Probleme de fizică

Emil Petrescu Viorel Păun

October 6, 2004

Cuprins

Capitolul 4

FIZICĂ STATISTICĂ

PROBLEMA 4.1 Să se determine constanta "C" din distribuţia lui Maxwell a moleculelor după viteze şi să se scrie explicit această distribuţie.

SOLUŢIE

Constanta "C" poate fi determinată din condiţia ca integrala din dn (v_x,v_y,v_z), pe toate vitezele posibile, să ne dea numărul total de molecule n din unitatea de volum. Legea de distribuţie Maxwell a moleculelor după viteze este

$$dn(v_x, v_y, v_z) = nCe^{-m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)/2k_BT} dv_x dv_y dv_z \tag{4.1}$$

sau

$$dn\left(v_x, v_y, v_z\right) = nf\left(v_x, v_y, v_z\right) dv_x dv_y dv_z \tag{4.2}$$

unde $f\left(v_x, v_y, v_z\right)$ este funcţia de distribuţie după viteze.

Avem astfel:

$$nC \int\int\int e^{-m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)/2k_BT} dv_x dv_y dv_z = n$$

sau

$$C\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-mv^2/2k_BT}\right)^3 = 1 \tag{4.3}$$

Ţinând cont de integrala Poisson,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

rezultă:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv^2/2k_BT} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} \tag{4.4}$$

Relaţia 4.3 devine:

$$C\left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} = 1$$

şi

$$C = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}$$

PROBLEMA 4.2 Să se găsească funcţia de distribuţie a moleculelor după viteza absolută.

SOLUŢIE

În acest scop se scrie expresia funcţiei de distribuţie Maxwell în coordonate sferice:

$$v_x = v \sin\theta \cos\varphi$$
$$v_y = v \sin\theta \sin\varphi$$
$$v_z = v \cos\theta$$

unde

$$v \in [0, +\infty)$$
$$\theta \in [0, \pi]$$

$$\varphi \in [0, 2\pi]$$

Atunci:

$$dv_x dv_y dv_x = v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv$$

Rezultă:

$$f(v_x, v_y, v_z) = Ce^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$$

$$= Ce^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi = f(v, \theta, \varphi)\, dv d\theta d\varphi$$

Din relaţia de mai sus se obţine forma funcţiei de distribuţie în coordonate sferice:

$$f(v, \theta, \varphi) = Ce^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} v^2 \sin\theta$$

Atunci:

$$f(v) = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(v, \theta, \varphi)\, v^2 d\theta d\varphi = Ce^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} v^2 \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\varphi$$

de unde rezultă funcţia de distribuţie după viteza absolută.

$$f(v) = C4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} \tag{4.5}$$

PROBLEMA 4.3 Să se determine constanta ”C” din legea de distribuţie a moleculelor după viteza absolută şi să se scrie în mod explicit aceasta.

SOLUŢIE

Metoda I.

O variantă a funcţiei lui Maxwell de distribuţie a moleculelor după modulul vitezelor este:

$$dn(v) = nCe^{-mv^2/2k_BT} 4\pi v^2 dv \tag{4.6}$$

Constanta *”C”* se obţine integrând *dn(v)* pe toate vitezele posibile (modulul vitezelor poate fi cuprins între 0 si ∞) şi egalând cu numărul total de molecule *"n"* din unitatea de volum. *dn(v)* reprezintă numărul de molecule din unitatea de volum care au viteza cuprinsă în intervalul *(v, v + dv)* .

Pentru determinarea constantei C se pune condiţia de normare:

$$\int_0^\infty dn(v) = n$$

Atunci:

$$4\pi n C \int_0^\infty e^{-mv^2/2k_BT} v^2 dv = n$$

sau

$$4\pi C \int_0^\infty e^{-mv^2/2k_BT} v^2 dv = 1 \tag{4.7}$$

Cunoscând că:

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Prin derivarea sub semnul integralei în raport cu parametrul α, se obţine

$$\int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4}\pi^{1/2}\alpha^{-3/2}$$

Introducând

$$\alpha = \frac{m}{2k_BT}$$

şi folosind relaţia 4.7 se obţine:

$$C = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} \tag{4.8}$$

Metoda a II-a.

Conform condiţiei de normare

$$\int_0^\infty f(v)dv = 1 \tag{4.9}$$

unde *f(v)* este dată de relaţia 4.5

$$\int_0^\infty C4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} dv = 1$$

Avem astfel

$$C = \frac{1}{4\pi \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} dv}.$$

Prin urmare

$$C = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}$$

Forma funcţie de distribuţie după modulul vitezelor este:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2k\pi T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} \tag{4.10}$$

PROBLEMA 4.4 Să se găsească viteza cea mai probabilă în cazul distribuţiei lui Maxwell a moleculelor după viteza absolută.

SOLUŢIE

Viteza cea mai probabilă corespunde maximului funcţiei de distribuţie *f(v)* dată de relaţia 4.10:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} \tag{4.11}$$

Condiţia

$$\frac{df}{dv} = 0$$

implică

$$4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}v^2e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}\left(2v-\frac{mv^2}{k_BT}\right)=0 \tag{4.12}$$

Se obţine:

$$v_p=\sqrt{\frac{2k_BT}{m}} \tag{4.13}$$

Dar

$$\frac{k_B}{m}=\frac{R}{\mu}$$

unde R este constanta universală a gazelor şi μ este masa molară a gazului.

Atunci relaţia 4.13 devine:

$$v_p=\sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \tag{4.14}$$

Observaţie. Maximul funcţiei de distribuţie $f_{max}=f\left(v=v_p\right)$ are valoarea

$$f_{max}=\frac{4}{e\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{m}{2k_BT}}=\frac{4}{e\sqrt{\pi}}\frac{1}{v_p}$$

PROBLEMA 4.5 Să se găsească viteza medie în cazul distribuţiei Maxwell a moleculelor după viteza absolută.

SOLUŢIE

Conform definiţiei valorii medii:

$$\overline{v}=\int_0^\infty vf(v)dv \tag{4.15}$$

unde *f(v)* este dată de relaţia 4.11. Atunci relaţia 4.15 devine:

$$\overline{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv \tag{4.16}$$

Folosind un rezultat cunoscut

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^{2r+1} dx = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}} \tag{4.17}$$

integrala din 4.16, pentru $r = 1$, $\alpha = m/2k_B T$ şi $x = v$ are valoarea:

$$\int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv = \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 \tag{4.18}$$

Se ţine cont de relaţia 4.18 şi atunci relaţia 4.16 devine:

$$\overline{v} = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 = 2 \left(\frac{2k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \tag{4.19}$$

adică:

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \tag{4.20}$$

Cum

$$\frac{m}{k} = \frac{\mu}{R}$$

relaţia 4.20 se mai scrie astfel:

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \tag{4.21}$$

PROBLEMA 4.6 Să se găsească viteza pătratică medie în cazul distribuţiei lui Maxwell a moleculelor după viteza absolută.

SOLUŢIE

Conform definiţiei valorii medii:

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv \tag{4.22}$$

unde *f(v)* este dată de relaţia 4.11

$$\overline{v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \tag{4.23}$$

Se cunoaşte valoarea integralelor de tipul:

$$I_{2r} = \int_0^\infty x^{2r} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}} \tag{4.24}$$

iar integrala din 4.24, pentru $x = v$, $r = 2$ si $\alpha = m/2k_B T$, va avea valoarea:

$$\int_0^\infty v^4 e^{-mv^2/2k_B T} dv = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}} \tag{4.25}$$

Se obţine astfel:

$$\overline{v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{8} \pi^{1/2} \left(\frac{m}{2k\pi T}\right)^{-\frac{5}{2}} = \frac{3k_B T}{m} \tag{4.26}$$

$$\overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m} \tag{4.27}$$

sau

$$\overline{v^2} = \frac{3RT}{\mu} \tag{4.28}$$

Observaţie. Uneori se foloseşte denumirea de viteză termică

$$v_T = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

Discuţie. Dispunem acum de rezultatele care stabilesc o relaţie de ordonare între cele trei mărimi determinate v_p, $\overline{v}$, v_T. Avem $v_p < \overline{v} < v_T$.

