------------|--------------|
| Aluminiu | 900 | Plumb | 128 |
| Beriliu | 1830 | Siliciu | 703 |
| Cadmiu | 230 | Argint | 234 |
| Cupru | 387 | Aramă | 380 |
| Germaniu | 332 | Sticlă | 837 |
| Aur | 129 | Gheața | 2090 |
| Fier | 448 | Acool | 2400 |
| Mercur | 140 | Apă | 4185 |

Aplicație

La temperaturi foarte mici căldura molară a sării variază cu temperatura în concordanță cu legea lui Debye:

$$C_{\mu} = k \frac{T^3}{\theta^3}$$

unde $k = 1940 \text{ J/mol}$ și $\theta = 281 \text{ K}$. Care este căldura necesară pentru ca unui mol de sare să-i crească temperatura de la $T_1 = 10 \text{ K}$ la $T_2 = 30 \text{ K}$.

Soluție:

$$\begin{aligned} \delta Q &= C_{\mu} dT \\ Q &= \int_{T_1}^{T_2} C_{\mu} dT = \int_{T_1}^{T_2} k \frac{T^3}{\theta^3} dT = \frac{k}{4\theta^3} (T_2^4 - T_1^4) = 17,487 \text{ J} \end{aligned}$$

2.1 Moduri de transfer al căldurii**2.1.1 Conducția termică**

În acest proces, transferul poate fi reprezentat la scară atomică prin ciocnirile dintre particule microscopice cu energia cinetică mică cu particule microscopice cu energie cinetică mare. Atunci are loc un transfer de energie de la particulele cu energie cinetică mare la particulele cu energie cinetică mică. Astfel, particulele cu energia cinetică mare își transferă energia celor care au o energie cinetică mică. Să considerăm o bucată de material de grosime Δx și secțiune A . Experimental a fost găsit că transferul de căldură în unitatea de timp:

$$\mathcal{P} = Q/\Delta t \tag{2.6}$$

este proporțional cu aria suprafeței și diferența de temperatură, dar invers proporțional cu grosimea:

$$\mathcal{P} = \frac{Q}{\Delta t} \sim A \frac{\Delta T}{\Delta x} \tag{2.7}$$

Putem defini densitatea fluxului de căldură ca fiind căldura care trece prin unitatea de suprafață în unitatea de timp:

$$j = \frac{\mathcal{P}}{A} \sim \frac{\Delta T}{\Delta x} \tag{2.8}$$

Pentru un strat foarte subțire:

$$j = -k \frac{dT}{dx} \quad (2.9)$$

unde k poartă numele de conductivitate termică, iar $\frac{dT}{dx}$ este gradientul de temperatură. În Tabelul 2.2 sunt prezentate valorile conductivităților pentru diverse materiale. Semnul minus apare deoarece transferul căldurii are loc de la corpul cu temperatura mai mare la cel cu temperatura mai mică.

Tabelul 2.2
Conductivități termice.

| Material | k (W/m·K) | Material | k (W/m·K) |
|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
| Aluminiu | 238 | Gheața | 2 |
| Cupru | 397 | Apă | 0,6 |
| Aur | 314 | Lemn | 0,08 |
| Fier | 79,5 | Aer | 0,0234 |
| Plumb | 34,7 | Hidrogen | 0,172 |
| Argint | 427 | Azot | 0,0234 |
| Azbest | 0,08 | Oxigen | 0,0238 |
| Sticlă | 0,8 | Heliu | 0,138 |

2.1.2 Convecția

Convecția este fenomenul prin care energia este transferată prin deplasarea unei substanțe încălzite. Când mișcarea are loc forțat (cu ajutorul unei pompe) este vorba despre o convecție forțată.

2.1.3 Radiația termică

Toate obiectele încălzite radiază energie sub formă de unde electromagnetice. Energia emisă de unitatea de arie în unitatea de timp poartă numele de putere de emisie și este proporțională cu T^4 :

$$R = e\sigma T^4 \quad (2.10)$$

unde $\sigma = 5,67 \times 10^{-8}$ W/m²K⁴ este constanta Stefan-Boltzmann, iar e este emisivitatea materialului. Emisivitatea unui material este o mărime adimensională care variază între 0 și 1.

Aplicație

Să se evalueze temperatura (medie) a Pământului, considerând că Soarele și Pământul sunt corpuri cu emisivitățile egale cu 1, iar spațiul dintre ele este gol. Se cunosc: temperatura Soarelui $T_S = 6000 \text{ K}$, raza Soarelui $R_S = 7 \times 10^8 \text{ m}$, distanța Pământ - Soare $d = 1,5 \times 10^{11} \text{ m}$ și constanta Stefan-Boltzmann

$$\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4.$$

Soluție:

Puterea emisă de Soare este:

$$P_{eS} = (4\pi R_S^2) (\sigma T_S^4)$$

Puterea primită de Pământ este:

$$P_{pP} = (4\pi R_S^2) \sigma T_S^4 \frac{\pi R_P^2}{4\pi d^2}$$

Puterea emisă de Pământ este:

$$P_{eP} = (4\pi R_P^2) (\sigma T_P^4)$$

La echilibru, puterea primită de Pământ trebuie să fie egală cu puterea emisă de acesta:

$$(4\pi R_S^2) \sigma T_S^4 \frac{\pi R_P^2}{4\pi d^2} = (4\pi R_P^2) (\sigma T_P^4)$$

Rezultă:

$$T_P = \sqrt{\frac{R_S}{2d}} T_S = 290 \text{ K} \equiv 17 \text{ }^\circ\text{C}$$

Aplicație

Raza Soarelui este $R_S = 6,96 \times 10^8 \text{ m}$. La distanța de $1,5 \times 10^{11} \text{ m}$ de centrul Soarelui (deasupra atmosferei Pământului) intensitatea radiației solare este $W = 1370 \text{ W/m}^2$. Care este temperatura suprafeței Soarelui dacă emisivitatea sa este $e = 1$?

Soluție:

$$P = W \times 4\pi d^2 = 1370 \times 4 \times \pi \times (1,5 \times 10^{11})^2 = 3,87 \times 10^{26} \text{ W}$$

Temperatura Soarelui este:

$$T = \left(\frac{P}{\sigma (4\pi R_S^2)} \right)^{1/4} = 5782 \text{ K}$$

2.2 Aplicații ale Principiului I

2.2.1 Coeficienți calorici

În continuare vom considera procese reversibile suferite de un fluid pentru care lucrul mecanic este determinat doar de forțele de presiune $\delta\mathcal{L} = -pdV$. Din expresia Principiului I:

$$dU = \delta Q + \delta\mathcal{L} = \delta Q - pdV$$

căldura schimbată de sistem cu mediul extern se poate exprima astfel:

$$\delta Q = dU - \delta\mathcal{L} = dU + pdV \quad (2.11)$$

Deoarece în cazul fluidelor, sistemul poate fi descris de parametrul de poziție V și de temperatura T , energia internă U este funcție de V și T :

$$U = U(V, T)$$

Rezultă prin diferențiere:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.12)$$

Indicii V și T arată că derivatele respective se fac volum constant și respectiv temperatură constantă. Rezultă:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (2.13)$$

Considerând $V = \text{const.}$ putem defini capacitatea calorică la volum constant:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (2.14)$$

Considerând $T = \text{const.}$ se poate defini căldura latentă:

$$\lambda = \left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \quad (2.15)$$

Trebuie remarcat că este mai ușor de studiat sistemele în condiții de presiune constantă. Din acest motiv, în chimie se lucrează cu o nouă funcție de stare numită entalpie:

$$H = U + pV \quad (2.16)$$

Diferențiind se obține:

$$dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q - pdV + pdV + Vdp \quad (2.17)$$

$$dH = \delta Q + Vdp$$

$$\delta Q = dH - Vdp \quad (2.18)$$

Se observă că la $p = \text{const.}$

$$\delta Q = dH \quad (2.19)$$

adică variația entalpiei la presiune constantă este egală cu căldura schimbată cu mediul extern. Astfel, capacitatea calorică la presiune constantă este:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.20)$$

2.3 Transformările gazului ideal

2.3.1 Transformarea izocoră

Transformarea izocoră este transformarea în care volumul sistemului rămâne constant. Lucrul mecanic este nul deoarece variația volumului este nulă:

$$\mathcal{L} = -p\Delta V = 0 \quad (2.21)$$

Căldura schimbată de sistem cu mediul extern este:

$$Q = \nu C_{\mu V} \Delta T \quad (2.22)$$

unde $C_{\mu V}$ este căldura molară la volum constant.

Atunci din Principiul I al termodinamicii rezultă:

$$\Delta U = \nu C_{\mu V} \Delta T \quad (2.23)$$

Deoarece U este o mărime de stare, relația (2.23) este valabilă pentru orice fel de transformare suferită de gazul ideal între două stări. Astfel, energia internă a gazului ideal se poate exprima ca:

$$U = \nu C_{\mu V} T + \text{const.} \quad (2.24)$$

Rezultă că energia internă este definită până la o constantă arbitrară. În continuare însă, constanta o vom considera zero și vom utiliza pentru energia internă a gazului ideal formula:

$$U = \nu C_{\mu V} T \quad (2.25)$$

Observație: Relația (2.23) exprimă variația energiei interne pentru un sistem închis. În cazul unui sistem deschis, atunci când numărul de moli și temperatura variază de la valorile ν_1, T_1 la valorile ν_2, T_2 , variația energiei interne se scrie ca:

$$\Delta U = \nu_2 C_{\mu V} T_2 - \nu_1 C_{\mu V} T_1 = C_{\mu V} (\nu_2 T_2 - \nu_1 T_1) \quad (2.26)$$

Aplicație

Să se determine variația energiei interne a aerului dintr-o cameră când temperatura crește de la valoarea $t_1 = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ la $t_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Volumul camerei este $V = 30 \text{ m}^3$, iar presiunea aerului este $p_0 = 1 \text{ atm}$.

Soluție:

Camera este un sistem deschis și atunci pentru variația energiei interne a aerului din aceasta se va utiliza relația (2.26) unde indicele 1 se referă la mărimile din starea inițială, iar indicele 2 se referă la mărimile din starea finală.

Ecuatiile de stare în starea inițială și finală sunt:

$$p_0 V = \nu_1 R T_1 \quad \text{și} \quad p_0 V = \nu_2 R T_2 \quad (2.27)$$

de unde rezultă:

$$\nu_1 T_1 = \nu_2 T_2$$

și atunci conform (2.26):

$$\Delta U = 0$$

2.3.2 Transformarea izobară

Transformarea izobară este transformarea care are loc la presiune constantă. Astfel, expresia lucrului mecanic este:

$$\mathcal{L} = -p \Delta V = -p (V_2 - V_1) \quad (2.28)$$

Ținând cont de ecuațiile de stare inițială și finală:

$$pV_1 = \nu RT_1 \quad \text{și} \quad pV_2 = \nu RT_2$$

rezultă:

$$\mathcal{L} = -\nu R(T_2 - T_1) = -\nu R\Delta T \quad (2.29)$$

Cantitatea de căldură schimbată de sistem cu mediul extern este:

$$Q = \nu C_{\mu p}\Delta T \quad (2.30)$$

Variația de energie internă este:

$$\Delta U = \nu C_{\mu V}\Delta T \quad (2.31)$$

Înlocuind aceste relații în expresia Principiului I se obține:

$$\nu C_{\mu V}\Delta T = \nu C_{\mu p}\Delta T - \nu R\Delta T \quad (2.32)$$

Astfel din relația (2.32) se obține:

$$C_{\mu p} = C_{\mu V} + R \quad (2.33)$$

Relația se numește relația Robert-Mayer.

2.3.3 Transformarea izotermă

Transformarea izotermă este transformarea care are loc la temperatură constantă. În cazul acestei transformări $\Delta T = 0$. Atunci $\Delta U = 0$ și $Q = -\mathcal{L} = L$. Deoarece în cursul transformării presiunea variază în funcție de volum, pentru calculul lucrului mecanic se va folosi formula:

$$\mathcal{L} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2.34)$$

Utilizând ecuația de stare a gazului ideal rezultă că presiunea este $p = \nu RT/V$. Lucrul mecanic efectuat de mediul extern este:

$$\mathcal{L} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = -\nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.35)$$

2.3.4 Transformarea adiabatică

Transformarea adiabatică este transformarea în care sistemul nu primește și nu cedează căldură. Din expresia Principiului I rezultă că:

$$\mathcal{L} = \Delta U \quad (2.36)$$

Deși sistemul nu schimbă căldură cu exteriorul, temperatura sa se modifică astfel: la destindere sistemul efectuează lucru mecanic, energia sa internă scade și gazul se răcește; la comprimare sistemul primește lucru mecanic, energia sa internă crește și gazul se încălzește. Deoarece:

$$\Delta U = \nu C_{\mu V} \Delta T \quad (2.37)$$

$$\mathcal{L} = \nu C_{\mu V} \Delta T = \nu C_{\mu V} (T_2 - T_1) \quad (2.38)$$

unde cu 1 am indexat starea inițială, iar cu 2 am indexat starea finală.

Ținând cont de ecuațiile de stare în starea inițială $p_1 V_1 = \nu R T_1$ și în starea finală $p_2 V_2 = \nu R T_2$ din relația (2.38) rezultă:

$$\mathcal{L} = \frac{C_{\mu V}}{R} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (2.39)$$

Considerând o transformare infinitezimală:

$$d\mathcal{L} = -pdV = dU = \nu C_{\mu V} dT$$

și ținând cont de ecuația termică de stare a gazului ideal se obține:

$$\begin{aligned} \frac{\nu R T}{V} dV &= -\nu C_{\mu V} dT \\ \frac{dT}{T} &= -\frac{R}{C_{\mu V}} \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Notând cu $\gamma = C_{\mu p}/C_{\mu V}$ exponentul adiabatic și utilizând relația lui Robert-Mayer $R = C_{\mu p} - C_{\mu V}$ relația 2.40 devine:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{C_{\mu p} - C_{\mu V}}{C_{\mu V}} \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \quad (2.41)$$

Atunci:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

și

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.42)$$

sau

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (2.43)$$

Rezultă:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (2.44)$$

Deoarece stările considerate sunt alese arbitrar, înseamnă că în orice transformare adiabatică se poate scrie:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (2.45)$$

Utilizând ecuația termică de stare se poate scrie ecuația transformării în variabile (p, V) . Deoarece $T = pV/\nu R$ din ecuația (2.45) se obține:

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (2.46)$$

Observații:

a) Cunoașterea exponentului adiabatic al unui gaz permite determinarea căldurilor molare la volum și presiune constante. Aceasta se realizează pornind de la relațiile:

$$\gamma = \frac{C_{\mu p}}{C_{\mu V}} \quad \text{și} \quad C_{\mu p} - C_{\mu V} = R$$

Rezultă:

$$C_{\mu V} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad ; \quad C_{\mu p} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \quad (2.47)$$

2.4 Relația Robert-Mayer pentru un fluid oarecare

Din expresia Principiului I pentru un proces reversibil suferit de un fluid pentru care lucrul mecanic este determinat doar de forțele de presiune rezultă:

$$\delta Q = dU + pdV$$

Deoarece ne referim la un fluid, energia internă este funcție de volum și temperatură $U = U(V, T)$. Atunci diferențiala energiei interne este:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.48)$$

Obținem astfel:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (2.49)$$

Astfel, capacitatea calorică la presiune constantă este:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.50)$$

și cum capacitatea calorică a sistemului la volum constant este:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

rezultă:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.51)$$

Aceasta este relația Robert-Mayer pentru un fluid.

Aplicație

Cunoscând că un mol de gaz urmează legea van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

și că energia lui internă este:

$$U = CT - \frac{a}{V}$$

unde V este volumul molar, iar C , b și a sunt constante pozitive, să se calculeze căldurile molare la volum și presiune constante $C_{\mu V}$ și $C_{\mu p}$.

Soluție:

$$C_{\mu V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C$$

Pentru calculul căldurii molare la presiune constantă se utilizează relația Robert-Mayer:

$$C_{\mu p} = C_{\mu V} + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_{\mu V} + \frac{\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$$

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-b}$$

$$T = \frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -\frac{1}{R} \frac{2a}{V^3} (V-b) + \frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V^2} \right)$$

$$C_{\mu p} = C_{\mu V} + \frac{RT}{-\frac{1}{R} \frac{2a}{V^3} (V-b)^2 + \frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b)}$$

$$C_{\mu p} = C_{\nu V} + \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTV} \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2}$$

2.5 Definirea coeficienților termici

Coeficientul de dilatare izobară permite determinarea variației volumului sistemului când temperatura variază și presiunea este constantă:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.52)$$

$$dV = \alpha V dT$$

Coeficientul de compresibilitate izotermă permite determinarea variației volumului gazului când este supus acțiunii unei presiuni din exterior la temperatură constantă:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.53)$$

$$dV = -K_T V dp$$

Semnul minus apare deoarece o creștere a presiunii duce la micșorarea volumului, și invers ($dp > 0$ implică $dV < 0$).

Coeficientul termic al presiunii permite determinarea variației presiunii sistemului aflat la volum constant când variază temperatura:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.54)$$

$$dp = \beta p dT$$

Între cei trei coeficienți există relația:

$$\alpha = p K_T \beta$$

Relația este importantă pentru determinarea coeficientului termic al presiunii al corpurilor solide sau lichide, pentru care este practic imposibil să le fie menținut volumul constant la încălzire.

Considerând presiunea funcție de volum și temperatură $p = p(V, T)$:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

Dar

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \beta p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = -\frac{1}{V K_T} \end{aligned}$$

Atunci:

$$dp = \beta p dT - \frac{1}{V K_T} dV$$

Dacă $p = \text{const.}$

$$\beta p dT - \frac{1}{V K_T} dV = 0$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \beta p V K_T$$

Atunci:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = p \beta K_T \quad (2.55)$$

Capitolul 3

Principiul al II-lea al termodinamicii

3.1 Formulări ale Principiului al II-lea

Primul principiu al termodinamicii introduce mărimea de stare numită energie internă, mărime ce nu variază în absența acțiunilor exterioare. Într-o transformare ciclică cvasistatică, variația energiei interne este nulă, astfel că lucrul mecanic efectuat de sistem este egal cu căldura schimbată de acesta cu mediul extern:

$$Q=L \tag{3.1}$$

Relația (3.1) specifică posibilitatea de a transforma lucrul mecanic în căldură și invers, fără a preciza condițiile în care acest fapt este posibil. Pot exista trei situații:

- a) $L = 0$ $Q = 0$
- b) $L < 0$ $Q < 0$
- c) $L > 0$ $Q > 0$

În situația c) sistemul funcționează ca o mașină termică în sensul că primește căldură din exterior și furnizează lucru mecanic. Acesta este cazul interesant deoarece prin absorbție de căldură se obține lucru mecanic. Principiul I nu interzice transformarea în totalitate a căldurii în lucru mecanic. Pentru aceasta ar trebui ca procesul să fie unul monoterm,

adică sistemul să se afle în contact cu o singură sursă de căldură. Analizând funcționarea mașinilor termice, Sadi Carnot a ajuns la concluzia că ele nu pot funcționa dacă preiau căldură de la o singură sursă. Pe baza acestor observații Clausius a formulat Principiul al II-lea sub forma:

Este imposibil de a realiza o transformare al cărei unic rezultat să fie transferul căldurii de la o sursă cu temperatură dată la un corp cu o temperatură mai ridicată.

sau

Trecerea căldurii de la un corp rece la unul mai cald are loc întotdeauna cu modificarea simultană a sistemului și mediului extern.

O altă formulare a fost dată de Kelvin:

Este imposibil de realizat o transformare al cărei unic rezultat să fie transformarea în lucru mecanic a căldurii luate de la o sursă cu temperatură constantă.

Formularea Thomson este:

Într-o transformare ciclică monotermă sistemul nu poate ceda lucru mecanic în exterior. Dacă transformarea este și ireversibilă, sistemul primește lucru mecanic din exterior.

Această formulare arată imposibilitatea existenței unui perpetuum mobile de speța a II-a.

Pentru o transformare reversibilă ciclică monotermă conform Principiului al II-lea, lucrul mecanic efectuat de sistem nu poate fi pozitiv: $L \leq 0$ și $Q \leq 0$. În cazul transformării inverse, conform Principiului al II-lea lucrul mecanic trebuie să nu fie pozitiv, adică $L' \leq 0$. Deoarece $L' = -L$ rezultă că $L \geq 0$. Astfel singura posibilitate este ca $L = 0$. Cum într-o transformare ciclică variația energiei interne este nulă, rezultă că și căldura schimbată de sistem cu mediul extern este nulă, $Q = 0$.

Putem afirma că într-o transformare ciclică monotermă și reversibilă sistemul nu schimbă cu mediul extern nici căldură, nici lucru mecanic.

3.2 Mașină termică bitermă

Având în vedere faptul că nu se poate crea o mașină termică monotermă, vom considera o mașină termică bitermă (Fig. 3.1a), adică o mașină termică care schimbă căldură cu două surse de căldură.

Considerând o transformare ciclică

$$Q + \mathcal{L} = Q - L = 0 \quad (3.2)$$

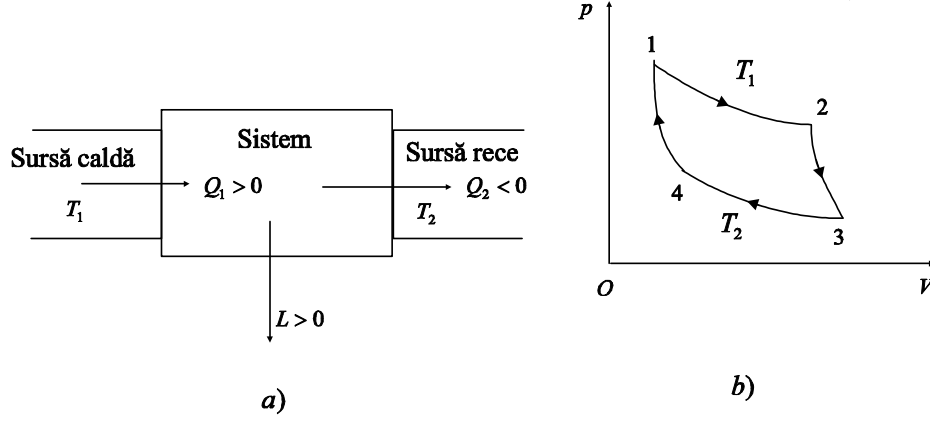


Figura 3.1: a) Mașină termică bitermă b) Ciclul Carnot.

$$Q_1 + Q_2 + \mathcal{L} = Q_1 + Q_2 - L = 0 \quad (3.3)$$

unde cu L am notat lucrul mecanic efectuat de sistem. Atunci:

$$L = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| \quad (3.4)$$

Numim Q_1 căldura primită de la sursa caldă, iar $|Q_2|$ căldura cedată sursei reci. Definim randamentul mașinii termice ca:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (3.5)$$

3.3 Ciclul Carnot reversibil

Ciclul Carnot este ciclul format din două izoterme și două adiabate. În Fig. 3.1b este prezentat ciclul Carnot efectuat de un gaz ideal.

Căldurile schimbate cu mediul extern pe cele patru transformări sunt:

$$Q_{12} = L_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT_1}{V} dV = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (3.6)$$

Deoarece Q_{12} este pozitivă, ea este o căldură primită. Pe transformarea 2 – 3:

$$Q_{23} = 0 \quad (3.7)$$

deoarece transformarea este una adiabatică.

$$Q_{34} = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (3.8)$$

Deoarece Q_{34} este negativă, ea este căldura cedată.

$$Q_{41} = 0 \quad (3.9)$$

deoarece transformarea 4 – 1 este adiabatică. Rezultă:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{34}|}{Q_{12}} = 1 - \frac{\nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (3.10)$$

Ținând cont de ecuația transformării adiabaticice pentru un gaz ideal:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (3.11)$$

atunci pe transformările 2 – 3 și 4 – 1:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad ; \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (3.12)$$

Rezultă:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

Notând $Q_1 \equiv Q_{12}$, căldura primită de sistem de la sursa caldă și $Q_2 = Q_{34}$, căldura cedată de sistem sursei reci:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.13)$$

De aici rezultă:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.14)$$

Trebuie remarcat că randamentul ciclului Carnot depinde doar de temperaturile izvorului cald și a celui rece. Afirmația rămâne adevărată și în cazul că se modifică substanța de lucru. Astfel randamentul ciclului Carnot depinde numai de temperaturile surselor rece și caldă. Mai mult, randamentul Carnot este randamentul cel mai mare dintre randamentele ciclurilor care au loc între două temperaturi date.

Fie un sistem care suferă o transformare ciclică reversibilă în cursul căreia schimbă cu n termostate de temperaturi $T_i (i = 1, \dots, n)$ căldurile $Q_i (i = 1, \dots, n)$. Se poate demonstra ca și în cazul ciclului Carnot că:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (3.15)$$

Dacă se consideră că sistemul suferă o transformare ciclică reversibilă în cursul căreia sistemul schimbă căldură cu o infinitate de termostate a căror temperatură variază continuu, atunci egalitatea (3.15) se scrie ca:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (3.16)$$

Semnul \oint arată că avem de-a face cu o integrală pe o curbă închisă.

Egalitatea (3.16) arată că, din punct de vedere matematic mărimea $\frac{\delta Q}{T}$ este o diferențială totală exactă. Astfel, putem da o formă cantitativă Principiului al II-lea al termodinamicii.

Există o funcție de stare S numită entropie a cărei variație dS într-un proces reversibil este:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (3.17)$$

unde δQ_{rev} este căldura schimbată cu un termostat cu temperatura T .

Spunem că $\frac{1}{T}$ este factor integrant pentru forma diferențială δQ . Formele diferențiale care admit factori integranți poartă numele de *forme diferențiale olonome*.

De aici rezultă diferența matematică între lucrul mecanic și căldură. Forma diferențială δL care exprimă lucrul mecanic elementar nu este o formă diferențială olonomă.

Egalitatea (3.16) poartă numele de egalitatea lui Clausius și dacă se ține seama de relația (3.17) rezultă:

$$\oint dS = 0 \quad (3.18)$$

Din expresia Principiul I:

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L} \quad (3.19)$$

ținând cont că pentru procesele reversibile $\delta Q = TdS$ și $\delta \mathcal{L} = \sum A_i da_i$ rezultă:

$$dU = TdS + \sum A_i da_i \quad (3.20)$$

Această relație este ecuația fundamentală pentru procesele reversibile.

În cazul proceselor adiabatice reversibile $\delta Q = 0$. Atunci $dS = 0$ și $S = \text{const.}$

O altă caracteristică a entropiei este aceea că este o mărime extensivă. Entropia a două sisteme este egală cu suma entropiilor sistemelor luate separat.

Pentru procese reversibile putem exprima în funcție de entropie capacitățile calorice la volum constant și presiune constantă astfel:

$$\delta Q = TdS \quad (3.21)$$

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (3.22)$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (3.23)$$

Aplicație

Să se calculeze randamentul motorului Diesel (Fig. 3.2) format din transformările adiabatice 1 – 2 și 3 – 4, transformarea izobară 2 – 3 și transformarea izocoră 4 – 1, în funcție de rapoartele de compresie $\varepsilon = V_1/V_2$ și $\rho = V_3/V_2$. Se cunoaște $\gamma = C_p/C_V$.

Soluție:

Căldurile schimbate de sistem cu mediul pe fiecare transformare sunt:

$$Q_{12} = 0 \quad (3.24)$$

$$Q_{23} = \nu C_p (T_3 - T_2) > 0 \quad (3.25)$$

$$Q_{34} = 0 \quad (3.26)$$

$$Q_{41} = \nu C_v (T_1 - T_4) < 0 \quad (3.27)$$

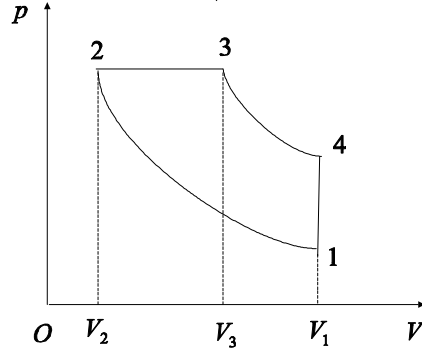


Figura 3.2: Ciclul Diesel.

Atunci randamentul este:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{41}|}{Q_{23}} = 1 - \frac{\nu C_v (T_4 - T_1)}{\nu C_p (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \right) \quad (3.28)$$

Modalitatea de abordare prezentată în continuare se poate folosi și în calculul randamentului altor cicluri termodinamice în care se cunosc rapoartele de compresie.

În expresia (3.28) în termenul care conține temperaturile, se dau factori comuni la numitor și numărător două temperaturi astfel ca raportul lor să se exprime relativ ușor în funcție de datele problemei. Se încearcă apoi exprimarea celorlalte rapoarte de temperaturi.

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right)} \quad (3.29)$$

Deoarece transformarea 1 – 2 este adiabatică $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ și:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{1}{\epsilon^{\gamma-1}} \quad (3.30)$$

Deoarece transformarea 2 – 3 este izobară:

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \rho \quad (3.31)$$

Raportul T_4/T_1 nu se poate exprima direct ca un raport de volume. Vom scrie acest raport ca produsul de trei rapoarte:

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_2} \frac{T_2}{T_1} \quad (3.32)$$

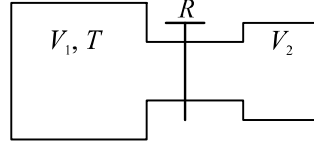


Figura 3.3: Destinderea adiabetică în vid.

Se observă că rapoartele T_2/T_1 și T_3/T_2 sunt cunoscute. Deoarece transformarea 3 – 4 este adiabetică $T_3V_3^{\gamma-1} = T_4V_1^{\gamma-1}$ astfel că:

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3 V_2}{V_2 V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{\rho}{\varepsilon}\right)^{\gamma-1} \quad (3.33)$$

Utilizând (3.30), (3.31) și (3.33) raportul T_4/T_1 devine:

$$\frac{T_4}{T_1} = \left(\frac{\rho}{\varepsilon}\right)^{\gamma-1} \rho \varepsilon^{\gamma-1} = \rho^\gamma \quad (3.34)$$

Utilizând (3.30), (3.31) și (3.34) expresia randamentului devine:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(\rho^\gamma - 1)}{\varepsilon^{\gamma-1}(\rho - 1)} \quad (3.35)$$

3.4 Variația entropiei în procese ireversibile

Se va considera cazul unui proces ireversibil în care schimbul de căldură cu mediul extern este nul, și anume destinderea adiabetică în vid a unui gaz ideal (Fig. 3.3).

