

CURS 6

STATISTICILE GIBBS

Obiectul fizicii statistice presupune soluționarea unor probleme specifice, două dintre acestea având o importanță fundamentală: *stabilirea funcțiilor de repartiție care exprimă distribuția stărilor microscopice în spațiul fazelor* și interpretarea statistică a celor mai importante mărimi macroscopice de stare precum și a relației acestora cu mărimile microscopice. Expunem în continuare **statisticile Gibbs** care descriu:

- sistemele închise izolate adiabatic de exterior pentru care se obține **funcția de repartiție (distribuția) microcanonică**;
- sistemele închise în interacțiune cu un termostat ce permite transfer de energie dar nu și de particule pentru care se obține **distribuția canonică**;
- sisteme deschise în contact cu un termostat și un rezervor de particule, fiind posibile schimburi cu exteriorul atât prin transfer de energie cât și de particule. Pentru aceste sisteme se deduce așa numita **distribuție macrocanonică**

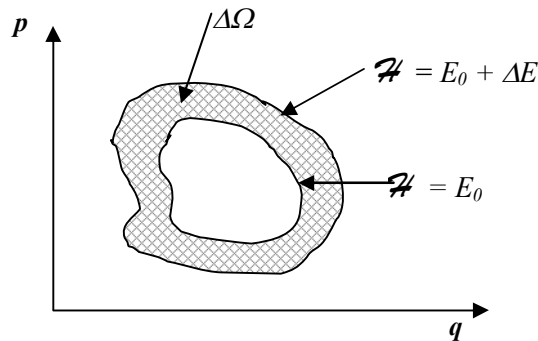


Figura 6.1

6.1 DISTRIBUȚIA MICROCANONICĂ

Să considerăm un *sistem izolat adiabatic* adică un *ansamblu statistic izolat de exterior*. Un astfel de sistem nu schimbă cu exteriorul, nici energie și nici substanță. Aceasta înseamnă că *indiferent de schimbările ce se produc în sistem energia sa internă rămâne constantă*.

$$\mathcal{H}(p, q, V) = E_0 \quad (6.1)$$

Pentru a simplifica scrierea, vom accepta în cele ce urmează, notația:

$$(p, q) \equiv (p_1, p_2, \dots, p_f, q_1, q_2, \dots, q_f) \quad (6.2)$$

în care f reprezintă – ca și până acum – *numărul gradelor de libertate ale sistemului*.

În cazul real, energia oscilează în intervalul de valori cuprins între E_0 și $E_0 + \Delta E$ ceea ce presupune o densitate de probabilitate $\mathcal{P}(p, q)$ constantă numai în stratul cuprins între hipersuprafețele de energii E_0 și $E_0 + \Delta E$ și nulă în afara acestuia. Se poate scrie:

$$\mathcal{P}(p, q) = \begin{cases} 0 & \text{pentru } \mathcal{H} < E_0; \text{ si } \mathcal{H} > E_0 + \Delta E \\ C(\text{constanta}) & \text{pentru } E_0 < \mathcal{H} < E_0 + \Delta E \end{cases} \quad (6.3)$$

În expresia (6.1) s-a introdus notația \mathcal{H} pentru *hamiltoniana* $\mathcal{H}(p, q)$ a sistemului, cu semnificația de *energie totală* a acestuia. **Condiția de normare a probabilității** impune ca la

un anumit moment, punctul figurativ ce reprezintă faza reală în spațiul fazelor să fie – cu certitudine – localizat undeva în volumul hașurat delimitat de hipersuprafețele de energii constante E_0 și $E_0 + \Delta E$:

$$\int_{\Delta\Omega} \mathcal{P}(p, q, t) d\Omega = 1 \quad (6.4)$$

Notând cu $\Omega(E)$ volumul închis de hipersuprafața de energie constantă E , se obține:

$$\Delta\Omega(E) = \Omega(E_0 + \Delta E) - \Omega(E_0) = \frac{\partial\Omega}{\partial E_0} \Delta E \quad (6.5)$$

Din relațiile (6.3) - (6.5) rezultă:

$$\mathcal{P}(p, q) = C = \frac{1}{\Delta\Omega(E)} = \frac{1}{\frac{\partial\Omega}{\partial E_0} \Delta E} \quad (6.6)$$

Mărima $w(E_0) = \frac{\partial\Omega}{\partial E_0}$ se numește **densitate de stări ale sistemului**.

Se observă că pentru $\Delta E \rightarrow 0$, $\mathcal{P}(p, q) \rightarrow \infty$. comportare ce evidențiază caracterul singular al densității de probabilitate. Pentru a depăși impasul, se stabilește mai întâi funcția de repartiție pentru intervalul $(E_0, E_0 + \Delta E)$ urmând ca apoi să se considere comportarea la limită când $\Delta E \rightarrow 0$. Ne vom folosi în acest scop de **funcția "delta" generalizată** - notată $\delta(x)$ - cu următoarele proprietăți:

$$\alpha) \quad \int_a^b \delta(x - x_0) dx = \begin{cases} 0, & x_0 \leq a, x_0 \geq b \\ 1, & a \leq x_0 \leq b \end{cases} \quad (6.7)$$

$$\beta) \quad \int_a^b f(x) \delta(x - x_0) dx = \begin{cases} 0, & x_0 \leq a, x_0 \geq b \\ f(x_0), & a \leq x_0 \leq b \end{cases} \quad (6.8)$$

Folosind și relațiile (6.7) obținem

$$\mathcal{P}(p, q) = \text{const.} \delta(E - E_0) \quad (6.9)$$

precum și relațiile

$$\int_{E_0}^{E_0 + \Delta E} \delta(E - E_0) dE = \begin{cases} 1, & E_0 \leq E \leq E_0 + \Delta E \\ 0, & E < E_0, E > E_0 + \Delta E \end{cases} \quad (6.10 a)$$

$$\int_{E_0}^{E_0 + \Delta E} f(E) \delta(E - E_0) dE = \begin{cases} f(E_0), & E_0 \leq E \leq E_0 + \Delta E \\ 0, & E < E_0, E > E_0 + \Delta E \end{cases} \quad (6.10b)$$

Constanta C se va obține acum, impunând condiția de normare a probabilităților (6.4) și ținând seama de (6.9)

$$1 = C \int \delta(E - E_0) d\Omega = C \int \delta(E - E_0) \frac{d\Omega}{dE} dE = C \left(\frac{d\Omega}{dE} \right)_{E_0} \quad (6.11)$$

Se obține $C = \left(\frac{d\Omega}{dE_0} \right)^{-1}$ rezultând cu (6.10) expresia **funcției de repartiție microcanonică**:

$$\mathcal{P}(p, q) = \left(\frac{d\Omega}{dE_0} \right)^{-1} \delta(E - E_0) \quad (6.12)$$

Așa cum arătam anterior, cunoașterea funcției de repartiție permite calculul mediei statistice a unei observabile fizice M cu formula mediei statistice:

$$\bar{M} = \int_{\Delta\Omega(E)} M(p, q) \mathcal{P}(p, q) d\Omega = C \int_{\Delta\Omega(E)} M(p, q) d\Omega \quad (6.13)$$

în care

$$\int_{\Delta\Omega(E)} M(p, q) d\Omega = \int_{H \leq E_0 + \Delta E} M(p, q) d\Omega - \int_{H \leq E_0} M(p, q) d\Omega \simeq \frac{\partial}{\partial E_0} \left[\int_{H \leq E_0} M(p, q) d\Omega \right] \cdot \Delta E \quad (6.14)$$

Se obține,

$$\bar{M} = \frac{\frac{\partial}{\partial E_0} \int_{H \leq E_0} M d\Omega}{\frac{\partial \Omega}{\partial E_0}} \quad (6.15)$$

sau:

$$\bar{M} = \frac{1}{w} \frac{\partial}{\partial E_0} \int_{H \leq E_0} M(p, q) d\Omega \quad (6.16)$$

expresie care reprezintă forma exactă a *valorii medii statistice* a unei mărimi fizice M ce caracterizează un sistem izolat adiabatic, adică *un ansamblu statistic de stări descris de o funcție de repartiție microcanonică*. Astfel, se obține pentru *energia medie calculată în ipoteza repartiției microcanonice*,

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int_{\Gamma} E(p, q) \mathcal{P}(p, q) d\Omega = \left(\frac{d\Omega}{dE_0} \right)^{-1} \cdot \int_{\Gamma} E \delta(E - E_0) d\Omega = \\ &= \left(\frac{d\Omega}{dE_0} \right)^{-1} \int_{\Gamma} E \delta(E - E_0) \frac{d\Omega}{dE} dE = \left(\frac{d\Omega}{dE_0} \right)^{-1} \left(E \frac{d\Omega}{dE} \right)_{E=E_0} = E_0 \end{aligned} \quad (6.17)$$

6.2 TEMPERATURA STATISTICĂ; ENTROPIA

Să presupunem un sistem care *schimbă cu exteriorul o cantitate infintezimală de căldură dQ , într-o transformare reversibilă fără a schimba și lucru mecanic*. Conform primului principiu, $dE_0 = dQ_{rev}$. Considerăm funcția:

$$\Phi(E_0) = \left(\frac{d\Omega_0}{dE_0} \right)^{-1} \Omega_0 = \left(\frac{d \ln \Omega_0}{dE_0} \right)^{-1} \quad (6.18)$$

în care Ω_0 este *volumul închis de hipersuprafața de energie constantă, E_0* .

Aceste relații permit scrierea unei relații noi:

$$d \ln \Omega_0 = \frac{dE_0}{\Phi(E_0)} = \frac{dQ_{rev}}{\Phi(E_0)} \quad (6.19)$$

În această relație, se observă că în membrul întâi figurează o diferențială totală exactă egală cu raportul $\frac{dQ_{rev}}{\Phi(E_0)}$ și, ținând seama de expresia matematică a principiului al doilea, deducem că funcția $\Phi(E_0)$ ar trebui identificată până la o constantă multiplicativă, cu temperatura ter-

modinamică., ceea ce ar presupune $\Phi(E_0) = kT$. Astfel **funcția $\Phi(E_0)$** își dobândește denumirea de **temperatură statistică** și conduce la definirea statistică a entropiei:

$$d \ln \Omega_0 = \frac{dQ_{rev}}{kT} = \frac{1}{k} dS .$$

care prin integrare conduce la:

$$S = k \cdot \ln \Omega_0 + const. \quad (6.20)$$

din care rezultă:

$$\Omega_0 = const. \cdot e^{\frac{1}{k} S} \quad (6.21)$$

Constanta k conținută în aceste relații se numește **constanta lui Boltzmann**.