PROBLEMA 4.7 Să se stabilească o variantă a legii lui Maxwell, unde distribuţia se exprimă ţinând cont de viteza redusă, $u = v/v_p$.

SOLUŢIE

Se pleacă de la distribuţia

$$dn\,(v) = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_BT} 4\pi v^2 dv \tag{4.29}$$

Se efectuează schimbarea de variabilă:

$$u = \frac{v}{v_p} \tag{4.30}$$

unde

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$$

După calcule simple, se obţine:

$$dn\,(u) = n\frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 du \tag{4.31}$$

Observaţie. Aşa cum

$$dn\,(v) = nf\,(v)\,dv$$

avem şi

$$dn\,(u) = nf\,(u)\,du.$$

Utilitatea folosirii unei astfel de funcţii constă în faptul că $f\,(u)$ este o funcţie universală, independentă de m şi T.

PROBLEMA 4.8 Să se găsească numărul de molecule din unitatea de volum care au vitezele reduse cuprinse in intervalul $[u_1, u_2]$.

SOLUŢIE

Numărul de molecule se obţine prin integrarea lui $dn\left(u\right)$ între limitele date

$$n\left(u_1,u_2\right)=\int\limits_{u_1}^{u_2}dn\left(u\right)=n\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int\limits_{u_1}^{u_2}e^{-u^2}u^2du \tag{4.32}$$

Se introduce funcţia:

$$F\left(u\right)=\int\limits_{u}^{\infty}f\left(t\right)dt=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int\limits_{u}^{\infty}e^{-t^2}t^2dt \tag{4.33}$$

şi rezultă:

$$n\left(u_1,u_2\right)=n\left[F\left(u_1\right)-F\left(u_2\right)\right] \tag{4.34}$$

După cum se observă, $nF\left(u\right)$ reprezintă numărul moleculelor din unitatea de volum care au viteza redusă mai mare decât u. Pentru $u\gg 1$ (practic pentru $u>3$) se poate folosi o formulă aproximativă:

$$F\left(u\right)\approx 1,128ue^{-u^2}$$

PROBLEMA 4.9 Să se găsească valoarea medie a puterii a n-a a valorii absolute a vitezei, în cazul distribuţiei maxwelliene.

SOLUŢIE

Prin definiţie avem

$$\overline{v^n}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\int\limits_{0}^{\infty}e^{-mv^2/2k_BT}v^{n+2}dv \tag{4.35}$$

Folosind rezultatele matematice cunoscute:

$$\overline{v^n}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{n/2}\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) \tag{4.36}$$

Se deosebesc două cazuri:
i) $n = 2r$, adică n este număr par şi relaţia 4.36 devine:

$$\overline{v^{2r}} =< v^{2r} >= \left(\frac{k_B T}{m}\right)^r (2r+1)!! \tag{4.37}$$

ii) $n = 2r+1$, adică n este număr impar şi relaţia 4.36 devine:

$$\overline{v^{2r+1}} =< v^{2r+1} >= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{2r+1}{2}} (r+1)! \tag{4.38}$$

PROBLEMA 4.10 Să se găsească media pătratului abaterii vitezei absolute de la valoarea ei medie $\overline{(\Delta v)^2} = \overline{(v - \overline{v})^2}$, adică abaterea pătratică medie a vitezei absolute, în cazul distribuţiei maxwelliene.

SOLUŢIE

Se folosesc proprietăţile mediei şi se calculează abaterea pătratică medie a vitezei absolute:

$$\overline{(\Delta v)^2} = \overline{(v^2)} + (\overline{v})^2 - 2\overline{v}\overline{v} = \overline{(v^2)} - (\overline{v})^2$$

În cazul distribuţiei Maxwell, s-a obţinut anterior:

$$\overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m}$$

$$(\overline{v})^2 = \frac{8k_B T}{\pi m}.$$

Atunci:

$$\overline{(\Delta v)^2} = \left(3 - \frac{8}{\pi}\right)\frac{k_B T}{m}.$$

PROBLEMA 4.11 Să se calculeze abaterea pătratică medie a energiei cinetice de translaţie a moleculelor unui gaz ideal $\overline{(\Delta \varepsilon)^2} = \overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon})^2}$, în cazul distribuţiei maxwelliene.

SOLUŢIE

Se folosesc proprietăţile mediei şi se calculează abaterea pătratică medie a energiei cinetice:

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon})^2} = \overline{(\varepsilon^2)} - (\overline{\varepsilon})^2.$$

Ţinem cont de rezultatele obţinute în problema 4.10. Atunci:

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \frac{1}{4}m^2\left(\overline{v^4}\right) - \frac{1}{4}m^2\left(\overline{v^2}\right)^2.$$

Se au în vedere rezultatele unor probleme anterioare şi se obţine:

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \frac{15}{4}(k_BT)^2 - \frac{9}{4}(k_BT)^2 = \frac{3}{2}(k_BT)^2$$

adică

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \frac{3}{2}(k_BT)^2.$$

PROBLEMA 4.12 Arătaţi că pentru o distribuţie Maxwell, a moleculelor după viteze, este valabil rezultatul general:

$$|v_x|^n = |v_y|^n = |v_z|^n.$$

SOLUŢIE

Conform definiţiei valorilor medii

$$\overline{|v_i|^n} = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}|v_i|^n F(v)\,dv_x dv_y dv_z,$$

unde $i = x, y, z$

Datorită izotropiei, nici o direcţie nu e privilegiată. Valoarea integralei nu se schimbă dacă se face o schimbare de variabilă:

$$\overline{|v_x|^n} = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} |v_x|^n F(v)\, dv_x dv_y dv_z =$$

$$= C\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} |v_x|^n e^{-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2k_BT}} dv_x dv_y dv_z =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} |v_x|^n e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x\right) e^{-\frac{m\left(v_y^2+v_x^2\right)}{2k_BT}} dv_y dv_z =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} |v_x|^n e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x\right)\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}} dv_y\right)\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_z\right)$$

Cum ultimele două ecuaţii sunt integrale Poisson se obţine:

$$|v_x|^n = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\frac{2\pi k_BT}{m}\int\limits_{-\infty}^{\infty} |v_x|^n e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x \tag{4.39}$$

În mod analog:

$$|v_y|^n = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\frac{2\pi k_BT}{m}\int\limits_{-\infty}^{\infty} |v_y|^n e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}} dv_y \tag{4.40}$$

şi

$$|v_z|^n = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\frac{2\pi k_BT}{m}\int\limits_{-\infty}^{\infty} |v_z|^n e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_z \tag{4.41}$$

Rezultă:

$$\overline{|v_x|^n} = \overline{|v_y|^n} = \overline{|v_z|^n} \tag{4.42}$$

PROBLEMA 4.13 Stabiliţi legătura dintre $\overline{|v_z|^n}$ şi $\overline{|v|^n}$, unde n este un întreg.

SOLUŢIE

Se determină forma funcţiei de distribuţie a lui Maxwell după viteze în coordonate sferice. Pentru aceasta se ţine cont de definiţia coordonatelor sferice şi de forma funcţiei de distribuţie a lui Maxwell.

