

CURS 5

PROBLEMATICA, MODELELE ȘI NOȚIUNILE SPECIFICE FIZICII STATISTICE

Spre deosebire de termodinamică, disciplină bazată pe aspectul fenomenologic sau microscopic și construită în baza unor principii și postulate, *fizica statistică* – organizată de asemenea în baza unor postulate - *studiază structura microscopică a sistemelor termodinamice în baza rezultatelor calculului probabilităților și ale statisticii matematice*. Aceste două discipline sunt discipline complementare într-o interdependență necesară: *termodinamica oferă informația cerută de modelele statistice și conturează cadrul de valabilitate al acestora, în timp ce fizica statistică permite obținerea și interpretarea unitară a unor rezultate utile termodinamicii* (de exemplu ecuațiile termice și calorice de stare). Ca și termodinamica și fizica statistică studiază sistemele termodinamice aflate în stare de echilibru sau într-o stare apropiată de aceasta. *Echilibrul termodinamic este un echilibru static* (parametrii macroscopici rămân constanți), în timp *ce echilibrul statistic este dinamic în sensul că pozițiile și vitezele particulelor aflate în mișcare continuă variază în spațiu și timp*.

Obiectul fizicii statistice fiind oferit de sistemele formate dintr-un număr enorm de **particule** (atomi, ioni, molecule, electroni, etc.) *să ne îndreptăm atenția către sistemele de puncte materiale în mișcare*. În general numărul mărimilor ale căror valori trebuie cunoscute pentru a stabili pozițiile particulelor sistemului și modificarea în timp a pozițiilor acestora – deci pentru a studia sistemul în mișcare – este egal cu **numărul gradelor de libertate** ale sistemului, adică *cu numărul condițiilor ce trebuie impuse sistemului pentru a rămâne imobil*. Aceste condiții exprimă *proprietăți ale sistemului* ca de exemplu condiția ca “distanța între anumite puncte să rămână constantă” și **legături** cum ar fi condiția ca “punctele aparținând sistemului să se deplaseze pe o suprafață”. Mărimile folosite în acest scop se numesc **coordonate generalizate** și pot fi *lungimi, unghiuri*, etc.

Pentru un sistem alcătuit din n puncte materiale independente între ele și nesupuse la *legături*, numărul coordonatelor generalizate este egal cu acela al coordonatelor carteziene adică $3n$. Coordonatele generalizate pot fi alese astfel încât *legăturile să echivaleze cu păstrarea constantă a unui număr de coordonate generalizate*. Astfel, dacă un punct material este obligat să se deplaseze pe o suprafață sferică, coordonatele generalizate cele mai convenabile sunt coordonatele sferice r , θ și φ , cu păstrarea constantă a razei, r .

Dacă sistemul este în mișcare, coordonatele generalizate depind de timp. Ecuațiile de mișcare în coordonate carteziene pot fi trecute în coordonate generalizate dacă se cunosc relațiile de corespondență

$$x_i = f_i(q_1, q_2, \dots, q_f) \quad (5.1)$$

între cele $3n$ **coordonate carteziene** x_i și **coordonatele generalizate** independente q_1, q_2, \dots, q_f unde $f=3n-l$, n fiind numărul punctelor sistemului și l numărul condițiilor de legătură.

Coordonatele generalizate fiind – în general funcții de timp – se introduc **vitezele generalizate** definite de relația:

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} \quad i = 1 \div f \quad (5.2)$$

Se introduce noțiunea de **spațiu al configurațiilor** ca fiind *acel spațiu geometric cu un număr de dimensiuni egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului*. Mișcarea de ansamblu a sistemului de puncte materiale este descrisă în acest spațiu de un punct căruia i se asociază cele $3n-l$ coordonate generalizate, numit **punct reprezentativ** și care descrie în spațiul configurațiilor o **traietorie** definită de un principiu fundamental al mecanicii analitice cunoscut ca “**principiul minimei acțiuni**”, a cărui formulare presupune o pregătire prealabilă. Evoluția

sistemului de puncte materiale între stările A și B se poate produce pe o traiectorie *reală* în urma unui proces real definit de legile mecanicii clasice sau *virtuală* în urma unui proces virtual, fictiv. Se observă că din infinitatea numărului de procese virtuale ce pot avea loc între stările A și B, numai una ar trebui să fie cea reală. Dacă se notează energia cinetică a sistemului cu T și energia potențială cu U , funcția $L=T-U$ se numește **funcție a lui Lagrange**.