Să considerăm un sistem izolat, compus din două părți identice izolate între ele și izolate de mediul exterior, așa cum se observă în figura 6.2 . Presupunem că peretele despărțitor este permeabil pentru căldură. Atâta timp cât stările 1 și 2 se păstrează nemodificate, sistemul este în echilibru termic. Dacă S_1 și S_2 sunt entropiile celor două subsisteme, entropia totală a sistemului, va fi $S = S_1 + S_2$ care la echilibru conduce la $dS = dS_1 + dS_2 = 0$. Energia sistemului global este egală cu suma energiilor celor două subsisteme:

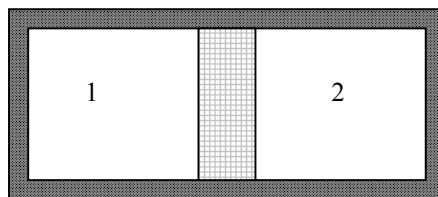


Figura 6.2

$$E = E_1 + E_2 \cong E_0 \quad (6.22)$$

Am scris \cong și nu $=$ întrucât *calitativ, chiar și în starea de echilibru ar mai exista și o energie de interacțiune între subsisteme*, interacțiune care – *cantitativ* - este neglijabilă.

Trebuie remarcat că *energiile E_1 și E_2 pot să varieze, suma lor rămânând constantă, astfel că și la echilibru poate exista un transfer de energie între subsisteme prin peretele despărțitor*. La scară microscopică, aceste *fluctuații* nu sunt sesizabile, însă sunt importante din punct de vedere teoretic.

Probabilitatea ca punctul reprezentativ al subsistemului 1 să se afle într-un anumit element de volum $d\Omega_1$ și punctul reprezentativ al subsistemului 2 să se afle într-un element de volum $d\Omega_2$ este aceeași cu probabilitatea ca faza sistemului global să se afle în elementul de volum $d\Omega = d\Omega_1 \cdot d\Omega_2$ din spațiul fazelor ansamblului format din subsistemele 1 și 2. Cum pentru fiecare subsistem se realizează o distribuție microcanonică, cu funcțiile de repartiție \mathcal{P}_1 și \mathcal{P}_2 rezultă că funcția de repartiție a sistemului luat ca un întreg trebuie să îndeplinească condiția:

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_1 \cdot \mathcal{P}_2 \quad (6.23)$$

astfel încât

$$S(\mathcal{P}) = S(\mathcal{P}_1 \cdot \mathcal{P}_2) = S(\mathcal{P}_1) + S(\mathcal{P}_2) \quad (6.24)$$

de unde rezultă

$$\begin{aligned} \frac{dS(\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2)}{d(\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2)} \mathcal{P}_2 &= \frac{dS(\mathcal{P}_1)}{d\mathcal{P}_1} \\ \frac{dS(\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2)}{d(\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2)} \mathcal{P}_1 &= \frac{dS(\mathcal{P}_2)}{d\mathcal{P}_2} \end{aligned} \quad (6.25)$$

Cum \mathcal{P}_1 și \mathcal{P}_2 sunt independente, obținem:

$$\mathcal{P}_1 \frac{dS(\mathcal{P}_1)}{d\mathcal{P}_1} = \mathcal{P}_2 \frac{dS(\mathcal{P}_2)}{d\mathcal{P}_2} = -k \quad (6.26)$$

Integrarea acestui sistem de ecuații diferențiale conduce la ecuațiile:

$$S(\mathcal{P}_i) = S_i = -k \ln \mathcal{P}_i + const. = -k \ln(C_i \cdot \mathcal{P}_i) \quad (6.27)$$

și

$$S(\mathcal{P}_2) = S_2 = -k \ln(C_2 \cdot \mathcal{P}_2) \quad (6.28)$$

în care C_1 și C_2 sunt constantele de integrare.

Întrucât entropia are o valoare finită și este definită până la o constantă arbitrară, constantele C_1 și C_2 se pot alege astfel:

$$C_1 = C_1' \cdot \Delta E \quad \text{și} \quad C_2 = C_2' \cdot \Delta E \quad (6.29)$$

Mai mult, se poate considera că în modul, constantele dimensionale C_1' și C_2' sunt egale cu unitatea, astfel că în virtutea funcției de repartiție microcanonică (6.6), relația (6.44) se scrie

$$S = -k \ln(C \cdot \mathcal{P}) = -k \ln \frac{\Delta E}{\frac{\partial \Omega}{\partial E_0} \Delta E} \quad (6.30)$$

A apărut astfel densitatea de stări w a sistemului ceea ce permite scrierea expresiei finale a **relației Boltzmann:**

$$S = k \cdot \ln w \quad (6.31)$$

6.3 DISTRIBUȚIA CANONICĂ

Distribuția microcanonică deși – în principiu – poate rezolva unele probleme fundamentale ale fizicii statistice, rămâne totuși incomodă implicând calculul volumului și al densității de stări în spațiul fazelor însă o vom folosi în cele ce urmează la deducerea funcției de repartiție ce caracterizează **ansamblul statistic închis** adică “sistemul care – menținându-și temperatura constantă – poate schimba energie dar nu și substanță cu exteriorul său”, numită **distribuție canonică**. În acest sens să considerăm un sistem izolat compus dintr-un termostat t , în interiorul căruia delimităm un subsistem s ca în figura 6.3. Termostatul fiind izolat adiabatic, va avea în fiecare moment o energie perfect determinată și va fi caracterizat de o distribuție microcanonică. Între subsistemul s (considerat ca o porțiune foarte mică din termostat) și sistemul t are loc un transfer de energie, ceea ce face ca energia subsistemului să nu fie perfect determinată.

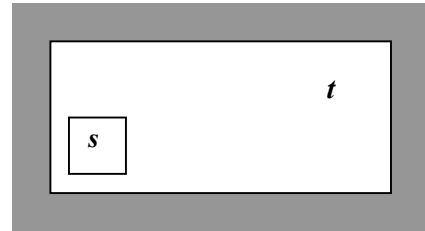


Figura 6.3

Vom aplica în continuare rezultatele obținute în paragraful precedent considerând că E_1 este energia subsistemului s și E_2 energia termostatului. Deoarece ansamblul format din termostat și subsistem are energia constantă E_0 , $E_1 + E_2 = E_0$, probabilitatea ca faza sistemului global să se afle în elementul de volum $d\Omega = d\Omega_1 d\Omega_2$ din spațiul fazelor ansamblului este dată de distribuția microcanonică

$$\left(\frac{d\Omega_0}{dE_0} \right)^{-1} \cdot \delta(E_1 + E_2 - E_0) d\Omega_1 d\Omega_2$$

Cum atât termostatului cât și ansamblului termostat – subsistem le corespund distribuții microcanonice, probabilitatea ca un punct reprezentativ al subsistemului s să se afle într-un element de volum din spațiul Γ_1 al fazelor subsistemului este proporțională cu volumul integral $\Omega_1(E_0 - E_1)$ accesibil punctului reprezentativ al termostatului

$$\mathcal{P}(p^{(1)}, q^{(1)}) \sim \Omega_1(E_0 - E_1) \quad (6.32)$$

Probabilitatea ca faza subsistemului s să se găsească în elementul de volum $d\Omega_1$ centrat în jurul punctului de coordonate $(p^{(1)}, q^{(1)})$ – faza termostatului găsindu-se undeva - indiferent unde - în spațiul fazelor Γ_2 al termostatului, se obține în conformitate cu legea de adunare a

probabilităților integrând asupra variabilelor corespunzătoare termostatului :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(p^{(l)}, q^{(l)}) d\Omega_1 &= \left(\frac{d\Omega_0}{dE_0} \right)^{-1} d\Omega_1 \int \delta(E_1 + E_2 - E_0) d\Omega_2 = \\ &= \left(\frac{d\Omega_0}{dE_0} \right)^{-1} d\Omega_1 \int \delta(E_1 + E_2 - E_0) \frac{d\Omega_2}{dE_2} dE_2 = \left(\frac{d\Omega_0}{dE_0} \right)^{-1} \left(\frac{d\Omega_2}{dE_2} \right)_{E_2=E_0-E_1} d\Omega_1 \end{aligned} \quad (6.33)$$

De asemenea, ținând seama de (6.21) rezultă că:

$$\left(\frac{d\Omega_2}{dE_2} \right) = \text{const.} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} e^{\frac{1}{k} S_2} \quad (6.34)$$

și cum

$$\frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T} \quad (6.35)$$

se obține:

$$\mathcal{P}(p^{(l)}, q^{(l)}) = \text{const.} \left(\frac{\partial \Omega_0}{\partial E_0} \right)^{-1} \frac{1}{T} e^{\frac{1}{k} S_2(E_0-E_1)} \quad (6.36)$$

și întrucât $E_2 \gg E_1$, implicit $E_0 \gg E_1$.