Gazul ideal se află în volumul V_1 la temperatura T . Volumul V_2 este vidat și un înveliș adiabetic înconjoară cele două compartimente. Se deschide robinetul R și gazul pătrunde în volumul V_2 . În acest proces ireversibil $Q = 0$ și $\mathcal{L} = 0$, deoarece trecerea gazului în cel de-al doilea compartiment se face datorită agitației termice. Atunci $\Delta U = 0$. Cum $U = \nu C_{\mu V} T$ este energia internă a gazului ideal, rezultă $\Delta T = 0$.

Deoarece entropia este funcție de stare, nu are importanță modul în care se ajunge la starea finală. Din acest motiv considerăm o transformare izotermă la temperatura T de la volumul V_1 la volumul $V_1 + V_2$. În cursul acestei transformări căldura schimbată de sistem cu mediul este:

$$Q = -\mathcal{L} = \int_{V_1}^{V_1+V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad (3.36)$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \nu R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0 \quad (3.37)$$

Rezultă că variația entropiei este pozitivă. Astfel, într-o transformare ireversibilă entropia sistemului crește (în lipsa schimbului de căldură).

Pornind de la acest exemplu, putem lega entropia de ordinea din sistem. Astfel, în starea inițială, sistemul este mai ordonat decât în starea finală, deoarece în starea inițială volumul ocupat de sistem este mai mic. Rezultă că: o entropie mică corespunde unui stări ordonate sau puțin dezordonate, iar o entropie mare corespunde unui stări puțin ordonate sau în care dezordinea este mai mare. Astfel:

Entropia totală a unui sistem izolat care suferă o transformare nu poate scădea.

Mai mult, dacă procesul este ireversibil, entropia totală a sistemului izolat crește. Dacă procesul este reversibil, entropia totală a sistemului rămâne constantă.

Când se lucrează cu sisteme neizolate, creșterea entropiei se referă la entropia totală (a sistemului și a mediului extern).

Astfel, pentru un proces infinitezimal ireversibil în care sistemul nu schimbă căldură cu mediul extern:

$$dS = d_i S > 0 \quad (3.38)$$

unde cu indicele i am pus în evidență caracterul ireversibil al procesului.

Dacă sistemul nu este izolat, variația de entropie este datorată și schimbului de căldură cu mediul extern:

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.39)$$

unde T este temperatura mediului extern sau a termostatului cu care sistemul este în contact. Astfel:

$$dS = d_i S + d_e S = d_i S + \frac{\delta Q}{T} \quad (3.40)$$

Cum $d_i S > 0$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (3.41)$$

În cazul general, considerând și procesele reversibile, inegalitatea (3.41) devine una nestrictă:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (3.42)$$

Considerând un proces ciclic ireversibil:

$$\oint dS > \oint \frac{\delta Q}{T} \quad (3.43)$$

Deoarece $\oint dS = 0$, rezultă că pentru procesele ciclice ireversibile:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (3.44)$$

inegalitate ce poartă numele de inegalitatea lui Clausius.

Să considerăm o transformare oarecare. Din (3.42) rezultă că diferența dintre entropiile sistemului în stare inițială și în stare finală este:

$$S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

În cazul unui sistem izolat nu există schimb de căldură cu mediul extern astfel că $\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = 0$ și

$$S_f \geq S_i \quad (3.45)$$

Astfel, pentru o transformare care se petrece într-un sistem izolat, entropia stării finale este mai mare sau cel puțin egală cu entropia stării inițiale. Egalitatea are loc numai dacă transformarea este una reversibilă. Când un sistem izolat se află în stare de entropie maximă el nu poate suferi nicio transformare, întrucât orice transformare ar duce la scăderea entropiei. Rezultă că starea de entropie maximă este o stare de echilibru stabil pentru un sistem izolat.

Pentru a înțelege mai bine noțiunea de entropie vom considera două exemple:

a) Fie o bandă de cauciuc care este atârnată la un capăt de un suport, iar la celălalt capăt are legat un corp de masă m . Datorită forței de greutate banda de cauciuc se întinde. Dacă banda este încălzită ea se contractă. Deoarece masa m este ridicată în câmpul gravitațional, ea efectuează un lucru mecanic. Astfel o parte din căldură se transformă în lucru mecanic. Explicația fenomenului este că banda de cauciuc este formată din lanțuri polimerice care sunt aranjate într-un mod dezordonat. Atunci când de bandă este suspendată masa m , lanțurile

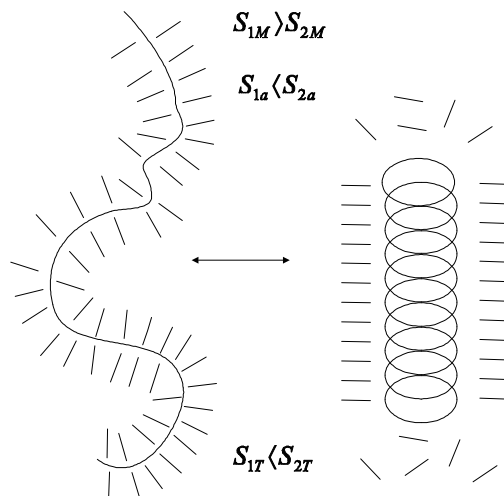


Figura 3.4: Orientarea moleculelor de apă lângă o macromoleculă este reprezentată sub formă de bare. În contrast cu scăderea entropiei la formarea elicei ($S_{1M} > S_{2M}$) entropia apei crește ($S_{1a} < S_{2a}$). Aceasta duce la creșterea entropiei întregului sistem ($S_{1T} < S_{2T}$).

polimerice se alungesc și se ordonează, iar entropia benzii devine mai mică. Când se furnizează căldură gradul de agitație termică crește, iar lanțurile polimerice au tendința să revină la configurația inițială, care era una dezordonată. Astfel, banda se scurtează și masa m este ridicată.

b) Al doilea exemplu se referă la autoasamblarea unor macromolecule aflate într-o soluție apoasă (Fig.3.4). Considerăm într-un sistem apos o serie de macromolecule pe care moleculele de apă se pot atășa perpendicular. Din acest motiv, entropia unității de volum a apei de lângă macromolecule este mai mică decât entropia unității de volum a apei care se află la distanță mare de macromolecule, deoarece în apropierea macromoleculelor apa este mai ordonată. Acest fapt poate face ca macromolecula să se strângă într-o structură elicoidală.

Fenomenul este posibil dacă entropia sistemului apă plus macromolecule crește. Deși prin autoasamblare entropia macromoleculelor notată cu S_M scade, deoarece suprafața macromoleculelor în contact direct cu apa scade, entropia moleculelor de apă notată cu S_a crește deoarece mai puține molecule de apă se orientează ordonat. Dacă creșterea de entropie a apei este mare, atunci este posibilă autoasamblarea macromoleculelor. Pentru ca acest proces să fie posibil, este necesar ca entropia totală a

sistemului ($S_T = S_M + S_a$) să crească. Conform Principiului al II-lea astfel de procese pot avea loc în mod spontan.

Trebuie remarcat că, volumul molar al apei este dependent de gradul de organizare al moleculelor de apă. Cu cât mai multe molecule de apă sunt ordonate, cu atât volumul molar de apă este mai mic. Revenind la exemplul anterior, volumul sistemului este mai mic în starea în care macromolecula este desfășurată, deoarece în acest caz mult mai multe molecule de apă sunt ordonate la suprafața ei. Creșterea presiunii asupra unui sistem determină micșorarea volumului său. În cazul că sistemul este format dintr-o soluție de macromolecule structurate în apă, creșterea presiunii duce la destructurarea macromoleculelor. Prin destructurare crește suprafața pe care moleculele de apă se pot ordona. Pentru ca acest fenomen să aibă loc, sunt necesare presiuni de 10 – 100 MPa. În aceste condiții, membranele și alte structuri supramoleculare sunt distruse. În acest context trebuie amintit că la adâncime de 10 km de suprafața oceanului, presiunea hidrostatică ajunge la valori de 100 MPa.

Aplicație

Presupunem că $m_1 = 1$ kg de apă la $t_1 = 0$ °C este amestecat cu o masă de $m_2 = 3$ kg de apă cu $t_2 = 100$ °C. Să se calculeze variația de entropie a sistemului. Căldura specifică a apei este $c = 4185$ J/kg·K.

Soluție:

Atunci când se amestecă cele două cantități de apă căldura cedată de una este egală cu căldura primită de cealaltă cantitate de apă.

$$m_1 c (t_e - t_1) = m_2 c (t_2 - t_e)$$

de unde rezultă temperatura de echilibru:

$$t_e = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2} = \frac{3 \times 100}{4} = 75 \text{ °C}$$

Deoarece entropia este o mărime de stare, presupunem că cele două mase de apă suferă transformări reversibile.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_e} \frac{m_1 c dT}{T} + \int_{T_2}^{T_e} \frac{m_2 c dT}{T} = m_1 c \ln \frac{T_e}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T_e}{T_2}$$

$$\Delta S = 4185 \times \ln \frac{273,15 + 75}{273,15} + 3 \times 4185 \times \ln \frac{273,15 + 75}{373,15} = 144,68 \text{ J/K}$$

3.5 Legătura dintre ecuația calorică de stare și ecuația termică de stare

Analiza se referă la fluide în cazul în care lucrul mecanic este datorat numai forțelor de presiune. Din expresia Principiului I pentru procese reversibile:

$$dU = \delta Q - pdV = TdS - pdV \quad (3.46)$$

rezultă:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (3.47)$$

Deoarece:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

atunci:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (3.48)$$

Din (3.48) se obține:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.49)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \quad (3.50)$$

Deoarece pentru funcții continue și de două ori derivabile, derivatele de ordin doi comută (teorema Schwartz-Clairaut), se poate scrie:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right]_V \quad (3.51)$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{p}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (3.52)$$

O astfel de relație permite calculul energiei interne a unui sistem dacă se cunoaște ecuația termică de stare și dependența capacității calorice la volum constant C_V de temperatură.

Aplicație

Să se determine expresia energiei interne a unui gaz real care satisface ecuația van der Waals (ecuația termică de stare):

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT \quad (3.53)$$

a cărei căldură molară la volum constant nu depinde de temperatură.

Soluție:

Din ecuația termică de stare:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2} \quad (3.54)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T = \frac{\nu R}{V - \nu b} \quad (3.55)$$

și ținând cont de relația (3.52) se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{\nu^2 a}{V^2} \quad (3.56)$$

Atunci:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3.57)$$

se scrie:

$$dU = \nu C_{\mu V} dT + \frac{\nu^2 a}{V^2} dV \quad (3.58)$$

Prin integrare se obține:

$$U = U_0 + \nu C_{\mu V} \int dT + \nu^2 a \int \frac{dV}{V^2} = U_0 + \nu C_{\mu V} T - \frac{\nu^2 a}{V} \quad (3.59)$$

unde U_0 este o constantă aditivă.

Capitolul 4

Funcții caracteristice

O modalitate de a studia un sistem termodinamic este aceea prin care se introduc anumite funcții de stare numite funcții caracteristice sau potențiale termodinamice. O funcție caracteristică este o funcție de stare din cunoașterea căreia se pot determina toate proprietățile sistemului.

4.1 Energia internă

Ecuția fundamentală a termodinamicii în cazul în care lucrul mecanic este datorat numai presiunii:

$$dU = TdS - pdV \quad (4.1)$$

leagă cinci mărimi: p , V , T , U , S . Starea sistemului pentru un fluid este determinată de doi parametri, V și T . Rezultă că ecuația fundamentală conține încă trei mărimi necunoscute. Pentru determinarea acestora mai este nevoie de încă două ecuații, și anume:

- ecuația termică de stare $p = p(V, T)$;
- ecuația calorică de stare $U = U(V, T)$.

Trebuie să remarcăm că dacă alegem pentru energia internă variabilele independente S și V este nevoie doar de o singură ecuație $U = U(S, V)$ pentru a descrie sistemul. Astfel:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (4.2)$$

Din relațiile (4.1) și (4.2) rezultă:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \text{ și } p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (4.3)$$

Astfel din cunoașterea energiei interne se pot determina temperatura și presiunea. În plus, dacă se calculează derivatele de ordin doi, se obțin capacitatea calorică și coeficientul de compresibilitate adiabatică:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T}{C_V} \quad (4.4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = - \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S} = - \frac{1}{V} \frac{1}{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S} = \frac{1}{V K_S} \quad (4.5)$$

unde $K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$ este coeficientul de compresibilitate adiabatic.

Astfel, din cunoașterea energiei interne a sistemului în funcție de entropie și volum se pot determina ceilalți parametri, precum și diverși coeficienți calorici și termici. Totuși, o astfel de dependență este una greu de obținut. Din acest motiv nu se lucrează cu energia internă ca funcție caracteristică.

4.2 Energia liberă

Energia liberă se definește ca:

$$F = U - TS \quad (4.6)$$

Pentru un proces reversibil în care lucrul mecanic este datorat numai presiunii:

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT \quad (4.7)$$

$$dF = -pdV - SdT \quad (4.8)$$

Această relație sugerează faptul că energia liberă este o funcție caracteristică în V și T :

$$F = F(V, T) \quad (4.9)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \quad (4.10)$$

Rezultă că din cunoașterea energiei libere se obțin presiunea și entropia:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \text{ și } S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (4.11)$$

Ca și în cazul energiei interne efectuând derivatele de ordin doi se pot calcula coeficienții calorici și termici. Cum:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

se poate exprima capacitatea calorică la volum constant:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

O altă derivată este:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

Atunci se poate obține coeficientul de compresibilitate izoterm:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T}$$

În cazul că $T = const.$ (proces izoterm) din relația (4.8):

$$dF = -pdV = \delta\mathcal{L} = -\delta L \quad (4.12)$$

Rezultă că lucrul mecanic efectuat de mediu este egal cu variația energiei libere. Se observă că dacă sistemul efectuează un lucru mecanic ($\delta L > 0$), atunci energia sa liberă scade ($dF < 0$).

Dacă se consideră un proces ireversibil izoterm:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS$$

$$\frac{Q}{T} \leq S_f - S_i$$

$$Q \leq TS_f - TS_i \quad (4.13)$$

$$\Delta U - \mathcal{L} \leq TS_f - TS_i \quad (4.14)$$

$$-\mathcal{L} \leq -\Delta U + T\Delta S = -\Delta U + \Delta(TS) = -\Delta(U - TS) = -\Delta F \quad (4.15)$$

$$-\mathcal{L} \leq -\Delta F \quad (4.16)$$

Deoarece lucrul mecanic L efectuat de sistem asupra mediului este egal cu $-\mathcal{L}$, rezultă că lucrul mecanic maxim pe care îl efectuează un sistem termodinamic aflat în contact cu un termostat este egal cu minus variația energiei libere. Acesta este motivul pentru care funcția poartă denumirea de energie liberă. Variația ei este legată de lucrul mecanic care poate fi efectuat, sau mai precis de cantitatea de energie termică din sistem care poate fi transformată în energie mecanică.

4.2.1 Condiția generală de echilibru pentru un sistem cu volum constant aflat în contact cu un termostat.

În cazul unui sistem izolat $dS \geq 0$, adică entropia sistemului crește atunci când în interiorul său are loc un proces ireversibil și rămâne constantă dacă procesul este reversibil. Rezultă că atunci când se atinge echilibrul entropia va avea valoarea maximă.

Să considerăm cazul unui sistem care suferă un proces ireversibil. Deoarece:

$$U = F + TS \quad (4.17)$$

$$dU = dF + TdS + SdT \quad (4.18)$$

$$\delta Q = dU - \delta \mathcal{L} = dF + TdS + SdT + pdV \quad (4.19)$$

Dar:

$$\delta Q \leq TdS \quad (4.20)$$

$$TdS \geq dF + TdS + SdT + pdV \quad (4.21)$$

$$dF \leq -SdT - pdV \quad (4.22)$$

Se observă că atunci când $T = \text{const.}$ și $V = \text{const.}$

$$dF \leq 0 \quad (4.23)$$

Aceasta înseamnă că un sistem aflat la temperatură constantă și volum constant ajunge la echilibru termodinamic când valoarea energiei sale libere devine minimă. Ca urmare, energia liberă este o funcție caracteristică potrivită pentru a studia sistemele aflate la volum constant și temperatură constantă.

4.3 Entalpia

Entalpia se definește ca:

$$H = U + pV \quad (4.24)$$

$$dH = TdS - pdV + Vdp + pdV \quad (4.25)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (4.26)$$

Astfel H este funcție de entropie și presiune, adică $H = H(S, p)$.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \quad (4.27)$$

Rezultă:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad \text{și} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (4.28)$$

4.4 Entalpia liberă (potențialul Gibbs)

În multe transformări termodinamice presiunea și temperatura sistemului nu variază ci rămân egale cu presiunea și temperatura mediului ambiant. Să considerăm o transformare la temperatură constantă și presiune constantă. Atunci lucrul mecanic efectuat de sistem este:

$$L = p(V_f - V_i)$$

Deoarece transformarea se efectuează la temperatură constantă:

$$L \leq F_i - F_f$$

Rezultă:

$$pV_f - pV_i \leq F_i - F_f$$

$$F_f + pV_f \leq F_i + pV_i$$

Definim o nouă funcție de stare pe care o notăm cu:

$$G = F + pV = U - TS + pV \quad (4.29)$$

și care poartă numele de *entalpie liberă* sau *potențialul Gibbs*. Atunci:

$$G_f \leq G_i$$

adică într-o transformare efectuată la temperatură constantă și presiune constantă, potențialul Gibbs nu poate să crească. Prin urmare, dacă presiunea și temperatura unui sistem termodinamic sunt menținute constante, starea sistemului în care entalpia liberă este minimă este o stare de echilibru.

Diferențiind relația (4.29) și se obține:

$$dG = TdS - pdV - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (4.30)$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (4.31)$$

Deoarece $G = G(p, T)$:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT \quad (4.32)$$

Rezultă:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \text{ și } S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (4.33)$$

4.5 Relațiile Maxwell

Se consideră pentru exemplificare cazul unui fluid. Așa cum s-a mai precizat, în acest caz avem un singur parametru de poziție — volumul V și unul de forță — presiunea p . Relațiile se obțin pornind de la faptul că derivatele de ordin doi sunt independente de ordinea derivării (teorema Schwartz- Clairaut).

Principiul I scris sub formă diferențială în cazul în care lucrul mecanic este datorat numai presiunii este:

$$dU = TdS - pdV \quad (4.34)$$

Cum dU este o diferențială totală exactă în S și V rezultă:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (4.35)$$

Din (4.34) și (4.35) rezultă:

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

Deoarece ordinea derivării nu contează rezultă că:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right)_S = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right)_V$$

adică:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (4.36)$$

În același mod din diferențiala energiei libere:

$$dF = -SdT - pdV = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (4.37)$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4.38)$$

Diferențiala entalpiei este:

$$dH = TdS + Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \quad (4.39)$$

și rezultă:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (4.40)$$

Diferențiala entalpiei libere este:

$$dG = -SdT + Vdp = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.41)$$

Rezultă:

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.42)$$

Relațiile (4.36), (4.38), (4.40), (4.42) poartă numele de relațiile lui Maxwell și sunt relații între diverse derivate parțiale ale parametrilor sistemului.

4.6 Aplicații ale relațiilor Maxwell

Din punct de vedere aplicativ este importantă cunoașterea relațiilor lui Maxwell care conțin derivatele parțiale ale unor parametri termodinamici. În cazul unui fluid toate aceste derivate pot fi exprimate pornind de la trei derivate parțiale de bază. Alegerea acestora depinde de posibilitățile de a fi măsurate experimental. Cele trei derivate sunt legate de capacitatea calorică la presiune constantă C_p (3.23), coeficientul de dilatare izobar α (2.52) și coeficientul de compresibilitate izoterm K_T (2.53):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (4.43)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V \quad (4.44)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -VK_T \quad (4.45)$$

4.6.1 Încălzire izocoră

În cursul acestui proces volumul se menține constant iar presiunea este mărită lent. Atunci variația de temperatură este dată de:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp \quad (4.46)$$

Se ține cont că:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \quad (4.47)$$

Ținând cont de relațiile (4.44) și (4.45), se obține:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{K_T}{\alpha} \quad (4.48)$$

Astfel:

$$dT = \frac{K_T}{\alpha} dp \quad (4.49)$$

4.6.2 Compresie adiabatică

În cazul acestei transformări sistemul nu schimbă căldură cu mediul extern, dar temperatura sa se modifică. Deoarece $U = U(S, V)$:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T(S, p) \quad (4.50)$$

Deoarece într-o transformare adiabatică reversibilă entropia este constantă, variația temperaturii se scrie ca:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S dp = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} dp \quad (4.51)$$

Pentru a evalua derivata parțială $(\partial S / \partial p)_T$ se ține cont de relația Maxwell (4.42) iar pentru derivata parțială $(\partial S / \partial T)_p$ de relația (4.43). Atunci:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\frac{C_p}{T}} = \frac{\alpha VT}{C_p} \quad (4.52)$$

Rezultă:

$$dT = \frac{\alpha VT}{C_p} dp \quad (4.53)$$

4.6.3 Compresia izotermă

Fie un sistem menținut la o temperatură constantă și căruia i se modifică lent volumul. Se consideră că toți parametri pot fi exprimați în funcție de temperatură și presiune. Rezultă că și entropia este o funcție de temperatură și presiune $S = S(p, T)$.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.54)$$

Se ține cont de relația Maxwell 4.42 și se obține:

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = -\alpha V dp \quad (4.55)$$

De asemenea $U = U(p, T)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_p dp \quad (4.56)$$

Cum $dU = TdS - pdV$ relația 4.56 devine:

$$dU = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

$$dU = [-\alpha VT + pVK_T] dp \quad (4.57)$$

4.6.4 Destinderea liberă

În cazul acestui proces volumul V este variat brusc de la valoarea inițială V_i la valoarea finală V_f . Este esențial că energia internă nu variază. Cum $T = T(U, V)$, variația temperaturii este:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV \quad (4.58)$$

Dar:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} = - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p}{C_V} = - \frac{-p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{C_V}$$

Rezultă:

$$dT = \left(\frac{p}{C_V} + \frac{T\alpha}{C_V K_T} \right) dV \quad (4.59)$$

Capitolul 5

Transformări de fază

5.1 Sisteme deschise

Într-un sistem închis pentru un proces reversibil din egalitatea fundamentală a termodinamicii:

$$dU = TdS - pdV \quad (5.1)$$

rezultă:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (5.2)$$

Astfel și entropia S poate fi considerată o funcție caracteristică în U și V , adică $S = S(U, V)$.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \quad (5.3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} \quad (5.4)$$

Considerăm că sistemul este deschis. Atunci entropia sistemului va depinde și de masă, notată cu M , astfel că:

$$S = S(U, V, M) \quad (5.5)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right) dM \quad (5.6)$$

Semnificația primelor două derivate este dată de relațiile (5.4).

Derivata $\frac{\partial S}{\partial M}$ se poate exprima ca:

$$\frac{\partial S}{\partial M} = -\frac{\mu}{T} \quad (5.7)$$

unde μ poartă numele de *potențial chimic*. Astfel:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dM \quad (5.8)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dM \quad (5.9)$$

În cazul când $S = \text{const.}$ și $V = \text{const.}$

$$dU = \mu dM \quad (5.10)$$

Rezultă în acest caz că μ reprezintă energia raportată la unitatea de masă pe care sistemul o schimbă cu mediul extern.

Trebuie remarcat faptul că relația $S = S(U, V, M)$ conține numai mărimi extensive. Împărțim sistemul în n părți egale:

$$U \rightarrow U/n, \quad V \rightarrow V/n, \quad M \rightarrow M/n, \quad S \rightarrow S/n$$

și apoi unim într-un sistem m din aceste părți. Atunci:

$$U \rightarrow mU/n, \quad V \rightarrow mV/n, \quad M \rightarrow mM/n, \quad S \rightarrow mS/n.$$

Astfel:

$$\frac{m}{n}S = S\left(\frac{m}{n}U, \frac{m}{n}V, \frac{m}{n}M\right)$$

Notând cu $k = m/n$ se obține:

$$S(kU, kV, kM) = kS(U, V, M)$$

Derivăm această relație în raport cu k :

$$\frac{\partial S}{\partial(kU)}U + \frac{\partial S}{\partial(kV)}V + \frac{\partial S}{\partial(kM)}M = S(U, V, M) \quad (5.11)$$

Trecând la limita $k \rightarrow 1$ rezultă:

$$S = \frac{\partial S}{\partial U}U + \frac{\partial S}{\partial V}V + \frac{\partial S}{\partial M}M \quad (5.12)$$

| | | | |
|---------|-------|---------|-------|
| p_1 | V_1 | p_2 | V_2 |
| T_1 | | T_2 | |
| μ_1 | M_1 | μ_2 | M_2 |

Figura 5.1: Două sisteme termodinamice izolate de exterior care pot schimba între ele masă.

Folosind relațiile (5.4) și (5.7) se obține:

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}M \quad (5.13)$$

Atunci:

$$\mu = \frac{U + pV - ST}{M} = \frac{G}{M} = g(p, T) \quad (5.14)$$

Rezultă că pentru o substanță chimic pură, potențialul chimic este egal cu entalpia liberă a unității de masă.

5.2 Echilibrul de fază

Până în momentul de față discuția s-a axat asupra unor sisteme omogene, adică asupra unor sisteme în care proprietățile sunt aceleași în diverse puncte ale sistemului. În continuare ne vom referi la sisteme eterogene. Aceste sisteme sunt formate din două sau mai multe sisteme omogene sau faze. Prin fază înțelegem orice parte fizic distinctă, separată de celelalte părți ale sistemului de o suprafață bine definită pe care diverse mărimi suferă discontinuități. Un sistem format din două faze poartă numele de sistem bifazic. Ca exemplu de sisteme bifazice se pot menționa: sistemul apă - vapori de apă, sistemul gheață - apă. Să considerăm două faze care pot schimba masă între ele (Fig. 5.1). Pentru întregul sistem (izolat de exterior)

$$U = U_1 + U_2 = \text{const.} \quad (5.15)$$

$$V = V_1 + V_2 = \text{const.} \quad (5.16)$$

$$M = M_1 + M_2 = \text{const.} \quad (5.17)$$

Din aceste relații rezultă:

$$dU_1 = -dU_2, \quad dV_1 = -dV_2, \quad dM_1 = -dM_2 \quad (5.18)$$

Deoarece:

$$S = S_1 + S_2 \quad (5.19)$$

$$dS = dS_1 + dS_2$$

$$dS = \left(\frac{dU_1}{T_1} + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dM_1 \right) + \left(\frac{dU_2}{T_2} + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dM_2 \right) \quad (5.20)$$

Când sistemul este în echilibru, entropia atinge un maxim și $dS = 0$. Atunci ținând cont de (5.18) se obține:

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dM_1 = 0 \quad (5.21)$$

De aici:

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0; \quad T_1 = T_2 \quad (5.22)$$

Aceasta este condiția de echilibru termic.

$$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0; \quad p_1 = p_2 \quad (5.23)$$

Aceasta este condiția de echilibru mecanic.

$$\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = 0; \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (5.24)$$

Relația (5.24) reprezintă condiția de echilibru chimic.

Deoarece pentru o substanță pură potențialul chimic este egal cu entalpia unității de masă rezultă:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \quad (5.25)$$

Egalitatea (5.25) este o curbă în spațiul (g, p, T) a cărei proiecție în planul (p, T) reprezintă curba de echilibru al fazelor.

5.3 Tranziții de fază

Trecerea dintr-o fază în alta poartă numele de *tranziție de fază*. De exemplu, în cazul substanțelor pure prin tranziții de fază putem menționa topirea, vaporizarea și sublimarea.

Noțiunea de stare de agregare nu coincide întotdeauna cu cea de fază. Astfel numeroase corpuri se găsesc sub diverse forme cristaline care corespund aceluiași stări de agregare. Fenomenul este cunoscut sub numele de *polimorfism*. Un exemplu extrem de cunoscut este fierul, care la temperatura $T_1 = 1183$ K trece din structura cristalină cubică cu volum centrat în structura cubică cu fețe centrate, iar la $T_2 = 1663$ K trece din nou în structura cubică cu volum centrat.

Dacă trecerea de la o fază la alta se caracterizează printr-o discontinuitate a entropiei, transformarea de fază poartă numele de *tranziție de fază de speța I*. Tranziția are loc cu absorbția sau cedarea unei cantități de căldură numită căldură latentă.

În afara acestui tip de tranziție există și un alt tip de tranziție de fază care are loc fără căldură latentă. Ea poartă numele de *tranziție de fază de speța a II-a*.

Ca exemplu de tranziții de speța I amintim schimbările stărilor de agregare (topire-solidificare, vaporizare-condensare, sublimare-desublimare). Astfel de tranziții au loc la temperatură constantă, iar căldura schimbată cu mediul este de forma:

$$Q = \lambda m \quad (5.26)$$

în care λ este căldura latentă specifică. În cazul topirii, sublimării și vaporizării sistemul primește căldură în timp ce în cazul desublimării, solidificării și lichefierii sistemul cedează căldură.