Pentru sistemele conservative funcția L nu depinde explicit de timp: $L = L(q_i, \dot{q}_i)$.

Prezentăm în figura 5.1 două dintre traiectoriile posibile ale punctului reprezentativ în evoluția sa între stările A și B ale sistemului de puncte materiale. S-au notat cu δq_i ($i=1 \div f$)

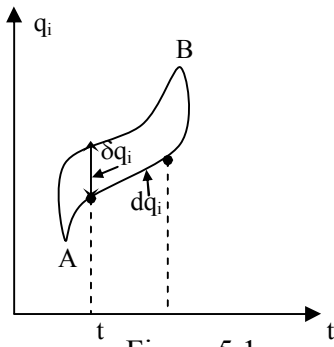


Figura 5.1.

variațiile izocrone ale coordonatelor generalizate q_i care reprezintă variațiile elementare ale coordonatelor generalizate la un moment dat între două traiectorii posibile vecine din spațiul de configurație și cu dq_i variațiile elementare ale poziției punctului reprezentativ pe aceeași traiectorie în intervalul de timp dt . Este ușor de constatat că pentru o funcție

$$L = L(q_i, \dot{q}_i, t) \quad , \quad (i=1 \div f) \quad (5.3)$$

variațiile δL operează asupra funcției L ca și operatorul diferențial dL :

$$\delta L = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) + \frac{\partial L}{\partial t} \delta t \quad (5.4)$$

Integrala $\mathcal{S} = \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i, t) dt$ definește o **funcțională liniară** și se numește **acțiune**.

Suntem în măsură acum să enunțăm **principiul lui Hamilton (principiul acțiunii minime):** "evoluția punctului reprezentativ în spațiul configurațiilor se desfășoară pe cea traiectorie pe care acțiunea s are valoarea minimă".

Definirea vitezelor generalizate permite definirea **impulsurilor generalizate** prin relația

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad , \quad i=1 \div f \quad (5.5)$$

care împreună cu vitezele generalizate \dot{q}_i alcătuiesc un set de $2f$ **variabile canonice**.

Variabilele canonice permit **definirea unui spațiu geometric cu $2f$ dimensiuni având drept coordonate f impulsuri generalizate conjugate cu cele f coordonate generalizate numit spațiu al fazelor**. Drept urmare, configurația sistemului (cu f grade de libertate) la un moment dat este definită în spațiul fazelor de un "punct" numit – după Gibbs – **fază** și ale cărei coordonate – în acest spațiu – sunt **variabilele canonice**.

Dacă sistemul de n puncte materiale luat în discuție descrie configurația microscopică a unui sistem termodinamic, **faza va defini o stare microscopică iar spațiul fazelor va fi spațiul generat de totalitatea stărilor microscopice în care schimbarea stării microscopice a sistemului echivalează cu o deplasare a punctului reprezentativ pe o curbă ce definește **traiectoria fazei****. Păstrând notațiile T pentru **energia cinetică** a tuturor punctelor materiale ce aparțin sistemului termodinamic, U pentru **energia potențială** a interacțiunilor acestora și convenind să notăm $(p, q) \equiv (p_1, p_2, p_3, \dots, p_f; q_1, q_2, q_3, \dots, q_f)$ se definește o nouă funcție $\mathcal{H} = \mathcal{H}(p, q)$ prin relația $\mathcal{H}(p, q) = T + U$. Funcția $\mathcal{H} = \mathcal{H}(p, q)$ se numește **hamiltoniană** și

pentru un sistem conservativ, **reprezintă energia totală** a sistemului termodinamic. Se observă că

$$\mathcal{H}(p, q) = \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i - L \quad (5.6)$$

În sfârșit, numim **legătură oloonomă**, acea legătură între coordonatele generalizate ce nu depinde de timp.