Dezvoltând în serie $S_2(E_0 - E_1)$ și reținând primii doi termeni, se obține

$$S_2(E_0 - E_1) = S_2(E_0) - E_1 \frac{\partial S_2}{\partial E_2} + \dots \quad (6.37)$$

astfel, că (6.36) se scrie:

$$\mathcal{P}(p^{(l)}, q^{(l)}) = \text{const.} e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad (6.38)$$

Constanta multiplicativă se obține impunând condiția de normare:

$$I = \text{const.} \int e^{-\frac{E_1}{kT}} d\Omega_1 \quad (6.39)$$

Rezultă: $\text{const.} = \frac{1}{\int e^{-\frac{E_1}{kT}} d\Omega_1}$. În concluzie, densitatea de probabilitate ca faza unui sistem

aflat în echilibru termic cu un termostat de temperatură T să aibă coordonatele (p, q) este:

$$\mathcal{P}(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} \quad (6.40)$$

în care $\mathcal{H}(p, q)$ este hamiltoniana sistemului cu semnificație de **energie totală**, iar expresia

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega \quad (6.41)$$

se numește **integrală statistică** sau **funcție de partiție**. Cu Γ s-a notat - ca și până acum - întreg spațiul fazelor sistemului. Expresia (6.40) exprimă **funcția de distribuție canonică**.

6.4 DISTRIBUȚIA MACROCANONICĂ

Distribuția microcanonică – deși cu caracter limitativ – valabilă numai în cazul sistemelor izolate, a stat la baza obținerii distribuției canonice. În ambele cazuri volumul și numărul de componenți au fost socotite variabile independente, deci constante parametrice. Ambele se referă la sisteme închise, diferența principială între cele două aspecte fiind însă esențială: pentru sistemele izolate, variabila parametrică este energia, iar cea dependentă este

temperatura. Pentru sistemele închise în termostat, variabila parametrică este temperatura, iar energia este funcție de temperatură.

Sistemele “deschise” presupun atât transfer de energie cât și schimb de substanță. Din punct de vedere fizic aceste sisteme sunt **eterogene** fiind constituite din două sau mai multe faze ale aceluiași component, aflate în echilibru. Este exemplul apei care la 0°C prezintă trei faze în echilibru termodinamic: gheață, apă și vapori de apă.

Transferul de căldură în proces izoterm guvernează competiția numărului de componenți conținuți în cele trei faze. Pentru a stabili funcția de repartiție care să descrie sistemele deschise, vom considera un sistem izolat compus dintr-un termostat t în interiorul căruia se află subsistemul s ca în figura 6.4.

Subsistemul este delimitat de un volum constant care permite transferul de energie și schimbul de substanță cu termostatul. Prin urmare, funcția de repartiție ce urmează a fi stabilită va depinde de energie și de numărul de componenți. Dacă notăm E_t și E_s energiile termostatului și subsistemului, respectiv N_t și N_s numărul de componenți ai fiecăruia, se poate scrie:

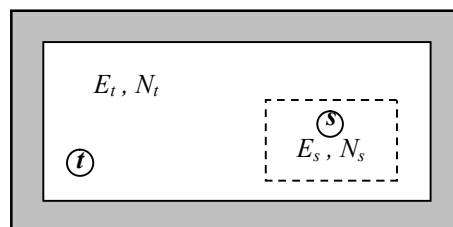


Figura 6.4

$$E_t + E_s = E = \text{const.} \quad (6.42)$$

$$N_t + N_s = N = \text{const.} \quad (6.43)$$

Considerând că subsistemul ocupă o mică parte din sistem ceea ce ar echivala cu inegalitățile $E_s \ll E$ și $N_s \ll N$, probabilitatea ca punctul reprezentativ al subsistemului să se afle într-un element de volum din spațiul fazelor Γ_s , se exprimă printr-o relație analogă cu (6.32)

$$d\mathcal{P}(p, q) \sim \Omega_t(E - E_s, N - N_s) \quad (6.44)$$

Folosind relația (6.31) și definiția densității de stări $w(E) = \frac{\partial \Omega}{\partial E}$ se obține $S = k \ln \frac{\partial \Omega}{\partial E}$ și

$$k \ln \Omega_t(E - E_s, N - N_s) = S_t(E - E_s, N - N_s) \quad (6.45)$$

Dezvoltând în serie funcția S_t în vecinătatea valorilor E și N și reținând termenii de ordin întâi,

$$S_t(E - E_s, N - N_s) \approx S_t(E, N) - E_s \left(\frac{\partial S_t}{\partial E} \right)_{V, N} - N_s \left(\frac{\partial S_t}{\partial N} \right)_{V, E} \quad (6.46)$$

Gibbs a considerat în ecuația fundamentală a termodinamicii termenul $\sum_i \mu_i dv_i$ care să exprime schimbul de substanță între două faze ale unui sistem între care au loc procese ireversibile:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dv_i \quad (6.47)$$

În această ecuație, mărimea μ_i definită prin

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial v_i} \right)_{S, V, v_k} \quad (6.48)$$

reprezintă **potențialul chimic al componentei i** , iar v_i **numărul de moli conținuți în componenta i** a sistemului. Se observă că **potențialul chimic reprezintă variația energiei sistemului (componentei) în urma schimbului de particule cu exteriorul său.**

Cum în cazul nostru E reprezintă chiar **energia internă** a sistemului, se pot folosi relațiile:

$$\left(\frac{\partial S_t}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{1}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S_t}{\partial N} \right)_{V, E} = -\frac{\mu}{T} \quad (6.49)$$

în care μ este **potențialul chimic al subsistemului**, egal cu cel al termostatului atunci când

temperaturile coincid. Folosind relațiile deduse până acum, rezultă:

$$\mathcal{P}_s(E_s, N_s) \approx \exp \frac{S_t(E - E_s, N - N_s)}{k} \quad (6.50)$$

sau având în vedere că $S_t(E, N)$ este o constantă,

$$\mathcal{P}_s(E_s, N_s) = \text{const.} \exp \frac{\mu N_s - E_s}{kT} \quad (6.51)$$

Constanta din (6.51) rezultă din condiția de normare:

$$\sum_N \int_{\Gamma} \mathcal{P}_s(E_s, N_s) d\Omega(N_s) = 1 \quad (6.52)$$

sau încă

$$\text{const.} \cdot \frac{1}{N!} e^{\frac{\mu N_s}{kT}} \int_{\Gamma} e^{-\frac{E_s}{kT}} d\Omega(N_s) = 1 \quad (6.53)$$

Apariția constantei $\frac{1}{N!}$ este motivată în baza principiului indiscernabilității microparticulelor în virtutea căruia dacă se permută între ele cele N particule ale sistemului, se obțin $N!$ stări echivalente. Introducem **suma de stare \tilde{Z} pentru distribuția macrocanonică**

$$\tilde{Z} = \sum_N e^{\frac{\mu N_s}{kT}} \int_{\Gamma} e^{-\frac{E_s}{kT}} d\Omega(N_s) \quad (6.54)$$

cu ajutorul căreia putem scrie acum **funcția de partiție pentru distribuția macrocanonică**:

$$\mathcal{P}_s(E_s, N_s) = \frac{1}{\tilde{Z}} \exp \left[\frac{\mu N_s}{kT} \right] \exp \left[-\frac{E_s}{kT} \right] \quad (6.55)$$

6.5 FLUCTUAȚII

Înțelegem prin **fluctuație** a unei mărimi fizice, *devierea instantanee a valorii asociate acesteia de la valoarea sa medie*. Fluctuațiile microscopice pot să inducă sau nu fluctuații în valorile mărimii macroscopice, fenomen explicabil dacă ținem seama că o stare macroscopică este compatibilă cu o infinitate de stări (configurații) microscopice ale căror puncte figurative în spațiul fazelor evoluează pe suprafața de energie constantă. *Este posibil însă ca fluctuațiile induse în valorile mărimii macroscopice să nu poată fi sesizate de aparatul de măsură fiind sub limita minimă impusă de erorile de măsură*. Apare așadar necesitatea introducerii unei mărimi noi care să exprime cantitativ devierea valorii instantanee a mărimii fizice considerate (densitate, energie, etc) de la valoarea sa medie. Această mărime se definește prin relația:

$$\Delta f = f - \bar{f} \quad (6.56)$$

și se numește **abatere**.

Întrucât abaterea Δf a valorii f față de valoarea sa medie poate fi negativă sau pozitivă valoarea sa medie $\overline{\Delta f}$ va fi nulă ceea ce face ca *această nouă mărime să nu fie reprezentativă pentru ansamblul statistic* și să se facă apel la media $\overline{\Delta f^2}$ a pătratului abaterii calculată în ipotezele particulare impuse de funcția de repartiție specifică fenomenului:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta f^2} &= \int (f - \bar{f})^2 \mathcal{P} d\Omega = \int f^2 \mathcal{P} d\Omega - \int 2f \bar{f} \mathcal{P} d\Omega + \int (\bar{f})^2 \mathcal{P} d\Omega = \\ &= \overline{f^2} - 2(\bar{f})^2 + (\bar{f})^2 = \overline{f^2} - (\bar{f})^2 \end{aligned} \quad (6.57)$$

în care am ținut seama de definiția valorii medii statistice a unei mărimi care pentru o funcție $f(p, q)$ oarecare, se scrie $\bar{f}(p, q) = \int f(p, q) \mathcal{P}(p, q) dpdq$, $\mathcal{P}(p, q)$ fiind **funcția de repartiție**

statistică a valorilor lui $f(p,q)$ sau **densitatea de probabilitate**, care se supune condiției de normare:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(p, q) dpdq = 1 \quad (6.58)$$

Măsura fluctuațiilor însă, este exprimată prin **abaterea** (fluctuația) **relativă**

$$\overline{\delta_r} = \frac{\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{\overline{f}} \quad (6.59)$$

Dacă considerăm ca mărime fluctuantă energia E fluctuația relativă δ_{r_E} va fi exprimată în acord cu (6.57)

$$\delta_{r_E} = \frac{\sqrt{\overline{E^2} - \overline{E}^2}}{\overline{E}} \quad (6.60)$$

Vom plasa calculul în cadrul definit de distribuția canonică amintindu-ne că *această distribuție a presupus ca ipoteză de lucru fluctuația energiei* și vom folosi pentru $\mathcal{P}(p,q)$ expresia funcției de repartiție canonică în calculul energiei medii

$$\overline{E} = \frac{1}{Z} \int E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\Omega \quad (6.61)$$

În această expresie, Z este **integrala statistică** definită prin

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega \quad (6.62)$$

Derivăm ultimele două relații în raport cu T . Avem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} &= -\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial T} \int E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\Omega + \frac{1}{Z} \cdot \frac{1}{kT^2} \int E^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\Omega \\ \frac{\partial Z}{\partial T} &= \frac{1}{kT^2} \int E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\Omega = \frac{Z}{kT^2} \overline{E} \end{aligned} \quad (6.63)$$

și întrucât $\frac{1}{Z} \int E^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\Omega = \overline{E^2}$, rezultă $\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} (\overline{E^2} - \overline{E}^2)$.