5.3.1 Izotermele lui Andrews

Izotermele Andrews reprezintă izotermele gazului real. Pentru obținerea lor se consideră un gaz real care se comprimă la temperatură constantă, iar ca substanță de lucru dioxidul de carbon. La temperaturi scăzute (mai mici de $31,1$ °C), presiuni scăzute și volume mari comprimarea izotermă urmează aproximativ legea Boyle-Mariotte. Creșterea presiunii prin micșorarea volumului se face până la o anumită valoare, de la care micșorarea volumului în continuare nu mai duce la creșterea

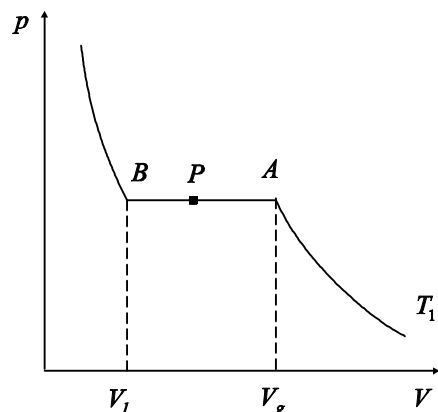


Figura 5.2: Izotermă Andrews.

presiunii în sistem. Se constată începerea lichefierii gazului. Presiunea rămâne constantă până se lichefiază tot gazul. Când aceasta s-a petrecut, pentru micșorarea în continuare a volumului sistemului sunt necesare presiuni foarte mari. Într-un punct P de pe palierul AB al izotermei (Fig.5.2) starea sistemului constă în existența a două faze, una gazoasă și una lichidă aflate în echilibru. În această stare masele de lichid și gaz nu variază în timp. Echilibrul care se realizează este un echilibru dinamic, în sensul că numărul de molecule ce trec în unitatea de timp din lichid în gaz este egal cu numărul de molecule ce trec în unitatea de timp din gaz în lichid. Gazul aflat în echilibrul cu lichidul din care provine poartă numele de *vapori saturați*, iar presiunea poartă numele de *presiune a vaporilor saturați*. Presiunea vaporilor saturați este presiunea maximă a vaporilor care pot exista la o anumită temperatură. Porțiunea orizontală AB descrie o transformare de fază.

Prin creșterea temperaturii lungimea palierelor izotermelor se reduce până când ajunge la un punct. Acest punct se numește *punct critic*. În acest punct are loc lichefierea întregii cantități de substanță. Parametrii sistemului în punctul critic se numesc *parametri critici* (temperatură critică, presiune critică și volum critic). Temperatura critică și presiunea critică sunt parametri ce depind doar de substanța considerată. Volumul critic depinde și de masa sistemului. Pentru dioxidul de carbon temperatura critică este de $t_c = 31,1^\circ\text{C}$ și presiunea critică este $7,38\text{ MPa}$. În punctul critic dispare deosebirea dintre lichid și vapori. Pe izotermele cu temperaturi mai mari ($t > 31,1^\circ\text{C}$) nu mai apare fenomenul de lichefiere

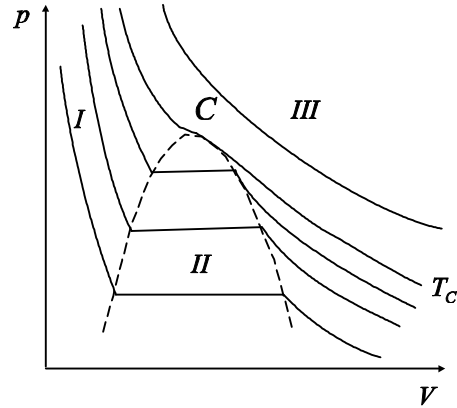


Figura 5.3: Familie de izoterme Andrews. Punctul C reprezintă punctul critic.

al lichidului.

Trasând o mulțime de izoterme în coordonate $p - V$ se pot distinge trei regiuni (Fig. 5.3):

I– în care substanța este sub formă de lichid;

II– în care starea lichidă este în echilibru cu starea de vapori saturați;

III– în care substanța este în stare de gaz.

În a treia regiune unde $T < T_C$ gazul poate fi lichefiat și el poartă denumirea de vapori. Dacă $T > T_C$ gazul nu mai poate fi lichefiat.

În timpul lichefierii gazului sistemul cedează în exterior o cantitate de căldură numită căldură latentă de vaporizare. Această căldură, raportată la unitatea de masă, reprezintă căldura latentă specifică.

5.3.2 Vaporizarea

Este procesul de trecere a unei substanțe din starea lichidă în starea gazoasă. Ea depinde de condițiile în care se află lichidul.

Vaporizarea în vid (în volum limitat)

Experimental, s-a constatat că vaporizarea în vid prezintă următoarele caracteristici:

- este instantanee;
- ea încetează când presiunea vaporilor atinge o valoare maximă care este egală cu presiunea vaporilor saturați la temperatura la care are loc

vaporizarea. Când la o anumită temperatură presiunea vaporilor este mai mică decât presiunea maximă (a vaporilor saturați) se spune că acești vapori sunt nesaturați.

Referitor la vaporii saturați, presiunea acestora are următoarele proprietăți:

- nu depinde nici de masa fazei lichide, nici de masa fazei gazoase;
- la o temperatură dată depinde doar de substanța din care au provenit;
- este presiunea maximă a vaporilor unui lichid la o temperatură dată;
- crește cu creșterea temperaturii (presiunea la care se obțin palierele de pe izotermele lui Andrews crește cu creșterea temperaturii).

Vaporizarea în atmosfera gazoasă (în volum limitat)

- este lentă și are loc până ce presiunea parțială a vaporilor ajunge la presiunea parțială a vaporilor saturați;
- presiunea vaporilor saturați nu depinde de presiunea atmosferei în care are loc vaporizarea.

Evaporarea

Evaporarea este vaporizarea unui lichid la suprafața sa într-o atmosferă nelimitată. Vaporizarea lichidului prin suprafața sa face ca imediat deasupra lichidului să se găsească vapori amestecați cu aer. Aceasta nu înseamnă că presiunea totală crește în spațiul de deasupra lichidului, ci se micșorează presiunea parțială a aerului. Vaporii migrează astfel că nu se va ajunge la o valoare a presiunii parțiale a vaporilor deasupra lichidului egală cu presiunea vaporilor saturați. Astfel procesul de evaporare va continua până când tot lichidul se va transforma în vapori. Pentru a avea loc evaporarea este necesar ca presiunea atmosferică să depășească valoarea presiunii vaporilor saturați la temperatura respectivă. În caz contrar, va avea loc o fierbere forțată. În plus, este necesar ca atmosfera să nu fie saturată cu vaporii substanței respective. Viteza de evaporare reprezintă masa de lichid care se evaporă în unitatea de timp:

$$v = k \frac{(p_m - p)}{p_0} S$$

unde p_m este presiunea vaporilor saturați la temperatura la care are loc evaporarea, p este presiunea parțială a vaporilor din atmosferă, p_0 este

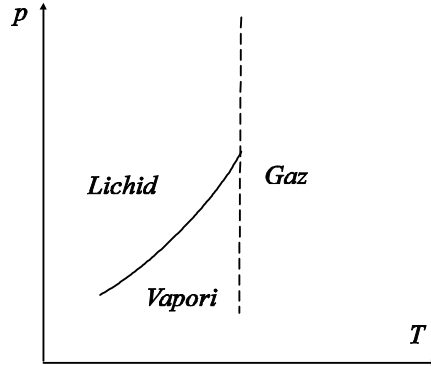


Figura 5.4: Echilibru lichid-gaz. Am notat cu gaz starea în care nu poate avea loc lichefierea prin comprimare izotermă.

presiunea atmosferică, S este suprafața lichidului în contact cu atmosfera, iar k un factor de proporționalitate care depinde de viteza aerului de deasupra lichidului. Pentru a avea loc vaporizarea, sistemul trebuie să primească energie din exterior sub formă de căldură, numită *căldură latentă de vaporizare*.

Fierberea

Fierberea reprezintă vaporizarea în toată masa lichidului. Legile fierberii sunt:

1. La o presiune dată deasupra lichidului, fierberea are loc la o temperatură caracteristică pentru fiecare lichid, numită *temperatură de fierbere*.
2. La temperatura de fierbere presiunea vaporilor saturați este egală cu presiunea ce se exercită deasupra lichidului.

5.3.3 Diagrame de echilibru

Diagrama de echilibru lichid-vapori (vaporizare și condensare)

Graficul presiunii corespunzătoare echilibrului lichid-vapori în funcție de temperatură este prezentat în Fig. 5.4. El se obține reprezentând presiunea palierele izotermelor lui Andrews în funcție de temperatură.

Acest grafic poate fi interpretat ca dependența presiunii vaporilor saturați în funcție de temperatură. Mai mult, o astfel de dependență o

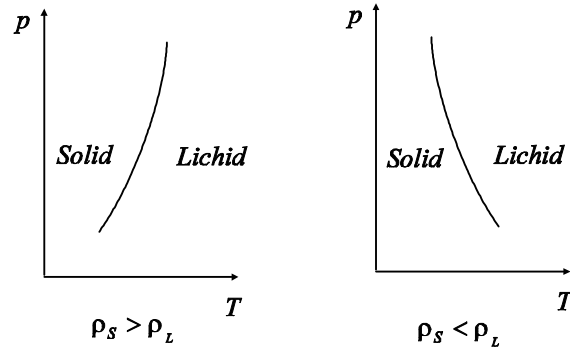


Figura 5.5: Curbe de echilibru solid -lichid. Cu ρ_S am notat densitatea în starea solidă, iar cu ρ_L am notat densitatea în starea lichidă.

putem privi ținând cont de legea a doua a fierberii ca fiind dependența temperaturii de fierbere de presiune (fierberea are loc când presiunea vaporilor saturați este egală cu presiunea vaporilor de deasupra lichidului).

Echilibrul solid-lichid (topirea și solidificarea)

Topirea reprezintă trecerea unui corp din faza solidă în cea lichidă, iar solidificarea procesul invers.

În cazul topirii corpurilor amorfe (care nu au o structură cristalină), nu se poate preciza o temperatură de topire ci numai un anumit interval de temperatură pe care are loc trecerea treptată a corpului din starea lichidă în cea solidă. Topirea corpurilor solide cu structură cristalină se deosebește de topirea corpurilor amorfe. În acest caz:

1. La o presiune dată, topirea are loc întotdeauna la aceeași temperatură.
2. Temperatura rămâne constantă în tot timpul topirii. Odată cu topirea are loc și o variație a volumului corpului. În general, prin topire volumul corpului crește, astfel încât pentru o astfel de substanță creșterea presiunii externe duce la o întârziere a topirii și deci la creșterea temperaturii de topire. Pentru substanțele al căror volum se micșorează la topire, mărirea presiunii este favorabilă procesului de topire și temperatura de topire scade (Fig. 5.5).

În timpul topirii, unui corp trebuie să i se furnizeze căldură din exterior, numită *căldură latentă de topire*. Procesele de topire și solidificare

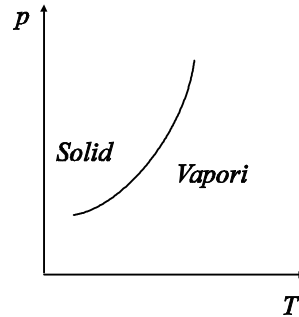


Figura 5.6: Echilibrul solid - gaz.

fiind reversibile, temperatura de solidificare este aceeași cu temperatura de topire, iar căldurile latente specifice sunt egale.

Variația energiei interne a unui corp prin topire este:

$$\Delta U = Q - L \quad (5.27)$$

$$Q = m\lambda_t \quad (5.28)$$

unde λ_t este căldura latentă specifică de topire.

$$L = p(V_{lichid} - V_{solid}) \quad (5.29)$$

Echilibrul solid-gaz (sublimarea și desublimarea)

Trecerea unei substanțe direct din faza solidă în cea gazoasă se numește *sublimare* iar procesul invers *desublimare*. Exemplu de substanțe care sublimază sunt iodul, naftalina, apa.

Vaporii aflați în echilibru cu faza solidă se numesc tot *vapori saturați* iar presiunea lor se numește *presiune de vapori saturați*. Ca și în cazul celorlalte transformări de fază se poate trasa o curbă de echilibru solid-vapori. Ea poate fi interpretată ca fiind modul în care variază presiunea vaporilor saturați proveniți din stare solidă cu temperatura (Fig. 5.6).

Punctul triplu

Punctul triplu este punctul de intersecție al curbelor de echilibru vapori-solid, solid-lichid, lichid-vapori al unei substanțe. În acest punct cele trei faze, solidă, lichidă și gazoasă, sunt în echilibru. Punctul triplu

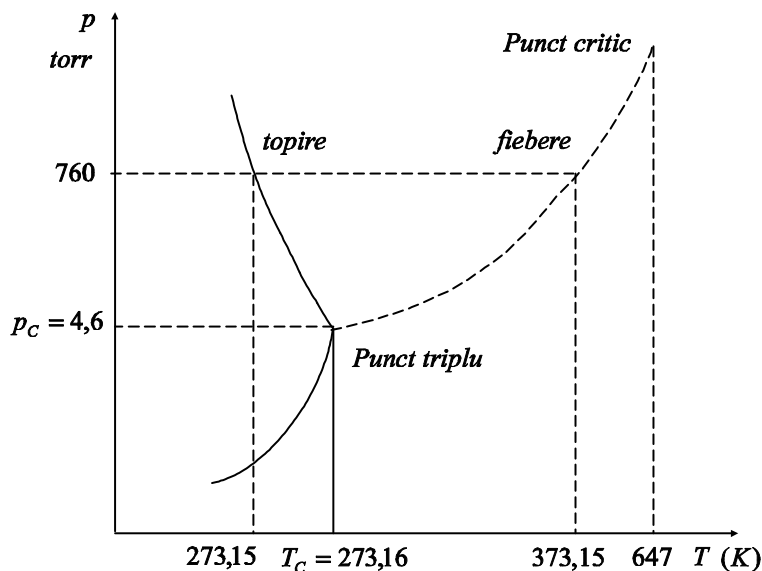


Figura 5.7: Punctul triplu al apei.

al unei substanțe e caracterizat de o anumită temperatură și presiune. Astfel, în cazul apei temperatura punctului triplu este de $t_t = 0,01$ °C și $p_t = 4,6$ torr. Un torr reprezintă presiunea creată de o coloană de mercur cu înălțimea de 1 mm și este egală cu 133,3 Pa. O atmosferă (1 atm) este presiunea creată de o coloană de mercur cu înălțimea de 760 mm, adică o atmosferă este egală cu 760 torr sau $1,013 \times 10^5$ Pa. Deoarece abaterile mici de la valorile presiunii și temperaturii punctului triplu conduc la dispariția uneia din faze, punctul triplu al apei este ales ca reper fix al scării temperaturii absolute. Pentru apă curbele de echilibru și punctul triplu sunt arătate în Fig. 5.7. Se observă că la presiunea de 760 torr, temperatura de topire este 273,15 K (0 °C) și temperatura de fierbere este 373,15 K (100 °C).

5.3.4 Ecuția Clausius-Clapeyron

Să considerăm două faze și să exprimăm condiția de echilibru chimic dintre acestea:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \quad (5.30)$$

Se derivează egalitatea în raport cu temperatura și se ține cont că pre-

siunea nu este o variabilă independentă ci depinde și ea de temperatură.
Atunci:

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} \quad (5.31)$$

Notând cu:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s \quad (5.32)$$

entropia unității de masă și

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v \quad (5.33)$$

volumul unității de masă, rezultă:

$$-s_1 + v_1 \frac{dp}{dT} = -s_2 + v_2 \frac{dp}{dT} \quad (5.34)$$

Atunci:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (5.35)$$

Variația de entropie se calculează ținând cont că transformarea de fază are loc la temperatură constantă:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \frac{\lambda_{1 \rightarrow 2}}{T} \quad (5.36)$$

unde $\lambda_{1 \rightarrow 2}$ este căldura latentă specifică necesară ca substanța să treacă din faza 1 în faza 2. Rezultă:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\lambda_{12}}{v_2 - v_1} \quad (5.37)$$

Aplicație

Să se determine variația presiunii vaporilor saturați cu temperatura.

Soluție:

Considerăm că faza 1 reprezintă apa în stare lichidă, iar faza 2 corespunde stării de vapori.

Ținem cont că $v_2 \gg v_1$ (volumul specific al apei în stare de vapori este mai mare decât cel în stare lichidă) rezultă:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\lambda_{12}}{v_2} \quad (5.38)$$

unde λ_{12} este căldura latentă de vaporizare.

Din ecuația de stare a gazelor:

$$pV_2 = \frac{M}{\mu} RT \quad (5.39)$$

prin împărțirea cu M și ținând cont că $v_2 = V_2/M$ rezultă:

$$v_2 = \frac{RT}{p\mu} \quad (5.40)$$

Atunci:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \lambda_{12} \frac{p\mu}{RT} \quad (5.41)$$

Notând cu $A = \frac{\lambda_{12}\mu}{R}$ relația (5.41) devine:

$$\frac{dp}{p} = A \frac{dT}{T^2} \quad (5.42)$$

Integrând se obține:

$$\ln p = -\frac{A}{T} + \text{const.} \quad (5.43)$$

de unde:

$$p \propto \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \quad (5.44)$$

Capitolul 6

Principiul al III-lea al termodinamicii

Principiul al II-lea introduce funcția de stare numită *entropie* astfel:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (6.1)$$

Din această definiție entropia este determinată până la o constantă aditivă. Această constantă trebuie determinată exact deoarece ea intervine în numeroase măsurători experimentale, cum ar fi căldurile de reacție.

W. Nernst a studiat o serie de proese chimice și a constatat că pe măsură ce temperatura scade, variațiile entropiei sunt din ce în ce mai mici. Acest fapt a condus la următoarea constatare:

La temperatura de zero absolut entropia unui corp chimic pur are o valoare constantă independentă de variația altor parametri.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \quad (6.2)$$

Ulterior, Planck a pornit de la considerente de mecanică statistică și a arătat că la temperatura de zero absolut S_0 are valoarea zero. Astfel, Planck a enunțat Principiul al III-lea în modul următor:

Când temperatura tinde către zero absolut, entropia unui corp chimic pur tinde către zero:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (6.3)$$

Consecințe ale Principiului al III-lea:

a) *Capacitatea calorică la volum constant tinde la zero când $T \rightarrow 0$.*

$$\delta Q = C_V dT \quad (6.4)$$

Atunci:

$$dS = \frac{C_V dT}{T} \quad \text{și} \quad S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT \quad (6.5)$$

Astfel, problema calculării entropiei se reduce la determinarea dependenței căldurilor specifice de temperatură. Din relația (6.5) se observă că pentru $T \rightarrow 0$ capacitatea calorică tinde la zero, deoarece în caz contrar integrala ar diverge.

b) *Coeficienți termici tind la zero când $T \rightarrow 0$.*

Coeficientul de dilatare izobar se poate exprima ținând cont de relația Maxwell:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (6.6)$$

Astfel, când $T \rightarrow 0$ coeficientul de dilatare izobar tinde la zero, deoarece variația entropiei în apropiere de zero absolut tinde la zero conform Principiului al III-lea.

c) *Atingerea temperaturii de zero absolut este imposibilă*

Considerăm un ciclu Carnot reversibil cu sursa caldă la temperatura $T_1 = T$ și cu sursa rece $T_2 = 0$. Conform egalității lui Clausius:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (6.7)$$

și

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0$$

unde procesele 1 – 2 și 3 – 4 sunt izoterme, iar procesele 2 – 3 și 4 – 1 sunt adiabate. Dar $\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$ deoarece procesele sunt adiabate și $\Delta S_{34} = 0$ deoarece entropia este nulă la $T = 0$ K. Rezultă:

$$\Delta S_{12} = \frac{Q_{12}}{T} = 0 \quad (6.8)$$

Se ajunge la o contradicție deoarece $Q_{12} \neq 0$. Această contradicție arată că este imposibil de construit un ciclu Carnot cu o izotermă la temperatura de zero absolut.

Capitolul 7

Fundamentele fizicii statistice

Când, se studiază proprietățile unor corpuri macroscopice se poate ține cont sau nu de structura internă a acestora. Până la finalul secolului al XIX-lea nu s-a ținut cont de această structură deoarece fizica nu era suficient de dezvoltată pentru a o pune în evidență. În afară de consecințele care rezultă direct din Principiile I și al II-lea ale termodinamicii, a fost dezvoltat un formalism bazat pe funcțiile caracteristice. Din cunoașterea funcțiilor caracteristice se pot determina ecuațiile termice și calorice de stare, coeficienții calorici și termici.

Totuși, termodinamica nu poate să-și furnizeze singură forma acestor funcții, deoarece principiile termodinamicii sunt independente de structura substanței corpurilor. Din acest motiv, știința care s-a dezvoltat în legătură cu proprietățile termice, termodinamica, este pur fenomenologică.

În prima jumătate a secolului al XX-lea s-a ajuns la cunoașterea structurii substanței de la nivelul dimensiunii atomice 10^{-10} m la nivelul nucleului atomic $10^{-14} - 10^{-15}$ m. S-a ajuns la concluzia că substanța este formată din foarte mulți atomi și molecule. Forțele de interacțiune dintre acestea sunt de natură electromagnetică. Descrierea comportării atomilor și moleculelor la nivel microscopic se realizează cu ajutorul mecanicii cuantice.

Chiar dacă se poate ajunge la o bună cunoaștere a comportării atomilor și a modului lor de interacțiune la nivel microscopic, aceasta nu duce cu necesitate și la cunoașterea proprietăților corpurilor macroscopice.

Acest lucru se explică prin faptul că un corp conține un număr imens de atomi în interacțiune (1 gram de carbon conține 5×10^{22} atomi) a căror

poziție se modifică în continuu (chiar dacă în unele cazuri aceste modificări sunt foarte mici). Există situații, precum condensarea unui gaz, care nu rezultă în mod evident din cunoașterea comportării individuale a atomilor.

Astfel, pentru a se putea lega proprietățile corpurilor macroscopice de proprietățile particulelor (atomi sau molecule) din care acestea sunt compuse a fost necesar să se introducă noi concepte.

Fizica statistică leagă proprietățile macroscopice ale unui sistem de comportarea componentelor microscopice ale acestuia.

7.1 Stări microscopice și macroscopice

Starea macroscopică este o altă denumire pentru starea termodinamică a unui sistem. Pentru a o caracteriza este necesar să se cunoască: natura substanței din care este alcătuit sistemul termodinamic, numărul de moli, presiunea și volumul, câmpul magnetic și densitatea de magnetizare, tensiunea superficială și suprafața etc.

Considerând un sistem fizic compus din N particule care nu interacționează între ele, energia totală a sistemului este:

$$E = \sum_i N_i \varepsilon_i \quad (7.1)$$

unde N_i este numărul de particule cu energia ε_i . Numărul total de particule din sistem este în mod evident:

$$N = \sum_i N_i \quad (7.2)$$

În concordanță cu mecanica cuantică energiile ε_i sunt discrete, iar valorile lor depind în mod crucial de volumul V în care particulele sunt închise. Rezultă că și energia totală este o funcție de volumul V . Pentru valori mari ale volumului V , diferențele dintre energiile ε_i sunt atât de mici în comparație cu energia totală a sistemului, încât energia E poate fi privită ca un parametru care variază continuu.

Astfel, specificarea parametrilor V , N și E definește starea macroscopică a sistemului. La nivel microscopic există un mare număr de posibilități în care o macrostare este realizată, deoarece la acest nivel există un număr imens de moduri în care particulele sistemului se pot aranja și

mișca astfel încât starea respectivă să se realizeze. În cazul unui sistem format din particule care nu interacționează și în care energia totală E este o sumă a energiilor ε_i ale fiecărei particule, există un număr foarte mare de moduri în care particulelor le pot fi distribuite energiile ε_i .

Cu alte cuvinte, există un mare număr de moduri în care energia E poate fi distribuită pe cele N particule. Fiecare din aceste moduri reprezintă o stare microscopică a sistemului (microstare). În orice caz, o stare macroscopică corespunde unui mare număr de stări microscopice. În mod natural, se presupune că la un moment dat, stările microscopice compatibile cu o stare macroscopică dată se realizează cu aceeași probabilitate. *Această afirmație este postulatul probabilităților a priori egale.*

Se notează cu Ω numărul total de stări microscopice compatibile cu o macrostare dată. Acest număr depinde de V , N și E : $\Omega = \Omega(V, N, E)$. Se va arăta că din cunoașterea lui Ω se pot determina toate proprietățile termodinamice ale sistemului.

Aplicație

Fie $N = 3$ particule care nu interacționează între ele. Ele se pot afla pe nivelele de energie $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$. Energia sistemului este $E = 3\varepsilon$. Să se determine numărul total de stări microscopice compatibile cu starea macroscopică dată.

Soluție:

Notăm cu A, B, și C cele trei particule. În Tabelul 7.1 sunt prezentate toate combinațiile posibile pentru ca energia sistemului să fie 3ε . Numărul total de microstări este $\Omega = 10$.

Tabelul 7.1

Microstările compatibile cu macrostarea în care energia sistemului este $E = 3\varepsilon$.

| Microstare | A | B | C | Microstare | A | B | C |
|------------|----------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | ε | ε | ε | 6 | ε | 2ε | 0 |
| 2 | 2ε | 0 | ε | 7 | 0 | ε | 2ε |
| 3 | 2ε | ε | 0 | 8 | 3ε | 0 | 0 |
| 4 | 0 | 2ε | ε | 9 | 0 | 3ε | 0 |
| 5 | ε | 0 | 2ε | 10 | 0 | 0 | 3ε |

| | | | | | |
|------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| ST_1 | | | ST_2 | | |
| N_1 | V_1 | E_1 | N_2 | V_2 | E_2 |
| Ω_1 | | | Ω_2 | | |

Figura 7.1: Sisteme separate de un perete fix care permite doar schimbul de căldură.

7.2 Semnificația fizică a lui Ω

Se consideră două sisteme termodinamice ST_1 și ST_2 fiecare aflate în echilibru. Se aduc cele două sisteme în contact unul cu altul (Fig. 7.1). Se consideră că peretele care separă cele două sisteme este fix și permite doar schimbul de energie (căldură). Aceasta înseamnă că V_1 și V_2 , N_1 și N_2 nu se schimbă. Singurele mărimi care variază sunt E_1 și E_2 .

Dacă sistemele ST_1 și ST_2 sunt izolate față de mediul extern suma energiilor lor interne rămâne constantă.

$$E_0 = E_1 + E_2 = \text{const.} \quad (7.3)$$

Astfel E_0 reprezintă energia sistemului compus din ST_1 și ST_2 . Dacă se neglijează energia de interacțiune dintre ST_1 și ST_2 , numărul de stări microscopice ale sistemului este:

$$\Omega_0(E_0, E_1) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_0 - E_1) \quad (7.4)$$

Se poate considera că Ω_0 numărul de microstări pentru sistemul compus este funcție doar de energia E_1 a sistemului ST_1 . Problema care trebuie rezolvată este aceea a determinării valorii lui E_1 la care sistemul compus este în echilibru. Presupunem că acest lucru se petrece pentru valoarea la care $\Omega_0(E_0, E_1)$ devine maximă. Aceasta înseamnă că un sistem lăsat liber evoluează către o stare macroscopică căreia îi corespunde numărul maxim de stări microscopice compatibile cu ea.

Din punct de vedere statistic, starea macroscopică căreia îi corespund cele mai multe stări microscopice este *starea cea mai probabilă*.

Studii detaliate arată că pentru un sistem obișnuit numărul de stări microscopice corespunzătoare unei macrostări puțin diferite de starea cea mai probabilă este cu multe ordine de mărime mai mic decât numărul

de microstări corespunzătoare stării macroscopice celei mai probabile. Astfel starea macroscopică cea mai probabilă este starea în care sistemul își petrece cel mai mult timp. Starea cea mai probabilă este starea de echilibru a sistemului.

Se demonstrează că pentru un sistem cu energia E și care are în componență N particule, numărul de microstări corespunzătoare stării macroscopice este:

$$\Omega \sim E^N$$

Se notează cu E_{1e} valoarea energiei E_1 și E_{2e} valoarea energiei E_2 la care sistemul compus este în echilibru. Atunci:

$$\left. \frac{\partial \Omega_0}{\partial E_1} \right|_{E_{1e}} = 0$$

Astfel din (7.4) se obține:

$$\Omega_2(E_{2e}) \left. \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_{1e}} + \Omega_1(E_{1e}) \left. \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_{2e}} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \quad (7.5)$$

Deoarece

$$\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$$

din relația (7.5) se obține:

$$\frac{1}{\Omega_1(E_{1e})} \left. \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_{1e}} = \frac{1}{\Omega_2(E_{2e})} \left. \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_{2e}}$$

sau

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_{1e}} = \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_{2e}} \quad (7.6)$$

Definind un nou parametru β :

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N, V)}{\partial E} \right)_{N, V} \quad (7.7)$$

atunci condiția (7.6) se reduce la egalitatea parametrilor β_1 și β_2 . Astfel parametrul β este același pentru toate sistemele termodinamice aflate în echilibru.

În cazul considerat anterior când sunt atinse valorile E_{1e} și E_{2e} , schimbul de energie dintre cele două sisteme încetează. Atunci sistemele vor fi în echilibru termic și vor ajunge la aceeași temperatură. Rezultă că parametrul β este legat de temperatura T .

Pentru a obține legătura dintre parametrul β și temperatură se ține cont de faptul că:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} = T \quad (7.8)$$

Din relațiile (7.7) și (7.8) se poate presupune pentru orice sistem fizic:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N, V)}{\partial E}\right)_{N,V} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} &= \beta T = \text{const.} \\ \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N, V)}{\partial S}\right)_{N,V} &= \beta T = \text{const.} \end{aligned}$$

sau

$$\frac{\partial S}{\partial \ln \Omega(E, N, V)} = \frac{1}{\beta T} = \text{const.} \quad (7.9)$$

Această relație a fost dedusă pentru prima dată de Boltzmann. Deoarece ea leagă modul de tratare termodinamic cu modul de tratare statistic al unui sistem fizic, constanta ce apare în relația (7.9) trebuie să aibă un caracter universal. Ea poartă numele de constanta Boltzmann $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K.

$$\text{const.} = \frac{1}{\beta T} = k_B$$

Prin integrarea relației (7.9) rezultă:

$$S = S_0 + k_B \ln \Omega(E, N, V) \quad (7.10)$$

Planck a fost primul care a considerat că $S_0 = 0$ și a scris relația (7.10) sub forma:

$$S = k_B \ln \Omega(E, N, V) \quad (7.11)$$

Se observă că entropia devine egală cu zero atunci când $\Omega = 1$, adică atunci când sistemului macroscopic îi corespunde doar o singură stare microscopică. Aceasta înseamnă că starea macroscopică este una înghețată.

Formula (7.11) arată că entropia poate fi privită ca o măsură a dezordinii din sistem. Un sistem este cu atât mai dezordonat cu cât numărul de stări microscopice compatibile cu starea macroscopică dată este mai mare. Creșterea lui Ω determină creșterea entropiei sistemului.