Atunci:

$$f\left(v_x, v_y, v_z\right) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z =$$

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

de unde:

$$f\left(v, \theta, \varphi\right) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \sin\theta \tag{4.43}$$

În coordonate sferice

$$v_z = v\cos\theta \tag{4.44}$$

Se calculează media $\overline{|v_z|^n}$, atât pentru n par $(n = 2r)$ cât şi pentru n impar $(n = 2r + 1)$.

$$\overline{v_z^{2r}} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos^{2r}\theta \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} v^{2r} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv \tag{4.45}$$

Pentru efectuarea calculului se foloseşte funcţia de distribuţie după viteza absolută.

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

Se obţine:

$$\overline{|v_z|^{2r}} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \left(\cos\theta\right)^{2r} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} v^{2r} f\left(v\right) dv \tag{4.46}$$

Deoarece:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$$

şi

$$\int_0^{\pi} \cos^{2r}\theta \sin\theta d\theta = - \left.\frac{\cos^{2r+1}\theta}{2r+1}\right|_0^{\pi} = \frac{2}{2r+1}$$

relaţia 4.46 devine:

$$\overline{|v_z|^{2r}} = \frac{1}{2r+1}\int_o^{\infty} v^{2r} f(v) = \frac{1}{2r+1}\overline{v^{2r}} \tag{4.47}$$

În mod analog se obţine:

$$\overline{|v_z|^{2r+1}} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} (\cos\theta)^{2r+1} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} v^{2r+1} f(v)\, dv =$$

$$= \frac{1}{2}\left[\int_0^{\pi/2} (\cos\theta)^{2r+1} \sin\theta d\theta - \int_{\pi/2}^{\pi} (\cos\theta)^{2r+1} \sin\theta d\theta\right]$$

$$\overline{|v_z|^{2r+1}} = \frac{1}{2(r+1)}\overline{v^{2r+1}} \tag{4.48}$$

cu $r \neq -1$

Atunci:

$$\overline{|v_z|^n} = \frac{1}{n+1}\overline{v^n}, \quad n \neq -1,$$

Dar cum $\overline{|v_x|^n}$=$\overline{|v_y|^n}$=$\overline{|v_z|^n}$, avem deci $\overline{|v_x|^n}$= $\frac{1}{n+1}\overline{v^n}$, $n \neq -1$.

Cazuri particulare:

1) $n = 1$

$$|\overline{v_x}| = |\overline{v_y}| = |\overline{v_z}| = \frac{1}{2}\overline{v}$$

2) $\quad n = 2$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

PROBLEMA 4.14 Un gaz, compus din molecule de mase m, este în repaus şi în echilibru termic la temperatura absolută T. Să se găsească următoarele valori medii:

a) $\overline{v_x}$, $\overline{v_x^2}$, $\overline{v^2 v_x}$, $\overline{v_x^2 v_y}$

b) $\overline{\left(v_x + bv_y\right)^2}$, unde b este o constantă.

SOLUŢIE

a) Prin definiţie

$$\overline{v_x^n} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^n f\left(v\right) dv_x dv_y dv_z \tag{4.49}$$

cu

$$f\left(v\right) = Ce^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$$

unde

$$C = \left(\frac{m}{2k_B\pi T}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\overline{v_x} = C\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} e^{-\frac{m\left(v_y^2+v_z^2\right)}{2k_BT}} dv_x dv_y dv_z =$$

$$= C\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x\right) e^{-\frac{m\left(v_y^2+v_z^2\right)}{2k_BT}} dv_y dv_z = 0,$$

deoarece

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x = 0$$

(Integrala unei funcţii impare care se efectuează pe un interval simetric faţă de origine este nulă.)

Atunci:

$$\overline{v_x} = 0 \tag{4.50}$$

$$\overline{v_x^2} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2k_BT}} dv_x dv_y dv_z =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x\right) e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_y dv_z =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right) \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{3/2}$$

Astfel că:

$$\overline{v_x^2} = \frac{k_B T}{m} \tag{4.51}$$

Rezultă:

$$\overline{v^2 v_x} = \overline{\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right) v_x} = \overline{v_x^3 + v_y^2 v_x + v_z^2 v_x} =$$
$$= \overline{v_x^3} + \overline{v_y^2 v_x} + \overline{v_z^2 v_x} = 0,$$

deoarece

$$\overline{v_x^3} = C \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^3 e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} e^{-\frac{m\left(v_y^2+v_z^2\right)}{2k_BT}} dv_x dv_y dv_z = 0,$$

întrucât

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^3 e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x = 0$$

este funcţie impară integrată pe un interval simetric. În mod similar rezultă că:

$$\overline{v_y^2 v_x} = 0$$

$$\overline{v_z^2 v_x} = 0$$

deoarece

$$\overline{v_y^2 v_x} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \int\limits_{-\infty}^{\infty} v_y^2 v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_x dv_y dv_z =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x \right) {v_y}^2 e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}} dv_y \right) e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_z = 0$$

Analog,

$$\overline{v_x^2 v_y} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} v_y e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}} dv_y \right) v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x \right) e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_z = 0$$

b) Se aplică rezultatele de mai sus şi se obţine:

$$\begin{aligned} \overline{(v_x + bv_y)^2} &= \overline{\left(v_x^2 + 2bv_xv_y + b^2 v_y^2\right)} = \\ &= \overline{v_x^2} + 2b\overline{v_xv_y} + b^2\overline{v_y^2} = \frac{k_BT}{m} + b^2\frac{k_BT}{m} = \\ &= \frac{k_BT}{m}\left(1 + b^2\right), \end{aligned}$$

PROBLEMA 4.15 În cadrul fizicii statistice clasice să se găsească distribuţia de probabilitate a vitezelor unghiulare de rotaţie şi distribuţia de probabilitate pentru componentele momentului de rotaţie ale unei molecule.

SOLUŢIE

Distribuţia probabilităţilor pentru mişcarea de rotaţie a fiecărei molecule se poate scrie separat. Energia cinetică de rotaţie a unei molecule, considerată un solid rigid, este

$$\varepsilon_{rot} = \frac{1}{2}\left(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right) \qquad (4.52)$$

unde I_1, I_2, I_3 sunt momentele principale de inerţie, Ω_1, Ω_2, Ω_3 sunt proiecţiile vitezei unghiulare pe axele principale de inerţie, iar $M_1 = I_1\Omega_1$, $M_2 = I_2\Omega_2$, $M_3 = I_3\Omega_3$ sunt componentele momentului de rotaţie, care joacă (în mecanica analitică) rolul impulsurilor generalizate pentru vitezele generalizate Ω_1, Ω_2, Ω_3.

Distribuţia de probabilitate pentru componentele momentului este

$$d\omega_M = C_1 \exp\left[-\frac{1}{2k_BT}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right)\right] dM_1 dM_2 dM_3. \qquad (4.53)$$

funcţia de distribuţie fiind:

$$f\left(M_1, M_2, M_3\right) = C_1 \exp\left[-\frac{1}{2k_BT}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right)\right] \qquad (4.54)$$

Se face înlocuirea $M_i = I_i\Omega_i$, i=1,2,3, şi se obţine distribuţia de probabilitate pentru vitezele unghiulare

$$d\omega_\Omega = C_2 \exp\left[-\frac{1}{2k_BT}\left(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2\right)\right] d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3 \qquad (4.55)$$

Atunci funcţia de distribuţie este:

$$f\left(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3\right) = C_2 \exp\left[-\frac{1}{2k_BT}\left(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2\right)\right] \qquad (4.56)$$

PROBLEMA 4.16 Să se găsească constantele de normare C_1 şi C_2 din formula de definiţie a distribuţiei de probabilitate normată la unitate pentru componentele momentului, respectiv a distribuţiei de probabilitate normată la unitate pentru vitezele unghiulare.