Se obține

$$\overline{\Delta E^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = kT^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_V \quad (6.64)$$

Pentru un kmol de gaz ideal monoatomic, $C_V = \frac{3}{2}R$, $\overline{\Delta E^2} = kT^2 \cdot \frac{3}{2}R = \frac{3}{2} \frac{R^2 T^2}{N_A}$ și

$$\delta_{r_E} = \frac{2}{3} (RT)^{-1} \cdot \sqrt{\frac{3}{2} \frac{RT}{N_A}} = \sqrt{\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{N_A}} \sim \frac{1}{\sqrt{N_A}} \quad (6.65)$$

Această relație arată că sistemele constituite dintr-un număr foarte mare de componenți, pot prezenta fluctuații neînsemnate ce nu pot fi sesizate, încadrându-se în limitele erorilor de măsură. Acestor sisteme le sunt destinate metodele termodinamicii fenomenologice și se numesc – din acest motiv – **sisteme macroscopice**, spre deosebire de **sistemele microscopice** care datorită numărului redus de componenți prezintă fluctuații mari și presupun folosirea metodelor fizicii statistice.

Relația (6.64) mai arată că *fluctuațiile sunt proporționale cu capacitatea calorică* (ce reprezintă o mărime macroscopică) și *se intensifică cu creșterea capacității calorice*. În cazul extrem, *la temperaturi foarte scăzute când aceasta conform principiului al treilea tinde către zero, fluctuațiile se anulează și energia sistemului în aceste condiții devine bine precizată*.

EXTINDERI TEORETICE COMPLEMENTARE (3)

– FIZICĂ STATISTICĂ –

Fizica statistică operează la nivel microscopic cu ansambluri statistice formate dintr-un număr foarte mare de constituenți *identici* și *indiscernabili*. *Stările microscopice nu țin seama de localizarea unuia din constituenți în interiorul ansamblului ci de localizarea punctului reprezentativ definit de mulțimea coordonatelor generalizate și a impulsurilor generalizate asociate componentelor ansamblului statistic în spațiul fazelor, ceea ce a permis să definim totalitatea stărilor microscopice compatibile cu o stare macroscopică dată ca formând un colectiv statistic sau un colectiv virtual.*

Pe de altă parte o stare macroscopică precizată este realizată numai de unul dintre ansamblurile statistice ce formează colectivul virtual în conformitate cu principiul minimei acțiuni. Aceste ansambluri “reale” ce aparțin colectivelor virtuale nu sunt nici ele precizate ci “se produc” cu o anumită probabilitate, astfel că în definitiv fizica statistică postulează că “parametrii macroscopici sunt valori medii ale parametrilor microscopici”.

Statisticile Gibbs stabilesc expresiile probabilităților de producere a ansamblurilor reale pentru sistemele fizice (închise sau deschise) cu evoluție specifică (energie constantă, transfer de energie, transfer de energie și schimb de substanță). Prezentăm în continuare câteva rezultate ale fizicii statistice obținute prin folosirea funcțiilor de repartiție stabilite de aceste statistici:

EC 3.1: ANALOGII TERMODINAMICE ALE DISTRIBUȚIEI CANONICE

Valoarea medie a energiei în ipoteza distribuției microcanonice se calculează cu formula

$$\bar{E} = \overline{\mathcal{H}}(p, q, V) = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma} \mathcal{H}(p, q, V) e^{-\frac{\mathcal{H}(p, q, V)}{kT}} d\Omega \quad (3.1.1)$$

în care $\mathcal{H}(p, q) \equiv \mathcal{H}(p_1, p_2, \dots, p_k; q_1, q_2, \dots, q_f)$ iar $d\Omega \equiv dp_1 \dots dp_k \cdot dq_1 \cdot dq_2 \dots dq_f$ astfel că integrarea se va extinde peste toate valorile posibile ale coordonatelor și impulsurilor generalizate.

Distribuția canonică permite obținerea unor relații între entropie și unele mărimi microscopice. Considerând un sistem limitat macroscopic, mai exact un sistem finit cu volumul V constant și care nu schimbă componenți cu exteriorul, hamiltoniana $\mathcal{H}(p, q)$ va fi o funcție și de volumul V :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(p, q, V) \quad (3.1.2)$$

Integrala statistică se scrie în acest caz astfel

$$Z = Z(T, V) = \int_{\Gamma} e^{-\frac{\mathcal{H}(p, q, V)}{kT}} d\Omega \quad (3.1.3)$$

Calculăm $d \ln Z$:

$$d \ln Z = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma} \mathcal{H}(p, q, V) e^{-\frac{\mathcal{H}(p, q, V)}{kT}} d\Omega \cdot \frac{dT}{kT^2} - \frac{dV}{ZkT} \int_{\Gamma} \frac{\partial \mathcal{H}(p, q, V)}{\partial V} e^{-\frac{\mathcal{H}(p, q, V)}{kT}} d\Omega \quad (3.1.4)$$

În această expresie, primul termen

$$\frac{1}{Z} \int_{\Gamma} \mathcal{H}(p, q, V) e^{-\frac{\mathcal{H}(p, q, V)}{kT}} d\Omega = \int_{\Gamma} \mathcal{H}(p, q, V) \mathcal{P}(p, q) d\Omega = \overline{\mathcal{H}}(p, q, V) = U$$

reprezintă **energia internă a sistemului**, iar termenul al doilea

$$\frac{1}{Z} \int_{\Gamma} \frac{\partial \mathcal{H}(p, q, V)}{\partial V} e^{-\frac{\mathcal{H}(p, q, V)}{kT}} d\Omega = \frac{\partial \overline{\mathcal{H}}(p, q, V)}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial V} \quad (3.1.5)$$

reprezintă **dependența de volum a energiei interne**, care în cazul unui sistem izolat adiabatic

verifică relația $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p$ și (Ec.3.1.4) se scrie:

$$d \ln Z = \frac{U}{kT^2} dT + \frac{p}{kT} dV \quad (3.1.6)$$

Cum însă $U \frac{dT}{T^2} = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) = -d\left(\frac{U}{T}\right) + \frac{dU}{dT}$ avem

$$d(k \ln Z) = -d\left(\frac{U}{T}\right) + \frac{dU + pdV}{T} = -d\left(\frac{U}{T}\right) + dS \quad (3.1.7)$$

de unde prin integrare, se obține:

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T} \quad (3.1.8)$$

echivalentă cu:

$$F = -kT \ln Z \quad (3.1.9)$$

S-a obținut astfel echivalența între o mărime pur termodinamică – energia liberă F – și o mărime

esențial statistică, Z . Folosind egalitatea $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ rezultă:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \right] \quad (3.1.10)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \quad (3.1.11)$$

$$U = F + TS = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)_V \quad (3.1.12)$$

$$G = F + pV = kT \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T - \ln Z \right] \quad (3.1.13)$$

$$H = G + TS = kT \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)_V \right] \quad (3.1.14)$$

Ec 3.2: ANALOGII TERMODINAMICE ALE DISTRIBUȚIEI MACROCANONICE

Să considerăm funcția de repartiție macrocanonică definită de relația (6.55) scrisă sub forma:

$$\mathcal{P}(\mathcal{H}, N) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{H} + \mu_0 N}{kT}} \quad (3.2.1)$$

în care \mathcal{H} este **hamiltonianul sistemului delimitat în termostat** (și care reprezintă energia E_s a

acestui), μ_0 **potențialul chimic** al unei particule și expresia **sumei de stare** corespunzătoare distribuției macrocanonice

$$\tilde{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \int_{\Gamma_N} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega(N) \quad (3.2.2)$$

Datorită fluctuațiilor numărul N al particulelor sistemului poate suferi variații în jurul valorii medii \bar{N} . Observând că, $\tilde{Z} = \tilde{Z}\left(T, V, \frac{\mu_0}{kT}\right)$ se obține:

$$d \ln \tilde{Z} = \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial T} dT + \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \left(\frac{\mu_0}{kT}\right)} d\left(\frac{\mu_0}{kT}\right) = \frac{U}{kT^2} \cdot dT + \frac{p}{kT} \cdot dV + \bar{N} \cdot d\left(\frac{\mu_0}{kT}\right) \quad (3.2.3)$$

în care

$$U = \frac{1}{\tilde{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu_0 N}{kT}} \int_{\Gamma} \mathcal{H} \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega(N) \quad (3.2.4)$$

$$p = \frac{1}{\tilde{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu_0 N}{kT}} \int_{\Gamma} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega(N) \quad (3.2.5)$$

$$\bar{N} = \frac{1}{\tilde{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} N \cdot e^{\frac{\mu_0 N}{kT}} \int_{\Gamma} \mathcal{H} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega(N) \quad (3.2.6)$$

Scriind

$$\frac{UdT}{kT^2} = -d\left(\frac{U}{kT}\right) + \frac{dU}{kT} \quad (3.2.7)$$

și

$$\bar{N}d\left(\frac{\mu_0}{kT}\right) = d\left(\frac{\mu_0 \bar{N}}{kT}\right) - \frac{\mu_0}{kT} d\bar{N} \quad (3.2.8)$$

rezultă

$$d\left(\ln \tilde{Z} + \frac{U}{kT} - \frac{\bar{N}\mu_0}{T}\right) = \frac{dU + pdV - \mu_0 d\bar{N}}{kT} \quad (3.2.9)$$

din care deducem

$$dU = Td\left(k \ln \tilde{Z} + \frac{U}{T} - \frac{\bar{N}\mu_0}{T}\right) - pdV + \mu_0 d\bar{N} = TdS - pdV + \mu_0 d\bar{N} \quad (3.2.10)$$