Problema care se pune este aceea a caracterizării macrostării din considerente microscopice. Pentru aceasta se consideră o stare macroscopică caracterizată de parametrii E , N , și V la un moment dat. Ei îi corespunde un număr foarte mare de stări microscopice. Când timpul se scurge sistemul va trece (datorită mișcării particulelor componente) printr-o mulțime de stări microscopice. Atunci valoarea unei mărimi ce caracterizează sistemul macroscopic se poate considera ca o medie a valorilor acesteia peste toate stările microscopice prin care sistemul trece. O astfel de medie, care este o medie temporală, este dificil de realizat deoarece este imposibil să se stabilească stările microscopice prin care trece sistemul.

Pentru a surmonta această dificultate, are sens să se considere la un moment dat de timp o mulțime de sisteme aflate în aceeași stare macroscopică. Fiecare din aceste sisteme se află într-o stare microscopică compatibilă cu starea macroscopică dată. Această mulțime de sisteme formează un colectiv statistic. Ne așteptăm ca media mărimii considerate peste totalitatea sistemelor colectivului statistic să fie egală cu media temporală (media peste stările microscopice prin care trece sistemul în intervalul de timp considerat).

Afirmația că media temporală este egală cu media peste totalitatea sistemelor colectivului statistic poartă numele de *ipoteză ergodică*. Această ipoteză nu a putut fi demonstrată decât în anumite situații particulare.

Pentru sistemele clasice, cea mai convenabilă dezvoltare a fizicii statistice se realizează în așa-numitul spațiu al fazelor.

Aplicație

Dacă unui sistem termodinamic aflat la $t = -20\text{ }^\circ\text{C}$ i se furnizează izoterm o cantitate de căldură $Q = 20\text{ J}$, să se calculeze variația de entropie. Cu ce factor crește numărul stărilor microscopice ale sistemului?

Soluție:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{20}{253,15} = 0,079\text{ J/K}$$

Cum

$$S_1 = k_B \ln \Omega_1 \quad \text{și} \quad S_2 = k_B \ln \Omega_2$$

rezultă

$$\Omega_1 = \exp\left(\frac{S_1}{k_B}\right) \quad \text{și} \quad \Omega_2 = \exp\left(\frac{S_2}{k_B}\right)$$

Atunci

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \exp\left(\frac{S_2 - S_1}{k_B}\right) = \exp\frac{0,079}{1,38 \times 10^{-23}} \simeq 10^{2,49 \times 10^{21}}$$

7.3 Spațiul fazelor

Pentru a înțelege noțiunea de spațiu al fazelor, se va considera o particulă care se mișcă pe axa Ox . Pentru a caracteriza starea particulei la un moment dat este necesară cunoașterea poziției x și a impulsului p_x ale particulei respective. Cei doi parametri (canonic conjugați), x și p_x determină un spațiu bidimensional (aici un plan) numit *spațiul fazelor*. Un punct din acest spațiu descrie complet starea particulei permițând cunoașterea simultană a poziției și a impulsului. El poartă numele de punct reprezentativ. Evoluția în timp a particulei este descrisă de traiectoria punctului reprezentativ în spațiul fazelor. Dacă particula se poate mișca într-o regiune bine determinată $[x_1, x_2]$ și impulsul nu poate varia decât într-un interval $[p_{x1}, p_{x2}]$ se poate defini aria în spațiul fazelor ca fiind produsul $(x_2 - x_1)(p_{x2} - p_{x1})$. Problema care se pune este aceea de a găsi numărul de stări microscopice corespunzătoare stării particulei în condițiile considerate. Pentru aceasta trebuie pornit de la principiul de incertitudine al lui Heisenberg, care afirmă că produsul dintre incertitudinea în determinarea poziției și incertitudinea în determinarea impulsului este mai mare sau egal cu $h = 6,625 \times 10^{-34}$ J·s - constanta Planck.

$$\Delta x \Delta p_x \geq h \quad (7.12)$$

În continuare vom considera doar cazul egalității:

$$\Delta x \Delta p_x = h \quad (7.13)$$

Atunci h reprezintă aria cea mai mică din spațiul fazelor în care poate fi găsită starea particulei. Rezultă că h reprezintă aria corespunzătoare

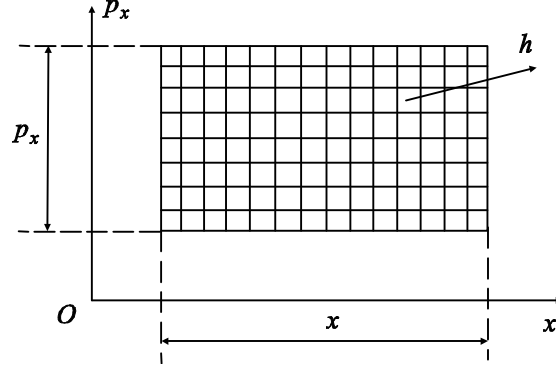


Figura 7.2: Spațiul fazelor pentru o particulă care se deplasează pe axa Ox . Aria fiecărui pătrat din figură este egală cu h .

unei microstări a particulei. Astfel, numărul total de microstări accesibile pentru particula considerată este:

$$N_a = \frac{\text{aria din spațiul fazelor}}{\text{aria corespunzătoare unei microstări}} = \frac{(x_2 - x_1)(p_{x2} - p_{x1})}{h} \quad (7.14)$$

În Fig. 7.2 este reprezentat spațiul fazelor pentru o particulă, precum și împărțirea acestuia în domenii de arie h .

În cazul în care particula se deplasează în spațiul tridimensional, spațiul fazelor este unul cu șase dimensiuni. Dintre acestea trei caracterizează poziția (x, y, z) și trei caracterizează impulsul (p_x, p_y, p_z) . Alături de relația de incertitudine corespunzătoare axei Ox (relația 7.13), trebuie considerate și relațiile de incertitudine pentru axele Oy și Oz .

$$\Delta y \Delta p_y = h \quad (7.15)$$

$$\Delta z \Delta p_z = h \quad (7.16)$$

Multiplicând relațiile (7.13), (7.15) și (7.17) rezultă:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3 \quad (7.17)$$

Numărul de microstări accesibile va fi egal cu volumul din spațiul fazelor împărțit la h^3 . Un volum din spațiul fazelor pentru o particulă

poate fi privit ca produsul dintre volumul din spațiul tridimensional și cel din spațiul impulsului. Elementul de volum infinitezimal din spațiul fazelor este:

$$d\omega = d^3r d^3p \quad (7.18)$$

unde $d^3r = dx dy dz$ este elementul de volum din spațiul tridimensional obișnuit, iar $d^3p = dp_x dp_y dp_z$ este elementul de volum din spațiul impulsului (p_x, p_y, p_z) . Astfel, numărul de microstări accesibile din elementul de volum $d\omega$ este:

$$dN_a = \frac{d^3r d^3p}{h^3} \quad (7.19)$$

Aplicație

Mișcarea unui proton este limitată de volumul nucleului în care se află, iar impulsul său este mai mic decât $p = 3 \times 10^{-19}$ kg·m/s. Cunoscând raza nucleului $r = 2 \times 10^{-15}$ m, să se determine numărul de microstări accesibile.

Soluție:

Exprimăm volumele din spațiul coordonatelor și spațiul impulsului:

$$V_r = \frac{4\pi r^3}{3} \quad \text{și} \quad V_p = \frac{4\pi p^3}{3}$$

Numărul de microstări accesibile este:

$$N_a = \frac{V_r V_p}{h^3} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \frac{8 \times 10^{-45} \times 27 \times 10^{-57}}{6,625^3 \times 10^{-102}} = 13$$

7.4 Densitatea de stări

Multe calcule implică o sumare peste toate microstările accesibile particulei. Deoarece volumul unei stări este foarte mic și dacă stările sunt foarte apropiate unele de altele, adesea este convenabil ca sumarea obișnuită să fie înlocuită prin integrare în spațiul fazelor:

$$\sum_s \longrightarrow \int \frac{d^3r d^3p}{h^3} \quad (7.20)$$

Integrala în general este greu de calculat. Totuși, dacă particula se mișcă în interiorul unui volum V , $\int d^3r = V$. Deoarece o particulă se poate deplasa cu egală probabilitate în orice direcție vom exprima volumul în spațiul impulsului în coordonate sferice:

$$d^3p = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi \quad (7.21)$$

Deoarece energia unei particule depinde doar de mărimea impulsului, se poate integra și după coordonate unghiulare θ și φ :

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi \quad (7.22)$$

În consecință, numărul de microstări accesibile pentru o particulă este:

$$N_a = \frac{4\pi V}{h^3} \int p^2 dp \quad (7.23)$$

Pornind de la această relație, se poate obține numărul de stări în funcție de energie. În cazul nerelativist, energia cinetică ε a particulei este $\varepsilon = p^2/2m$, unde m este masa particulei. Atunci:

$$p^2 = 2m\varepsilon \quad (7.24)$$

Diferențiind, se obține:

$$dp = \frac{m}{p} d\varepsilon = \frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}} d\varepsilon = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon \quad (7.25)$$

Atunci relația 7.23 se scrie:

$$N_a = \frac{4\pi V}{h^3} \int 2m\varepsilon \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (7.26)$$

Astfel numărul de stări se poate scrie în funcție de integrala unei funcții care depinde de energie $g(\varepsilon)$:

$$N_a = \int g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (7.27)$$

unde:

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\varepsilon} \quad (7.28)$$

Mărimea $g(\varepsilon)$ poartă denumirea de *densitate de stări* și reprezintă numărul de microstări pe unitatea de energie.

Aplicație

Să se determine densitatea de stări ale unei molecule de azot aflate într-o încăpere de dimensiuni $6 \text{ m} \times 8 \text{ m} \times 3 \text{ m}$. Masa moleculei de azot este $5,7 \times 10^{-26} \text{ kg}$ și energia maximă pe care o poate avea este egală cu $0,025 \text{ eV}$. Se cunoaște că $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Soluție:

Volumul în care se mișcă molecula este $V = 6 \times 8 \times 3 = 144 \text{ m}^3$. Energia ε , exprimată în Jouli, este:

$$\varepsilon = 0,025 \times 1,6 \times 10^{-19} = 0,04 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Se utilizează formula (7.28) și se obține desitatea de stări:

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \frac{2 \times 3,14 \times 144 \times (2 \times 5,7 \times 10^{-26})^{3/2}}{6,625^3 \times 10^{-102}} \sqrt{0,04 \times 10^{-19}} = \\ &= 7,57 \times 10^{54} \text{ stări/J} = 1,21 \times 10^{36} \text{ stări/eV} \end{aligned}$$

Se consideră în continuare cazul a N particule care nu interacționează între ele. Deoarece starea fiecărei particule este determinată de șase mărimi (trei coordonate de poziție și trei proiecții ale impulsului), spațiul fazelor în acest caz este unul $6N$ dimensional. Elementul de volum din spațiul fazelor corespunzător acestui sistem va fi notat în continuare cu $dpdv$, unde:

$$dv = \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i$$

și:

$$dp = \prod_{i=1}^N dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}$$

Numărul de microstări accesibile sistemului este:

$$dN_a = \frac{dvdp}{h^{3N}}$$

deoarece pentru fiecare pereche coordonată-impuls este valabilă relația de incertitudine a lui Heisenberg. Să considerăm colectivul statistic atașat

unei macrostări, adică ansamblul sistemelor ale căror stări microscopice sunt compatibile cu starea macroscopică respectivă. La un moment dat de timp fiecare membru al colectivului se află într-una din microstările posibile. În spațiul fazelor vom avea o mulțime de puncte reprezentative (fiecare punct corespunzând unui sistem al colectivului statistic) în interiorul unei regiuni permise din spațiul fazelor. Aceasta nu înseamnă că toate stările accesibile sunt ocupate. Pentru a determina numărul de puncte reprezentative din volumul $dvdp$ trebuie cunoscută funcția densitate de stări $g(v, p)$. Funcția densitate de stări arată modul în care punctele reprezentative sunt distribuite în spațiul fazelor. Aceasta înseamnă că nu toate stările accesibile sunt ocupate. Astfel numărul de microstări compatibile cu starea macroscopică dată din elementul de volum $dvdp$ din spațiul fazelor este:

$$d\Omega = g(v, p) dN_a = \frac{1}{h^{3N}} g(v, p) dvdp \quad (7.29)$$

În mecanica clasică, deși particulele sunt discernabile trebuie remarcat că dacă se permută două particule identice între ele, cele două stări microscopice ale sistemului sunt identice, deși în spațiul fazelor le corespund puncte reprezentative diferite. Atunci unei stări microscopice a sistemului i se asociază $N!$ puncte reprezentative echivalente care se obțin prin cele $N!$ permutări ale celor N particule. În final, numărul de stări microscopice din elementul de volum considerat este:

$$d\Omega = \frac{1}{N! h^{3N}} g(v, p) dvdp \quad (7.30)$$

7.5 Distribuția canonică

Determinarea numărului de microstări pentru un sistem care conține N particule aflate în volumul V și având energia E într-un interval foarte îngust ($E - \delta E, E + \delta E$) este în multe cazuri extrem de complicată. Astfel, din punct de vedere practic, situația unui sistem cu o energie dată (sau într-un interval foarte îngust) nu este una favorabilă. Distribuția corespunzătoare unui astfel de sistem poartă numele de distribuție microcanonică. O alternativă mult mai bună este să se considere un sistem la o temperatură T fixată. Nu numai că temperatura este o mărime ce poate fi măsurată (spre deosebire de energia internă), dar poate fi

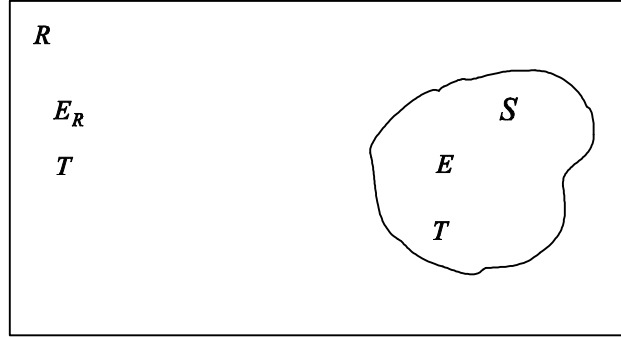


Figura 7.3: Sistem (S) în contact termic cu un termostat (R).

și controlată prin plasarea sistemului în contact cu un termostat (sistem foarte mare care nu-și schimbă temperatura când schimbă căldură cu alte sisteme). Termostatul este un sistem a cărui capacitate calorică este infinită, astfel că atunci când acesta primește sau cedează căldură nu-și modifică temperatura. În acest caz, termostatul poate fi privit ca fiind în contact termic cu un număr foarte mare de sisteme ale căror stări microscopice sunt compatibile cu starea macroscopică dată. Acest ansamblu de sisteme care pot schimba energie cu termostatul poartă numele de ansamblu canonic. În cazul acestui ansamblu, energia sistemului este variabilă și poate lua valori între 0 și ∞ . Problema care se ridică este aceasta: care este probabilitatea P_S ca la un moment dat de timp t sistemul să se găsească într-o stare caracterizată de energia E ?

Pentru a determina această probabilitate se consideră sistemul în contact cu un termostat aflat la temperatura T . În Fig. 7.3 este reprezentat sistemul S în contact cu termostatul R . Temperatura ambelor sisteme este T .

Energiile celor două sisteme în principiu sunt variabile și pot varia între 0 și E_0 , unde E_0 este energia sistemului compus $S + R$. Dacă la un moment dat sistemul se află într-o stare caracterizată de energia E , iar termostatul într-o stare de energie E_R :

$$E + E_R = E_0 \quad (7.31)$$

Deoarece termostatul R este mult mai mare decât sistemul S , atunci E energia sistemului va fi o mică parte din energia E_0 , adică:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{E_0 - E_R}{E_0} = 1 - \frac{E_R}{E_0} \ll 1 \quad (7.32)$$

Când starea sistemului S este specificată prin energia sa E , termostatul poate fi în oricare din stările microscopice caracterizate de energia $E_R = E_0 - E$. Notăm numărul acestor stări cu $\Omega_R(E_R)$. Probabilitatea ca sistemul să se afle în starea macroscopică de energie E este proporțională cu numărul de stări microscopice ale termostatului caracterizat de energia E_R . Atunci:

$$P_S \sim \Omega_R(E_R) \quad (7.33)$$

Având în vedere că $E \ll E_0$, se poate face o dezvoltare în serie Taylor a logaritmului lui Ω_R în jurul lui E_0 :

$$\ln \Omega_R(E_R) \simeq \ln \Omega_R(E_0) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E_R} \right)_{E_R=E_0} (E_R - E_0) = \text{const.} - \beta E \quad (7.34)$$

deoarece am ținut cont că $\ln \Omega_R = S_R/k_B$, $\ln \Omega_R(E_0) = \text{const.}$ și că

$$\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E_R} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_R}{\partial E_R} = \frac{1}{k_B T} = \beta$$

Astfel:

$$P_S \sim \Omega_R(E_R) = e^{\ln[\Omega_R(E)]} = e^{(\text{const.} - \beta E)} \sim \exp(-\beta E) \quad (7.35)$$

Atunci probabilitatea P_S se exprimă ca:

$$P_S = C \exp(-\beta E) = C \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (7.36)$$

unde C este o constantă de proporționalitate. Ea se poate determina din condiția de normare:

$$\sum P_S = C \sum \exp(-\beta E) = 1$$

unde sumarea se face peste toate stările macroscopice ale sistemului considerat. Rezultă:

$$C = \frac{1}{\sum \exp(-\beta E)}$$

Atunci probabilitatea ca sistemul să se afle într-o stare de energie E_S este:

$$P_S = \frac{\exp(-\beta E)}{\sum \exp(-\beta E)} \quad (7.37)$$

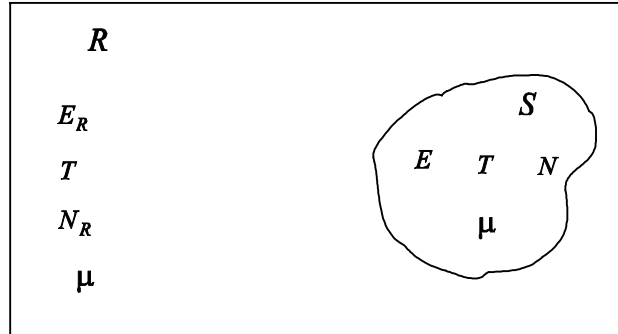


Figura 7.4: Sistem (S) în echilibru cu un rezervor de particule și temperatură (R). Din acest motiv în cele două sisteme temperaturile și potențialele chimice sunt egale.

Trebuie remarcat că energia E constă din două părți:

- a) o parte care reprezintă suma energiilor cinetice;
- b) o parte care reprezintă suma energiilor potențiale de interacțiune dintre particule.

În cazul în care se neglijează energia de interacțiune dintre particule (sau aceasta este foarte mică) modelul statistic poartă numele de *modelul Maxwell-Boltzmann*, iar în cazul care nu se neglijează interacțiunea dintre particule, modelul poartă numele de *modelul Gibbs*.

7.6 Distribuția macrocanonică

Distribuția macrocanonică se referă la sistemele care pot schimba atât energie cât și particule (masă) cu mediul extern.

În acest caz, presupunem că sistemul S este în contact cu rezervorul R care este un termostat și un rezervor de particule (Fig. 7.4). În plus, considerăm că ambele sisteme conțin numai particule de același tip. Se consideră că energia de interacțiune dintre sistem și rezervor este foarte mică și că sistemul S format din N particule se află într-o stare caracterizată de energia E . Energia rezervorului este E_R și numărul de particule din acesta este N_R . Energia sistemului reunit $R + S$ este E_0 , iar numărul de particule este N_0 . Energia și numărul de particule din sistemul reunit sunt constante.

$$E + E_R = E_0 = \text{const.} \quad (7.38)$$

$$N + N_R = N_0 = \text{const.} \quad (7.39)$$

Deoarece de aici înainte se va lucra în principal cu numărul de particule din sistem, relația (5.5) se va scrie $S = (U, V, N)$. Atunci:

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N} \quad \text{și} \quad \mu = \frac{G}{N}$$

Aceasta înseamnă că potențialul chimic reprezintă energia liberă a unei particule.

Considerăm ca și în cazul anterior că rezervorul este mult mai mare decât sistemul considerat:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{E_0 - E_R}{E_0} = 1 - \frac{E_R}{E_0} \ll 1 \quad (7.40)$$

$$\frac{N}{N_0} = \frac{N_0 - N_R}{N_0} = 1 - \frac{N_R}{N_0} \ll 1 \quad (7.41)$$

Probabilitatea P_S ca sistemul să se afle la un moment dat de timp într-o stare în care numărul de particule este N și energia E , este direct proporțională cu numărul de stări microscopice ale rezervorului care are energia E_R și numărul de particule N_R . Numărul acestor stări se notează cu $\Omega_R(E_R, N_R)$.

$$P_S \sim \Omega_R(E_R, N_R) = \Omega_R(E_0 - E, N_0 - N) \quad (7.42)$$

Prin dezvoltare în jurul valorilor E_0 și N_0 a lui $\ln \Omega_R(E_R, N_R)$ se obține:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_R(E_R, N_R) &\simeq \ln \Omega_R(E_0, N_0) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E_R} \right)_{E_R=E_0} (E_R - E_0) + \\ &\quad + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N_R} \right)_{N_R=N_0} (N_R - N_0) \\ \ln \Omega_R(E_R, N_R) &\simeq \ln \Omega_R(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E_R} \right)_{E_R=E_0} E - \\ &\quad - \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N_R} \right)_{N_R=N_0} N \end{aligned} \quad (7.43)$$

Ținând cont că:

$$k_B \ln \Omega_R = S_R$$

Atunci:

$$\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E_R} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_R}{\partial E_R} = \frac{1}{k_B T} = \beta \quad (7.44)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N_R} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_R}{\partial N_R} = -\frac{\mu}{k_B T} = -\beta \mu \quad (7.45)$$

Rezultă:

$$\ln \Omega_R(E_R, N_R) \simeq \ln \Omega_R(E_0, N_0) - \beta E + \beta \mu N$$

și probabilitatea P_S este:

$$P_S \sim \exp(\ln \Omega_R) \sim \exp[\ln \Omega_R(E_0, N_0) - \beta(E - \mu N)] =$$

$$P_S \sim \{\exp \ln \Omega_R(E_0, N_0)\} \times \exp[-\beta(E - \mu N)]$$

Cum termenul $\exp[\ln \Omega_R(E_0, N_0)]$ este constant, îl vom nota cu C . Astfel:

$$P_S = C \exp[-\beta(E - \mu N)] \quad (7.46)$$

Constanta C se obține din condiția de normare:

$$1 = C \sum \exp[-\beta(E - \mu N)] \quad (7.47)$$

unde sumarea se face peste toate stările macroscopice în care se poate afla sistemul dat. Aceasta înseamnă practic o sumare peste toate valorile pe care le poate lua energia sistemului și peste toate valorile pe care le poate avea numărul de particule al sistemului.

Atunci, în cazul distribuției macrocanonice:

$$P_S = \frac{\exp[-\beta(E - \mu N)]}{\sum \exp[-\beta(E - \mu N)]} \quad (7.48)$$

Capitolul 8

Energia internă

Energia internă a unui sistem este formată din energia cinetică ε_c a particulelor constitutive (în general, molecule sau atomi), precum și energia potențială u a acestora:

$$E = \sum \varepsilon = \sum (\varepsilon_c + u)$$

Sumarea se face peste toate particulele din sistem. Energia cinetică a unei particule este:

$$\varepsilon_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (8.1)$$

unde p_x, p_y, p_z sunt proiecțiile impulsului pe cele trei axe de coordonate carteziane.

Energia potențială a unei particule depinde în principal de structura sistemului studiat (gaz, lichid, solid). Această energie este determinată de interacțiunea particulei cu celelalte particule ale sistemului. De cele mai multe ori se consideră că particula interacționează cu particulele din imediata sa vecinătate, sau că ea se află într-un câmp mediu creat de totalitatea particulelor sistemului. Pentru a înțelege natura și forma energiei potențiale a unei particule, vom considera că particula se deplasează doar pe axa Ox și energia potențială u este o funcție doar de distanța x . În plus, considerăm că $u = u(x)$ este determinată de interacțiunea cu o altă particulă considerată fixă și aflată în punctul $x = 0$. Dacă cele două particule se află la o distanță foarte mare una de alta ($x \rightarrow \infty$) se presupune în mod natural că energia potențială de interacțiune dintre ele este nulă. Cu alte cuvinte, particulele aflate la o distanță

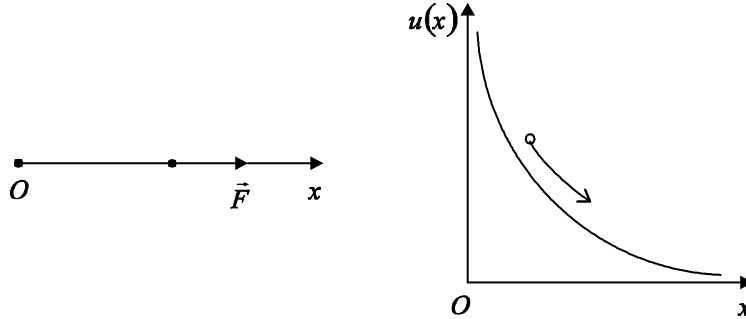


Figura 8.1: Forța repulsivă.

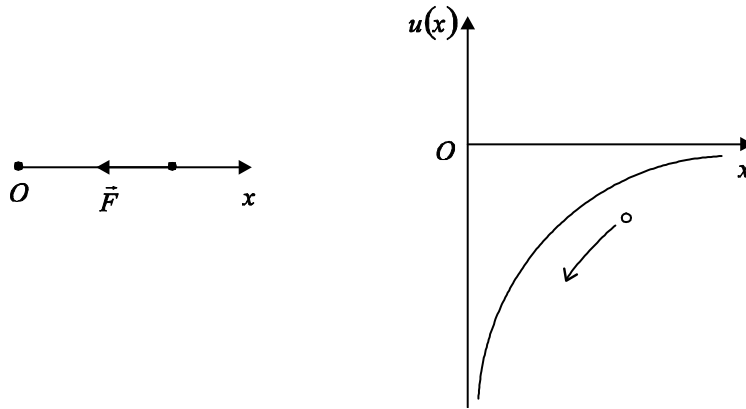


Figura 8.2: Forța atractivă.

foarte mare una de alta nu interacționează. Din cele discutate anterior rezultă că atunci când $x \rightarrow \infty$, $u(x) \rightarrow 0$. Forța care acționează asupra particulei considerate se exprimă ca:

$$F = -\frac{du}{dx} \quad (8.2)$$

Dacă forța este de tip repulsiv $F > 0$, $\frac{du}{dx} < 0$ și $u(x)$ este o funcție descrescătoare (Fig. 8.1). Dacă forța este de tip atractiv $F < 0$, $\frac{du}{dx} > 0$ și $u(x)$ este o funcție crescătoare (Fig. 8.2).

Pentru asigurarea stabilității corpurilor solide este necesar ca la distanțe mici să predomine forțele repulsive, iar la distanțe mari să predomine forțele attractive. În caz contrar, atomii s-ar îngrămădi într-un punct, fie s-ar dispersa în spațiu, iar sistemul ar fi unul instabil. Ca-

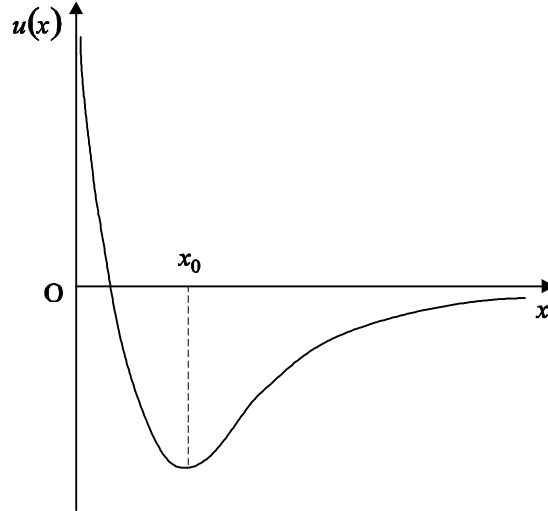


Figura 8.3: Energia potențială dintre două particule.

racterul acestor forțe este același, și pentru moleculele sau atomii care compun corpurile lichide și gazoase. Astfel, pentru ca sistemul format din cele două particule să fie stabil este necesar ca energia potențială să aibă forma din Fig. 8.3 cu un minim la o anumită distanță $x = x_0$, care poartă numele de *distanță de echilibru*. Dezvoltăm energia potențială a particulei în jurul punctului x_0 în serie Taylor:

$$u(x) = u(x_0) + \left. \frac{du}{dx} \right|_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2u}{dx^2} \right|_{x=x_0} (x - x_0)^2 \dots \quad (8.3)$$

Deoarece în $x = x_0$ particula este în echilibru:

$$\left. \frac{du}{dx} \right|_{x=x_0} = 0 \quad (8.4)$$

Atunci:

$$u(x) = u(x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2u}{dx^2} \right|_{x=x_0} (x - x_0)^2 \quad (8.5)$$

Pentru simplificare, notăm $u(x_0) = u_0$, $\left. \frac{d^2u}{dx^2} \right|_{x=x_0} = k$, unde k este constantă. Dacă se deplasează originea sistemului de coordonate în punctul

în care energia particulei considerate este minimă, relația (8.5) se scrie ca:

$$u(x) = u_0 + \frac{1}{2}kx^2 \quad (8.6)$$

Se observă că într-o primă aproximație energia potențială a unei particule este de tip elastic. Aceasta arată importanța studiului oscilatorului armonic atât în mecanica clasică cât și în mecanica cuantică.

Valoarea u_0 depinde de interacțiunile dintre particule. Deoarece interacțiunile depind de mișcarea particulelor și distanța dintre particule, u_0 depinde de presiune, temperatură și numărul de particule:

$$u_0 = u_0(T, p, N)$$

Pornind de la aceste considerații, vom putea să exprimăm energia unei particule din corpurile solide, lichide și gazoase.