SOLUŢIE

Condiţiile de normare impun:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} C_1 e^{-\frac{1}{2k_BT}\left(\frac{M_1^2}{I_1}+\frac{M_2^2}{I_2}+\frac{M_3^2}{I_3}\right)} dM_1 dM_2 dM_3 = 1 \qquad (4.57)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} C_2 e^{-\frac{1}{2k_BT}\left(I_1\Omega_1^2+I_2\Omega_2^2+I_3\Omega_3^2\right)} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3 = 1 \qquad (4.58)$$

unde s-a ţinut cont de formele funcţiilor de distribuţie după componentele momentului de rotaţie (relaţia 4.55) şi după vitezele unghiulare (relaţia 4.56).

Astfel:

$$C_1 = \frac{1}{\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2k_BT}\left(\frac{M_1^2}{I_1}+\frac{M_2^2}{I_2}+\frac{M_3^2}{I_3}\right)} dM_1 dM_2 dM_3}$$

$$C_1 = \frac{1}{\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M_1^2}{2k_BTI_1}} dM_1\right)\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M_2^2}{2k_BTI_2}} dM_2\right)\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M_3^2}{2k_BTI_3}} dM_3\right)} \qquad (4.59)$$

Deoarece

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M_i^2}{2k_BTI_i}} dM_i = (2\pi k_BTI_i)^{1/2} \quad n = 1,2,3$$

Valoarea constantei este:

$$C_1 = (2\pi k_BT)^{-3/2}\,(I_1I_2I_3)^{-1/2} \qquad (4.60)$$

Analog,

$$C_2 = \frac{1}{\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{I_1\Omega_1^2}{2k_BT}} e^{-\frac{I_2\Omega_2^2}{2k_BT}} e^{-\frac{I_3\Omega_3^2}{2k_BT}} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3} =$$

$$= \frac{1}{\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{I_1\Omega_1^2}{2k_BT}} d\Omega_1\right)\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{I_2\Omega_2^2}{2k_BT}} d\Omega_2\right)\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{I_3\Omega_3^2}{2k_BT}} d\Omega_3\right)} =$$

$$= \frac{1}{\left(\frac{2\pi k_BT}{I_1}\right)^{1/2}\left(\frac{2\pi k_BT}{I_2}\right)^{1/2}\left(\frac{2\pi k_BT}{I_3}\right)^{1/2}}$$

$$C_2 = (2\pi k_BT)^{-3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2} \tag{4.61}$$

deoarece

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{I_i\Omega_i^2}{2k_BT}} d\Omega_i = \left(\frac{2\pi k_BT}{I_i}\right)^{1/2}$$

În concluzie constantele de normare au valorile

$$C_1 = (2\pi k_BT)^{-3/2}(I_1I_2I_3)^{-1/2}$$

şi

$$C_2 = (2\pi k_BT)^{-3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2}.$$

PROBLEMA 4.17 Folosind distribuţia de probabilitate normată pentru componentele momentului de rotaţie, să se găsească media pătratului valorii absolute a momentului de rotaţie a moleculei.

SOLUŢIE

Distribuţia de probabilitate normată, pentru componentele momentului de rotaţie, este

$$d\omega_M = (2\pi k_BT)^{-3/2}(I_1I_2I_3)^{-1/2}\left[\exp(-A)\right] dM_1dM_2dM_3 \tag{4.62}$$

unde

$$A = \frac{1}{2k_BT}\left(\frac{M_1^2}{I_1}+\frac{M_2^2}{I_2}+\frac{M_3^2}{I_3}\right)$$

Media pătratului valorii absolute a momentului de rotaţie este prin definiţie:

$$\overline{M^2} = \int_D M^2 d\omega_M \tag{4.63}$$

unde D este domeniul de definiţie.

Atunci:

$$\overline{M^2} = (2\pi k_BT)^{-3/2}(I_1I_2I_3)^{-1/2}\times$$

$$\times\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left(M_1^2+M_2^2+M_3^2\right)e^{-\frac{1}{2k_BT}\left(\frac{M_1^2}{I_1}+\frac{M_2^2}{I_2}+\frac{M_3^2}{I_3}\right)}dM_1dM_2dM_3 =$$

$$= (2\pi k_BT)^{-3/2}(I_1I_2I_3)^{-1/2}\sum_{i=1}^{3}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}M_i\exp(A)\,dM_1dM_2dM_3\right]$$

Să rezolvăm una din integralele din sumă, pentru i =1:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}M_1^2e^{-\frac{1}{2k_BT}\left(\frac{M_1^2}{I_1}+\frac{M_2^2}{I_2}+\frac{M_3^2}{I_3}\right)}dM_1dM_2dM_3 =$$

$$= \left(\int_{-\infty}^{\infty}M_1^2e^{-\frac{1}{2k_BT}\frac{M_1^2}{I_1}}dM_1\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{2k_BT}\frac{M_2^2}{I_2}}dM_2\right)\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{2k_BT}\frac{M_3^2}{I_3}}dM_3\right) =$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{2}(2k_BTI_1)^{3/2}(2\pi k_BTI_2)^{1/2}(2\pi k_BTI_3)^{1/2} =$$

$$= (2\pi k_BT)^{3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2}I_1k_BT.$$

Rezultă:

$$\overline{M^2} = (2\pi k_BT)^{-3/2}(I_1I_2I_3)^{-1/2}\sum_{i=1}^{3}\left[(2\pi k_BT)^{3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2}I_ik_BT\right]$$

$$\overline{M^2} = k_B T \sum_{i=1}^{3} I_i = k_B T \left(I_1 + I_2 + I_3\right)$$

Rezultatul căutat este

$$< M^2 >= \overline{M^2} = k_B T \left(I_1 + I_2 + I_3\right) \tag{4.64}$$

PROBLEMA 4.18 Folosind distribuţia de probabilitate normată pentru vitezele unghiulare de rotaţie, să se găsească media pătratului valorii absolute a vitezei unghiulare de rotaţie a moleculei.

SOLUŢIE

Distribuţia de probabilitate normată pentru vitezele unghiulare de rotaţie, este

$$d\omega_\Omega = \left(2\pi k_B T\right)^{-3/2} \left(I_1 I_2 I_3\right)^{1/2} A d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3$$

unde

$$A = \exp\left[-\frac{1}{2k_B T}\left(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2\right)\right]$$

Media pătratului valorii absolute a vitezei unghiulare prin definiţie, este dată de

$$\overline{\Omega^2} = \left(2\pi k_B T\right)^{-3/2} \left(I_1 I_2 I_3\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \left(\Omega_1^2 + {\Omega_2}^2 + \Omega_3^2\right) A d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3$$

$$\overline{\Omega^2} = \left(2\pi k_B T\right)^{-3/2} \left(I_1 I_2 I_3\right)^{1/2} \sum_{i=1}^{3} \left[\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \Omega_i^2 A d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3\right]$$

$$\overline{\Omega^2} = \left(2\pi k_B T\right)^{-3/2} \left(I_1 I_2 I_3\right)^{1/2} \sum_{i=1}^{3} \left[\left(2\pi k_B T\right)^{3/2} \left(I_1 I_2 I_3\right)^{-1/2} \frac{k_B T}{I_i}\right]$$

$$\overline{\Omega^2} = k_B T \sum_{i=1}^{3} \frac{1}{I_i}$$

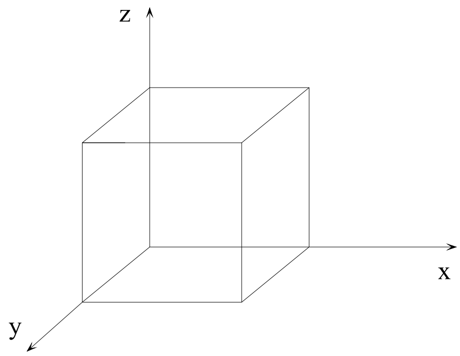

Figura 4.1: Incintă paralelipipedică

Calculele se efectuează în mod similar cu cele din problema precedentă.