Ținând seama că $\bar{N}\mu_0 = G$, rezultă prin identificarea termenilor din ambii membri pentru entropie, expresia:

$$S = k \ln \tilde{Z} + \frac{U}{T} - \frac{G}{T} \quad (3.2.11)$$

sau echivalent,

$$kT \ln \tilde{Z} = TS + G - U = pV \quad (3.2.12)$$

De asemenea, din (Ec.3.2.11) rezultă prin identificare:

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial T} \quad (3.2.13)$$

și

$$p = kT \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial V} \quad (3.2.14)$$

În sfârșit, numărul mediu \bar{N} de particule ale sistemului poate fi exprimat prin relația

$$\bar{N} = \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \left(\frac{\mu_0}{kT} \right)} \quad (3.2.15)$$

Ec 3.3: CORELAREA DIMENSIONALĂ A FUNCȚIILOR DE DISTRIBUȚIE CU MĂRIMILE MACROSCOPICE

Multe dintre relațiile stabilite sunt grevate de o neomogenitate dimensională. În primul rând, în baza relației Boltzmann, $S = k \cdot \ln w$. Vom lua în considerare expresia **densității de stări** w a sistemului

$$w(E) = \frac{\partial \Omega(N)}{\partial E} \quad (3.3.1)$$

Pentru ca această relație să funcționeze matematic corect, fracția $\frac{\partial \Omega(N)}{\partial E}$ va trebui să fie

adimensională. Cum în baza relației (5.9) $d\Omega(N) = \prod_{i,j} dp_i^j \cdot dq_i^j$, p_i și q_i fiind **impulsurile**

respectiv **coordonatele generalizate**, $i = 1 \div N$; $j = 1 \div f$, dimensiunile lui $d\Omega(N)$ care conține fN produse de forma $dp_i dq_i$ vor fi **aceleași cu ale puterii fN a dimensiunilor unui singur produs**, care așa cum se arată în mecanica analitică ar avea dimensiunile unei **acțiuni** și nu ale unei energii (coordonatele generalizate putând fi de exemplu și unghiuri) chiar dacă uneori aceste dimensiuni coincid. Nu trebuie să uităm însă, că entropia este definită până la o constantă aditivă de forma $-k \ln[(acțiune)^{fN}/E_0]$. Notând cu h o constantă cu dimensiunile unei **acțiuni**, entropia se scrie:

$$S = k \cdot \ln \left(\frac{\partial \Omega(N)}{\partial E} \cdot \frac{E_0}{h^{fN}} \right) \quad (3.3.2)$$

Analogiile termodinamice prezentate exprimă mărimile macroscopice în funcție de $\ln Z$ (în cazul distribuției canonice) sau $\ln \tilde{Z}$ (în cazul distribuției macrocanonice). Întrucât atât Z cât și \tilde{Z} au dimensiunea h^{fN} , rezultatele macroscopice nu se modifică dacă se adună la $d \ln Z$ (sau la $d \ln \tilde{Z}$) diferențiala logaritmului unei constante care să aibă dimensiunea (acțiune) ^{fN} . Considerațiile asupra lui Z și \tilde{Z} fiind absolut analoage, ne vom fixa atenția asupra expresiei

$$Z(T, V) = \int_{\Gamma} e^{-\frac{\mathcal{H}(p,q,v)}{kT}} d\Omega_s \quad (3.3.3)$$

pe care o vom accepta într-o scriere simplificată sub forma

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega = e^{-\frac{F}{kT}} \quad (3.3.4)$$

În virtutea observației că

$$d \ln Z = d(\ln Z + \ln h^{fN}) \quad (3.3.5)$$

relația (Ec.3.3.4) va trebui scrisă *corect*, sub forma:

$$Z = \frac{1}{h^{fN}} \int_{\Gamma} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega = e^{-\frac{F}{kT}} \quad (3.3.6)$$

În mod analog integrala $\int_{\Gamma} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega(N)$ din expresia sumei de stare \tilde{Z} va trebui înlocuită cu:

$$\frac{1}{h^{fN}} \int_{\Gamma} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega(N) \quad (3.3.7)$$

În plus, ținând seama că în cazul unui sistem compus din particule identice, $N!$ stări clasice distincte ale sistemului generează din punct de vedere cuantic o aceeași microstare, va trebui să introducem pentru fiecare integrală pe spațiul Γ_N , factorul $\frac{1}{N!}$.

Aceste modificări se dovedesc a fi necesare pentru a asigura convergențele sumelor de stare. Rezultă în consecință **expresii corectate ale distribuțiilor Gibbs:**

□ pentru distribuția **macrocanonică**, suma de stare \tilde{Z} se scrie

$$\tilde{Z} = \frac{e^{\frac{G}{kT}}}{h^{fN} \cdot N!} \int_{\Gamma_N} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega(N) \quad (3.3.8)$$

și **funcția de distribuția macrocanonică**, f_N :

$$f_N = \frac{1}{h^{fN} N! \tilde{Z}} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT} + \frac{\mu_0 N}{kT}} \quad (3.3.9)$$

□ pentru distribuția **canonică** funcțiile omoloage capătă formele

$$Z = \frac{1}{N! h^{fN}} \int_{\Gamma_N} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega \quad (3.3.10)$$

$$f = \frac{1}{\int_{\Gamma_N} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} \quad (3.3.11)$$

□ pentru distribuția **microcanonică** vom ține seama de faptul că, în acest caz energia este perfect determinată $\mathcal{H} = E = U$, și $f(U) = \int f(\mathcal{H}) \delta(U - \mathcal{H}) d\mathcal{H}$. Impunând sumei de stare a distribuției canonice condiția ca hamiltoniana să fie constantă ne vom plasa în condițiile distribuției microcanonice:

$$Z = \frac{1}{N! h^{fN}} \int e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} \delta(U - \mathcal{H}) \frac{d\Omega}{d\mathcal{H}} d\mathcal{H} = \frac{1}{N! h^{fN}} e^{-\frac{U}{kT}} \frac{d\Omega}{dE} \quad (3.3.12)$$

Ținând seama de relația $F = -kT \ln Z$ se obține

$$F = U - kT \ln \left(\frac{1}{N! h^{fN}} \frac{d\Omega}{dE} \right) \quad (3.3.13)$$

Rezultă:

$$S = \frac{U - F}{T} = k \ln \left(\frac{1}{N! h^{fN}} \frac{d\Omega}{dE} \right) \quad (3.3.14)$$

Ec 3.4: PROBABILITATEA TERMODINAMICĂ. INTERPRETAREA ȘI CONSECINȚELE RELAȚIEI LUI *BOLTZMANN*

Probabilitatea termodinamică are o semnificație substanțial diferită de *probabilitatea matematică*. Acest concept se introduce în fizica statistică și reprezintă *numărul de microstări distincte compatibile cu o stare macroscopică dată* semnificând *probabilitatea de realizare a unei macrostări*. În virtutea acestei definiții calitative, valoarea probabilității termodinamice nu este restrictivă ca în cazul probabilității matematice a cărei valoare este cuprinsă între 0 și 1. Mai mult chiar, *probabilitatea termodinamică are o valoare foarte mare*.

În cazul sistemului compus din N molecule identice, starea macroscopică nu depinde de poziția acestor molecule și va fi compatibilă cu toate cele $N!$ stări microscopice obținute prin permutările moleculelor, astfel că probabilitatea termodinamică \mathcal{P} va fi egală cu $N!$.

Un alt caz ar fi acela în care spațiul ocupat de molecule este împărțit în celule de volum $\Delta\Omega = \Delta x\Delta y\Delta z\Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z$ astfel încât în celula 1 se vor afla N_1 molecule, în celula 2, N_2 molecule, ..., în celula j , N_j molecule. Cum prin permutarea moleculelor în interiorul fiecărei celule nu se vor obține stări macroscopice distincte, probabilitatea termodinamică va fi

$$\mathcal{P} = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_j!} \quad (3.4.1)$$

Această expresie arată că în cazurile mai restrictive se obțin probabilități termodinamice mai mici. Vom stabili ecuația lui Boltzmann pornind de la postulatul fizicii statistice conform căruia entropia este o funcție monotonă de probabilitatea termodinamică:

$$S = f(\mathcal{P}) \quad (3.4.2)$$

f fiind o funcție monotonă în variabila \mathcal{P} . În acest sens vom considera un sistem alcătuit din două subsisteme $\Sigma_a; \Sigma_b$ cu entropiile corespunzătoare S_a , respectiv S_b . Entropia fiind o funcție aditivă

$$S = f(\mathcal{P}) = S_a + S_b \quad (3.4.3)$$

Cum probabilitățile \mathcal{P}_a și \mathcal{P}_b ale celor două subsisteme descriu evenimente independente, $\mathcal{P} = \mathcal{P}_a + \mathcal{P}_b$ și $f(\mathcal{P}_a\mathcal{P}_b) = f(\mathcal{P}_a) + f(\mathcal{P}_b)$. Prin derivare logaritmică, se obține:

$$\frac{f'(\mathcal{P}_a\mathcal{P}_b)}{f(\mathcal{P}_a\mathcal{P}_b)} = \frac{f'(\mathcal{P}_a)}{f(\mathcal{P}_a)} = \frac{f'(\mathcal{P}_b)}{f(\mathcal{P}_b)} = \text{const.} \quad (3.4.4)$$

din care, rezultă:

$$f(\mathcal{P}) = \text{const.} \cdot \ln \mathcal{P} = S \quad (3.4.5)$$

Această relație arată că entropia sistemului este proporțională cu logaritmul probabilităților termodinamice care exprimă numărul de posibilități de ordonare a moleculelor în stările energetice distincte. Schimbarea ordonării între diferitele stări energetice angajează un schimb energetic (ciocniri, interacțiuni la distanță, etc.). Cu cât disiparea de energie în interacțiuni este mai semnificativă, cu atât va rămâne mai puțină energie disponibilă interacțiunilor sistemului cu exteriorul. Energia angajată în interacțiunile sistemului este egală cu TS , iar energia disponibilă pentru schimb cu exteriorul va fi energia liberă $F = U - TS$. Relația (Ec.3.4.5) se pretează unei interpretări statistice imediate: tranzițiile sistemului din stări mai puțin probabile în stări mai probabile presupun - în virtutea acestei relații - o creștere a entropiei. Probabilitatea ca să existe evenimente asociate cu o scădere a entropiei nu este exclusă de fizica statistică, însă este foarte mică.