8.1 Energia unei particule

a) Energia unei particule dintr-un solid

În solide u_0 are o valoare negativă, este aproximativ constantă și se schimbă foarte puțin atunci când temperatura și presiunea se modifică. Atomii sunt menținuți în apropierea pozițiilor de echilibru de interacțiunile electromagnetice. Ei se pot mișca în jurul acestor poziții pe trei direcții (execută oscilații de-a lungul fiecărei axe de coordonate). Atunci, energia totală a unui atom se scrie ca:

$$\varepsilon = u_0 + \frac{k}{2}x^2 + \frac{k}{2}y^2 + \frac{k}{2}z^2 + \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (8.7)$$

b) Energia unei particule dintr-un lichid

În cazul corpurilor lichide, moleculele interacționează mult mai slab și nu se poate considera că ele oscilează în jurul unor poziții de echilibru. În această situație, u_0 este mai degrabă o valoare medie a energiei potențiale de interacțiune a moleculei, deoarece moleculele în lichide sunt mai mobile și energia potențială de interacțiune se modifică rapid. La temperaturi joase valoarea este negativă deoarece moleculele se mișcă mult mai lent și au timp să-și minimizeze energia de interacțiune. Pe

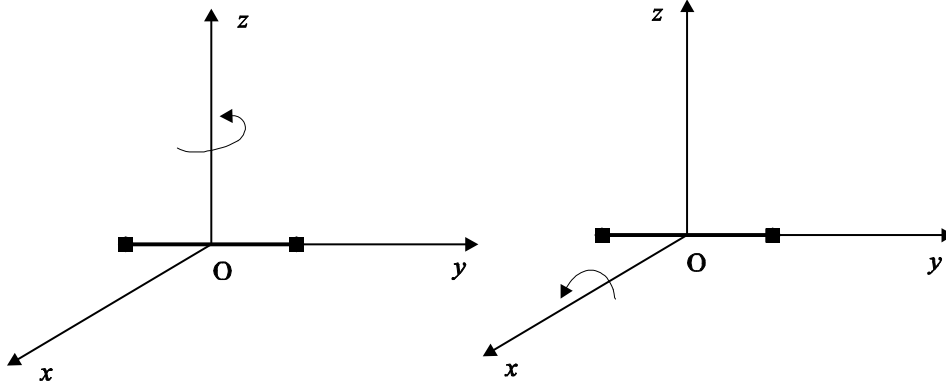


Figura 8.4: Mișcarea de rotație a unei molecule diatomice.

măsură ce temperatura crește, u_0 se apropie de zero, dar continuă să rămână negativă. Astfel, energia unei molecule de lichid este:

$$\varepsilon = u_0 + \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (8.8)$$

c) *Energia unei particule dintr-un gaz*

În gaze $u_0 = 0$, deoarece în majoritatea timpului moleculele sunt distanțate unele față de altele și interacțiunile dintre ele sunt aproape nule. Totuși, pentru gazele reale $u_0 \lesssim 0$ și cum moleculele lor sunt depărtate unele de altele, forțele care predomină între ele sunt de natură atractivă. Din acest motiv, energia internă a gazului real este mai mică decât energia internă a gazului ideal. Astfel, într-o primă aproximație energia unei molecule sau atom dintr-un gaz este:

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (8.9)$$

Relația (8.9) corespunde moleculelor gazelor monoatomice. În cazul gazelor biatomice este necesar să se țină cont și de mișcările proprii ale moleculelor, cum ar fi cele de rotație și vibrație. Dacă considerăm molecula sub forma unei haltere (cu distanța dintre atomi mult mai mare decât dimensiunea atomilor) mișcarea de rotație poate avea loc doar în jurul a două axe de rotație (energia de rotație în jurul axei care leagă cei doi atomi este nulă) ca în Fig. 8.4. Energia datorată rotației este de forma:

$$\varepsilon_r = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_z^2}{2I_z} \quad (8.10)$$

în care cu L_x și L_z sunt notate componentele momentului cinetic pe axele Oz și Ox , iar I_x și I_z sunt momentele de inerție corespunzătoare.

În plus, este posibil ca cei doi atomi ce formează moleculele să se apropie unul de altul, adică să vibreze. Energia de vibrație are doi termeni:

$$\varepsilon_v = \frac{1}{2\mu} p_{rel}^2 + \frac{k}{2} x_{rel}^2 \quad (8.11)$$

unde $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ este masa redusă și $p_{rel} = \mu v_{rel}$. Mărimile care au indicele "rel" se referă la mărimi relative.

Mișcările interne de rotație și vibrație internă nu pot fi tratate corespunzător decât cu ajutorul mecanicii cuantice. Energiile de rotație și vibrație nu pot lua orice valori; ele iau doar anumite valori, adică sunt cuantificate.

Atunci energia unei molecule biatomice este formată din trei termeni:

$$\varepsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_v + \varepsilon_r$$

8.2 Grade de libertate

Se observă că în toate cazurile energia unei molecule se poate scrie sub forma:

$$\varepsilon = u_0 + \sum_i b_i \xi_i^2 \quad (8.12)$$

în care b_i sunt constantele ($k/2, 1/2m, 1/2I_x \dots$), iar mărimile ξ_i reprezintă coordonate, impulsuri sau momente cinetice ($x, y, z, p_x, p_y, p_z, L_z, L_x, p_{rel}, x_{rel}$). Fiecare termen $b_i \xi_i^2$ reprezintă un mod în care particulele pot stoca energia. Aceste moduri distincte în care o moleculă poate stoca energia poartă numele de *grade de libertate*. Astfel, atomii dintr-un solid au șase grade de libertate. În cazul unui gaz monoatomic pentru care energia unei molecule este datorată numai mișcării de translație numărul gradelor de libertate este $\nu = 3$. Pentru un gaz biatomic $\nu = 5$ dacă se iau în considerare mișcările de translație și rotație și $\nu = 7$ dacă se ia în

considerație și mișcarea de vibrație. Trebuie remarcat că la temperaturi joase chiar în cazul moleculelor biatomice contează doar mișcarea de translație. La temperaturi intermediare, la energia moleculei biatomice contribuie și mișcarea de rotație, iar la temperaturi înalte trebuie luată în considerație și mișcarea de vibrație.

Dacă un sistem are N particule și fiecare particulă are ν grade de libertate, numărul de grade de libertate total al sistemului este $N\nu$.

O problemă care se pune este aceea a modului în care se distribuie energia între diversele grade de libertate. Răspunsul este dat de teorema *echipartiției energiei* pe grade de libertate. Pentru a da o justificare a acestei teoreme (nu o demonstrație) vom considera un oscilator armonic a cărui energie se compune din energia potențială $kx^2/2$ și energia cinetică $p^2/2m$. Se știe că energia cinetică medie este egală cu energia potențială medie. Generalizând acest fapt, se poate afirma că *energia medie corespunzătoare fiecărui grad de libertate este aceeași și egală cu $\frac{k_B T}{2}$, unde T este temperatura absolută, iar $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K este constanta Boltzmann*. Această afirmație reprezintă teorema echipartiției energiei pe grade de libertate.

Astfel energia medie a unei particule se poate scrie ca:

$$\bar{\varepsilon} = u_0 + \frac{\nu}{2} k_B T \quad (8.13)$$

Energia totală a N particule este:

$$E = N\bar{\varepsilon} = Nu_0 + \frac{N\nu}{2} k_B T \quad (8.14)$$

Partea din energia medie diferită de u_0 poartă numele de *energie termică*. Astfel pentru un sistem de N particule, energia termică totală este:

$$E_{term} = N\varepsilon_{term} = \frac{N\nu}{2} k_B T \quad (8.15)$$

Atunci când se furnizează energie sistemului fără a avea loc o transformare de fază variația energiei interne se scrie ca:

$$\Delta E = N\Delta u_0 + \frac{N\nu}{2} k_B \Delta T \quad (8.16)$$

În gaze și solide $\Delta u_0 = 0$, iar pentru lichide $\Delta u_0 > 0$.

În cazul transformărilor de fază care au loc la temperatură constantă (precum topirea) variația energiei interne se scrie ca:

$$\Delta E = N\Delta u_0 + \frac{N\Delta\nu}{2}k_B T \quad (8.17)$$

unde $\Delta u_0 \neq 0$, deoarece pentru diversele faze energia u_0 are valori diferite. În plus, în cazul unei transformări de fază avem $\Delta\nu \neq 0$, deoarece numărul gradelor de libertate ale unei molecule variază când se modifică faza.

Capitolul 9

Aplicații ale distribuției canonice

9.1 Distribuția după viteze a moleculelor unui gaz ideal

Pentru calcule se vor utiliza integralele standard:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = 2 \int_0^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (9.1)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\exp(-\alpha x^2)] \times x^{2n} dx = \frac{1 \times 3 \times 5 \times \dots \times (2n-1)}{2^n \alpha^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (9.2)$$

$$\int_0^{\infty} [\exp(-\alpha x^2)] \times x^{2n} dx = \frac{1 \times 3 \times 5 \times \dots \times (2n-1)}{2^{n+1} \alpha^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (9.3)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\exp(-\alpha x^2)] \times x^{2n+1} dx = 0 \quad (9.4)$$

$$\int_0^{\infty} [\exp(-\alpha x^2)] \times x^{2n+1} dx = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}} \quad (9.5)$$

9.1.1 Cazul unidimensional

Vom considera o particulă care se mișcă pe direcția Ox . Numărul de stări ale particulei când impulsul aparține intervalului $(p_x, p_x + dp_x)$ este proporțional cu dp_x , iar probabilitatea ca particula să se afle într-una din aceste stări este proporțională cu $\exp\left(-\frac{\beta p_x^2}{2m}\right)$. Probabilitatea ca particula să se afle într-una din stările cu impulsul în intervalul $(p_x, p_x + dp_x)$ este:

$$d\mathcal{P} = P(p_x) dp_x = C \exp\left(-\frac{\beta p_x^2}{2m}\right) dp_x \quad (9.6)$$

unde C este o constantă. Mărimea $P(p_x)$ este funcția de distribuție după impuls. Constanta C se determină din condiția de normare:

$$C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta p_x^2}{2m}\right) dp_x = 1 \quad (9.7)$$

Ținând cont de integrala (9.1) se obține:

$$C \times \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = 1 \quad (9.8)$$

și constanta de normare este:

$$C = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} \quad (9.9)$$

Atunci:

$$d\mathcal{P} = P(p_x) dp_x = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{\beta p_x^2}{2m}\right) dp_x \quad (9.10)$$

Funcția de distribuție după impuls în acest caz este:

$$P(p_x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{\beta p_x^2}{2m}\right) \quad (9.11)$$

9.1.2 Cazul tridimensional

În această situație probabilitatea ca cele trei componente ale impulsului să fie în intervalele $(p_x, p_x + dp_x)$, $(p_y, p_y + dp_y)$, $(p_z, p_z + dp_z)$ este:

$$d\mathcal{P} = dP(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = P(p_x) P(p_y) P(p_z) dp_x dp_y dp_z$$

Dacă se notează $dp_x dp_y dp_z = d^3p$ și $P(\vec{p}) = P(p_x)P(p_y)P(p_z)$ atunci:

$$d\mathcal{P} = P(\vec{p}) d^3p = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right] d^3p \quad (9.12)$$

unde

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \quad (9.13)$$

Dacă interesează doar distribuția după modulul impulsului, se exprimă $d^3p = dp_x dp_y dp_z$ în coordonate sferice:

$$d^3p = p^2 dp \sin\theta d\theta d\varphi \quad (9.14)$$

și se integrează după variabilele unghiulare:

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi$$

Astfel se obține probabilitatea ca modulul impulsului să fie în intervalul $(p, p + dp)$:

$$d\mathcal{P} = P(p) dp = 4\pi \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} p^2 \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp \quad (9.15)$$

și funcția de distribuție după mărimea impulsului este:

$$P(p) = 4\pi \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} p^2 \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) \quad (9.16)$$

Pentru a obține distribuția după viteze se ține cont că $p = mv$ și $dp = mdv$. Din (9.15) rezultă:

$$P(v)dv = 4\pi \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv \quad (9.17)$$

Deoarece $\beta = 1/k_B T$, funcția de distribuție după modulul vitezelor este:

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right) \quad (9.18)$$

Ea poartă numele de *distribuția Maxwell după viteze a moleculelor gazului ideal*. Forma funcției de distribuție după modulul vitezelor pentru heliu la 300 K este dată în Fig. 9.1.

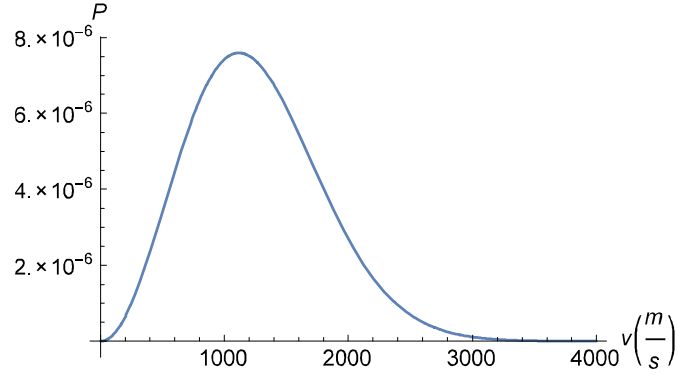


Figura 9.1: Funcția de distribuție pentru viteze în cazul heliului la 300 K..

Pornind de la această funcție de distribuție se pot calcula cu ajutorul integralelor (9.1) – (9.5) viteza medie și viteza pătratică medie.

Viteza medie este:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v P(v) dv = 4\pi \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (9.19)$$

Viteza pătratică medie este:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 P(v) dv = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv = \frac{3k_B T}{m} \quad (9.20)$$

Radicalul din viteza pătratică medie poartă numele de *viteză termică*:

$$v_T = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (9.21)$$

În plus, se poate calcula viteza cea mai probabilă. Pentru aceasta se pune condiția ca derivata în raport cu viteza a funcției de distribuție să fie nulă $\frac{dP}{dv} = 0$. Rezultă:

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (9.22)$$

Din relațiile (9.19), (9.21) și (9.22) rezultă:

$$\bar{v} = 1,128 v_p$$

$$v_T = 1,225 v_p$$

9.2 Distribuția Boltzmann

Distribuția Boltzmann caracterizează modul în care se distribuie particulele într-un câmp în care energia potențială a particulei este $u(x, y, z)$. Deoarece energia unei particule este:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + u(x, y, z) \quad (9.23)$$

probabilitatea ca particula să aibă coordonatele în intervalele $(x, x + dx)$, $(y, y + dy)$ și $(z, z + dz)$ și coordonatele impulsurilor în intervalele $(p_x, p_x + dp_x)$, $(p_y, p_y + dp_y)$ și $(p_z, p_z + dp_z)$ este:

$$d\mathcal{P} = C \exp \left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + u(x, y, z) \right) \right] dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (9.24)$$

Deoarece interesează doar probabilitatea ca particula să fie într-o anumită regiune a spațiului, se integrează după valorile impulsurilor. Deoarece integrala

$$\iiint_p \exp \left(-\frac{\beta p^2}{2m} \right) dp_x dp_y dp_z$$

este o constantă, rezultă că probabilitatea de localizare a particulei în elementul de volum $dx dy dz$ din jurul punctului de coordonate x, y, z indiferent de impulsul avut de particulă este:

$$d\mathcal{P} = C \exp[-\beta u(x, y, z)] dx dy dz \quad (9.25)$$

unde C este constanta de normare.

O aplicație a acestei distribuții este calculul densității unui gaz în funcție de înălțimea de la suprafața Pământului. Deoarece un astfel de sistem se află în câmpul gravitațional al Pământului, energia potențială a particulei este $u = mgz$. Dacă se consideră gazul într-un cilindru de arie S , se poate face integrala după coordonatele x și y . Rezultă că probabilitatea ca particula să se afle în intervalul $z, z + dz$ este:

$$d\mathcal{P} = CS \exp(-\beta mgz) dz \quad (9.26)$$

Numărul de particule aflate în cilindrul considerat între coordonatele z și $z + dz$ este proporțional cu probabilitatea $d\mathcal{P}$, adică:

$$dN = C'S \exp(-\beta mgz) dz \quad (9.27)$$

Atunci concentrația de particule este:

$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{dN}{Sdz} = C' \exp(-\beta mgz) \quad (9.28)$$

Dacă la suprafața Pământului ($z = 0$) concentrația particulelor este n_0 , atunci la înălțimea z aceasta se exprimă astfel:

$$n(z) = n_0 \exp(-mgz\beta) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad (9.29)$$

Deoarece densitatea este egală cu produsul dintre masa unei particule și concentrația de particule, densitatea urmează o lege similară cu cea dată de relația (9.29):

$$\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad (9.30)$$

Aplicație

Masa medie a unei molecule de aer este $m_0 = 5 \times 10^{-26}$ kg. Presupunând că temperatura este constantă și egală cu $T = 275$ K, la ce înălțime h , densitatea aerului este jumătate din cea de la suprafața Pământului? Se cunoaște $g = 9,8$ m/s².

Soluție:

Se pune condiția ca $\rho = \rho_0/2$ și din relația 9.30 se obține:

$$\exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right) = \frac{1}{2}$$

Atunci:

$$h = \frac{k_B T \ln 2}{mg} = \frac{1,38 \times 10^{-23} \times 275 \times 0,693}{5 \times 10^{-26} \times 9,8} = 5367 \text{ m}$$

9.3 Temperatura de excitare

Conceptul de energie de excitare se introduce în cazul sistemelor mici cu nivele discrete de energie și se referă la temperatura la care probabilitatea ca sistemul să fie în prima stare excitată este semnificativă. Pentru a înțelege acest concept, se poate considera ca exemplu atomul de hidrogen a cărui stare fundamentală are energia $\varepsilon_0 = -13,6$ eV. Prima

stare excitată a atomului de hidrogen are energia $\varepsilon_1 = -3,4$ eV. Deoarece probabilitatea ca un atom de hidrogen să se afle în starea de energie ε este

$$P = C \exp(-\beta\varepsilon)$$

atunci raportul dintre probabilitatea P_1 ca atomul să fie în prima stare excitată și probabilitatea P_0 ca atomul să fie în starea fundamentală, este:

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{C \exp(-\beta\varepsilon_1)}{C \exp(-\beta\varepsilon_0)} = \exp[-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)] \quad (9.31)$$

Dacă atomii de hidrogen sunt la temperatura $T = 295$ K, acest raport are valoarea:

$$\frac{P_1}{P_0} = \exp(-401) \simeq 0$$

Aceasta înseamnă că la temperatura camerei toți atomii de hidrogen se află în starea fundamentală.

Temperatura de excitare se definește ca raportul dintre diferența de energie dintre primele două nivele de energie și constanta Boltzmann.

$$T_e = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k_B} \quad (9.32)$$

În acest caz, raportul probabilităților P_1 și P_0 este:

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{1}{e}$$

În cazul atomului de hidrogen temperatura de excitare are valoarea $T_e = 113.260$ K. Această temperatură este foarte mare. La temperaturi obișnuite atomii de hidrogen se află în starea fundamentală.

Aplicație

Un gaz format din molecule cu masa de 5×10^{-26} kg, se află într-un cub cu latura de $a = 3$ m. Care este temperatura de excitație pentru mișcarea de translație?

Soluție:

Pentru aceasta trebuie găsită energia minimă pe care o poate avea molecula. Vom considera pentru aceasta relația de incertitudine a lui Heisenberg $\Delta x \Delta p \simeq h$. Considerând $\Delta x = a$ și $\Delta p = p$, se obține:

$$p = \frac{h}{a}$$

Energia corespunzătoare acestei valori a impulsului este:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2ma^2}$$

Considerând că în starea fundamentală $\varepsilon_0 = 0$, temperatura de excitație este:

$$T_e = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k_B} = \frac{h^2}{2ma^2 k_B} = 3,5 \times 10^{-20} \text{ K}$$

Chiar dacă am presupune că gazul se află într-o incintă mult mai mică, de exemplu într-un cub cu latura de 1 mm, temperatura de excitație a mișcării de translație ar fi foarte mică. Din acest motiv, la orice temperatură, pentru moleculele unui gaz trebuie considerate gradele de libertate de translație.

Aplicație

Momentul de inerție al unei molecule este $I = 2 \times 10^{-48} \text{ kg}\cdot\text{m}^2$. Momentul cinetic de rotație este $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, unde l poartă numele de număr cuantic orbital și ia valorile $l = 0, 1, 2, \dots$. Să se determine temperatura de excitație pentru această moleculă. Se cunoaște că $\hbar = h/2\pi = 1,055 \times 10^{-34} \text{ Js}$.

Soluție:

Energia de rotație a moleculei este într-o primă aproximație:

$$\varepsilon_r = \frac{L^2}{2I} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

Atunci temperatura de excitație pentru mișcarea de rotație este:

$$T_e = \frac{\varepsilon_r(l=1) - \varepsilon_r(l=0)}{k_B} = \frac{\hbar^2}{k_B I} = 403 \text{ K}$$

Aplicație

Prima stare vibrațională a unei molecule necesită o energie de excitație de $\varepsilon = 0,2 \text{ eV}$. Care este temperatura de excitație?

Soluție:

$$T_e = \frac{\varepsilon - 0}{k_B} = \frac{0,2 \times 1,6 \times 10^{-19}}{1,38 \times 10^{-23}} = 2100 \text{ K}$$

Aplicație

Un mol de lichid se află la temperatura camerei de $T = 295$ K. Fiecare moleculă are un moment magnetic. Ținând cont de efectele cuantice, componenta momentului magnetic pe direcția unui câmp magnetic μ_z poate lua una din valorile μ_B , 0 și $-\mu_B$, unde $\mu_B = 9,3 \times 10^{-24}$ J/T este magnetonul lui Bohr. Moleculele lichidului se află într-un câmp de inducție 2 T (Tesla). Se cunoaște că energia de interacțiune dintre câmpul magnetic și moleculele ce posedă moment magnetic este $-\mu_z B$.

Să se calculeze:

- valoarea mărimii $\beta B \mu_B$;
- probabilitățile ca o moleculă să se afle în cele trei stări;
- momentul magnetic mediu al moleculelor;
- momentul magnetic al întregii cantități de lichid.

Soluție:

a)

$$\beta B \mu_B = \frac{2 \times 9,3 \times 10^{-24}}{1,38 \times 10^{-23} \times 295} = 4,57 \times 10^{-3}$$

b) Conform relației (7.36) cele trei probabilități sunt:

$$P(-\mu_B) = C e^{\beta B \mu_B}$$

$$P(0) = C$$

$$P(\mu_B) = C e^{-\beta B \mu_B}$$

Constanta C se determină din condiția de normare:

$$P(-\mu_B) + P(0) + P(\mu_B) = 1$$

și rezultă:

$$C = \frac{1}{e^{\beta B \mu_B} + 1 + e^{-\beta B \mu_B}} = \frac{1}{1,0046 + 1 + 0,9954} = \frac{1}{3}$$

Atunci:

$$P(-\mu_B) = \frac{e^{\beta B \mu_B}}{3} = \frac{0,9954}{3} = 0,332$$

$$P(0) = 0,333$$

$$P(\mu_B) = \frac{e^{-\beta B \mu_B}}{3} = 0,335$$

c) Componenta medie a momentului magnetic pe axa Oz este:

$$\bar{\mu}_z = -\mu_B \times P(-\mu_B) + 0 \times P(0) + \mu_B \times P(\mu_B) = 0,003\mu_B$$

d) Pentru întreaga cantitate de substanță:

$$\mu_{total} = N_A \times \bar{\mu}_z = 1,68 \times 10^{-2} \text{ J/T}$$

9.4 Stări degenerate și benzi de energie

Se presupune că mai multe stări au aceeași energie ε . Spunem că nivelul respectiv este degenerat, gradul de degenerare fiind egal cu numărul de stări care au aceeași energie. Dacă gradul de degenerare al nivelului de energie ε_s este n_s , probabilitatea ca sistemul să aibă această energie este egală cu produsul dintre gradul de degenerare n_s și probabilitatea ca sistemul să fie într-una din aceste stări:

$$P(\varepsilon_s) = n_s P_s \quad (9.33)$$

Dacă nivelul de energie ε_i are gradul de degenerare n_i , iar nivelul de energie ε_j are gradul de degenerare n_j atunci raportul dintre probabilitățile $P(\varepsilon_i)$ și $P(\varepsilon_j)$ este:

$$\frac{P(\varepsilon_i)}{P(\varepsilon_j)} = \frac{n_i \exp(-\beta\varepsilon_i)}{n_j \exp(-\beta\varepsilon_j)} \quad (9.34)$$

O altă posibilitate este aceea în care o mulțime de stări sunt foarte apropiate între ele și sunt situate într-un interval energetic. Acestea formează o bandă de energie. Probabilitatea ca sistemul să aibă energia într-o bandă energetică este:

$$P = \sum_s n_s P_s = \int g(\varepsilon) P(\varepsilon) d\varepsilon \quad (9.35)$$

deoarece energiile stărilor fiind foarte apropiate suma poate fi transformată într-o integrală. În relația precedentă $g(\varepsilon)$ este densitatea de stări.

9.5 Echipartiția energiei

Se consideră o particulă (un sistem mic) cu un singur grad de libertate, a cărei energie este de forma $\varepsilon = b\xi^2$, unde ξ poate fi o coordonată,

componenta unui impuls sau a unui moment cinetic pe o axă și care poate varia între $-\infty$ și ∞ . Deoarece ξ variază în mod continuu și numărul de stări cuantice este proporțional cu mărimea $d\xi$, probabilitatea ca particula să se afle într-una din stările pentru care $\xi \in (\xi, \xi + d\xi)$ este:

$$dP = C \exp(-\beta b\xi^2) d\xi \quad (9.36)$$

Atunci energia medie a particulei se scrie ca:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int \varepsilon dP}{\int dP} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} b\xi^2 \exp(-\beta b\xi^2) d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta b\xi^2) d\xi} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2} \quad (9.37)$$

Aceasta înseamnă că energia medie asociată fiecărui grad de libertate a sistemului este egală cu $k_B T/2$.

9.6 Fenomene de transport în gaze

9.6.1 Fluxul particulelor

Dacă o mulțime de particule se deplasează cu viteza v_x paralelă cu axa Ox , iar densitatea lor este n , în intervalul de timp Δt printr-o suprafață S perpendiculară pe axă Ox trec

$$N = S n v_x \Delta t \quad (9.38)$$

particule.

Densitatea fluxului de particule reprezintă numărul de particule ce trec prin unitatea de suprafață în unitatea de timp:

$$J_x = \frac{N}{S \Delta t} = n v_x \quad (9.39)$$

În general particulele se mișcă cu viteze diferite, astfel că numărul de particule din unitatea de volum cu viteza $v_x \in (v_x, v_x + dv_x)$ este:

$$dn = n P(v_x) dv_x \quad (9.40)$$

Atunci:

$$dJ_x = n P(v_x) v_x dv_x \quad (9.41)$$

Rezultă:

$$J_x = \int_{v_x > 0} dJ_x = n \int_0^{\infty} P(v_x) v_x dv_x \quad (9.42)$$

9.6.2 Presiunea creată de un gaz

Când o moleculă lovește un perete perpendicular pe axa Ox , dacă ciocnirea este elastică valoarea impulsului moleculei se modifică de la mv_x la $-mv_x$, deci variația impulsului este $-2mv_x$. În baza legii conservării impulsului, peretele reflector trebuie să câștige un impuls egal cu minus variația impulsului moleculei, adică $\Delta p = 2mv_x$. Forța care acționează asupra peretelui de suprafață S datorată moleculelor cu componenta după Ox a vitezei cuprinsă în intervalul $(v_x, v_x + dv_x)$ este egală cu produsul dintre variația impulsului și numărul de ciocniri în unitatea de timp. Într-o secundă vor cădea pe peretele de suprafață S toate moleculele care se găsesc la o distanță mai mică sau egală cu v_x de perete, astfel că numărul ciocnirilor este $dN = v_x S dn = v_x S n P(v_x) dv_x$

$$dF = \Delta p dN = 2mnSv_x^2 P(v_x) dv_x \quad (9.43)$$

Forța care acționează asupra suprafeței S se obține integrând expresia (9.43) după valorile componente v_x a moleculelor care se îndreaptă spre peretele considerat. Aceste valori sunt cuprinse între 0 și ∞ .

$$F = 2mnS \int_0^{\infty} v_x^2 P(v_x) dv_x \quad (9.44)$$

Presiunea p ce acționează asupra peretelui (care nu trebuie confundată cu impulsul) este:

$$p = \frac{F}{S} = 2mn \int_0^{\infty} v_x^2 P(v_x) dv_x \quad (9.45)$$

Dacă se ține cont de relația 9.10, de faptul că $p_x = mv_x$ și $dp_x = m dv_x$ atunci:

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} \exp\left[-\frac{\beta m v_x^2}{2}\right] \quad (9.46)$$

și din 9.45 rezultă:

$$p = nk_B T \quad (9.47)$$

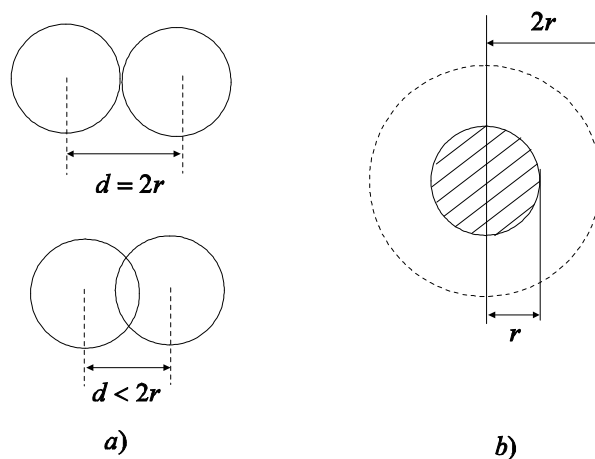


Figura 9.2: a) Interacțiunea dintre două molecule poate avea loc dacă distanța dintre centrele lor ajunge $d < 2r$. b) Secțiunea eficace a unei molecule rigide cu raza r .

9.6.3 Mărimi caracteristice ciocnirilor dintre molecule

Secțiunea eficace

Procesele de ciocnire dintre molecule se consideră elastice dacă structura internă a moleculelor nu se modifică. Pentru studierea ciocnirilor ar trebui cunoscute dimensiunile geometrice ale moleculelor. Vom limita considerațiile făcute la molecule cu simetrie sferică și vom considera raza acestora ca fiind dată de raza de interacțiune moleculară. Pentru aceasta vom considera un model în care moleculele se comportă ca niște bile perfect elastice. Dacă raza unei molecule este r , distanța maximă dintre centrele a două molecule care interacționează este $2r$ (Fig. 9.2).