Suntem în măsură acum să reformulăm principiul lui Hamilton, astfel: "dintre toate evoluțiile posibile, compatibile cu legăturile, ale unui sistem oloonom și conservativ, **evoluții izocrone** ce pornesc – în spațiul de configurație – din același punct A la același moment t_1 și ajung în același punct B la același moment t_2 , evoluția reală se produce numai pe traiectoria pe care acțiunea \mathcal{S} prezintă un extrem", adică verifică ecuația

$$\delta \mathcal{S} = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt = 0 \quad (5.7)$$

În formularea canonică hamiltoniană se poate arăta că dacă forțele – și deci și energia potențială – nu depind explicit de timp, energia este o constantă a mișcării.

$$\mathcal{H}(p_1, p_2, \dots, p_f; q_1, q_2, \dots, q_f) = \text{constant} = E_0 \quad (5.8)$$

În spațiul $2f$ – dimensional reprezentat sugestiv în figura 5.2, locul geometric al punctelor care satisfac această ecuație este un subspațiu cu $2f-1$ dimensiuni, adică o **hipersuprafață** pe care o vom numi **suprafață de energie constantă**. În cazul unui sistem închis, această suprafață nu poate avea pânze care să se depărteze în spațiul fazelor la infinit pentru o valoare E_0 finită. Variabilele impuls nu pot fi infinite întrucât energia depinzând de pătratul acestora ar trebui în mod necesar să fie infinită, iar sistemele finite și închise nu conțin variabile de poziție infinite. Rezultă, așadar, că o suprafață de energie constantă E_0 este o suprafață închisă ce separă întreg spațiul fazelor în două regiuni distincte: **interiorul suprafeței** cu $E < E_0$ și **exteriorul acesteia**, cu $E > E_0$. Pentru diferite valori atribuite constantei E_0 se obține o familie de suprafețe care nu au nici un punct comun și care se înfășoară unele pe altele.

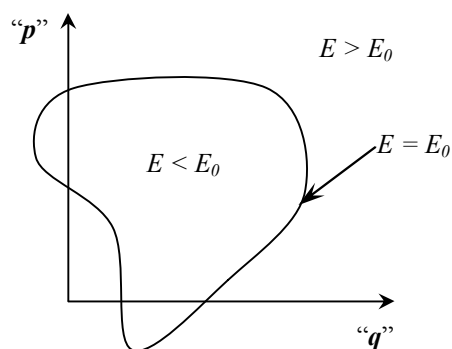


Figura 5.2.

Între parametrii macroscopici ai termodinamicii fenomenologice și cei microscopici există relații astfel că **identificarea unei stări microscopice implică cunoașterea stării macroscopice**, reciproca nefiind adevărată, în sensul că există un mare număr de stări microscopice compatibile cu o stare macroscopică dată. **Ansamblul tuturor microstărilor aceluiași sistem compatibile cu o stare macroscopică de echilibru dată constituie un ansamblu statistic temporal de stări**. Studiul sistemelor alcătuite dintr-un număr mare de particule arată că acestea sunt guvernate de **legi statistice**, diferite de legile ce descriu comportările individuale ale particulelor.

În cadrul descrierii statistice globale comportarea individuală a particulei nu prezintă importanță. Mărimile macroscopice asociate sistemelor rezultă din **medierea efectelor produse de mărimi microscopice corespunzătoare**. Mărimile microscopice se abat însă de la valoarea lor medie. Aceste abateri se numesc **fluctuații**. Așadar, mișcarea ansamblului statistic temporal de stări - numit uneori **ansamblul virtual de stări** - este determinată de comportarea fiecărei stări microscopice și aceasta la rândul ei este determinată de evoluția fiecărei particule în parte care se presupune că se desfășoară conform legilor clasice cunoscute. Se mai presupune că se cunosc toate forțele ce acționează asupra particulelor individuale (atât cele interne cât și cele externe) și că **aceste forțe sunt conservative, ceea ce implică faptul că energia totală a sistemului este o constantă a mișcării** (se conservă în decursul evoluției stării sistemului).