Rezultatul cerut este

$$< \Omega^2 >= \overline{\Omega^2} = k_B T \left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} + \frac{1}{I_3} \right).$$

PROBLEMA 4.19 Într-o cutie paralelipipedică se află un gaz la temperatura T. Considerând că moleculele gazului având fiecare masa m se supun legii de distribuţie a lui Maxwell, să se determine viteza medie a moleculelor ce părăsesc incinta printr-un orificiu mic, practicat în unul din colţuri.

SOLUŢIE

Fie un sistem de axe xOyz cu axele paralele cu muchiile cutiei (Fig. 4.1). Se consideră orificiul în colţul unei muchii perpendiculară pe axa Oy. Atunci viteza cerută este $\overline{v_y}$.

Prin definiţie

$$\overline{v_y} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_y e^{-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z \tag{4.65}$$

După cum se observă s-a considerat $v_y \in (0, \infty)$, deoarece prin acel orificiu vor ieşi numai moleculele cu viteza paralelă cu axa Oy, dar orientate în sensul pozitiv al axei (acolo unde este practicat orificiul).

Prin urmare

$$\overline{v_y} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x\right) \left(\int_{0}^{\infty} v_y e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}} dv_y\right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_z\right)$$

$$\overline{v_y} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}\right)^2 \frac{k_B T}{m} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}.$$

Rezultă că viteza medie a moleculelor ce părăsesc incinta este

$$\overline{v_y} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \tag{4.66}$$

PROBLEMA 4.20 Aplicând distribuţia Maxwell să se determine probabilitatea ca direcţia vitezei să fie cuprinsă într-un unghi solid dat.

SOLUŢIE

Se foloseşte funcţia de distribuţie a lui Maxwell după viteze scrisă în coordonate sferice (relaţia 4.43). Cum

$$d\Omega = \sin^2\theta d\theta d\varphi \tag{4.67}$$

distribuţia de probabilitate devine:

$$dP = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} v^2 dv d\Omega \tag{4.68}$$

Pentru a se obţine distribuţia după unghiul solid se integrează după modulul vitezei:

$$dP(\Omega) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\int_{0}^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} v^2 dv\right) d\Omega \tag{4.69}$$

Pentru a calcula integrala se porneşte de la identitatea:

$$\int_0^\infty e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

care se derivează în funcţie de parametrul a. Se obţine:

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\frac{1}{a^{3/2}}$$

Se derivează încă o dată şi se obţine:

$$\int_0^\infty x^4 e^{-ax^2}dx = \frac{3}{8}\frac{\sqrt{\pi}}{a^{\frac{5}{2}}}$$

Astfel se poate determina:

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax}dx = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{2^n}(2n-1)!!\frac{1}{a^{\frac{2n+1}{2}}} \tag{4.70}$$

În cazul dat $a = m/2k_BT$ şi $n = 1$ astfel că:

$$\int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}v^2 dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{4.71}$$

Atunci relaţia 4.69 devine:

$$dP = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{3}{2}}d\Omega = \frac{1}{4\pi}d\Omega \tag{4.72}$$

PROBLEMA 4.21 În apă se află o suspensie de particule foarte fine de densitate $\rho > \rho_0$, ρ_0 fiind densitatea apei. În două straturi paralele aflate la distanţa h se măsoară concentraţia particulelor şi se găseşte că raportul acestora este n_1/n_2. Să se determine numărul lui Avogadro. (Se va ţine seamă că dimensiunile particulelor sunt de ordinul micrometrilor iar h de ordinul sutelor de micrometri).

SOLUŢIE

Particulele aflate în suspensie se comportă ca un gaz ideal a cărui distribuţie este de tip Boltzmann.

$$n = n_0 e^{-E_p/k_B T}$$

iar energia potenţială este:

$$E_p = m_0 h g \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right)$$

S-a ţinut cont că asupra particulelor acţionează forţa arhimedică. La distanţele h_1 ¸ respectiv h_2 numărul de molecule este:

$$n_1 = n_0 \exp\left[-\frac{m_0 g h_1}{k_B T}\left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right)\right]$$

$$n_2 = n_0 \exp\left[-\frac{m_0 g h_2}{k_B T}\left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right)\right]$$

iar raportul lor este:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left[\frac{m_0 g}{k_B T}(h_2 - h_1)\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)\right]$$

Se logaritmează expresia de mai sus şi observând că $1/k_B = N_A/R$ se obţine:

$$\ln\frac{n_1}{n_2} = \frac{N_A m_0 g}{RT}(h_2 - h_1)\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)$$

Atunci:

$$N_A = \frac{RT \ln n_1/n_2}{m_0 g (h_2 - h_1)\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)}$$

PROBLEMA 4.22 Un gaz ideal se găseşte într-un cilindru vertical de înălţime h_0 şi rază r_0 care se roteşte în jurul axei sale verticale în câmpul gravitaţional terestru cu viteza unghiulară constantă ω. Să se calculeze distribuţia moleculelor după coordonate.

SOLUŢIE

Distribuţia moleculelor este de tip Boltzmann

$$dN(\vec{r}) = C\exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{k_B T}\right)dxdydz$$

Se alege un sistem de coordonate cilindrice cu axa Oz verticală de-a lungul cilindrului. Atunci:

$$x = r\cos\varphi$$

$$y = r\sin\varphi$$

Dar:

$$dxdydz = rdrd\varphi dz$$

Atunci:

$$dN(r,\varphi,z) = C\exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)rdrd\varphi dz \tag{4.73}$$

Energia potenţială este datorată energiei gravitaţionale (E_{p1}) şi energiei potenţiale în câmpul forţei centrifuge (E_{p2}). Energia potenţială se scrie astfel:

$$E_p = E_{p1} + E_{p2} \tag{4.74}$$

unde:

$$E_{p1} = mgh \tag{4.75}$$

Pentru determinarea energiei potenţiale datorate forţei centrifuge se porneşte de la relaţia:

$$dE_{p2} = -dL = -Fdr = -m\omega^2 rdr$$

Prin integrare:

$$E_{p2} = -\int m\omega^2 rdr$$

$$E_{p2} = -\frac{m\omega^2 r^2}{2} + \text{const} \tag{4.76}$$

În 4.76 constanta se poate presupune nulă. Ţinând cont de 4.75 şi 4.76 relaţia 4.74 devine:

$$E_p = mgz - \frac{m\omega^2 r^2}{2} \tag{4.77}$$

atunci:

$$dN(r,\varphi,z) = \exp\left[\frac{-mgz + (m\omega^2 r^2)/2}{k_B T}\right] r dr d\varphi dz \tag{4.78}$$

Constanta C se determină din condiţia de normare. Se pune condiţia ca în interiorul vasului de volum V numărul de molecule să fie N.

$$N = C\int_0^{r_0}\left[\exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right)\right] r dr \int_0^{h_0}\left[\exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)\right] dz \int_0^{2\pi} d\varphi \tag{4.79}$$

Integralele au următoarele valori:

$$\int_0^{r_0} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) r dr = \frac{k_B T}{m\omega^2}\left[\exp\left(\frac{m\omega^2 r_0^2}{2k_B T}\right) - 1\right] \tag{4.80}$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi \tag{4.81}$$

$$\int_0^{h_0} \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dz = \frac{k_B T}{mg}\left[1 - \exp\left(-\frac{mgh_0}{k_B T}\right)\right] \tag{4.82}$$

Se obţine:

$$N = C\left(\frac{k_B T}{m\omega}\right)^2 \frac{2\pi}{g}\left[1 - \exp\left(-\frac{mgh_0}{k_B T}\right)\right]\left[\exp\left(\frac{m\omega^2 r_0^2}{2k_B T}\right) - 1\right] \tag{4.83}$$

Atunci:

$$C = N\left\{\left(\frac{k_B T}{m\omega}\right)^2 \frac{2\pi}{g}\left[1 - \exp\left(-\frac{mgh_0}{k_B T}\right)\right]\left[\exp\left(\frac{m\omega^2 r_0^2}{2k_B T}\right) - 1\right]\right\}^{-1}$$

PROBLEMA 4.23 În cazul problemei precedente să se determine distribuţia densităţii în interiorul cilindrului.