Putem astfel înconjura o moleculă cu un cerc de rază $d = 2r$. Dacă în procesul de agitație termică centrul unei alte molecule cade în interiorul acestui cerc, cele două molecule interacționează. Această arie poartă numele de *secțiune eficace* de interacțiune. Ea se notează cu σ și este:

$$\sigma = \pi d^2 = 4\pi r^2 \quad (9.48)$$

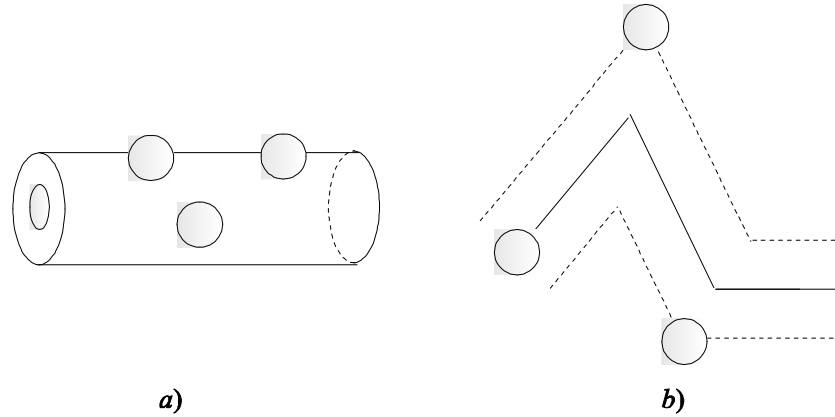


Figura 9.3: a) Mișcarea unei molecule în interiorul unui cilindru de diametru $2r$ în interiorul căruia au loc ciocnirile acesteia cu celelalte molecule. b) Drumul real al unei molecule care suferă ciocniri.

Număr mediu de ciocniri în unitatea de timp

Considerăm un gaz ideal unde, cu excepția ciocnirilor, moleculele nu vor interacționa. Drumul străbătut de o moleculă între două ciocniri poartă numele de drum liber. Deoarece numărul de molecule este foarte mare, numărul de ciocniri suferite de o moleculă este foarte mare, drumurile libere ale moleculelor au valori diferite. Din acest motiv, vom fi interesați de drumul liber mediu parcurs de molecule. La fel, numărul de ciocniri al unei molecule în unitatea de timp poate fi diferit la diverse momente de timp. Astfel, și în acest caz, vom discuta de numărul mediu de ciocniri în unitatea de timp.

Presupunem că molecula care este privită ca o sferă rigidă cu raza r traversează un gaz ale cărui molecule (considerate în repaus) sunt uniform distribuite în spațiu. Atunci, în timp de o secundă molecula se va ciocni cu toate moleculele dintr-un volum egal cu $\sigma\bar{v}$, unde \bar{v} este viteza medie (Fig. 9.3 a).

În realitate însă, mișcarea unei molecule este o linie frântă în punctele în care aceasta se ciocnește cu alte molecule (Fig. 9.3b). Astfel, numărul mediu de ciocniri din unitatea de timp va fi:

$$z = n\sigma\bar{v} \quad (9.49)$$

unde n este concentrația de molecule. Dacă se ține cont că și moleculele

cu care molecula considerată se ciocnește sunt în mișcare, în locul vitezei medii trebuie considerată viteza relativă medie. Aceasta este $\bar{v}_{rel} = \sqrt{2}\bar{v}$. Rezultă:

$$z = \sqrt{2}n\sigma\bar{v} \quad (9.50)$$

9.6.4 Drum liber mediu

Drumul liber mediu este egal cu raportul dintre drumul mediu parcurs în timpul t și numărul de ciocniri din timpul t :

$$\bar{l} = \frac{\bar{v}t}{zt} = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{1}{4\sqrt{2}n\pi r^2} \quad (9.51)$$

Să considerăm cazul azotului în condiții standard (presiunea 1 atm și temperatura 273 K). Deoarece $r \sim 1,9 \times 10^{-10}$ m, $n = 2,7 \times 10^{25}$ m⁻³ și $\bar{v} = 5 \times 10^2$ m/s rezultă:

$$z = 8,6 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \quad (9.52)$$

$$l = 0,6 \times 10^{-7} \text{ m} \quad (9.53)$$

Deoarece $r \ll l$ rezultă că timpul de interacțiune între molecule este mult mai mic decât timpul în care molecula se află în mișcare rectilinie.

Din ecuația (9.51) rezultă $\bar{l} \sim 1/n$, adică drumul liber este invers proporțional cu presiunea $\bar{l} \sim 1/p$. Din relația (9.51) rezultă că drumul liber nu depinde de temperatură. Practic însă, există o slabă dependență de aceasta deoarece σ scade cu creșterea vitezei moleculelor.

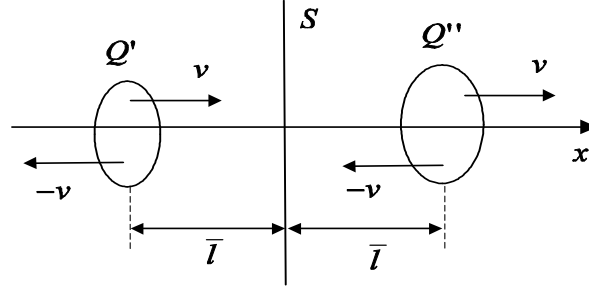
9.6.5 Densitatea fluxurilor pentru diferite fenomene de transport în gaze

O mărime care este inegal distribuită va fi uniformizată datorită mișcării termice care determină o amestecare a moleculelor. Modul în care are loc transportul difuziv al mărimii respective depinde de viteza moleculelor și drumul liber mediu. Considerăm o mărime a cărei densitate Q variază de-a lungul axei Ox . Exemple sunt:

1. Difuzia moleculară

În acest caz, densitatea $Q(x)$ este concentrația moleculelor n care variază de-a lungul axei Ox :

$$Q(x) = n(x) \quad (9.54)$$

Figura 9.4: Transportul mărimii Q .

2. Conducția termică

În acest caz densitatea $Q(x)$ este densitatea de energie termică care variază de-a lungul axei Ox prin intermediul temperaturii:

$$Q(x) = n \left[\frac{\nu}{2} k_B T(x) \right] \quad (9.55)$$

unde ν este numărul de grade de libertate asociat fiecărei particule, iar n este densitatea particulelor.

3. Curgerea vâscoasă

În acest caz, densitatea $Q(x)$ este densitatea de impuls pe Oy transferat de-a lungul axei Ox :

$$Q(x) = nmv_y(x)$$

Pentru început, considerăm că particulele se deplasează de-a lungul axei Ox , drumul liber mediu fiind \bar{l} , iar viteza acestora este aceeași și egală cu v , considerată pozitivă dacă particulele se deplasează de la stânga la dreapta.

Considerăm situația din Fig. 9.4 în care suprafața S este perpendiculară pe axa Ox , iar de o parte și alta a acesteia densitatea mărimii Q este Q' la stânga și Q'' la dreapta. Distanțele de la suprafața S la pozițiile la care am considerat cele două densități sunt egale cu drumul liber mediu \bar{l} pentru ca mișcarea moleculelor să se facă fără ciocniri când trec dintr-o parte în alta.

Densitatea fluxului mărimii respective de la stânga la dreapta este:

$$J_+ = \frac{Q'}{2}v$$

deoarece jumătate din particulele aflate în stânga suprafeței S se vor deplasa de la dreapta la stânga și jumătate din particule de la stânga la dreapta. Din același motiv densitatea fluxului mărimii respective de la dreapta la stânga este:

$$J_- = -\frac{Q''}{2}v$$

Astfel densitatea de flux net este

$$J_Q = -\frac{v}{2}(Q'' - Q') = -\frac{v}{2} \frac{dQ}{dx} 2\bar{l} = -\frac{dQ}{dx} \bar{l}v \quad (9.56)$$

În realitate însă, particulele se mișcă în toate direcțiile. Deoarece interesează transportul mărimii respective de-a lungul axei Ox în loc de \bar{l} , vom considera mărimea $\bar{l}_x = \bar{l} \cos \theta$ care este proiecția drumului liber mediu pe axa Ox și în locul lui v , mărimea $v_x = v \cos \theta$ unde θ este unghiul format de direcția vitezei cu axa Ox . Deoarece θ , pentru particulele care se deplasează de la stânga la dreapta, ia valori în intervalul $[0, \pi/2]$ este necesar că în locul produsului $\bar{l}v$ să se considere media produsului $\bar{l}_x v_x$:

$$\begin{aligned} (\bar{l}_x v_x)_{\text{mediu}} &= \bar{l} \left(\int_0^\infty v P(v) dv \right) \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\ (\bar{l}_x v_x)_{\text{mediu}} &= \frac{1}{3} \bar{l} \int_0^\infty v P(v) dv = \frac{\bar{l}\bar{v}}{3} \end{aligned} \quad (9.57)$$

Astfel, densitatea fluxului mărimii Q este:

$$J_Q = -\frac{dQ}{dx} (\bar{l}_x v_x)_{\text{mediu}} = -\frac{\bar{l}\bar{v}}{3} \frac{dQ(x)}{dx} \quad (9.58)$$

În cazul difuziei:

$$J_x = -\frac{\bar{l}\bar{v}}{3} \frac{dn}{dx} = -D \frac{dn}{dx} \quad (9.59)$$

Mărimea:

$$D = \frac{\bar{l}\bar{v}}{3}$$

poartă numele de *coeficient de difuzie*.

În cazul conducției termice:

$$J_x = -\frac{\bar{l}\bar{v}}{3} n \frac{\nu}{2} k_B \frac{dT}{dx} = -k \frac{dT}{dx} \quad (9.60)$$

unde

$$k = \frac{\bar{l}\bar{v}}{3} n \frac{\nu}{2} k_B = \frac{1}{3} n \bar{l}\bar{v} \frac{C_V}{N_A}$$

este coeficientul de conductivitate termică.

În cazul curgerii vâscoase:

$$J_x = -\frac{\bar{l}\bar{v}}{3} nm \frac{dv_y(x)}{dx} \quad (9.61)$$

unde:

$$\eta = nm \frac{\bar{l}\bar{v}}{3} = \rho \frac{\bar{l}\bar{v}}{3}$$

este coeficientul de vâscozitate.

Ca o observație, în cazul curgerii vâscoase (de-a lungul axei Oy) densitatea fluxului reprezintă impulsul transferat prin suprafața de arie perpendiculară pe axa Ox în unitatea de timp:

$$J_x = \frac{\Delta p}{S \Delta t} = \frac{F}{S} = \eta \frac{dv_y(x)}{dx} \quad (9.62)$$

Această mărime reprezintă practic forța de frecare dintre două straturi pe unitatea de suprafață. Trebuie să se facă distincție între v_y care reprezintă o viteză de curgere macroscopică de-a lungul axei Oy și viteza medie \bar{v} care reprezintă viteza medie a mișcării de agitație termică.

Capitolul 10

Funcția de partiție

10.1 Definiția funcției de partiție

Când un sistem interacționează cu un termostat probabilitatea ca sistemul să fie în starea de energie E_S este:

$$P_S = C \exp(-\beta E_S) \quad (10.1)$$

Din condiția de normare a probabilităților se poate determina constanta C :

$$\sum_S P_S = C \sum_S \exp(-\beta E_S) = 1 \quad (10.2)$$

unde sumarea se face peste toate stările sistemului.

$$C = \frac{1}{\sum_S \exp(-\beta E_S)}$$

Atunci probabilitatea P_S se scrie ca:

$$P_s = \frac{\exp(-\beta E_S)}{\sum_S \exp(-\beta E_S)} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_S) \quad (10.3)$$

unde suma:

$$Z = \sum_S \exp(-\beta E_S) \quad (10.4)$$

poartă numele de *funcție de partiție*.

Ca observație, trebuie remarcat că fiecare termen este proporțional cu probabilitatea corespunzătoare stării respective, adică cu numărul de stări microscopice ale sistemului. Funcția de partiție depinde în general de trei variabile T, V și N , unde T – temperatura sistemului este și temperatura termostatului cu care sistemul este în contact, iar V și N sunt volumul și numărul de particule ale sistemului. În general E_S , energia unui stări, este o mărime care depinde de numărul de particule și volum.

10.1.1 Calculul valorilor medii cu ajutorul funcției de partiție

Energia medie a sistemului \bar{E} care practic este energia sa internă se calculează pornind de la relația (10.4):

$$\bar{E} = \sum_S P_S E_S = \frac{1}{Z} \sum_S E_S \exp(-\beta E_S) \quad (10.5)$$

Dar cum:

$$E_S \exp(-\beta E_S) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_S) \quad (10.6)$$

se poate scrie:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{1}{Z} \sum_S \frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_S) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_S \exp(-\beta E_S) \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) \end{aligned} \quad (10.7)$$

Putem exprima energia medie făcând derivata la temperatura. Pentru aceasta vom considera două derivate:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_S) = -E_S \exp(-\beta E_S) \quad (10.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \exp(-\beta E_S) = \frac{E_S}{k_B T^2} \exp(-\beta E_S) \quad (10.9)$$

Astfel din relațiile (10.8) și (10.9) se poate determina relația generală:

$$\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta}$$

Atunci:

$$\bar{E} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (10.10)$$

Media pătratului energiei este:

$$\overline{E^2} = \sum_S P_S E_S^2 = \frac{1}{Z} \sum_S E_S^2 \exp(-\beta E_S) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \sum_S \exp(-\beta E_S) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (10.11)$$

Astfel se poate determina abaterea pătratică medie a energiei:

$$\begin{aligned} \sigma_E^2 &= \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ \sigma_E^2 &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\ln Z) = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = k_B T^2 C_V \end{aligned} \quad (10.12)$$

unde C_V este capacitatea calorică a sistemului la volum constant.

10.1.2 Energia liberă și entropia

În cazul unui sistem închis în care numărul de particule este constant se obține:

$$\bar{F} = \bar{E} - T\bar{S} = \bar{E} + T \frac{\partial \bar{F}}{\partial T} \quad (10.13)$$

unde cu bară am notat valorile medii ale energiei libere, energiei și entropiei sistemului. Atunci:

$$\bar{F} - T \frac{\partial \bar{F}}{\partial T} = \bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)$$

$$\frac{\bar{F}}{T^2} - \frac{1}{T} \frac{\partial \bar{F}}{\partial T} = k_B \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{F}}{T} \right) = -k_B \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{F}}{T} + k_B \ln Z \right) = 0$$

de unde rezultă (dacă se ține cont de Principiul al III-lea):

$$\frac{\bar{F}}{T} + k_B \ln Z = 0 \quad (10.14)$$

Astfel:

$$\bar{F} = -k_B T \ln Z \quad (10.15)$$

Entropia sistemului se determină din relația:

$$\bar{S} = -\frac{\partial \bar{F}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln Z) \quad (10.16)$$

În continuare, când se vor calcula mărimile ce rezultă din cunoașterea funcției de partiție vom renunța la notația cu bară deasupra simbolului mărimii respective.

10.1.3 Sub sisteme identice

Presupunem că sistemul constă din două subsisteme A și B. Energia sistemului combinat este suma energiilor celor două sisteme. Atunci:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_s \exp(-\beta E_s) = \sum_{a,b} \exp[-\beta (E_a + E_b)] \\ Z &= \sum_a \exp(-\beta E_a) \sum_b \exp(-\beta E_b) = Z_A Z_B \end{aligned} \quad (10.17)$$

Extinzând pentru mai multe subsisteme rezultă:

$$Z_{total} = Z_A Z_B Z_C \dots \quad (10.18)$$

Dacă subsistemele sunt identice:

$$Z_A = Z_B = \dots = Z_N = \xi \quad (10.19)$$

unde ξ este funcția de partiție pentru un singur sistem.

Deoarece există $N!$ moduri de a aranja N sisteme, dacă sistemele sunt identice funcția de partiție trebuie împărțită la $N!$. Această corecție este necesară dacă sistemele sunt clasice și nu ocupă aceleași stări. În cazul sistemelor cuantice, aceasta poate să nu mai fie valabilă, deoarece într-o

stare pot exista mai multe sisteme. Astfel în cazul sistemelor clasice, compuse din N subsisteme identice:

$$Z = \frac{1}{N!} \xi^N = \left(\frac{e\xi}{N} \right)^N \quad (10.20)$$

unde am folosit formula lui Stirling:

$$N! = \left(\frac{N}{e} \right)^N \quad (10.21)$$

Atunci energia liberă pentru N sisteme clasice identice se exprimă astfel:

$$\bar{F} = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln \left(\frac{e\xi}{N} \right) \quad (10.22)$$

În cazul sistemelor cuantice identice:

$$Z = \xi^N \quad (10.23)$$

10.2 Funcția de partiție pentru un gaz

Considerăm un gaz ideal format din molecule identice care nu interacționează între ele. Energia internă a unei molecule poate fi considerată ca sumă a trei termeni: energie datorată translației ε_t , energie datorată rotației ε_r și energie datorată vibrației ε_v :

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_v + \varepsilon_r \quad (10.24)$$

Se pot avea în vedere și alte tipuri de energie, dar pe acestea nu le vom lua în considerație. Atunci funcția de partiție pentru o moleculă se poate scrie:

$$\zeta = \sum_{t,r,v} e^{-\beta(\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v)} = \sum_t e^{-\beta\varepsilon_t} \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} \sum_v e^{-\beta\varepsilon_v} = \xi_t \xi_r \xi_v \quad (10.25)$$

Astfel, funcția de partiție se poate scrie ca un produs de trei termeni: unul datorat translației, altul datorat rotației și altul datorat vibrației.

Vom considera pe rând termenii datorati translației, vibrației și rotației:

10.2.1 Termenul datorat translației

În acest caz, stările de energie sunt foarte apropiate, astfel că suma poate fi transformată într-o integrală:

$$\xi_t = \sum_t \exp(-\beta\varepsilon_t) = \int \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) \frac{d^3r d^3p}{h^3} \quad (10.26)$$

Integrala după coordonatele carteziene este egală cu volumul în care se află gazul, iar integrala din spațiul impulsului se scrie în coordonate sferice:

$$\xi_t = \frac{V}{h^3} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) p^2 dp \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \quad (10.27)$$

Se obține:

$$\xi_t = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (10.28)$$

10.2.2 Termenul datorat rotației

Energia de rotație este:

$$\varepsilon_r = \frac{L^2}{2I} \quad (10.29)$$

unde L este momentul cinetic, iar I este momentul de inerție. În mecanica cuantică momentul cinetic este o mărime cuantificată, adică el nu poate lua decât anumite valori:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad \text{cu} \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (10.30)$$

Numărul întreg l poartă numele de număr cuantic orbital, iar $\hbar = h/2\pi$. Mai mult, momentul cinetic are cuantificată și direcția după mărimea proiecției sale pe axa Oz . Cum există $2l+1$ posibile orientări ale momentului cinetic pentru care modulul momentului cinetic are aceeași valoare, rezultă că o stare (în absența unui câmp extern) este $2l+1$ degenerată. Atunci:

$$\xi_r = \sum_r \exp(-\beta\varepsilon_r) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{\beta l(l+1)\hbar^2}{2I}\right] \quad (10.31)$$

Dacă mărimea $k_B T$ este mult mai mică în raport cu energia necesară excitației în prima stare, $T \ll T_e$ (temperatura de excitare este pentru mișcarea de rotație în jur de 5 – 10 K) sistemul se află în stare fundamentală și atunci $\zeta_r = 1$. Dar când $T \gg T_e$ suma se transformă într-o integrală:

$$\xi_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\beta \hbar^2 l(l+1)}{2I}} \Delta l = \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\beta \hbar^2 l(l+1)}{2I}} dl \quad (10.32)$$

Integrala se simplifică dacă se face substituția $x = l(l+1)$ și $dx = (2l+1)dl$. Atunci relația (10.32) devine:

$$\xi_r = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 x}{2I}\right) dx = \frac{2I}{\beta \hbar^2} = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \quad (10.33)$$

10.2.3 Termenul datorat vibrației

În cazul mișcării de vibrație $\varepsilon_v = \varepsilon_n = n\hbar\omega$, dacă se consideră că starea fundamentală are energia egală cu zero. Numărul cuantic n poate lua valori întregi, inclusiv valoarea zero. Atunci:

$$\xi_v = \sum e^{-\beta\varepsilon_v} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega\beta} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} \quad (10.34)$$

deoarece $e^{-\hbar\omega\beta} < 1$.

În cazul în care:

$$\hbar\omega\beta = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \gg 1 \quad (10.35)$$

adică atunci când $T \ll \frac{\hbar\omega}{k_B} = T_e$ rezultă:

$$\xi_v = 1 \quad (10.36)$$

Trebuie remarcat că temperatura de excitație T_e pentru mișcarea de vibrație este în jur de 1000 K. În cazul în care:

$$\hbar\omega\beta = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1 \quad (10.37)$$

adică atunci când $T \gg \frac{\hbar\omega}{k_B} = T_e$ rezultă:

$$\xi_v = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} = \frac{1}{1 - 1 + \hbar\omega\beta} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (10.38)$$

Rezultă că funcția de partiție pentru un gaz care conține N molecule de gaz ideal se exprimă astfel:

$$Z = \left(\frac{e\xi_t \xi_r \xi_v}{N} \right)^N \quad (10.39)$$

La temperaturi foarte joase unde $\xi_r = \xi_v = 1$:

$$Z = \left(\frac{eV}{N} \right)^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} = C_1 \left(\frac{VT^{3/2}}{N} \right)^N \quad (10.40)$$

La temperaturi intermediare $\xi_v = 1$:

$$Z = \left(\frac{eV}{N} \right)^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \left(\frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \right)^N = C_2 \left(\frac{VT^{5/2}}{N} \right)^N \quad (10.41)$$

La temperaturi înalte:

$$Z = \left(\frac{eV}{N} \right)^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \left(\frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \right)^N \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^N = C_3 \left(\frac{VT^{7/2}}{N} \right)^N \quad (10.42)$$

Mărimile C_1 , C_2 și C_3 sunt constante.

Aplicație

Să se studieze un sistem fizic format din N oscilatoare clasice unidimensionale armonice și independente care oscilează cu frecvența ν .

Soluție:

Deoarece oscilatoarele sunt independente, funcția de partiție Z a sistemului este:

$$Z = \left(\frac{e\xi}{N} \right)^N$$

unde ξ este funcția de partiție a unui oscilator. Cum energia unui oscilator armonic este:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

funcția de partiție ξ este:

$$\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right)} dp dx = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\pi}{\beta \omega}$$

și ținând cont că $\beta = 1/k_B T$

$$\xi = \frac{2\pi}{\beta\omega} = \frac{2\pi k_B T}{\omega}$$

Atunci:

$$Z = \left(\frac{2\pi e k_B T}{\omega N} \right)^N$$

Astfel:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln \left(\frac{2\pi e k_B T}{\omega N} \right)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B N \ln \frac{2\pi e k_B T}{\omega N} + k_B N$$

$$E = F + TS = N k_B T$$

Atunci capacitatea calorică la volum constant a acestui sistem este:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = N k_B$$

Aplicație

Un sistem fizic este format din N oscilatoare cuantice armonice independente. Fiecare oscilator are spectrul de energie:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad \text{unde } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Să se determine energia liberă F , entropia S , energia internă U și capacitatea calorică la volum constant C_V .

Soluție:

Deoarece oscilatoarele sunt independente, funcția de partiție este:

$$Z = (\xi)^N$$

unde ξ este funcția de partiție pentru un oscilator independent:

$$\xi = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \frac{e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Atunci:

$$Z = \frac{e^{-\beta\frac{N\hbar\omega}{2}}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^N}$$

Energia liberă a sistemului este:

$$F = -k_B T \ln Z = N \left[\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}) \right]$$

Entropia este:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -N \left[k_B \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}) - \frac{\frac{\hbar\omega}{T} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \right]$$

Energia internă a sistemului este:

$$E = F + TS = N \left(\frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \right) = N \left(\frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right)$$

Capacitatea calorică la volum constant este:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = N k_B (\beta \hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar\omega}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2}$$

Pentru temperaturi foarte mari se ajunge practic în cazul clasic.

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1 \quad \text{și} \quad e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \simeq 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

Atunci:

$$E = N \left(\frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} \right) = \frac{N \hbar\omega}{2} + N k_B T$$

expresie care este identică cu cea obținută în cazul clasic până la o constantă aditivă $\frac{N \hbar\omega}{2}$. Dacă se consideră energia pe particulă

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \hbar\omega + k_B T$$

se observă că aceasta are o componentă constantă $\frac{1}{2} \hbar\omega$ numită *energia de zero a oscilatorului* și o parte care depinde de temperatură.

Capitolul 11

Statistici cuantice

Pentru a introduce statisticile cuantice vom considera distribuția macrocanonică în care sistemul poate avea un număr variabil de particule. Vom considera că particulele din care este format sistemul nu interacționează între ele, iar fiecare particulă se poate afla pe nivele de energie ε_i unde $i = 1, 2, 3, \dots$. Pe fiecare nivel se pot afla n_i particule. Atunci numărul total de particule din sistem, precum și energia totală a sistemului se pot scrie ca:

$$N = \sum_i n_i \quad (11.1)$$

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (11.2)$$

Relația (7.46) devine:

$$P = C \exp \left[-\beta \left(\sum_i n_i \varepsilon_i - \mu \sum_i n_i \right) \right] = \prod_i C_i \exp [-\beta (n_i \varepsilon_i - \mu n_i)] \quad (11.3)$$

$$P = \prod_i P_i \quad (11.4)$$

unde:

$$P_i = C_i \exp [-\beta (n_i \varepsilon_i - \mu n_i)] \quad (11.5)$$

poate fi interpretată ca fiind probabilitatea ca pe nivelul de energie ε_i să se afle n_i particule. Dacă se renunță la indicele i , relația (11.5) se poate

scrie ca:

$$P_n = C e^{-n\beta(\varepsilon-\mu)} \quad (11.6)$$

unde P_n este probabilitatea ca pe nivelul de energie ε să existe n particule, iar C este o constantă care se obține din condiția de normare:

$$\sum_n P_n = \sum_n C e^{-n\beta(\varepsilon-\mu)} = 1 \quad (11.7)$$

Rezultă

$$C = \frac{1}{\sum_n e^{-n\beta(\varepsilon-\mu)}} \quad (11.8)$$

Este mai convenabil să notăm cu $x = \beta(\varepsilon - \mu)$. Atunci:

$$P_n = C e^{-nx} \quad \text{și} \quad C = \frac{1}{\sum_n e^{-nx}} \quad (11.9)$$

Pornind de la relațiile (11.8) sau (11.9) se poate calcula numărul mediu de particule \bar{n} dintr-o stare de energie ε , adică *numărul mediu de ocupare*:

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \sum_n n P_n = C \sum_n n e^{-nx} = -C \sum_n \frac{\partial e^{-nx}}{\partial x} \\ \bar{n} &= -\frac{1}{\sum_n e^{-nx}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_n e^{-nx} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} \ln \left(\sum_n e^{-nx} \right) \end{aligned} \quad (11.10)$$

11.1 Fermioni și bozoni

Din cele discutate anterior, determinarea numărului mediu de ocupare al unei stări se reduce la calculul sumei $\sum_n e^{-nx}$. Această sumă va fi obținută în mod distinct pentru două tipuri de particule, fermioni și bozoni.

a) *Pentru fermioni*, care sunt particule cu spin semiîntreg (electronii, protonii, neutronii) principiul de excluziune Pauli nu permite ca o stare să fie ocupată de mai mult de o particulă. Atunci suma $\sum_n e^{-nx}$ devine:

$$\sum_{n=0}^1 e^{-nx} = e^0 + e^{-x} = 1 + e^{-x}$$

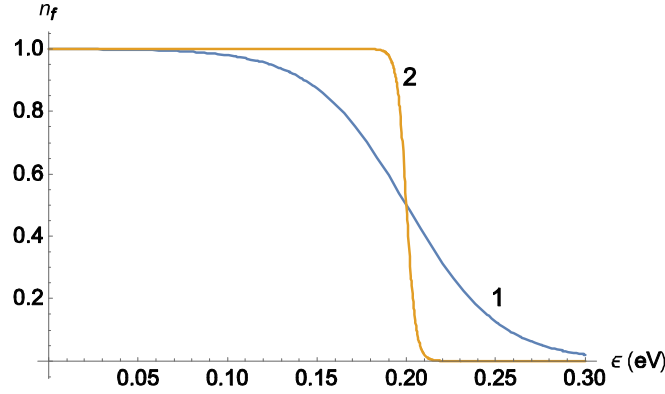


Figura 11.1: Numărul mediu de ocupare în cazul $\mu = 0,2$ eV și temperatura $T = 300$ K în cazul curbei (1) și $T = 30$ K în cazul curbei (2).

Numărul mediu de ocupare pentru fermioni este:

$$\bar{n}_f = -\frac{\partial}{\partial x} \ln(1 + e^{-x}) = \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}} = \frac{1}{e^x + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (11.11)$$

Statistica fermionilor poartă numele de *statistică Fermi-Dirac*. În Fig. 11.1 este reprezentat numărul mediu de ocupare în statistica Fermi-Dirac, dat de relația (11.11).

b) Pentru bozoni, care sunt particule cu spinul întreg (fotonii) principiul lui Pauli nu este valabil și într-o stare poate exista orice număr de particule (de la 0 la ∞). Suma $\sum_n e^{-nx}$ este convergentă dacă $x = \beta(\epsilon - \mu) > 0$ și atunci:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

Numărul mediu de ocupare pentru bozoni este:

$$\bar{n}_b = -\frac{\partial}{\partial x} \ln\left(\frac{1}{1 - e^{-x}}\right) = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} \quad (11.12)$$

Statistica poartă numele de *statistică Bose-Einstein*. În Fig. 11.2 este reprezentat numărul mediu de ocupare pentru două temperaturi conform relației (11.12).