• Din punct de vedere termodinamic, odată atinsă starea de echilibru aceasta durează un timp nelimitat.

• Din punct de vedere statistic, se produc fluctuații de durată foarte scurtă și mai evidente în cazul sistemelor cu un număr de particule mai mic. Aceste fluctuații sunt corelate cu o scădere a entropiei. Ponderea lor este substanțială în stările de neechilibru și furnizează informații privind apropierea sistemului de starea de echilibru. Principiul creșterii entropiei se aplică unui sistem izolat care nu se află într-o stare de echilibru.

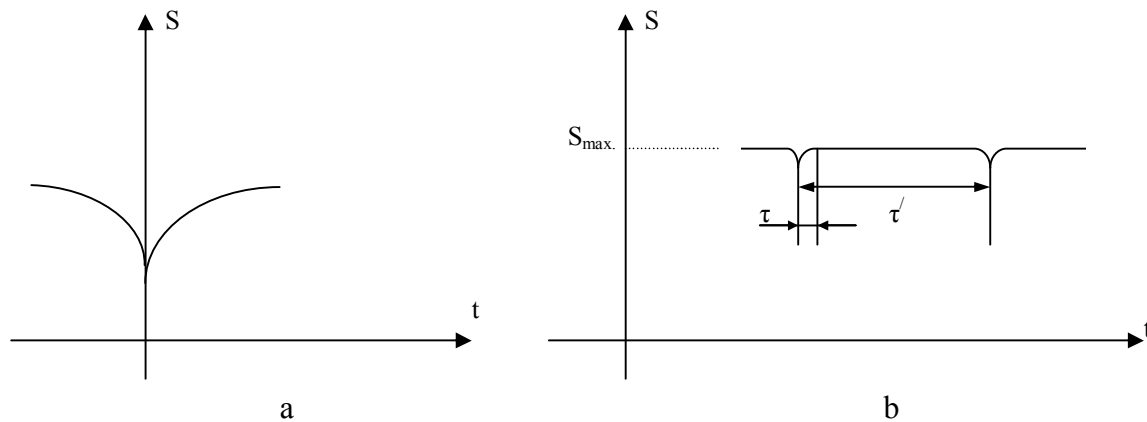


Figura Ec 3.1

Într-o diagramă *timp – entropie* (fig.Ec 3.1) o fluctuație se reprezintă printr-o curbă cu două aripi caracterizată de monotonii diferite. În figura Ec 3.1 a , la $t < 0$ s-a produs o fluctuație însoțită de o scădere a entropiei iar la momentul $t = 0$ se reia evoluția sistemului spre starea de echilibru care durează un timp τ numit **timp de relaxare a sistemului**. Fluctuațiile devin evidente când durata de observare este mult mai mare decât durata τ' între două fluctuații, așa cum se constată din figura Ec 3.1 b.

Pornind de la expresia (6.55) a distribuției macrocanonice probabilitatea ca cele N particule ale sistemului să se afle în spațiul fazelor Γ , este:

$$\mathcal{P}_N = \int_{\Gamma} d\mathcal{P}_N = \int_{\Gamma} \mathcal{P}_N d\Omega(N) = \frac{1}{\tilde{Z}} \exp\left[\frac{\mu_0 N}{kT}\right] Z \quad (3.4.6)$$

în care Z și \tilde{Z} reprezintă sumele de stare ale distribuțiilor *canonică* și respectiv *macrocanonică* definite de relațiile(6.41) și (6.54)

TEME DE CASĂ (Tc 3)

Tc 3.1: GAZUL IDEAL MONOATOMIC CA SISTEM STATISTIC

Vom deduce în cele ce urmează în baza distribuției canonice, ecuația de stare a gazului ideal monoatomic. Vom presupune că gazul este alcătuit din N molecule identice între care nu se exercită interacțiuni. Singurele interacțiuni se presupun a fi între moleculele gazului și pereții vasului de volum V . Fiecărei molecule – considerată punct material – i se asociază coordonatele generalizate q_1, q_2, q_3 , și impulsurile generalizate p_1, p_2, p_3 , corespunzătoare celor trei grade de libertate asociate punctului material liber. Hamiltoniana sistemului se reduce în acest caz la energia cinetică $T(p_i)$ a gazului ideal:

$$\mathcal{H} = T(p_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (3.1.1)$$

Utilizând relația (Ec.3.3.6) se obține cu (Tc.3.1.1):

$$Z = e^{-\frac{F}{kT}} = \int_{\Gamma} e^{-\frac{\mathcal{H}(p,q,V)}{kT}} d\Omega \quad (3.1.2)$$

adică:

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \int_{\Gamma} e^{-\sum \frac{p_i^2}{2mkT}} \prod_{i=1}^{3N} dq_i \prod_{i=1}^{3N} dp_i = \int_{\Gamma} e^{-\sum \frac{p_i^2}{2mkT}} \prod_{i=1}^{3N} dp_i \prod_{i=1}^{3N} dq_i \quad (3.1.3)$$

Moleculele fiind identice și direcțiile în spațiu echiprobabile, se poate scrie:

$$\int_{\Gamma} \prod_{i=1}^{3N} dq_i = \int_{\Gamma} dq_1 dq_2 dq_3 \dots \int_{\Gamma} dq_{3N-2} dq_{3N-1} dq_{3N} \quad (3.1.4)$$

și

$$\int_{\Gamma} e^{-\sum \frac{p_i^2}{2mkT}} \prod_{i=1}^{3N} dp_i = \left[\int_{\Gamma} e^{-\sum \frac{p_i^2}{2mkT}} dp_i \right]^{3N} \quad (3.1.5)$$

Rezultă în virtutea relației (Tc.3.1.4):

$$\int_{\Gamma} \prod_{i=1}^{3N} dq_i = V^N; \quad (3.1.6)$$

Integrala asupra impulsului este de forma,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (3.1.7)$$

și deci: $e^{-\frac{F}{kT}} = (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \cdot V^N$ din care prin logaritmare, se obține:

$$F = -NkT \left[\ln(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} + \ln V \right] = -NkT \ln \left[V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (3.1.8)$$

astfel că **funcția de partiție pentru gazul ideal monoatomic** se scrie: $Z = (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \cdot V^N$.

Cum $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{kNT}{V}$ se obține:

$$pV = kNT = \frac{R}{N_A} NT = \nu RT.$$

Avem de asemenea,

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk \ln \left[V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} Nk \quad (3.1.9)$$

$$U = F + TS = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \nu N_A kT = \frac{3}{2} \nu RT \quad (3.1.10)$$

și $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} R$ pentru căldura molară la volum constant.

Tc 3.2: TEOREMELE “ECHIPARTIȚIEI ENERGIEI” ȘI “VIRIALULUI”

Să considerăm un ansamblu statistic caracterizat de coordonatele generalizate q_i și de impulsurile generalizate p_i cu $i = 1 - f$ (f fiind numărul gradelor de libertate) și să calculăm valoarea medie a produsului $x_i \frac{\partial E}{\partial x_i}$ în care x_i reprezintă una din variabilele p_i sau q_i în ipote-

za repartiției canonice:

$$\overline{x_i \frac{\partial E}{\partial x_i}} = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma} x_i \frac{\partial E}{\partial x_i} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega \quad (3.2.1)$$

Integrând prin părți, se obține:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x_i \frac{\partial E}{\partial x_i} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} dx_i = kT \cdot \left[x_i e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} dx \right] \quad (3.2.2)$$

Cum hamiltoniana $\mathcal{H}(p, q)$ conține energia cinetică a sistemului, când $p_i \rightarrow \pm\infty$ aceasta devine infinită și exponențiala se anulează. Pe de altă parte sistemul fiind închis, hamiltoniana va tinde la infinit în exteriorul sistemului pentru $q_i \rightarrow \pm\infty$ ceea ce va conduce iarăși la anularea

exponențialei. Rezultă că pentru $x_i \rightarrow \pm\infty$, termenul $x_i e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} \rightarrow 0$ și se obține:

$$\overline{x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i}} = \frac{kT}{Z} \int_{\Gamma} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega = kT \quad (3.2.3)$$

Se conturează astfel două teoreme:

- **teorema echipartiției energiei pe gradele de libertate** ce se referă la $p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = kT$ și
- **teorema virialului**, (cuvântul *virial* provine din latină de la *vis* însemnând *energie* în sensul de *sursă de forță*) care consideră $q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = kT$.

În **cazul punctului material liber**, hamiltoniana coincide cu energia sa cinetică

$$E_c = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (3.2.4)$$

Avem deci, în conformitate cu *echipartiția energiei*,

$$p_x \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_x} = p_x \frac{\partial E_c}{\partial p_x} = \frac{p_x^2}{m} = kT \quad (3.2.5)$$

Cum x este o coordonată arbitrară, vom obține:

$$\frac{p_x^2}{2m} = \frac{p_y^2}{2m} = \frac{p_z^2}{2m} = \frac{kT}{2} \quad (3.2.6)$$

ceea ce înseamnă că *fiecărui grad de libertate îi corespunde o energie egală cu $\frac{kT}{2}$* . Așadar, unei molecule monoatomice (ce are trei grade de libertate de translație) îi va corespunde o energie egală cu $\frac{3}{2}kT$. Relația (Tc.3.2.6) justifică denumirea de **echipartiție a energiei**.

Tc 3.3: DISTRIBUȚIA MAXWELL A VITEZELOR MOLECULARE

Moleculele unui gaz ideal se deplasează în interiorul incintei în care acesta este conținut, cu viteze diferite *apropiate ca valoare de viteza medie*.