SOLUŢIE

Considerăm distribuţia particulelor obţinută în problema precedentă

$$dN\left(r,\varphi,z\right)=C\left[\exp\left(\frac{-mgz+\frac{m\omega^2r^2}{2}}{k_BT}\right)\right]rdrd\varphi dz \tag{4.84}$$

Deoarece în situaţia dată simetria este cilindrică se poate integra după φ

$$dN\left(r,\varphi,z\right)=2\pi C\left[\exp\left(\frac{-mgz+\frac{m\omega^2r^2}{2}}{k_BT}\right)\right]rdrdz \tag{4.85}$$

Elementul de volum fiind $2\pi rdrdz$ concentraţia moleculelor din sistem este:

$$n(r,z)=\frac{dN\left(r,\varphi,z\right)}{2\pi rdrdz}=C\exp\left[\frac{-mgz+\frac{m\omega^2r^2}{2}}{k_BT}\right] \tag{4.86}$$

Deoarece densitatea este proporţională cu concentraţia particulelor (densitatea este produsul dintre masa unei molecule şi concentraţia de molecule) se obţine:

$$\rho(r,z)=C\exp\left[\frac{mgz-\frac{m\omega^2r^2}{2}}{k_BT}\right]$$

PROBLEMA 4.24 Să se determine traiectoria punctului reprezentativ în spaţiul fazelor în cazul unui oscilator armonic liniar.

SOLUŢIE

Coordonatele canonice sunt coordonata q corespunzătoare axei de oscilaţii şi impulsul p. Legătura dintre acestea este dată de legea conservării energiei

$$E_c+E_p=E_0 \tag{4.87}$$

unde

$$E_c = \frac{p^2}{2m}$$

este energia cinetică a particulei ce oscilează iar

$$E_p = \frac{m\omega^2 q^2}{2}$$

este energia potenţială a oscilatorului de masă m şi pulsaţie ω. E_0 este energia totală (care rămâne constantă în timp). Rezultă:

$$\frac{p^2}{2mE_0} + \frac{q^2 m\omega^2}{2E_0} = 1 \tag{4.88}$$

Traiectoria în spaţiul fazelor este o elipsă cu semiaxele

$$a = \sqrt{2mE_0}$$

şi

$$b = \sqrt{\frac{2E_0}{m\omega^2}}$$

PROBLEMA 4.25 Să se studieze cu ajutorul distribuţiei microcanonice un sistem format din N particule libere (gaz monoatomic) conţinute în volumul V.

SOLUŢIE

Gazul ideal monoatomic se caracterizează prin aceea că particulele sunt punctiforme şi nu interacţionează între ele.

Fiecare particulă are câte trei grade de libertate. Astfel întreg sistemul posedă $3N$ grade de libertate. Se aleg ca variabile canonice ansamblul format din coordonatele carteziene ale particulelor precum şi proiecţiile impulsului fiecărei particule după axele de coordonate.

Se notează cu (q_i, p_i) , $i = 1, 2, ..., 3N$, ansamblul variabilelor canonice şi se aleg:

$$q_{3i-2} = x_i \quad q_{3i-1} = y_i \quad q_{3i} = z_i \tag{4.89}$$

coordonatele carteziene ale particulei i. Analog pentru impulsul particulei i avem:

$$P_{3i-2} = p_{xi} \quad P_{3i-1} = p_{yi} \quad P_{3i} = p_{zi} \tag{4.90}$$

Deoarece particulele nu interacţionează între ele, energia sistemului, care în acest caz este dată doar de natură cinetică, are expresia:

$$W_0 = H_0 = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m} \tag{4.91}$$

Volumul din spaţiul fazelor cuprins în interiorul suprafeţei de energie constantă $H = W_0$ este:

$$\Omega_0 = \Omega\left(W_0\right) = \int ... \int_{H \leq W} dq_1 ... dq_{3N} dP_i ... dP_{3N} \tag{4.92}$$

Ţinând cont că fiecare particulă se mişcă doar în volumul V expresia de mai sus se scrie ca:

$$\Omega_0 = \left(\int_V dq_1 dq_2 dq_3 ... \int_V dq_{3N-2} dq_{3N-1} dq_{3N} \right) \times$$
$$\times \left(\int_{H \leq W_0} \left(dP_1 dP_2 dP_3\right) ... \left(dP_{3N-2} dP_{3N-1} dP_{3N}\right) \right)$$

Cum:

$$\int_V dq_{3i-2} dq_{3i-1} dq_{3i} = \int_V dx_i dy_i dz_i = V$$

$$i = 1., 2, ..., N$$

Atunci:

$$\Omega_0 = V^N \int_{H \leq W_0} ... \int \left(dP_1 dP_2 dP_3\right) ... \left(dP_{3N-2} dP_{3N-1} dP_{3N}\right) \tag{4.93}$$

Condiţia ca $H \leq W_0$ se scrie:

$$\sum_{i=1}^{3N} (P_i)^2 \leq 2mW_0 \tag{4.94}$$

Atunci integrala de mai sus reprezintă practic volumul unei sfere situate într-un spaţiu $3N$ - dimensional de rază $\sqrt{2mW_0}$.

Nu se va calcula cu exactitate acest volum, ci se va face o evaluare. Dacă în spaţiul tridimensional volumul sferei este proporţional cu R^3, prin generalizare, se presupune că şi în spaţiul $3N$- dimensional volumul sferei va fi proporţional cu R^{3N} . Atunci:

$$\Omega_0 = CV^N (2mW_0)^{\frac{3N}{2}} \tag{4.95}$$

unde C este un factor de proporţionalitate. Astfel:

$$\left.\frac{\partial \Omega_0}{\partial W}\right|_{W=W_0} = C\frac{3N}{2} (2m)^{\frac{3N}{2}} V^N W_0^{\frac{3N}{2}-1} \tag{4.96}$$

Atunci entropia sistemului va fi:

$$S = k_B \ln \left[\left(\frac{\partial \Omega_0}{\partial W} \right)_{W=W_0} \right] = k_B \ln \left[CV^N W_0^{\frac{3N}{2}-1} \frac{3N}{2} (2m)^{\frac{3N}{2}} \right] \tag{4.97}$$

sau:

$$S = k_B N \ln V + k_B \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln W_0 + k_B \ln \left[\frac{3N}{2} (2m)^{\frac{3N}{2}} \right] + k_B \ln C \tag{4.98}$$

Numărul de particule fiind foarte mare se poate considera că:

$$\frac{3N}{2} - 1 \cong \frac{3N}{2} \tag{4.99}$$

Ţinând cont că W_0 este energia internă a sistemului, pentru a folosi notaţii consacrate vom nota W_0 cu U. Atunci

$$S = k_B N \ln V + \frac{3N}{2} k_B \ln U + k_B \ln \frac{3N}{2} (2m)^{\frac{3N}{2}} + \text{const} \tag{4.100}$$

Cum numărul de particule din sistem este constant se obţine

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial U}=\frac{3k_BN}{2}\frac{1}{U}=\frac{1}{T} \tag{4.101}$$

sau

$$U=\frac{3}{2}k_BNT \tag{4.102}$$

Aceasta reprezintă ecuaţia calorică de stare a gazului ideal. Deoarece

$$\frac{\partial S}{\partial V}=\frac{p}{T}$$

se derivează relaţia 4.100 şi rezultă:

$$\frac{p}{T}=\frac{\partial S}{\partial V}=\frac{k_BN}{V}$$
$$pV=Nk_BT$$

Aceasta reprezintă ecuaţia termică de stare a gazului ideal.