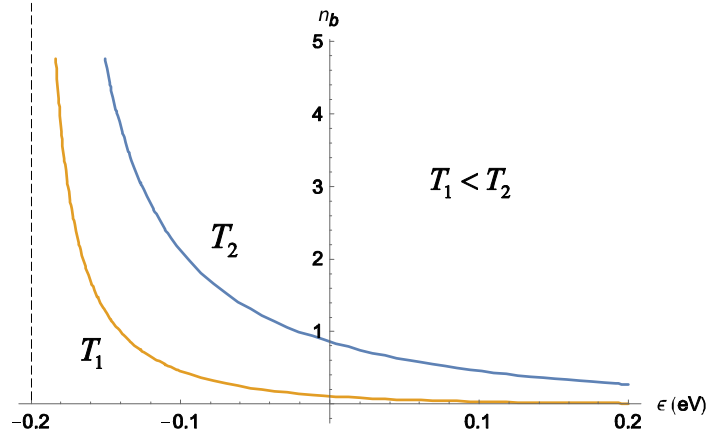


Figura 11.2: Numărul mediu de ocupare în statistica Bose-Einstein pentru $\mu = -0,2$ eV la două temperaturi.

Numărul mediu de ocupare se poate scrie la modul general ca:

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \pm 1} \quad (11.13)$$

unde semnul $+$ corespunde fermionilor, iar semnul $-$ corespunde bozonilor.

Aplicație

Un sistem format din bozoni se află la temperatura de 290 K într-o stare cuantică care are energia mai mare cu 0,02 eV decât potențialul chimic. Să se determine probabilitatea ca starea respectivă să nu conțină nicio particulă, să conțină o particulă, sau să conțină două particule.

Soluție:

Probabilitatea ca pe nivelul respectiv să fie n particule este:

$$P_n = C e^{-nx} \quad \text{unde } x = \beta(\varepsilon - \mu) \quad \text{cu } \varepsilon - \mu = 0,02 \text{ eV}$$

Constanta C se obține din condiția de normare:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = C \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = 1$$

$$C = \frac{1}{1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} \dots} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 - e^{-x}}{1 - e^{-nx}} = 1 - e^{-x}$$

Atunci:

$$P_n = (1 - e^{-x}) e^{-nx}$$

Calculăm:

$$x = \beta(\varepsilon - \mu) = \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} = \frac{0,02 \times 1,6 \times 10^{-19}}{1,38 \times 10^{-23} \times 290} = 0,8$$

Atunci cele trei probabilități cerute sunt:

$$P_0 = 1 - e^{-0,8} = 0,551$$

$$P_1 = (1 - e^{-0,8}) e^{-0,8} = 0,247$$

$$P_2 = (1 - e^{-0,8}) e^{-2 \times 0,8} = 0,092$$

Aplicație

Un sistem de fermioni se află la o temperatură de 290 K. Potențialul chimic al unei particule este de $\mu = 0,16$ eV. O stare cuantică are energia $\varepsilon = 0,2$ eV. Să se calculeze probabilitatea ca pe starea respectivă să se afle o particulă și probabilitatea ca pe starea respectivă să nu se afle nicio particulă.

Soluție

Probabilitatea ca pe nivelul respectiv să fie n particule este:

$$P_n = C e^{-nx} \quad \text{unde} \quad x = \beta(\varepsilon - \mu) \quad \text{cu} \quad \varepsilon - \mu = 0,04 \text{ eV}$$

Constanta C se determină din condiția de normare:

$$P_0 + P_1 = C + C e^{-x} = 1$$

$$C = \frac{1}{1 + e^{-x}}$$

Calculăm valoarea lui x :

$$x = \beta(\varepsilon - \mu) = \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} = \frac{0,04 \times 1,6 \times 10^{-19}}{1,38 \times 10^{-23} \times 290} = 1,6$$

Atunci:

$$P_0 = C = \frac{1}{1 + e^{-x}} = \frac{1}{1 + e^{-1,6}} = 0,832$$

$$P_1 = 1 - P_0 = \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}} = \frac{e^{-1,6}}{1 + e^{-1,6}} = 0,168$$

Aplicație

Să se calculeze pentru fermionii aflați la $T = 295$ K, numerele medii de ocupare dacă:

- a) $\varepsilon - \mu = -0,1$ eV
- b) $\varepsilon - \mu = 0,1$ eV
- c) $\varepsilon - \mu = -0,01$ eV
- d) $\varepsilon - \mu = 0,01$ eV

Soluție:

Calculăm:

$$x = \beta(\varepsilon - \mu) = \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}$$

Pentru aceasta vom exprima constanta Boltzmann în eV/K

$$k_B = \frac{1,38 \times 10^{-23}}{1,6 \times 10^{-19}} \text{ eV/K} = 8,625 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

Astfel pentru $\varepsilon - \mu = 0,01$ eV

$$x = \beta(\varepsilon - \mu) = \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} = \frac{0,01}{8,625 \times 10^{-5} \times 295} = 0,393$$

iar pentru $\varepsilon - \mu = 0,1$ eV

$$x = \beta(\varepsilon - \mu) = \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} = \frac{0,1}{8,625 \times 10^{-5} \times 295} = 3,93$$

Astfel

a) Pentru $\varepsilon - \mu = -0,1$ eV

$$\bar{n} = \frac{1}{e^x + 1} = \frac{1}{e^{-3,93} + 1} = \frac{1}{0,019 + 1} = 0,98$$

b) Pentru $\varepsilon - \mu = 0,1$ eV

$$\bar{n} = \frac{1}{e^x + 1} = \frac{1}{e^{3,93} + 1} = \frac{1}{50,9 + 1} = 0,02$$

c) Pentru $\varepsilon - \mu = -0,01$ eV

$$\bar{n} = \frac{1}{e^x + 1} = \frac{1}{e^{-0,393} + 1} = \frac{1}{0,675 + 1} = 0,6$$

d) Pentru $\varepsilon - \mu = 0,01$ eV

$$\bar{n} = \frac{1}{e^x + 1} = \frac{1}{e^{0,393} + 1} = \frac{1}{1,481 + 1} = 0,4$$

11.1.1 Fluctuația numărului mediu de particule

Abaterea pătratică medie este:

$$\sigma_n^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 \quad (11.14)$$

astfel că trebuie calculate media numărului de particule dintr-o stare \bar{n} (numărul mediu de ocupare) și media pătratului numărului de particule dintr-o stare $\overline{n^2}$. Așadar:

$$\overline{n^2} = \frac{1}{\sum_n e^{-nx}} \sum_n n^2 e^{-nx} \quad (11.15)$$

Suma (11.15) va fi evaluată separat pentru fermioni și bozoni.

a) Pentru fermioni:

$$\overline{n^2} = \frac{1}{1 + e^{-x}} e^{-x} = \frac{1}{1 + e^x} = \bar{n} \quad (11.16)$$

Abaterea pătratică medie este:

$$\sigma_f^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \bar{n}(1 - \bar{n}) \quad (11.17)$$

b) Pentru bozoni:

$$\overline{n^2} = \frac{1}{\sum_n e^{-nx}} \sum_n n^2 e^{-nx} = \frac{1}{\sum_n e^{-nx}} \left(\frac{\partial}{\partial x^2} \sum_n e^{-nx} \right)$$

Deoarece pentru bozoni:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{e^x}{e^x - 1}$$

$$\overline{n^2} = \frac{e^x - 1}{e^x} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{e^x}{e^x - 1} \right) \right] = -\frac{e^x - 1}{e^x} \times \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \right)$$

$$\overline{n^2} = -\frac{e^x - 1}{e^x} \times \frac{e^x (e^x - 1)^2 - 2e^x (e^x - 1)e^x}{(e^x - 1)^4} = \frac{e^x + 1}{(e^x - 1)^2}$$

$$\overline{n^2} = \frac{e^x - 1 + 2}{(e^x - 1)^2} = \frac{1}{e^x - 1} + \frac{2}{(e^x - 1)^2} = \bar{n} + 2\bar{n}^2 \quad (11.18)$$

Atunci:

$$\sigma_b^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \bar{n} + 2\bar{n}^2 - \bar{n}^2 = \bar{n}(1 + \bar{n})$$

11.1.2 Comparație între statistica clasică și statisticile cuantice

În statistica clasică, numărul mediu de particule în starea s poate fi exprimat ca produsul dintre numărul total de particule N și probabilitatea P_s pentru ca particula să fie în acea stare:

$$\bar{n}_{cl} = NP_s = N \frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{\sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}} \quad (11.19)$$

În cazul statisticilor cuantice pentru energii înalte, exponențiala devine mult mai mare decât unitatea $e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} \gg 1$ astfel că:

$$\bar{n}_{cu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} \pm 1} \simeq e^{-\beta(\varepsilon_s - \mu)} = e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_s} \quad (11.20)$$

Din punct de vedere fizic, aceasta înseamnă că valoarea numărului mediu de ocupare este foarte mică. Numărul total de particule este suma numerelor medii de ocupare din fiecare stare:

$$N = \sum_s \bar{n}_s = \sum_s e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_s} = e^{\beta\mu} \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}$$

Atunci:

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{\sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}}$$

și (11.20) devine:

$$\bar{n}_{cu} = N \frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{\sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}} \quad (11.21)$$

Ca urmare rezultă că numerele medii de ocupare în cazul statisticilor cuantice coincide cu numărul mediu de ocupare din cazul statisticii clasice:

$$\bar{n}_{cu} \simeq \bar{n}_{bozoni} \simeq \bar{n}_{fermioni} \simeq e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \quad (11.22)$$

când:

$$\varepsilon - \mu \gg k_B T$$

Astfel, pentru stările cu energie foarte mare, numerele medii de ocupare în cazul distribuțiilor cuantice sunt foarte mici. Aceasta înseamnă că

și probabilitățile de ocupare a stărilor respective sunt foarte mici. Pentru stările de energie mică în care nu se poate face aproximarea precedentă:

$$\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} > e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} > \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (11.23)$$

$$\bar{n}_{\text{bozoni}} > \bar{n}_{\text{cl}} > \bar{n}_{\text{fermioni}}$$

Aplicație

Care este numărul mediu de ocupare \bar{n} a stării energetice $\varepsilon = \mu$?

- conform statisticii Fermi-Dirac;
- conform statisticii Bose-Einstein;
- conform statisticii clasice.

Soluție:

Când $\varepsilon = \mu$, $x = \beta(\varepsilon - \mu) = 0$ și

- în cazul statisticii Fermi-Dirac:

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = \frac{1}{2}$$

- în cazul statisticii Bose-Einstein:

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \rightarrow \infty$$

- în cazul statisticii clasice:

$$\bar{n} = e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} = 1$$

11.1.3 Limita statisticii clasice

Așa cum s-a discutat, statisticile cuantice dau aceleași rezultate ca și statistica clasică atunci când probabilitățile de ocupare a stărilor sunt foarte mici. Acest lucru se petrece atunci când numărul stărilor cuantice accesibile este mult mai mare decât numărul de particule care le pot ocupa:

$$\frac{V_r V_p}{h^3} \gg N \quad (11.24)$$

unde V_r este volumul din spațiul real, iar V_p este volumul din spațiul impulsului pe care sistemul îl poate ocupa.

Dacă distanța medie dintre particule este r , într-o primă aproximare:

$$V_r = Nr^3$$

și dacă impulsul mediu al particulelor este p , volumul corespunzător ocupat de particule în spațiul impulsului este:

$$V_p \simeq p^3 \quad (11.25)$$

Astfel condiția (11.24) devine:

$$\frac{rp}{h} \gg 1 \quad (11.26)$$

Pentru utilizarea relației (11.26) ținem cont că $r = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ și $p = \sqrt{3mk_B T}$ (relație care rezultă din condiția ca energia cinetică să fie egală cu $3k_B T/2$).

Aplicație

Să se determine dacă statistica clasică este corespunzătoare pentru studiul azotului aflat la temperatura camerei ($T = 295$ K) și presiunea atmosferică $p_0 = 1,013 \times 10^5$ Pa (am utilizat notația p_0 pentru presiune pentru a nu o confunda cu notația impulsului). Se cunoaște că masa unei molecule de azot este de $4,67 \times 10^{-26}$ kg.

Soluție:

Din ecuația 11.24 rezultă că sistemul poate fi studiat în limita clasică dacă:

$$\frac{V_r V_p}{Nh^3} \gg 1$$

Pentru aceasta vom evalua volumele corespunzătoare sistemului din spațiul coordonatelor și din spațiul impulsului. Astfel din ecuația de stare $p_0 V_r = Nk_B T$ rezultă că:

$$V_r = \frac{Nk_B T}{p_0}$$

Deoarece energia medie este:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{3k_B T}{2}$$

volumul corespunzător din spațiul impulsului este aproximativ:

$$V_p = \frac{4\pi p^3}{3} = \frac{4\pi (3k_B T m)^{3/2}}{3}$$

Atunci

$$\frac{V_r V_p}{N h^3} = \frac{4\pi k_B T (3k_B T m)^{3/2}}{3h^3 p_0} = 7,8 \times 10^6$$

Rezultă că sistemul poate fi tratat cu statistica clasică.

11.1.4 Spectrul stărilor accesibile

Cunoașterea numerelor de ocupare permite determinarea unor caracteristici importante ale sistemului precum energia sistemului. Pentru aceasta este nevoie însă să se cunoască spectrul stărilor sistemului. Există diverse situații:

a) în cazul sistemelor mici, cu una sau câteva particule, stările sunt discrete și se poate face direct sumarea ca în relațiile (11.1) și (11.2). În aceste cazuri stările sunt distanțate între ele și numerele medii de ocupare diferă mult de la un nivel la altul, iar spectrul stărilor este unul discret.

b) în cazul sistemelor mari în care particulele nu sunt legate sau sunt legate slab, nivelele energetice (stările) sunt foarte apropiate și atunci sumarea se transformă în integrare. În acest caz, este nevoie să se cunoască densitatea de stări. Spectrul stărilor este astfel, unul continuu. Acesta este cazul gazelor cuantice precum plasma, fotonii dintr-o incintă ai cărei pereți sunt menținuți la o temperatură constantă, vibrațiile rețelei cristaline, electronii de conducție din metale și semiconductoare, golurile din semiconductoare.

c) alte sisteme prezintă un spectru hibrid având un spectru continuu de stări în anumite intervale energetice (benzi de energie) și unul discret.

În cazul în care spectrul stărilor este unul discret, numărul total de particule și energia sistemului se pot exprima în funcție de numerele medii de ocupare ale stărilor \bar{n}_S și energiile ε_S ale stărilor respective:

$$N = \sum_S \bar{n}_S \quad (11.27)$$

$$E = \sum_s \bar{n} \varepsilon_S \quad (11.28)$$

În cazul în care spectrul stărilor funcție de energie este unul continuu sumarea se transformă în integrare. Pentru aceasta trebuie să se cunoască densitatea de stări funcție de energie $g(\varepsilon)$. Astfel în intervalul de energie $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$, numărul de stări energetice este $g(\varepsilon) d\varepsilon$. Dacă numărul mediu

de ocupare pentru aceste nivele energetice este $\bar{n}(\varepsilon)$, numărul de particule dN cu energia cuprinsă în intervalul ε , $\varepsilon + d\varepsilon$ este egal cu produsul dintre numărul de stări și numărul mediu de ocupare al stărilor respective:

$$dN = g(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)d\varepsilon$$

Numărul total de particule din sistem N și densitatea particulelor pe nivelele energetice $dN/d\varepsilon$ se exprimă astfel:

$$N = \int g(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)d\varepsilon \quad (11.29)$$

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = g(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon) \quad (11.30)$$

Energia totală dE a particulelor care au energia cuprinsă în intervalul ε , $\varepsilon + d\varepsilon$ este:

$$dE = \varepsilon dN = \varepsilon g(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)d\varepsilon$$

Astfel energia totală a sistemului E este:

$$E = \int \varepsilon g(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)d\varepsilon \quad (11.31)$$

11.2 Potențialul chimic

Toate calculele care se efectuează utilizând statisticile cuantice implică potențialul chimic. Valoarea sa poate fi determinată în mai multe moduri:

a) din cunoașterea proprietăților sistemului, adică din cunoașterea parametrilor E , p , V , T , S . Atunci:

$$\mu = \frac{E + pV - TS}{N} = \bar{\varepsilon} + p\bar{v} - T\bar{s}$$

unde $\bar{\varepsilon}$, \bar{v} și \bar{s} sunt energia, volumul și entropia medie pe particulă;

b) prin exprimarea numărului total de particule ca sumă a numerelor medii de ocupare din fiecare stare în parte:

$$N = \sum_s \bar{n}_s = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} \pm 1} \quad (11.32)$$

Aceasta este o ecuație implicită care poate fi rezolvată în două cazuri limită: densități mici și densități mari de particule pe nivelele energetice.

a) În cazul densităților mici de particule, un număr mic de particule pot ocupa un număr mare de stări (cazul în care particulele ocupă nivele cu energii mari). În acest caz:

$$e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} \gg 1$$

și ecuația (11.32) devine:

$$N = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)}} = \sum_s \frac{e^{\beta\mu}}{e^{\beta\varepsilon_s}} = e^{\beta\mu} \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}$$

Rezultă:

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{N}{\sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}} \right) \quad (11.33)$$

b) În cazul densităților mari de particule temperatura sistemului este scăzută, iar particulele ocupă nivelele energetice cele mai joase. În acest caz spunem că sistemul de particule este unul degenerat. Numerele medii de ocupare ale nivelelor energetice sunt mari. Vom discuta separat cazul bozonilor și al fermionilor.

b1) Deoarece pe un nivel energetic poate exista orice număr de bozoni, rezultă că la temperaturi apropiate de 0 K, aceștia se vor plasa aproape toți în starea fundamentală ($\varepsilon = 0$). Energia cinetică totală și presiunea exercitată de bozoni sunt foarte mici, dar nu zero, deoarece principiul de incertitudine cere să existe mișcare chiar în apropiere de zero absolut. În acest caz, numărul total de particule este egal cu numărul mediu de ocupare din starea fundamentală:

$$N = \bar{n}_0 = \frac{1}{e^{\beta(0 - \mu)} - 1} \quad (11.34)$$

Din relația (11.34) rezultă:

$$\mu = -k_B T \ln \left(1 + \frac{1}{N} \right) \simeq -\frac{k_B T}{N} \quad (11.35)$$

S-a folosit aproximarea $\ln \left(1 + \frac{1}{N} \right) \simeq \frac{1}{N}$, deoarece $N \gg 1$. Se observă ca pentru $T \rightarrow 0$ și număr mare de particule $\mu \rightarrow 0$ (mai precis $\mu \lesssim 0$).

b2) Fermionii, spre deosebire de bozoni, nu se pot poziționa toți pe o stare de energie foarte joasă. Ei ocupă stările energetice de la valori mici la valori mari ale energiei. Deoarece într-o stare de energie dată nu poate exista decât un singur fermion, o parte din fermioni vor fi în stări energetice înalte. Modul în care fermionii ocupă stările energetice poate fi comparat cu modul în care apa umple un pahar. Astfel, fermionii pot ocupa stările până la un anumit nivel numit *nivel Fermi*. În acest caz spunem că sistemul de fermioni este unul degenerat. În spațiul fazelor se definește o suprafață numită *suprafață Fermi* pe care se află fermionii cu energia cea mai mare. La temperaturi joase stările de deasupra nivelului Fermi sunt goale. În Fig. 11.3 sunt prezentate două situații în care un sistem format din N fermionii poate ocupa nivelele energetice: în cazul în care volumul ocupat în spațiul coordonatelor este mare (Fig. 11.3a) și cazul în care volumul ocupat în spațiul coordonatelor este mic (Fig. 11.3b). Din acest motiv în cazul că volumul ocupat în spațiul coordonatelor este unul mic (Fig. 11.3b) nivelul Fermi este mai ridicat decât în cazul că sistemul de fermioni ocupă în spațiul coordonatelor un volum mai mare (Fig. 11.3a). Acest lucru se poate explica în felul următor: se ține cont că în cazul temperaturilor joase, numărul total de stări $V_p V_r / h^3$ este egal cu numărul de particule (fermioni), număr care este constant. Dacă se micșorează volumul din spațiul coordonatelor V_r , crește volumul din spațiul impulsului, adică crește energia până la care nivelele se completează cu fermioni.

Ca o observație, trebuie remarcat că nivelul Fermi pentru electronii de conducție este de ordinul a câțiva electronivolți, aproximativ de 100 de ori mai mare decât energia termică. De exemplu, pentru o valoare a nivelului Fermi de 3 eV și temperatura de 300 K avem:

$$\varepsilon_F = 3 \text{ eV} = 3 \times 1,6 \times 10^{-19} = 4,8 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$k_B T = 1,38 \times 10^{-23} \times 300 = 4 \times 10^{-21} \text{ J}$$

Rezultă că energia termică $k_B T$ este neglijabilă în comparație cu energia electronilor de pe nivelul Fermi. Rezultă că un gaz de electroni liberi este bine aproximat de un gaz degenerat.

În continuare se va discuta legătura dintre potențialul chimic și energia Fermi a unui sistem de fermioni degenerați. Considerăm că o particulă intră în sistem fără ca volumul acestuia să se modifice ($\Delta V = 0$) când $T \rightarrow 0$. În această situație, variația entropiei sistemului tinde la zero

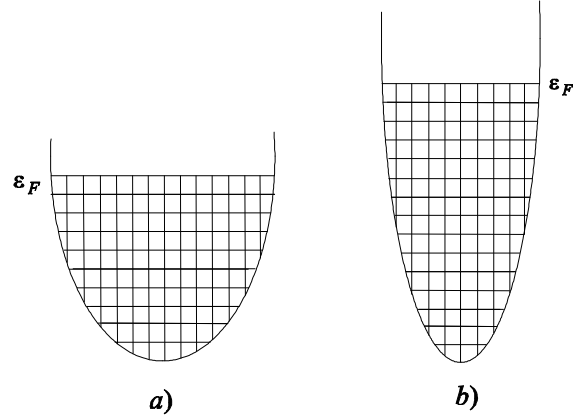


Figura 11.3: Nivelul Fermi: a) cazul în care sistemul ocupă în spațiul coordonatelor un volum mare b) cazul în care sistemul ocupă în spațiul coordonatelor un volum mic.

$\Delta S \rightarrow 0$, conform Principiului al III-lea al termodinamicii. Variația energiei sistemului se poate scrie în două feluri:

$$\Delta E = \varepsilon \quad (11.36)$$

unde ε este energia particulei care intră în sistem și

$$\Delta E = T\Delta S - p\Delta V + \mu\Delta N \quad (11.37)$$

Dar cum $\Delta V = 0$, $\Delta S = 0$ și $\Delta N = 1$ (deoarece în sistem intră o particulă) rezultă:

$$\Delta E = \mu \quad (11.38)$$

Din (11.36) și (11.38) se obține:

$$\varepsilon = \mu$$

Cum toate stările de sub nivelul Fermi sunt ocupate, noua particulă care este introdusă în sistem trebuie să aibă o energie egală cu energia Fermi (ea ajunge pe suprafața Fermi). Astfel, pentru un sistem degenerat de fermioni:

$$\mu = \varepsilon_F \quad (11.39)$$

Pentru a evalua energia nivelului Fermi considerăm că numărul total de stări este egal cu numărul de fermioni:

$$\frac{V_r V_p}{h^3} = N \quad (11.40)$$

unde V_r este volumul din spațiul coordonatelor, iar V_p este volumul din spațiul impulsului care este aproximativ egal cu p_F^3 . Relația dintre energia Fermi și impulsul unui fermion care are energia Fermi este:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad (11.41)$$

Astfel:

$$Nh^3 = Vp_F^3$$

și

$$p_F = h\sqrt[3]{\frac{N}{V}} \quad (11.42)$$

Atunci energia Fermi pentru un sistem degenerat de fermioni este:

$$\varepsilon_F = \mu = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m} n^{2/3} \quad (11.43)$$

Cele mai multe sisteme de fermioni rămân degenerate până la temperaturi suficient de mari. Fermionii rămân în cele mai joase stări până ce energia termică este comparabilă cu energia Fermi ε_F . Astfel un sistem este degenerat dacă:

$$\frac{3}{2}k_B T \ll \varepsilon_F \quad (11.44)$$

Aplicație

Să se estimeze energia nivelului Fermi, pentru electronii de conducție din cupru cunoscând concentrația acestora $n = 8 \times 10^{28}$ electroni/m³. Se cunoaște masa electronului $m = 9,1 \times 10^{-31}$ kg.

Soluție:

Energia nivelului Fermi se calculează cu ajutorul relației (11.43):

$$\varepsilon_F = \mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m} n^{2/3}$$

$$\varepsilon_F = \frac{(6,625 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9,1 \times 10^{-31}} (8 \times 10^{28})^{2/3} \frac{1}{1,6 \times 10^{-19}} = 28 \text{ eV}$$

Capitolul 12

Gaze cuantice

Studiul gazelor cuantice necesită cunoașterea numerelor de ocupare și spectrul stărilor accesibile.

12.1 Densitatea de stări

Numărul stărilor cuantice într-un element de volum din spațiul fazelor este:

$$dN = \frac{d^3r d^3p}{h^3} \quad (12.1)$$

Transformarea acestei expresii într-una de forma:

$$dN = g(\varepsilon) d\varepsilon$$

poate fi dificilă, deoarece în multe sisteme interacțiunile fac ca energia să fie o funcție complicată de poziție și impuls. În cazul gazelor în care particulele nu interacționează între ele energia nu depinde de poziție. În plus:

$$\int d^3r = V$$

Deoarece nu interesează distribuția după direcția impulsului, se scrie elementul din spațiul impulsului în coordonate sferice:

$$d^3p = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi$$

și se integrează după cele două unghiuri:

$$d^3p = p^2 dp \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi p^2 dp$$

Astfel:

$$dN(p) = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} \quad (12.2)$$

În continuare vom considera două cazuri particulare:

a) cazul electronilor (fermioni) nerelativiști:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \quad \text{și} \quad p = \sqrt{2m\varepsilon}$$

Cum $p^2 = 2m\varepsilon$ rezultă:

$$pdp = m d\varepsilon$$

și

$$dN(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (12.3)$$

Atunci densitatea de stări este:

$$g(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (12.4)$$

În plus, trebuie să se considere degenerarea după direcția spinului. Pentru o particulă cu spinul s această degenerare este $2s + 1$. În cazul electronilor $s = 1/2$ și $2s + 1 = 2$. Atunci densitatea de stări în cazul unui gaz electronic nerelativist este dublă față de (12.4):

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (12.5)$$

b) cazul fotonilor (bozoni) care sunt particule relativiste:

Pentru fotoni (particule care nu au masă de repaus) legătura dintre energia cinetică și impuls este:

$$\varepsilon = pc \quad (12.6)$$

Atunci:

$$p^2 dp = \frac{\varepsilon^2}{c^3} d\varepsilon$$

și

$$dN(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{\varepsilon^2}{c^3} d\varepsilon \quad (12.7)$$

Spinul fotonilor este $s = 1$ și ne-am aștepta ca gradul de degenerare să fie 3. Totuși s-a găsit că gradul de degenerare este 2. Aceasta se petrece deoarece starea cu $m_s = 0$ este o combinație dintre stările cu $m_s = 1$ și $m_s = -1$. Astfel pentru fotoni densitatea de stări este:

$$g(\varepsilon) = \frac{8\pi V \varepsilon^2}{h^3 c^3} \quad (12.8)$$

Din relațiile (12.5) și (12.8) densitatea de stări are forma generală:

$$g(\varepsilon) = C\varepsilon^\alpha \quad (12.9)$$

unde pentru electronii nerelativiști:

$$C = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \quad \text{și} \quad \alpha = \frac{1}{2} \quad (12.10)$$

și pentru fotoni:

$$C = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \quad \text{și} \quad \alpha = 2 \quad (12.11)$$

Cunoscând că pentru electroni numărul mediu de ocupare este:

$$\bar{n}_{el} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (12.12)$$

și pentru fotoni este:

$$\bar{n}_{fot} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (12.13)$$

se pot exprima mărimile:

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = g(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon) \quad \text{și} \quad \frac{dE}{d\varepsilon} = \varepsilon g(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon) \quad (12.14)$$

Trebuie remarcat că pentru gazul fonic potențialul chimic este nul. Pentru a înțelege acest lucru, să considerăm un gaz fonic în interiorul unei incinte izolate de mediul extern, astfel că energia și volumul sistemului sunt constante: $dE = 0$ și $dV = 0$. Numărul fotonilor din interiorul incinței poate varia deoarece ei sunt creați și absorbiți de pereții incinței. Deoarece $TdS = dE - pdV - \mu dN$, rezultă $TdS = -\mu dN$, astfel că entropia în acest caz depinde doar de numărul de fotoni. Dar, într-o stare de echilibru entropia este maximă și deci derivata ei în raport cu numărul de fotoni este nulă. Astfel $\mu = -T(\partial S/\partial N)_{E,V} = 0$.

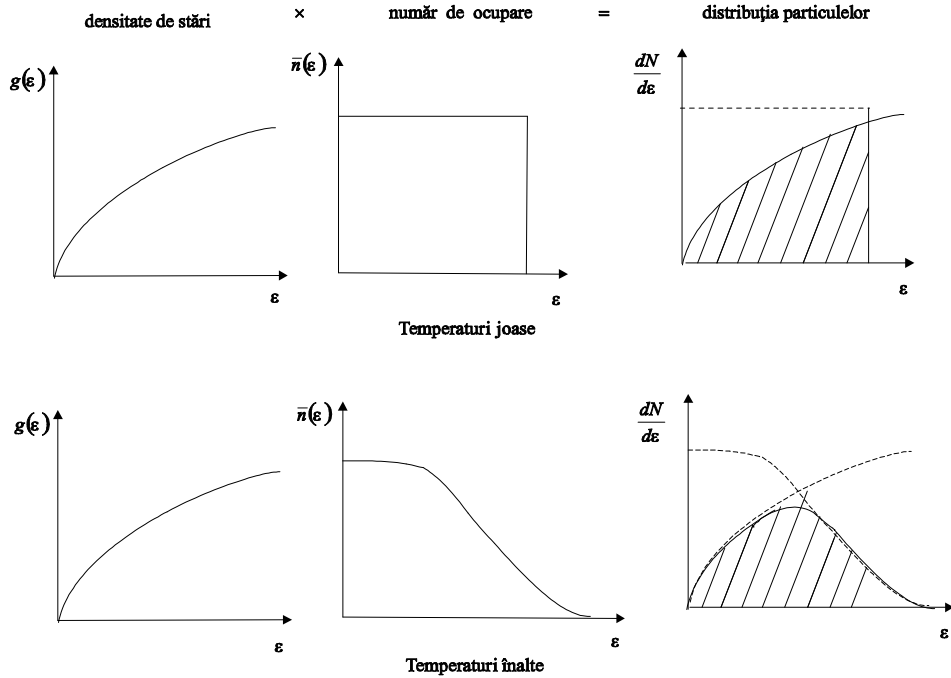


Figura 12.1: Densitatea de stări, numărul de ocupare și distribuția particulelor pentru un sistem de fermioni. Cazul temperaturilor joase este cel pentru care este valabilă relația $k_B T \ll \mu$, iar cazul temperaturilor înalte este cel pentru care este valabilă relația $k_B T \gg \mu$.