Problema determinării unei stări macroscopice revine la *localizarea stării microscopice reale în spațiul fazelor*. Localizarea cu precizie a stării microscopice nu este posibilă și nici necesară deoarece și alte faze corespund aceleiași stări macroscopice. Este suficientă cunoașterea *distribuției* punctelor care reprezintă stările microscopice ale ansamblului virtual. Această distribuție de puncte poate să fie neuniformă. Astfel în unele regiuni din spațiul fazelor pot exista aglomerări de puncte în timp ce în alte regiuni aceste puncte pot fi rare sau inexistente. Este deci necesar să apelăm la considerații statistice implicând **probabilitatea de localizare** a fazei reale într-o anumită regiune din spațiul fazelor. Este clar că această probabilitate de localizare la un moment dat t într-un anumit element de “volum” $d\Omega$ din spațiul fazelor trebuie să fie proporțională cu însuși elementul de volum $d\Omega$ unde

$$d\Omega = dp_1 dp_2 \dots dp_f \cdot dq_1 dq_2 \dots dq_f \equiv d\Omega_p \cdot d\Omega_q \quad (5.9)$$

$$d\Omega_p \equiv dp_1 dp_2 \dots dp_f \quad ; \quad d\Omega_q \equiv dq_1 dq_2 \dots dq_f \quad (5.10)$$

adică să fie de forma

$$d\mathcal{P} = \mathcal{P}(p, q, t) d\Omega \quad (5.11)$$

S-a notat cu $\mathcal{P}(p, q, t)$ *densitatea de probabilitate de localizare* mărime ce depinde de poziția elementului de volum și nu de însăși mărimea acestui element de volum. Se observă că *la limită, densitatea de probabilitate de localizare este o funcție de punct, numită funcție de distribuție*.

Într-adevăr mărimea $\mathcal{P}(p, q, t)$ este în același timp și densitatea de probabilitate pentru ca faza reală (adică starea microscopică ce se realizează la un moment dat), să se găsească în elementul de volum $d\Omega$ centrat în jurul punctului de coordonate $(p_1, p_2, \dots, p_f; q_1, q_2, \dots, q_f)$ și definește și raportul între numărul de puncte reprezentând faze din ansamblul virtual, aflate în $d\Omega$ și numărul total de astfel de puncte. Cu alte cuvinte, definește **distribuția statistică** a punctelor reprezentând stările microscopice din ansamblul virtual.

În figura 5-3 prezentăm - ca și în figura 5-2 - spațiul fazelor ca un spațiu “bidimensional” în diagramă (q, p) . Pătratul în care s-a marcat $d\Omega$ reprezintă un “cub” în spațiul fazelor $2f$ dimensional, în fiecare dintre vârfuri întâlnindu-se $2f$ laturi.

Probabilitatea ca punctul reprezentativ să se afle la un moment dat t într-un domeniu finit D din spațiul fazelor, va fi în conformitate cu legea de adunare a probabilităților,

$$\int_D \mathcal{P}(p, q, t) d\Omega$$

și dat fiind că punctul reprezentativ se va afla cu certitudine undeva în spațiul Γ al fazelor, vom impune **condiția de normare**:

$$\int_{\Gamma} \mathcal{P}(p, q, t) d\Omega = 1 \quad (5.12)$$

S-a notat cu Γ **întregul spațiu al fazelor**.