Se poate calcula şi capacitatea calorică la volum constant. Rezultă:

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}Nk_B$$

PROBLEMA 4.26 Să se studieze cu ajutorul distribuţiei canonice un sistem format din N particule conţinute în volumul V care nu interacţionează între ele (gaz monoatomic ideal)

SOLUŢIE

Se aleg ca variabile canonice coordonatele carteziene ale particulelor precum şi componentele impulsului fiecărei particule.

$$q_{3i-2}=x_i$$

$$q_{3i-1}=y_i$$

$$q_{3i}=z_i$$

şi

$$P_{3i-2} = p_{xi}$$
$$P_{3i-1} = p_{yi}$$
$$P_{3i} = p_{zi}$$

Hamiltonianul sistemului este:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m} \tag{4.103}$$

Atunci funcţia de partiţie este:

$$Z = \int ... \int e^{-\sum\limits_{i=1}^{N} \frac{P_i^2}{2mk_BT}} dq_1 dq_2 ... dq_{3N} dP_1 dP_2 ... dP_{3N} \tag{4.104}$$

sau:

$$Z = \left(\prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{P_i^2}{2mk_BT}} dP_i \right) \left(\prod_{i=1}^{N} \int_V dq_{3i-2} dq_{3i-1} dq_{3i} \right) \tag{4.105}$$

deoarece componentele impulsului fiecărei particule pot lua valori de la $-\infty$ la $+\infty$. Fiecare particulă poate să se mişte doar în interiorul volumului V. Atunci:

$$\int_V dq_{3i-2} dq_{3i-1} dq_{3i} = V \tag{4.106}$$

$$Z = V^N \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{P_i^2}{2mk_BT}} dP_i \tag{4.107}$$

Deoarece:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}ax^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} \tag{4.108}$$

atunci:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_i^2}{2mk_BT}} dp_i = \sqrt{2\pi m k_B T} \tag{4.109}$$

iar 4.107 devine:

$$Z = V^N \left(2\pi m k_B T\right)^{\frac{3N}{2}} \tag{4.110}$$

Se obţine energia liberă:

$$F = -k_BT \ln Z = -k_BT \ln \left[V^N \left(2\pi m k_B T\right)^{3N/2}\right]$$

$$F = -k_BT \left[N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(2\pi m k_B T\right)\right] \tag{4.111}$$

şi de aici entropia, energia internă, capacitatea calorică specifică şi presiunea:

$$S = \frac{\partial F}{\partial T} = -\left[N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(2\pi m k_B T\right)\right] + \frac{3Nk_B}{2} \tag{4.112}$$

$$U = F + TS = \frac{3Nk_BT}{2}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3N}{2} k_B$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{k_BTN}{V}$$

Se regăseşte teoretic legea gazelor ideale $pV = k_BNT$ şi proprietatea specifică acestuia: energia internă depinde numai de T.

PROBLEMA 4.27 Un sistem are un spectru de energie nedegenerat de forma

$$\varepsilon_l = l\varepsilon \qquad \text{unde } l = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \tag{4.113}$$

Să se studieze proprietăţile termodinamice ale unui astfel de sistem.

SOLUŢIE

Funcţia de partiţie a sistemului este

$$Z = \sum_{l=0}^{n-1} \exp(-\beta\varepsilon l) = \frac{1 - e^{-\beta\varepsilon n}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \tag{4.114}$$

unde $\beta = 1/k_B T$.

Energia liberă a sistemului este:

$$F = -k_B T \ln \frac{1 - e^{-\beta\varepsilon n}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \tag{4.115}$$

Energia internă se obţine ţinând cont de faptul că energia $\varepsilon_l = l\varepsilon$ se realizează cu probabilitatea

$$P(\varepsilon_l) = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon l} \tag{4.116}$$

Atunci:

$$U = \frac{1}{Z} \sum_{l=0}^{n-1} \varepsilon l \exp(-\beta\varepsilon l) \tag{4.117}$$

Pentru a calcula suma de mai sus se va deriva relaţia 4.114. Se obţine

$$-\sum_{l=0}^{n-1} \varepsilon l \exp(-\beta\varepsilon l) = \frac{\varepsilon n e^{-\beta\varepsilon n}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} - \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}(1 - e^{-\beta\varepsilon n})}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})^2} \tag{4.118}$$

Atunci

$$U = -\varepsilon \left[\frac{n e^{-\beta\varepsilon n}}{1 - e^{-\beta\varepsilon n}} - \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \right] \tag{4.119}$$

$$U = \varepsilon \left[\frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} - \frac{n}{e^{\beta\varepsilon n} - 1} \right] \tag{4.120}$$

Capacitatea calorică la volum constant este:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} \left[-\frac{n^2 e^{\beta\varepsilon n}}{(e^{\beta\varepsilon n} - 1)^2} + \frac{e^{\beta\varepsilon}}{(e^{\beta\varepsilon} - 1)^2} \right] \tag{4.121}$$

PROBLEMA 4.28 Să se studieze cu ajutorul distribuţiei canonice un sistem format din N oscilatori clasici independenţi.

SOLUŢIE

Deoarece oscilatorii sunt independenţi funcţia de partiţie Z a sistemului Z depinde de funcţia de partiţie Z_i a unui singur oscilator astfel:

$$Z = (Z_i)^N \tag{4.122}$$

Pentru a calcula pe Z_i se consideră hamiltonianul unui singur oscilator:

$$H_i = \frac{1}{2m}p_i^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x_i^2 \tag{4.123}$$

Atunci

$$Z_i = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\left[\frac{1}{2m}p_i^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x_i^2\right]} dp_i dx_i, \tag{4.124}$$

unde $\beta = 1/k_B T$.

$$Z_i = \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m}{2}\omega^2 x_i^2} dx_i \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_i^2} dp_i \tag{4.125}$$

$$Z_i = \left(\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\pi}{\beta\omega} = \frac{2\pi k_B T}{\omega} \tag{4.126}$$

Rezultă:

$$Z = (Z_i)^N = \left(\frac{2\pi k_B T}{\omega}\right)^N \tag{4.127}$$

Energia liberă este:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln \frac{2\pi k_B T}{\omega} \tag{4.128}$$

iar entropia este:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B N \ln \frac{2\pi k_B T}{\omega} + k_B N \tag{4.129}$$

Energia internă este:

$$U = F + TS = Nk_BT \tag{4.130}$$

iar capacitatea calorică a sistemului este:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = k_B N \tag{4.131}$$

PROBLEMA 4.29 Un sistem fizic este format din N oscilatori armonici independenţi şi are un spectru de energie dat de expresia:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad n = 0, 1, 2 \ldots \tag{4.132}$$

Să se studieze proprietăţile termodinamice ale acestui sistem.

SOLUŢIE

Deoarece oscilatorii sunt independenţi se calculează funcţia de partiţie pentru un singur oscilator.

$$Z_0 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega} \tag{4.133}$$

unde $\beta = 1/k_BT$. Se obţine:

$$Z_0 = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \tag{4.134}$$

Pentru întreg sistemul funcţia de partiţie este:

$$Z = (Z_0)^N = \frac{e^{-\frac{\beta N\hbar\omega}{2}}}{\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)^N} \tag{4.135}$$

iar energia liberă:

$$F = -k_BT \ln Z = -k_BT \ln \frac{e^{-\frac{\beta N\hbar\omega}{2}}}{\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)^N} \tag{4.136}$$

$$F = N\left[\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)\right] \tag{4.137}$$

Entropia este:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -Nk_B \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) + \frac{1}{T}\left(\frac{N\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \cdot e^{-\beta\hbar\omega}\right) \tag{4.138}$$

$$S = N\left[\frac{\hbar\omega}{T\left(e^{\beta\hbar\omega} - 1\right)} - k_B \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)\right] \tag{4.139}$$

iar energia internă:

$$U = F + TS = N\left[\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right] \tag{4.140}$$

Capacitatea calorică este:

$$C_p = C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk_B(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{\left(e^{\beta\hbar\omega} - 1\right)^2} \tag{4.141}$$

PROBLEMA 4.30 Când o particulă cu spinul $\frac{1}{2}$ este plasată în câmpul magnetic B, nivelul energetic al acestuia se despică în două nivele μB şi $-\mu B$, unde μ este momentul magnetic al particulei respective.