Să considerăm un vas de volum V ce conține un gaz ideal monoatomic constituit din N_0 molecule. Ne propunem să estimăm numărul relativ de molecule dN_i/N care au viteza între \vec{v} și $\vec{v} + d\vec{v}$ la temperatura T . Fiecare moleculă poate fi considerată un mic sistem în contact termic cu termostatul, format din restul moleculelor. Dacă notăm cu $E(p, q)$ energia cinetică a moleculei, cu \vec{p} impulsul și ținând seama că gazul este ideal și între molecule nu se

exercită interacțiuni, energia particulelor nu depinde de poziția \vec{r} a moleculelor din vas și se exprimă prin,

$$E(p, q) = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m}; \quad (3.3.1)$$

Probabilitatea ca o moleculă să fie localizată printr-un vector de poziție cuprins între \vec{r} și $\vec{r} + d\vec{r}$ și să aibă un impuls cu valoarea cuprinsă între \vec{p} și $\vec{p} + d\vec{p}$ este:

$$d\mathcal{P} = \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} = \text{const.} \cdot e^{-p^2/2mkT} d\vec{r} d\vec{p} \quad (3.3.2)$$

Cum $\vec{v} = \vec{p}/m$ putem exprima probabilitatea ca molecula să aibă poziția în intervalul $\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}$ și viteza în plaja de valori $\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v}$:

$$d\mathcal{P} = \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{v}) d\vec{r} d\vec{v} = C e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\vec{r} d\vec{v} \quad (3.3.3)$$

în care C este o constantă de normare.

Fie $F(\vec{v})$ funcția de distribuție care depinde de vectorul vitează \vec{v} al unei molecule. Numărul mediu de molecule (de un anumit tip) din unitatea de volum a căror vitează este cuprinsă între \vec{v} și $\vec{v} + d\vec{v}$ va fi dat de relația

$$dN_i = F(\vec{v}) d\vec{v} \quad (3.3.4)$$

S-au folosit notațiile

$$d\vec{r} \equiv dx dy dz; \quad d\vec{p} \equiv dp_x dp_y dp_z; \quad d\vec{v} \equiv dv_x dv_y dv_z \quad (3.3.5)$$

Ținând seama de formula de calcul a mediei statistice, se poate obține dN_i din expresia:

$$dN_i = F(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{N_0 \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{v}) d\vec{r} d\vec{v}}{d\vec{r}} = C e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\vec{v} \quad (3.3.6)$$

Integrând această ecuație după valorile posibile ale vitezelor moleculare, vom obține numărul mediu N de molecule de un anumit tip din unitatea de volum:

$$C \int e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\vec{v} = N \quad (3.3.7)$$

Sau ținând seama că $v^2 = \vec{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ componentele v_x, v_y și v_z fiind independente, ecuația (Tc. 3.3.7) se scrie:

$$C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_y^2} dv_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_z^2} dv_z = N \quad (3.3.8)$$

în care s-a notat $\alpha \equiv \frac{m}{2kT}$. Cum **integralele Poisson** conținute în această relație au valoarea

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (3.3.9)$$

și nu depind de argumentul de integrare, rezultă: $C = N \cdot \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}$ și (Tc.3.3.6)

devine

$$dN = F(\vec{v}) d\vec{v} = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\vec{v} \quad (3.3.10)$$

Această relație exprimă **distribuția maxwelliană a vitezelor** după componente. Și cum dN_i reprezintă numărul de molecule din unitatea de volum cu componentele vitezei cuprinse între v_x și $v_x + dv_x, v_y$ și $v_y + dv_y, v_z$ și $v_z + dv_z$ iar N numărul mediu de molecule din unitatea de volum, raportul dN_i/N reprezintă raportul între numărul “cazurilor” favorabile și numărul de “cazuri”

posibile adică probabilitatea ca aceste componente de viteză să aparțină intervalelor

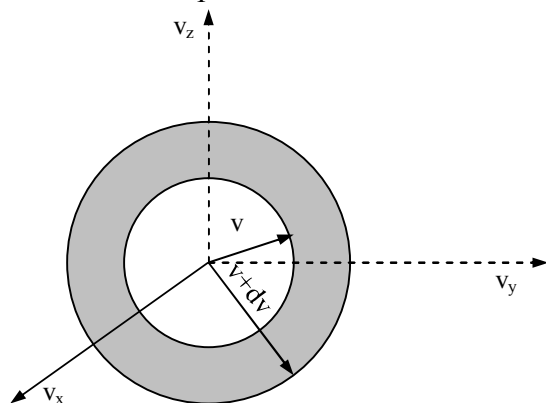


Figura Tc3.1

specificate:
$$\frac{dN_i}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \vec{dV}.$$

Condiția impusă componentelor de viteză este echivalentă cu o condiție ce trebuie impusă modulelor vitezelor $v < |\vec{v}| < v + dv$. Această nouă condiție plasează în spațiul vitezelor extremitățile vectorului viteză într-un strat sferic a cărui rază interioară este v și având raza exterioară egală cu $v+dv$, ca în figura Tc 3.1.

Volumul \vec{dV} al acestui strat sferic este egal cu $4\pi v^2 dv$ și se va obține

$$F(\vec{v}) = \frac{1}{N} \frac{dN_i}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \quad (3.3.11)$$

formulă ce exprimă **funcția de distribuție a vitezelor după valoarea lor absolută**.

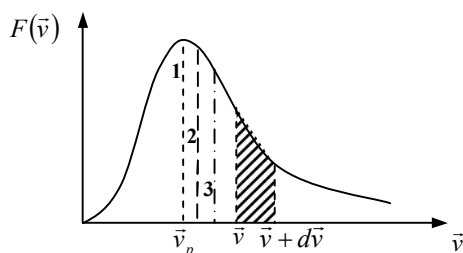


Figura Tc3.2

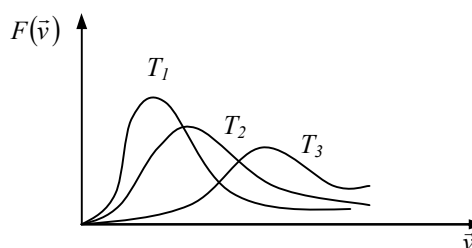


Figura Tc3.3

Reprezentarea grafică a acestei funcții pune în evidență în figura Tc3.2 existența unui maxim pentru o valoare v_p a modului vitezei plasată în poziția marcată de linia punctată notată cu 1, valoare care se numește **viteza cea mai probabilă** și care se obține prin anularea derivatei funcției $F(v)$ în raport cu viteza v :

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0 \Rightarrow \left(-\frac{m}{kT} v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right) v^2 + e^{-\frac{mv^2}{2kT}} (2v) = 0 \quad (3.3.12)$$

din care rezultă $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$. Linia punctată notată cu 2 corespunde **vitezei medii** v_m , definită

ca media aritmetică a vitezelor tuturor moleculelor: $N \cdot v_m = \int_0^{\infty} v dN_1$. Zona hașurată din

figura Tc3.2 reprezintă fracțiunea din moleculele gazului având modulele vitezelor în intervalul $v, v+dv$. Se observă că la încălzirea gazului fracțiunea de molecule cu viteze mici scade, în timp ce fracțiunea de molecule cu viteze mari crește. În sfârșit, linia punctată notată cu 3 marchează **viteza pătratică medie** $v_{p.m}^2$ definită prin relația

$$N \overline{v_{p.m}^2} = \int_0^{\infty} v^2 dN_1. \text{ Avem: } v_{p.m} = v_p \sqrt{\frac{3}{2}} = v_m \sqrt{\frac{3\pi}{8}}.$$

În figura Tc3.3 se observă cum odată cu creșterea temperaturii gazului ($T_1 < T_2 < T_3$), maximul curbelor de distribuție a vitezelor se deplasează spre viteze mari.

Tc 3.4: DISTRIBUȚIA *BOLTZMANN*

Distribuția Maxwell a presupus un gaz perfect, închis într-un volum finit, în echilibru termic și în absența interacțiunilor între molecule.

Să presupunem însă că incinta ce conține gazul se află într-un câmp de forțe exterior caracterizat prin energia potențială $U(x, y, z)$ astfel că energia totală a fiecărei molecule va rezulta din energia cinetică de translație și din energia potențială impusă de câmpul de forțe. În acest caz se poate scrie:

$$\mathcal{H}(r, p) = E_c + U(x, y, z) = \frac{p^2}{2m} + U(r) \quad (3.4.1)$$

Pentru a estima probabilitatea ca una din moleculele sistemului să aibă poziția cuprinsă în intervalul $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$ indiferent de pozițiile celorlalte molecule și fără a ține seama de viteza moleculei, utilizăm distribuția canonică,

$$\mathcal{P}(p, q) = \text{const.} \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} = \text{const.} \cdot e^{-\frac{E_c + U}{kT}} \quad (3.4.2)$$

care în ipotezele de lucru propuse devine:

$$\mathcal{P}(\vec{r}) = \text{const.} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \quad (3.4.3)$$

în timp ce probabilitatea ca molecula să aibă poziția cuprinsă în intervalul $(r, r + dr)$ este

$$d\mathcal{P} = \text{const.} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} dx dy dz \quad (3.4.4)$$

valoarea constantei determinându-se din condiția de normare.