Până în această etapă a raționamentelor, punctele reprezentative ale stărilor microscopice au fost considerate *la un anumit moment*. Evoluția în timp a acestor puncte însă, este guvernată de **teorema lui Liouville**: “volumul ocupat în spațiul fazelor Γ de punctele reprezentative ale stărilor microscopice, la un moment dat, rămâne constant în decursul evoluției lor în timp”, adică

$$\Omega = \int_{D_1 \subset \Gamma} d\Omega = \int_{D_2 \subset \Gamma} d\Omega' = \Omega'$$

Vom accepta teorema ca ipoteză de lucru - fără a o demonstra - subliniind doar că în demonstrarea teoremei intervine esențial ipoteza că particulele din sistem se mișcă după legile mecanicii clasice, exprimate prin ecuațiile lui Hamilton. Această teoremă spune de fapt că toate punctele reprezentative care ocupau la momentul t elementul de volum $d\Omega$, se vor

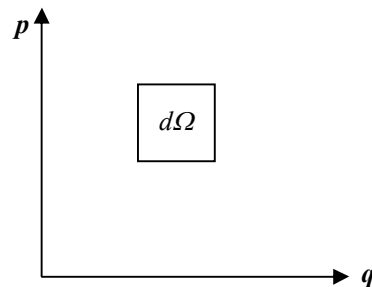


Figura 5.3

găsi la momentul $t+dt$ în $d\Omega'$. Expriarea matematică a acestei constatări ia forma:

$$\mathcal{P}(p, q, t) d\Omega = \mathcal{P}(p', q', t+dt) d\Omega'$$

și cum $d\Omega = d\Omega'$, rezultă că

$$\mathcal{P}(p, q, t) = \mathcal{P}(p', q', t+dt) \quad (5.13)$$

relație echivalentă cu

$$\frac{d}{dt} \mathcal{P}(p, q, t) = 0 \quad (5.14)$$

S-a stabilit în acest mod că “în decursul evoluției sistemului de particule, distribuția $\mathcal{P}(p, q, t)$ rămâne neschimbată”.

Ecuțiile

$$\mathcal{H}(p_1, p_2, \dots, p_f; q_1, q_2, \dots, q_f) = \text{constan} t = E_0 \quad \text{și} \quad \frac{d}{dt} \mathcal{P}(p, q, t) = 0$$

definesc **energia totală** a sistemului izolat, respectiv **distribuția statistică drept constante ale mișcării**. Aceste două mărimi însă, nu sunt singurele mărimi care se conservă în decursul evoluției sistemului.

Să considerăm un sistem închis și izolat de exterior și să presupunem cunoscută starea microscopică a sistemului la un moment dat. Coordonatele punctului reprezentativ al acestei stări plasează faza pe o traiectorie integral conținută pe suprafața de energie constantă. Cum unei stări macroscopice îi corespund o înfinitate de stări microscopice compatibile cu aceasta, faza poate să treacă în decursul vremii prin orice punct al suprafeței de energie constantă. Această afirmație este o ipoteză de lucru și se numește **ipoteza ergodică**.

Ipoteza ergodică are două consecințe deosebit de importante:

- densitatea de probabilitate $\mathcal{P}(p, q, t)$ are aceeași valoare pe întreaga suprafață de energie constantă și anume

$$\mathcal{P}(p, q, t) = \begin{cases} \text{const.} & \text{pentru } E = E_0 \\ 0, & \text{pentru } E \neq E_0 \end{cases} \quad (5.15)$$

Conform ipotezei ergodice, orice punct al suprafeței $\mathcal{H} = E_0$ reprezintă o fază din ansamblul virtual.

- fazele din ansamblul virtual la un moment dat sunt tocmai fazele pe care sistemul real le parcurge în decursul întregii sale istorii (de la $t \rightarrow -\infty$ la $t \rightarrow +\infty$).