În Fig. 12.1 și Fig. 12.2 sunt prezentate densitățile de stări, numerele de ocupare și distribuția particulelor în cazul unui sistem de fermioni și respectiv bozoni.

Aplicație

Să se determine, în cazul aproximației clasice, potențialul chimic al unui gaz cunoscând densitatea de stări $g(\epsilon)$ și numărul mediu de ocupare $\bar{n}(\epsilon)$:

$$g(\epsilon) = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \epsilon^{1/2} \quad ; \quad \bar{n}(\epsilon) = e^{-\beta(\epsilon-\mu)}$$

Se cunoaște că:

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{1/2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

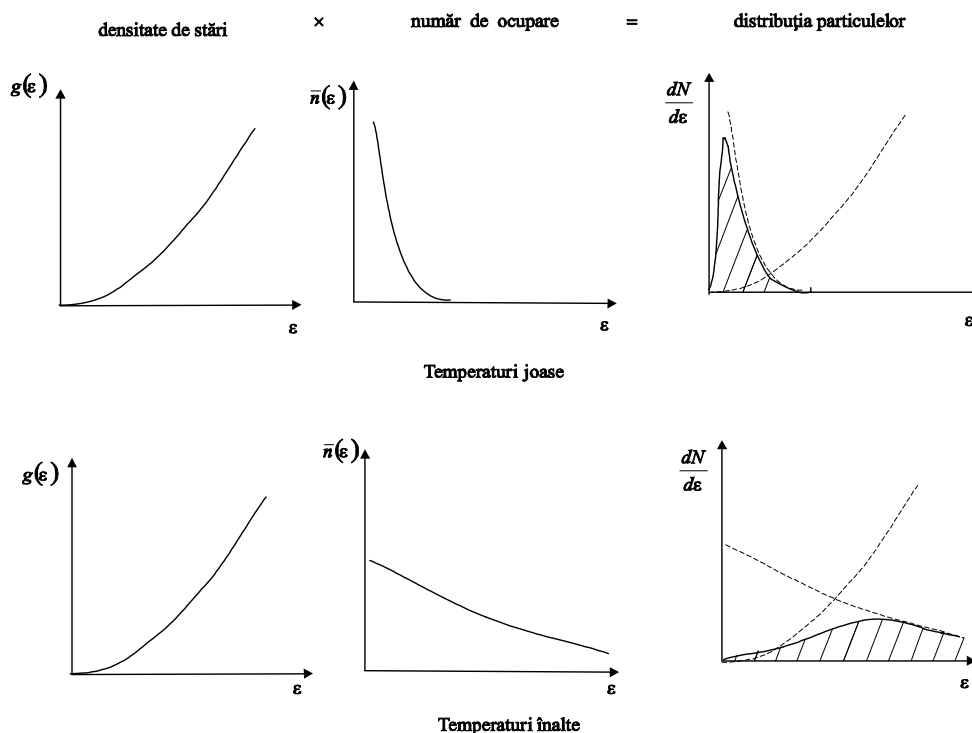


Figura 12.2: Densitatea de stări, numărul de ocupare și distribuția particulelor pentru un sistem de bozoni.

Soluție:

Considerăm densitatea de stări sub forma:

$$g(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2} \quad \text{unde} \quad C = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3}$$

numărul de particule al sistemului se exprimă ca:

$$N = C \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} d\varepsilon$$

Notăm cu $x = \beta\varepsilon$ și $\varepsilon = x/\beta$, $d\varepsilon = dx/\beta$. Atunci:

$$N = C\beta^{-3/2} e^{\beta\mu} \int_0^\infty e^{-x} x^{1/2} dx = C\beta^{-3/2} e^{\beta\mu} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Astfel:

$$\mu = -k_B T \ln \left[\frac{V}{N h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2} \right]$$

12.2 Energia internă a unui gaz de electroni liberi

12.2.1 Gaz de electroni la 0 K

În acest caz numărul mediu de ocupare se poate scrie ca:

$$\bar{n}(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon \leq \varepsilon_F \\ 0 & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases} \quad (12.15)$$

Pentru simplificare, vom considera densitatea de stări a gazului electronic de forma dată de relația (12.9) $g(\varepsilon) = C\varepsilon^\alpha$ cu constantele C și α date de relația (12.10). Numărul de electroni din sistem se exprimă ca:

$$N = \int dN = C \int_0^\infty \varepsilon^\alpha \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon = C \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^\alpha d\varepsilon = \frac{C}{\alpha + 1} \varepsilon_F^{\alpha+1} \quad (12.16)$$

Energia sistemului de electroni este:

$$E = \int dE = C \int_0^\infty \varepsilon^{\alpha+1} \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon = C \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\alpha+1} d\varepsilon = \frac{C}{\alpha + 2} \varepsilon_F^{\alpha+2} \quad (12.17)$$

Din relația (12.16) rezultă potențialul chimic pentru gazul de electroni degenerat:

$$\mu = \varepsilon_F = \left[\frac{(\alpha + 1) N}{C} \right]^{\frac{1}{\alpha+1}} \quad (12.18)$$

și ținând cont de (12.10):

$$\varepsilon_F = \left[\frac{3Nh^3}{8\pi V (2m)^{3/2}} \right]^{2/3} = \left[\frac{3nh^3}{8\pi (2m)^{3/2}} \right]^{2/3} \quad (12.19)$$

unde n este concentrația gazului electronic, care în metale este practic constantă.

Din relațiile (12.16) și (12.17) energia medie pe particule este:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} = \frac{\alpha + 1}{\alpha + 2} \varepsilon_F = \frac{3}{5} \varepsilon_F \quad (12.20)$$

12.2.2 Gaz de electroni la temperaturi mici

În cazul unor temperaturi mici, diferite de 0 K, pentru care $\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \ll 1$ o integrală de forma:

$$\int_0^{\infty} f(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (12.21)$$

se aproximează astfel:

$$\int_0^{\infty} f(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon \simeq \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{df}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} \quad (12.22)$$

Atunci numărul de particule se exprimă:

$$N = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon = C \int_0^{\infty} \varepsilon^{\alpha} \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon = C \int_0^{\mu} \varepsilon^{\alpha} d\varepsilon + C \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \alpha \mu^{\alpha-1}$$

$$N = C \left[\frac{\mu^{\alpha+1}}{\alpha+1} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \alpha \mu^{\alpha-1} \right] \quad (12.23)$$

Deoarece $\alpha = 1/2$, iar constanta C este dată de relația (12.10), se obține pentru concentrația gazului relația:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{8\pi(2m)^{3/2}}{3h^3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (12.24)$$

Trebuie remarcat că dependența de temperatură a concentrației este una aparentă, deoarece în metale concentrația electronilor este constantă. Aceasta înseamnă că de fapt potențialul chimic depinde de temperatură. Punând într-o primă aproximație $\mu = \varepsilon_F$ în termenul al doilea, rezultă:

$$n = \frac{8\pi(2m)^{3/2}}{3h^3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

De aici:

$$\mu = \left[\frac{3nh^3}{8\pi(2m)^{3/2}} \right]^{2/3} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{-2/3} \simeq \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (12.25)$$

Pentru calculul energiei gazului de electroni se va utiliza același procedeu ca mai sus

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon = C \int_0^{\infty} \varepsilon^{\alpha+1} \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$E = C \left[\int_0^{\mu} \varepsilon^{\alpha+1} d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\alpha+1) \mu^{\alpha} \right]$$

$$E = C \left[\frac{\mu^{\alpha+2}}{\alpha+2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\alpha+1) \mu^{\alpha} \right]$$

$$E = \frac{C \mu^{\alpha+2}}{\alpha+2} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 (\alpha+1)(\alpha+2) \right]$$

Ținând cont de relația (12.25) rezultă:

$$E = \frac{C \varepsilon_F^{\alpha+2}}{\alpha+2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{\alpha+2} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 (\alpha+1)(\alpha+2) \right]$$

Punând $\alpha = 1/2$, notând cu $E_0 = \frac{C \varepsilon_F^{\alpha+2}}{\alpha+2} = \frac{3N}{5} \varepsilon_F$ energia gazului electronic la temperatura de zero absolut și înlocuind în ultimul termen al expresiei precedente pe μ cu ε_F se obține:

$$E = E_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$E = E_0 \left[1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

Neglijând termenii care conțin pe $\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^4$ se obține:

$$E = E_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (12.26)$$

Astfel, la temperaturi joase capacitatea calorică la volum constant este:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{N \pi^2 k_B^2 T}{2 \varepsilon_F} \quad (12.27)$$

Capitolul 13

Radiația termică

Radiația termică este radiația electromagnetică emisă de toate corpurile aflate la temperaturi mai mari de zero absolut. Energia undelor electromagnetice este privită din punct de vedere cuantic, ca fiind energia unui gaz fonic. Studiul radiației termice pornește de la expresia energiei unui foton:

$$\varepsilon = h\nu = \hbar\omega. \quad (13.1)$$

unde $\omega = 2\pi\nu$ și $\hbar = h/2\pi$.

Densitatea de stări a gazului fonic este:

$$g(\varepsilon) = \left(\frac{8\pi V}{h^3 c^3}\right) \varepsilon^2 \quad (13.2)$$

și numărul mediu de ocupare:

$$\bar{n}_\gamma = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (13.3)$$

deoarece potențialul chimic al gazului fonic este nul.

13.1 Densitatea de energie

Ținând cont de relațiile (12.14), (13.2) și (13.3) se obține:

$$dE = g(\varepsilon)\bar{n}(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (13.4)$$

Împărțind la volum se obține:

$$du = \frac{dE}{V} = \frac{8\pi}{h^3 c^3} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (13.5)$$

unde u poartă numele de *densitate de energie*. Mărimea du poate fi exprimată în funcție de frecvență, pulsație sau lungime de undă.

a) Exprimarea lui du în funcție de frecvență. Deoarece $\varepsilon = h\nu$ și $d\varepsilon = h d\nu$, expresia (13.5) devine:

$$du = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (13.6)$$

b) Exprimarea lui du în funcție de pulsație. Deoarece $\varepsilon = \hbar\omega$ și $d\varepsilon = \hbar d\omega$, expresia (13.5) devine:

$$du = \frac{8\pi}{h^3 c^3} \frac{\hbar^4 \omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (13.7)$$

Pornind de la relațiile (13.5), (13.6) sau (13.7) se poate calcula densitatea de energie. Vom considera în continuare pentru calculul densității de energie relația (13.5):

$$u = \frac{8\pi}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$$

Pentru a calcula această integrală se face schimbarea de variabilă $x = \beta\varepsilon$. Atunci:

$$u = \frac{8\pi}{h^3 c^3} \frac{1}{\beta^4} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi}{h^3 c^3} \frac{1}{\beta^4} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi^5}{15 h^3 c^3} (k_B T)^4 \quad (13.8)$$

deoarece

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

Rezultă că densitatea de energie este de forma:

$$u = aT^4 \quad (13.9)$$

în care constanta a este:

$$a = \frac{8\pi^5}{15h^3c^3}k_B^4 = 7,56 \times 10^{-16} \text{ J/m}^3\text{K}^4$$

În conformitate cu rezultatul obținut rezultă că energia internă a gazului fonic depinde doar de temperatură.

Aplicație

Cunoscând expresia distribuției densității de energie pentru un gaz fonic:

$$\frac{du}{d\varepsilon} = \frac{8\pi}{h^3c^3} \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$$

să se particularizeze aceasta în cazurile:

- a) $\varepsilon \ll k_B T$;
- b) $\varepsilon \gg k_B T$.

Soluție:

- a) Dacă $\varepsilon \ll k_B T$, $\exp(\beta\varepsilon) \simeq 1 + \beta\varepsilon$ și

$$\frac{du}{d\varepsilon} = \frac{8\pi}{h^3c^3\beta} \varepsilon^2$$

- b) Dacă $\varepsilon \gg k_B T$, $\exp(\beta\varepsilon) \gg 1$ și

$$\frac{du}{d\varepsilon} = \frac{8\pi}{h^3c^3} \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon}}$$

13.2 Densitatea fluxului de energie

Pentru aceasta vom considera că fotonii se mișcă haotic. Din acest motiv jumătate din ei se mișcă în sensul pozitiv al axei Oz și jumătate în sensul negativ al axei Oz . Densitatea de energie a grupului de fotoni ce se deplasează în sensul pozitiv al axei Oz este $u_+ = u/2$. Totuși, nu toți fotonii se mișcă pe direcția axei Oz . Din acest motiv trebuie considerate doar proiecțiile vitezei $c = 3 \times 10^8$ m/s pe direcția axei Oz . Componenta vitezei de-a lungul lui Oz pentru un foton este $v_z = c \cos \theta$. Media acestei componente în sensul pozitiv al axei Oz este:

$$\bar{v}_{+z} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} v_z \sin \theta d\theta = c \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{c}{2}$$

Atunci densitatea fluxului de energie în direcția Oz este:

$$I = u_+ \bar{v}_{+z} = \frac{u}{2} \frac{c}{2} = \frac{uc}{4} = \sigma T^4 \quad (13.10)$$

unde mărimea:

$$\sigma = \frac{ac}{4} = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4 \quad (13.11)$$

poartă numele de *constanta lui Stefan-Boltzmann*.

Aplicație

Suprafața Soarelui are temperatura $T = 5800$ K. Care este rata cu care energia părăsește suprafața Soarelui?

Soluție:

$$I = \sigma T^4 = 5,67 \times 10^{-8} \times (5800)^4 = 6,4 \times 10^7 \text{ W/m}^2$$

Capitolul 14

Probleme

14.1 Termodinamică

1. Să se determine lucrul mecanic într-o transformare politropă. Ecuația transformării politrope este $pV^n = \text{const.}$, unde n este indicele politropei. Se știe că sistemul evoluează din starea caracterizată de parametrii p_1 și V_1 în starea caracterizată de parametrii p_2 și V_2 .

2. Să se determine lucrul mecanic efectuat de un gaz ideal în transformarea $p = a - bV$ (a, b constante) din starea inițială caracterizată de volumul V_1 în starea finală caracterizată de volumul V_2 .

3. Să se determine lucrul mecanic efectuat de mediul extern asupra unui corp solid când presiunea crește de valoarea p_1 la valoarea p_2 , iar temperatura rămâne constantă, dacă se cunoaște că valoarea coeficientului de compresibilitate izoterm K_T este constantă.

4. Ecuația van der Waals pentru un gaz este:

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT$$

Să se determine lucrul mecanic într-o transformare izotermă a gazului când acesta se destinde de la V_1 la V_2 . Să se particularizeze în cazul: $\nu = 2$ moli, $V_1 = 2 \text{ dm}^3$, $V_2 = 6 \text{ dm}^3$, $a = 0,544 \text{ J}\cdot\text{m}^3/\text{mol}^2$, $b = 6,38 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ și $T = 300 \text{ K}$.

5. Să se determine căldura necesară încălzirii unei cantități de 250 g de apă de la temperatura de 20 °C la temperatura de 80 °C. Căldura specifică a apei este 4185 J/kg·K.

6. În apropierea lui 0 K căldura molară la presiunea constantă C_p a unui metal este:

$$C_p = aT^3 + bT$$

unde $a = 1,16 \times 10^{-5} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-4}$ și $b = 7,14 \times 10^{-4} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. Să se determine cantitatea de căldură primită de 1 mol de substanță când corpul este încălzit de la $T_1 = 1 \text{ K}$ la $T_2 = 2 \text{ K}$ la presiunea $p_0 = 1 \text{ atm}$.

7. Dintr-un vas izolat adiabatic se pompează aerul realizându-se un vid înaintat. Vasul este în contact termic cu atmosfera unde presiunea este p_0 și temperatura T_0 . La un moment dat, robinetul de evacuare se deschide și are loc umplerea vasului cu aer. Ce temperatură va avea gazul din interiorul vasului imediat după umplerea acestuia? Se cunoaște coeficientul de compresibilitate adiabatic γ .

8. Ce cantitate de căldură este necesară pentru a crește temperatura unui kilogram de azot ($\mu = 28 \text{ g/mol}$) de la 20 °C la 100 °C la presiune constantă? Care este variația energiei interne în acest proces? Dar lucrul mecanic efectuat? Se cunoaște căldura molară la volum constant a azotului $C_{\mu V} = 20,92 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ și $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

9. Un încălzitor operează prin absorbția radiației solare. Dacă colectorul are o suprafață de 6 m² și intensitatea fascicolului solar ce cade pe acesta este $I = 550 \text{ W/m}^2$, ce timp este necesar pentru a crește temperatura unui metru cub de apă de la 20 °C la 50 °C. Căldura specifică a apei este 4185 J/kg·K.

10. O bucată de metal cu masa $m_1 = 0,05 \text{ kg}$ aflată la temperatura $t_1 = 200 \text{ °C}$ este introdusă într-un calorimetru care conține o cantitate de apă cu masa $m_2 = 0,4 \text{ kg}$ la temperatura $t_2 = 20 \text{ °C}$. După realizarea echilibrului termic temperatura finală devine $t_e = 22,4 \text{ °C}$. Să se determine căldura specifică a metalului cunoscând căldura specifică a apei $c_a = 4185 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$.

11. Să se calculeze modificarea entropiei a 250 g de apă încălzită de la 20 °C la 80 °C. Căldura specifică a apei este $c = 4185 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$.

12. Temperatura la suprafața Soarelui este de aproximativ 6000 K iar la suprafața Pământului 300 K. Care este variația de entropie a sistemului Soare – Pământ când o energie de 3000 J este transferată de la Soare la Pământ?

13. Un motor termic ideal primește o energie de 360 J sub formă de căldură de la un rezervor cald și produce un lucru mecanic de 108 J la fiecare ciclu. Să se calculeze randamentul motorului. Să se calculeze cantitatea de căldură transmisă sursei reci la fiecare ciclu.

14. Un motor preia o cantitate de căldură egală cu $Q_1 = 2 \times 10^3$ J de la rezervorul cald și transferă rezervorului rece o cantitate de căldură $|Q_2| = 1,5 \times 10^3$ J.

- a) Să se calculeze randamentul motorului.
- b) Care este lucrul mecanic efectuat?

15. Temperatura sursei calde a unui motor care execută un ciclu Carnot este 400 K. Care este temperatura sursei reci dacă $\eta = 30$ %?

16. Să se determine randamentul ciclului Otto format din două adiabate și două izocore, având ca substanță de lucru un gaz ideal. Se cunoaște raportul de compresie $V_1/V_2 = \varepsilon$ și exponentul adiabatic γ .

17. Să se determine expresia entropiei a ν moli de gaz ideal cunoscând $C_{\mu V}$ căldura molară la volum constant.

18. Să se determine energia internă a radiației termice. Se cunoaște ecuația termică de stare $p = u/3$, unde u este densitatea de energie a radiației termice.

19. Radiația termică are ecuația termică de stare $p = u/3$ și ecuația calorică de stare $u = \sigma T^4$, unde u este densitatea de energie iar σ este constanta Stefan-Boltzmann. Să se determine entropia și ecuația transformării adiabatică pentru acest sistem.

20. Să se determine expresia entropiei pentru un gaz real care satisface ecuația van der Waals.

21. Să se arate că energia internă a unei substanțe pentru care ecuația de stare are forma $p = Tf(V)$ este independentă de volum.

22. Să se determine diferența dintre presiunile de o parte și de alta a suprafeței unei picături de lichid de formă sferică aflate în echilibru cu vaporii săi. Se cunoaște că raza picăturii este r și coeficientul de tensiune superficială este σ . Se consideră temperatura constantă.

23. Un sistem are entalpia liberă de forma

$$G(p, T) = RT \ln \left[\frac{ap}{(RT)^{5/2}} \right]$$

în care a și R sunt constante. Să se determine C_p .

24. Un solid are căldura latentă λ și temperatura de topire T . Să se calculeze variația entropiei când masa m de substanță se topește.

25. Să se determine variația temperaturii atmosferei cu creșterea altitudinii, cunoscând $\gamma = 1,41$, $\mu = 28,9$ g/mol și $g = 9,8$ m/s². Se consideră ca aerul care se ridică suferă un proces adiabatic.

26. Un gram de apă se vaporizează izobar la presiunea atmosferică $p = 1,013 \times 10^5$ Pa. Volumul apei în stare lichidă este $V_l = 1$ cm³, iar volumul apei în starea de vapori este $V_v = 1671$ cm³. Să se găsească lucrul mecanic efectuat în cursul vaporizării și variația energiei interne. Se neglijează interacțiunea vaporilor cu aerul înconjurător. Se cunoaște căldura latentă de vaporizare $\lambda = 2,26 \times 10^6$ J/kg.

27. Heliul lichid la presiunea de $p_0 = 1$ atm fierbere la 4,2 K, iar la presiunea de $p = 1$ torr fierbe la 1,2 K. Să se determine căldura latentă de vaporizare a heliului lichid.

28. Viteza unei unde longitudinale într-un gaz cu densitate ρ la presiunea p este $c = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}$.

Să se calculeze:

- viteza în cazul în care compresia și rarefierea gazului sunt izoterme;
- viteza în cazul în care compresia și rarefierea gazului sunt adiabate.

14.2 Fizică statistică

1. Presupunând că incertitudinea în poziție a unui electron este $\Delta x = 0,1$ nm, să se determine incertitudinea minimă în determinarea impulsului.

2. Să se determine numărul de microstări pe care le poate avea o particulă închisă într-o cutie cu dimensiunile $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$, cunoscând că impulsul ei este mai mic decât $3 \text{ g}\cdot\text{cm/s}$.

3. Câte microstări Ω are un sistem dacă entropia lui este 1 J/K ?

4. O particulă cu un impuls mai mic decât $3 \times 10^{-24} \text{ kg}\cdot\text{m/s}$ este închisă într-o cutie cu dimensiunile $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$.

a) Care este probabilitatea ca particula să fie într-una din microstările compatibile cu starea macroscopică dată?

b) Care este probabilitatea ca particula să aibă impulsul mai mic decât $2 \times 10^{-24} \text{ g}\cdot\text{cm/s}$?

c) Care este probabilitatea ca mărimea impulsului să fie mai mare decât $10^{-24} \text{ g}\cdot\text{cm/s}$ și mai mic $3 \times 10^{-24} \text{ g}\cdot\text{cm/s}$, iar particula să se afle în jumătatea din stânga a cutiei?

5. Un sistem format din molecule este în contact cu un termostat aflat la 500 K . Moleculele pot fi în patru stări. Starea fundamentală are energia $\varepsilon_0 = 0 \text{ eV}$, iar celelalte trei stări au energia $\varepsilon_1 = -3,1 \text{ eV}$. Care este probabilitatea ca o moleculă să fie în starea fundamentală? Care este probabilitatea ca o moleculă să fie într-una din stările cu energia de $\varepsilon_1 = -3,1 \text{ eV}$?

6. Prima stare vibrațională a unei molecule necesită o energie de excitare $\varepsilon = 0,2 \text{ eV}$. La ce temperatură un sfert din molecule vor fi în starea fundamentală?

7. Momentul de inerție al unei molecule în jurul unei axe are valoarea $I = 10^{-48} \text{ kg m}^2$. Componenta momentului cinetic de rotație de-a lungul axei Oz este $L_z = l\hbar$ unde $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Care este raportul probabilităților ca moleculele să fie în stările $l = 1$ și $l = 0$, dacă temperatura este de $200 \text{ }^\circ\text{C}$? Se cunoaște expresia energiei de rotație $\varepsilon = L_z^2/2I$.

8. Pentru o anumită moleculă, prima stare excitată vibrațională se află cu 0,2 eV deasupra stării fundamentale.

a) La ce temperatură numărul de molecule în starea fundamentală este exact de 10 ori mai mare decât în prima stare excitată?

b) Care este temperatura de excitare?

9. Care este densitatea fluxului de molecule de aer care ies printr-un orificiu dintr-o navă spațială aflată în spațiul cosmic?

10. Să se determine presiunea, entropia și căldura specifică la volum constant ale gazului ideal format din același tip de particule care urmează statistica Boltzmann, pentru care legătura dintre energie și impuls este dată de relația $\varepsilon = pc$, unde c este viteza luminii, iar p este impulsul. Să se exprime rezultatele în funcție de volumul V , de temperatura T și numărul total de particule N .

11. Un gaz ideal se găsește într-un cilindru vertical de înălțime h_0 și rază r_0 care se rotește în jurul axei sale verticale în câmpul gravitațional terestru cu viteza constantă ω . Să se determine distribuția moleculelor după înălțime și distanța de la axa de rotație.

12. Să se determine probabilitatea ca energia moleculelor unui gaz ideal nerelativist să aibă valoarea energiei între ε și $\varepsilon + d\varepsilon$.

13. Un sistem are un spectru de energie nedegenerat, de forma $\varepsilon_l = l\varepsilon$, unde $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Să se determine energia liberă, energia internă a sistemului și capacitatea sa calorică.

14. Cunoscând expresia funcției de partiție pentru un gaz:

$$Z = C \left(\frac{VT^{5/2}}{N} \right)^N$$

unde C este o constantă, V este volumul, N este numărul de molecule, T este temperatura, să se determine energia liberă, entropia, energia internă și potențialul chimic.

15. Un sistem este format din N particule identice independente. Particulele au fiecare două stări energetice $\varepsilon_0 = 0$ eV (starea fundamentală) și $\varepsilon_1 > 0$ eV. Să se determine funcția de partiție, energia liberă, entropia, energia internă și potențialul chimic.

16. Când o particulă cu spinul $1/2$ este plasată în câmpul magnetic B , nivelul energetic al acestuia se despică în două nivele μB și $-\mu B$, unde μ este momentul magnetic al particulei respective. Un sistem format din N particule este introdus într-un câmp magnetic de inducție B la temperatura T . Să se determine energia liberă, entropia, energia internă și capacitatea calorică la volum constant.

17. Potențialul chimic al electronilor de conducție dintr-un metal este $\mu = -0,3$ eV. Care este probabilitatea ca la temperatura $T = 295$ K starea de energie $\varepsilon = -0,27$ eV să fie: a) ocupată; b) liberă?

18. Un sistem de bozoni se află la temperatura $T = 290$ K, potențialul chimic al bozonilor fiind $\mu = -0,2$ eV. Să se determine probabilitatea ca în starea de energie $\varepsilon = -0,16$ eV: a) să existe o particulă; b) să nu existe nicio particulă; c) să existe două particule.

19. Să se calculeze pentru un sistem de bozoni independenți numerele medii de ocupare la temperatura $T = 295$ K când: a) $\varepsilon - \mu = 0,01$ eV; b) $\varepsilon - \mu = 0,1$ eV; c) $\varepsilon - \mu = 1$ eV.

20. Distanța caracteristică dintre moleculele de apă este de ordinul $0,3$ nm. Poate apa la temperatura camerei să fie studiată cu ajutorul statisticii clasice?

21. Un sistem cu două nivele energetice ε_0 și ε_1 ($\varepsilon_1 > \varepsilon_0$) este populat cu N particule la temperatura T . Particulele ocupă cele două nivele în concordanță cu statistica Boltzmann.

a) Să se determine energia medie pe particulă.

b) Să se evalueze energia medie pe particulă la temperaturi mari și la temperaturi mici.

c) Să se determine căldura molară a sistemului.

22. Într-un sistem densitatea de stări este $g(\varepsilon) = C_1$, iar numărul mediu de ocupare este $\bar{n}(\varepsilon) = C_2 \exp(-\beta\varepsilon)$ unde C_1 și C_2 sunt constante.

a) Care este energia medie pe particulă?

b) Să se rezolve aceeași problemă în cazul că densitatea de stări este $g(\varepsilon) = C_1\varepsilon$.

23. Pentru un sistem format din bozoni densitatea de stări este constantă, iar numărul mediu de ocupare a stării este de forma:

$$\bar{n} = e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$$

Să se determine potențialul chimic în funcție de numărul total de particule și temperatură.

24. Cunoscând densitatea de stări pentru un gaz de fermioni:

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

să se determine valoarea nivelului Fermi la temperaturi apropiate de 0 K în funcție de numărul total de particule N .

25. Să se determine potențialul chimic al unui gaz format din N molecule cunoscând că densitate de stări este de forma:

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

și că numărul mediu de ocupare este de forma:

$$\bar{n} = e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$$

26. Să se determine numărul de fotoni în echilibru aflați într-o cavitate de volum V la temperatura T . Să se determine densitatea acestor fotoni la temperatura $T = 3$ K.

27. Să se calculeze energia medie pe particulă, pentru un sistem de fermioni relativisti la temperatura $T = 0$ K, pentru care energia este de forma $\varepsilon = pc$, unde c este viteza luminii, iar p este impulsul.

28. Fie un sistem care conține doi atomi având trei stări energetice: 0, ε , 2ε . Sistemul este în contact cu un termostat. Să se determine funcția de partiție pentru acest sistem dacă atomii urmează:

- a) statistica clasică și ei sunt discernabili;
- b) statistica clasică și ei sunt identici;
- c) statistica Fermi–Dirac;
- d) statistica Bose–Einstein.

Bibliografie

1. Emil Petrescu, *Fizică* vol. 1, Editura Bren, București, 2000.
2. Grigore Moisil, *Termodinamica*, Editura Academiei Române, București, 1988.
3. Șerban Țițeica, *Termodinamica*, Editura Academiei Române, București, 1982.
4. Ryogo Kubo, *Statistical Mechanics*, North-Holland, Amsterdam, 1965.
5. Walter Greiner, Ludwig Neise, Horst Stöcher, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, New York, 1995.
6. Keith Stowe, *An Introduction to Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, 2007.
7. R. K. Pathria, Paul D. Beale, *Statistical Mechanics*, Elsevier, 2011.