Se presupune că un astfel de sistem care constă din N particule este menţinut într-un câmp magnetic B la temperatura T. Să se găsească energia internă, entropia şi capacitatea calorică a sistemului.

SOLUŢIE

Funcţia de partiţie pentru o particulă este:

$$Z_i = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2\mathrm{ch}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \tag{4.142}$$

Deoarece spinii particulelor sunt independenţi funcţia de partiţie este egală cu puterea a N-a a funcţiei de partiţie pentru o singură particulă.

Atunci

$$Z = Z_i^N = 2^N\left[\mathrm{ch}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)\right]^N \tag{4.143}$$

Energia liberă este:

$$F = -Nk_BT\ln\left[2\mathrm{ch}\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)\right] \tag{4.144}$$

iar entropia sistemului este:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = Nk_B\ln\left[2\mathrm{ch}\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)\right] - \frac{\mu BN}{T}\mathrm{th}\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right) \tag{4.145}$$

Energia internă a sistemului este:

$$U = F + TS = -N\mu B\mathrm{th}\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right) \tag{4.146}$$

PROBLEMA 4.31 Să se arate că densitatea de polarizare P a unui gaz constând din N molecule biatomice ce au un moment dipolar p, este dată de:

$$P = \frac{N}{V}\left[\mathrm{cth}\left(\frac{pE}{k_BT}\right) - \frac{k_BT}{pE}\right]p \tag{4.147}$$

unde V este volumul gazului, iar E este intensitatea câmpului electric. Să se demonstreze că dacă

$$pE \ll k_BT \tag{4.148}$$

constanta dielectrică a gazului este

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{N}{V}\frac{p^2}{3k_BT\varepsilon_0} \tag{4.149}$$

SOLUŢIE

Se presupune că în această situaţie câmpul electric local ce acţionează asupra unei molecule este egal cu câmpul electric extern E, interacţia dintre molecule fiind presupusă neglijabilă.

Datorită agitaţiei termice $\vec{E}$ nu este paralel cu $\vec{p}$ şi formează între ele un unghi θ. Energia potenţială a unui dipol în câmp electric este:

$$E_p = -Ep\cos\theta \tag{4.150}$$

În cazul distribuţiei canonice probabilitatea ca direcţia dipolului $\vec{p}$ să fie în unghiul solid $d\Omega$ este:

$$\rho(\theta)d\Omega = Ce^{-\frac{Ep}{k_BT}}d\Omega = Ce^{\frac{Ep\cos\theta}{k_BT}}d\Omega \tag{4.151}$$

În expresia de mai sus C este constanta de normare care se obţine din condiţia:

$$\int \rho(\theta)d\Omega = 1 \tag{4.152}$$

Atunci

$$C = \frac{1}{\int \exp\left[\frac{Ep\cos\theta}{k_BT}\right]d\Omega} \tag{4.153}$$

Valoarea medie a proiecţiei momentului electric dipolar în direcţia lui $\vec{E}$ este dată de:

$$\overline{p\cos\theta} = p\int \rho(\theta)\cos\theta d\Omega \tag{4.154}$$

sau explicit:

$$\overline{p\cos\theta} = \frac{p\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} cos\theta \exp\left[\frac{Ep\cos\theta}{k_BT}\right]\sin\theta d\theta}{\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} \exp\left[\frac{Ep\cos\theta}{k_BT}\right]\sin\theta d\theta} \tag{4.155}$$

Pentru a calcula integralele se face schimbarea de variabilă

$$\xi = \cos\theta \tag{4.156}$$

$$d\xi = -\sin\theta d\theta\pi \tag{4.157}$$

şi se obţine:

$$\overline{p\cos\theta} = p\frac{\int\limits_{-1}^{1} \xi \exp\left[\frac{Ep\xi}{k_BT}\right]d\xi}{\int\limits_{-1}^{1} \exp\left[\frac{Ep\xi}{k_BT}\right]d\xi} \tag{4.158}$$

Se notează cu $a = Ep/k_BT$ şi se observă că:

$$\frac{1}{2}\int\limits_{-1}^{1} e^{a\xi}d\xi = \frac{e^a - e^{-a}}{2a} = \frac{\text{sh}a}{a} \tag{4.159}$$

Se derivează 4.159 în raport cu parametrul a

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{1}\xi e^{a\xi}d\xi = \frac{1}{2}\frac{d}{da}\left(\int_{-1}^{1}e^{a\xi}d\xi\right) \tag{4.160}$$

Atunci

$$\overline{p\cos\theta} = \frac{\frac{d}{da}\left(\frac{1}{2}\int_{-1}^{1}e^{a\xi}d\xi\right)}{\frac{1}{2}\int_{-1}^{1}e^{a\xi}d\xi} \tag{4.161}$$

Rezultă:

$$\overline{p\cos\theta} = \frac{d}{da}\ln\left(\frac{1}{2}\int_{-1}^{1}e^{a\xi}d\xi\right) = \frac{d}{da}\ln\left(\frac{1}{a}\mathrm{sh}a\right) \tag{4.162}$$

$$\overline{p\cos\theta} = \mathrm{cth}a - \frac{1}{a} = L(a), \tag{4.163}$$

unde $L(a)$ este funcţia lui Langevin.

Atunci:

$$\overline{p\cos\theta} = p\left[\mathrm{cth}\left(\frac{Ep}{k_BT}\right) - \frac{k_BT}{Ep}\right] \tag{4.164}$$

$$\overline{p\cos\theta} = pL\left(\frac{Ep}{k_BT}\right) \tag{4.165}$$

Deoarece densitatea de polarizare P pe unitatea de volum este egală cu momentul electric dipolar al celor N/V molecule rezultă:

$$P = \frac{Np}{V}L\left(\frac{Ep}{k_BT}\right) \tag{4.166}$$

În cazul în care $Ep \ll k_BT$

$$L\left(\frac{Ep}{k_BT}\right) \simeq \frac{Ep}{3k_BT} \tag{4.167}$$

Pentru $a \ll 1$

$$L(a) = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a}$$

$$L(a) \simeq \frac{1+a+\frac{a^2}{2}+\frac{a^3}{6}+1-a+\frac{a^2}{2}-\frac{a^3}{6}}{1+a+\frac{a^2}{2}+\frac{a^3}{6}-1+a-\frac{a^2}{2}+\frac{a^3}{6}}-\frac{1}{a} \approx \frac{a}{3}$$

$$L(a) \simeq \frac{2+a^2}{2a+\frac{a^3}{3}}-\frac{1}{a}=\frac{2a}{6+a^2} \simeq \frac{a}{3} \tag{4.168}$$

Astfel

$$P=\frac{N}{V}\frac{Ep^2}{3k_BT} \tag{4.169}$$

Introducând inducţia electrică D prin relaţia:

$$D=\varepsilon_0 E+P \tag{4.170}$$

şi ţinând cont de 4.169

$$\varepsilon_r\varepsilon_0 E=\varepsilon_0 E+\frac{N}{V}\frac{Ep^2}{3k_BT} \tag{4.171}$$

Se obţine astfel constanta dielectrică:

$$\varepsilon_r=1+\frac{N}{V}\frac{p^2}{3k_BT\varepsilon_0} \tag{4.172}$$