Semnificația acestei constatări va putea fi extrasă din următoarele considerații:

Considerăm o mărime fizică $M(p, q)$ care depinde de starea microscopică a sistemului la un moment dat. Cum starea microscopică ce o generează la nivel macroscopic nu este decelabilă, mărimea $M(p, q)$ nu este măsurabilă. Măsurabilă este însă cantitatea

$$\overline{M} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} M(p, q) dt \quad (5.16)$$

ce reprezintă **media temporală** a mărimii $M(p, q)$ efectuată pe toate valorile luate de această mărime în decursul întregii evoluții în timp a sistemului de particule. Aceeași valoare medie a mărimii $M(p, q)$ se poate obține prin folosirea valorilor p și q ce corespund la un moment dat tuturor fazelor din ansamblul virtual, astfel că media valorilor luate la un moment dat de mărirea $M(p, q)$ în toate punctele suprafeței de energie constantă numită **medie spațială**, va fi:

$$\overline{M} = \int_{\Gamma} M(p, q) \cdot \mathcal{P}(p, q, t) d\Omega \quad (5.17)$$

Cele două formule exprimă aceeași mărime însă din punctul de vedere al calculului diferă principial. Prima formulă necesită cunoașterea dependenței explicite de timp a variabilelor p , și q ale particulelor individuale ceea ce reclamă rezolvarea ecuațiilor de mișcare ale particulelor din sistem cu precizarea condițiilor inițiale, lucru pe cât de nerealizabil pe atât de

lipsit de sens în cazul unui sistem cu un număr mare de particule. Cea de a doua formulă deși folosește o integrală multiplă cu multiplicitatea $2f$, această integrală se poate, în general, calcula.

Suntem în măsură în această etapă a expunerii să formulăm **postulatele fundamentale ale mecanicii statistice**:

➤ **Postulatul evoluției sistemului fizic** afirmă că *mișcarea unui sistem fizic alcătuit dintr-un număr N de particule, cu f grade de libertate, satisface ecuațiile canonice ale lui Hamilton*:

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \end{aligned} \quad (i=1 \div f) \quad (5.18)$$

➤ **Postulatul mediei mărimilor de stare microscopică**: Valorile parametrilor macroscopici de stare se obțin prin medierea parametrilor microscopici (mărimilor de stare microscopică). Medierea acestor mărimi de stare microscopică poate fi **temporală** în conformitate cu relația (5.16) sau **statistică** așa cum recomandă relația (5.17).

După Gibbs, conform ipotezei ergodice aceste două procedee de mediere sunt echivalente.

➤ **Postulatul probabilităților a priori egale**: diferitele zone accesibile cu același volum în spațiul fazelor aparținând aceluiași sistem izolat aflat în echilibru statistic, au probabilități a priori egale. Cu alte cuvinte probabilitățile ca microstarea sistemului să se regăsească în zonele respective sunt aceleași.

➤ **Postulatul probabilităților maxime**: starea de echilibru statistic a unui sistem termodinamic este starea cea mai probabilă. În această stare repartiția statistică a microstărilor sistemului în spațiul fazelor, este maximă.

➤ **Postulatul dependenței liniare de probabilitate**: probabilitatea de a localiza sistemul în elementul de volum $d\Omega$ din spațiul fazelor este proporțională cu $d\Omega$.

➤ **Postulatul independenței statistice**: probabilitățile de realizare ale microstărilor unor subsisteme ce aparțin aceluiași sistem termodinamic și care interacționează slab între ele sunt independente statistic și se supun regulii de înmulțire a probabilităților.

Astfel în cazul unui sistem format din N particule care nu interacționează între ele se pot considera două subsisteme: unul ce conține N_1 particule, iar celălalt $N_2 = N - N_1$ particule. Spațiul fazelor Γ_N al sistemului global este rezultatul reuniunii spațiilor fazelor asociate celor două subsisteme, astfel că: $d\Omega = d\Omega_{N_1} \cdot d\Omega_{N_2}$

Pentru ca sistemul global să fie reprezentat printr-un punct în $d\Omega_N$, este necesar ca simultan subsistemul cu N_1 particule să fie reprezentat printr-un punct în $d\Omega_{N_1}$ iar subsistemul cu

$N - N_1$ particule să fie reprezentat printr-un punct în $d\Omega_{N_2}$, adică

$$d\mathcal{P}_N = d\mathcal{P}_1 \cdot d\mathcal{P}_2 \quad (5.19)$$