Relația (Tc.3.4.3) exprimă **distribuția Boltzman** utilă în aplicațiile practice în care energia potențială are forme particulare. Astfel, pentru o moleculă aflată în câmp gravitațional, $U(x, y, z) = mgz$ și probabilitatea ca molecula să se afle la înălțimea z față de suprafața Pământului (considerată prin convenție ca nivel de energie potențială zero) este:

$$d\mathcal{P} = \text{const.} \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \quad (3.4.5)$$

Condiția de normare $\int d\mathcal{P} = 1$ permite determinarea constantei și (Tc.3.4.5) devine

$$d\mathcal{P} = \frac{e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\int \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz} \quad (3.4.6)$$

APLICATIE - FORMULA BAROMETRICĂ

Vom deduce **formula barometrică** cu referire la figura Tc3.4. Se consideră o coloană de aer de forma unui cilindru drept cu secțiunea S și înălțimea h . Probabilitatea ca o moleculă să fie localizată între cotele z și

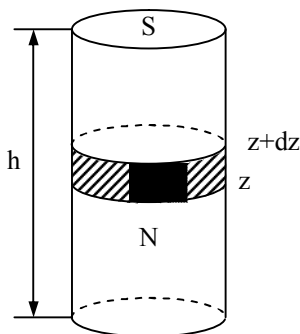


Figura Tc3.4

$$z+dz \text{ este } d\mathcal{P}_z = \frac{e^{-\frac{mgz}{kT}}}{\int e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}.$$

Această probabilitate este egală cu raportul dintre numărul de molecule cuprinse în porțiunea de cilindru de înălțime dz și numărul total N de molecule din coloana de înălțime h , deci $d\mathcal{P}_z = \frac{dN}{N}$ și notând cu $n(z)$ numărul de molecule din unitatea de volum la cota z , se poate scrie: $dN = n(z) \cdot S \cdot dz$

care conduce prin integrare la o descreștere exponențială a densității $n(z)$ cu altitudinea.

$$n(z) = n(0) e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (3.4.7)$$

$n(0)$ fiind densitatea moleculelor la cotă zero. Cum din expresia cinetică a presiunii rezultă

$$p = nkT \quad (3.4.8)$$

și ținând seama de (Tc.3.4.1) se obține **formula barometrică**:

$$p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) \quad (3.4.9)$$

Ec 3.5: INSUFICIENȚELE FIZICII STATISTICE. PARADOXUL LUI GIBBS

Deși energia liberă F și entropia S exprimate statistic prin relațiile (Tc.3.1.8) și (Tc.3.1.9) coincid cu expresiile corespunzătoare deduse din considerente termodinamice, se constată că aceste expresii *nu satisfac condiția de aditivitate când se compun două sisteme identice*.

Într-adevăr, dacă se crește de α ori atât numărul de particule N cât și volumul V , în concordanță cu relațiile statistice (Tc.3.1.8) și (Tc.3.1.9) energia liberă și entropia se scriu:

$$F' = \alpha F - \alpha NkT \ln \alpha \quad (3.5.1)$$

$$S' = \alpha S - \alpha NkT \ln \alpha \quad (3.5.2)$$

Apare deci termenul $-\alpha NkT \ln(\alpha)$ care violează condiția de aditivitate. Această constatare exprimă **paradoxul lui Gibbs**.

Paradoxul lui Gibbs poate fi rezolvat dacă în expresia energiei libere se introduce un factor egal cu $NkT(\ln N - 1)$. Acest factor introduce în expresia energiei libere termenul $F + \alpha NkT \ln \alpha$ care conferă aditivitate energiei libere.

Existența unui astfel de factor ar implica introducerea în integrala de stare Z a factorului $\exp(-N \ln(N) + N)$.

Formula lui Stirling $\ln N! = N \ln N - N$ conduce - pentru o valoare a lui N suficient de mare - la

$$e^{-(N \ln N - N)} = e^{-\ln N!} = \frac{1}{N!} \quad (3.5.3)$$

S-ar obține o funcție Z de forma: $Z = (N!)^{-1} V^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}$ care ar conduce la o expresie pentru densitatea de probabilitate diferită de cea exprimată prin expresia (6.40). și anume

$$\mathcal{P}(p, q) = \frac{1}{N!} \exp\left(-\frac{F - E}{kT}\right) \quad (3.5.4)$$

mai mică de $N!$ ori față de cea exprimată prin distribuția canonică (6.40). Explicația ne este oferită de **principiul indiscernabilității microparticulelor** conform căruia *dacă se permută între ele cele N particule ale sistemului, se obțin $N!$ stări echivalente din punct de vedere energetic*. Rezultă că **paradoxul lui Gibbs reclamă una din insuficiențele mecanicii statistice clasice care nu discern microstările identice de cele distincte**.

În concluzie, din punct de vedere fizic în cazul particulelor identice se impune folosirea factorului $\frac{1}{N!}$ în expresia integralei statistice, Z .

Tc 3.6: DISTRIBUTIA MAXWELL – BOLTZMANN

Considerăm un gaz ideal alcătuit din N molecule identice de masă m fiecare și care nu interacționează între ele ($E_p = 0$). Presupunem că acest sistem cu $3N$ grade de libertate se află într-un câmp de forțe ce derivă din energia potențială U și că una din molecule are coordonatele canonice $q_1=x, q_2=y, q_3=z$ și $p_1=mv_x, p_2=mv_y, p_3=mv_z$. Probabilitatea $d\mathcal{P}_{M-B}$ ca o moleculă să se afle în elementul de volum $d\Omega = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ din spațiul fazelor asociat sistemului – indiferent de valorile coordonatelor și vitezelor celorlalte $N-1$ molecule - rezultă prin integrarea repartiției canonice după valorile coordonatelor și vitezelor celor $N-1$ molecule:

$$d\mathcal{P}_{M-B} = \int_{\Gamma_{N-1}} d\mathcal{P} = C_{M-B} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} dx dz dy dv_x dv_y dv_z \quad (3.6.1)$$

unde $\mathcal{H} = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + U(x, y, z)$ reprezintă energia totală a moleculei.

Constanta C_{M-B} rezultă din condiția de normare:

$$\int_{\Gamma} C_{M-B} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} dx dz dy dv_x dv_y dv_z = 1 \quad (3.6.2)$$

Tc 3.7: DISTRIBUȚIA POISSON

În cazul unui gaz perfect format din N particule

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) d\Omega \quad (3.7.1)$$

unde

$$d\Omega = \prod_i dp_i dq_i = \prod_{i=1}^N dq_i \prod dp_i = V^N \prod dp_i \quad (3.7.2)$$

astfel că se obține

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} V^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mkT}\right) dp_i \right)^{3N} = \frac{1}{h^{3N} N!} V^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (3.7.3)$$

unde s-a notat

$$\lambda = \left[\frac{h}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.7.4)$$

Se obține pentru funcția de stare \tilde{Z} în ipoteza distribuției macrocanonice, expresia:

$$\tilde{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\exp\left[\frac{\mu_0}{kT}\right] \right)^N Z = \exp\left[\frac{V}{\lambda^3} \exp\left(\frac{\mu_0}{kT}\right) \right] \quad (3.7.5)$$

pe care o vom folosi pentru a calcula \bar{N} în baza relației (Ec 3.2.15):

$$\bar{N} = \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \left(\frac{\mu_0}{kT}\right)} = \frac{V}{\lambda^3} \exp\left(\frac{\mu_0}{kT}\right) \quad (3.7.6)$$

În virtutea relațiilor deduse, rezultă

$$\mathcal{P}_N = \frac{1}{N!} \exp[-\bar{N}] \cdot (\bar{N})^N \quad (3.7.7)$$

așa numita **distribuție Poisson**.

Tc 3.8: DISTRIBUȚIA GAUSS

Distribuția Poisson a fost stabilită în ipoteza $\Delta N = N - \bar{N} \approx N$. Pentru fluctuații mici se poate aproxima $N - \bar{N} \ll \bar{N}$, \bar{N} fiind mare, relația Poisson se va reduce la **relația Gauss** ce corespunde *probabilităților fluctuațiilor numărului de particule într-un volum de gaz, V*.

Pentru a stabili relația lui Gauss, vom studia comportarea funcției \mathcal{P}_N din (Tc.3.7.7) în jurul valorii $N = \bar{N}$ pornind de la formula lui Stirling:

$$N! = \sqrt{2\pi N} \cdot N^N \exp[-N] \quad (3.8.1)$$

Se obține

$$\ln \mathcal{P}_N = N \ln \bar{N} - N \ln N + N - \bar{N} - \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \quad (3.8.2)$$

sau, prin derivare, $\frac{d \ln \mathcal{P}_N}{dN} = \ln \frac{\bar{N}}{N} - \frac{1}{2N}$ echivalentă, cu

$$\frac{d^2 \ln \mathcal{P}_N}{dN^2} = -\frac{1}{N} + \frac{1}{2N^2} \quad (3.8.3)$$

Pentru N mare în jurul valorii $N = \bar{N}$ ne vom confrunta cu un maxim, adică

$$\frac{d \ln \mathcal{P}_N}{dN} = 0 \text{ pentru } N = \bar{N} \quad (3.8.4)$$

Rezultă în aceste condiții:

$$\ln \mathcal{P}_N = -\frac{1}{2} \ln(2\pi N) - \frac{1}{2N} (N - \bar{N})^2 + \dots \quad (3.8.5)$$

sau

$$\mathcal{P}_G \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left[-\frac{1}{2N} (N - \bar{N})^2\right] \quad (3.8.6)$$

Această funcție de distribuție notată cu \mathcal{P}_G în (Tc.3.8.6) reprezintă **distribuția Gauss**.

Tc 3.9: PROBLEME DE FIZICĂ STATISTICĂ

1. Precizați traiectoria punctului figurativ în spațiul fazelor pentru un corp de masă m care este aruncat de jos în sus cu viteza inițială v_0 în câmp gravitațional de la înălțimea h_0 .

2. Într-un cuptor se află un gaz perfect la temperatura T . Moleculele gazului pot părăsi cuptorul printr-un mic orificiu ajungând într-o incintă vidată.

a). Estimați numărul total de molecule ce părăsesc cuptorul în unitatea de timp, pe unitatea de arie;

b). Estimați energia cinetică medie a moleculelor emise prin orificiu și comparați valoarea acesteia cu valoarea energiei cinetice medii datorate translației moleculelor din interiorul cuptorului;

c). Stabiliți expresia vitezei celei mai probabile a moleculelor într-un astfel de fascicul molecular

3. Scrieți funcția care descrie distribuția canonică a stărilor unei molecule de gaz ideal, nesupusă nici unui câmp de forțe exterior.

4. Estimați în baza distribuției canonice, probabilitatea ca o particulă a unui gaz ideal plasat într-un câmp exterior $U(\vec{r})$ să aibă coordonata cuprinsă în intervalul $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$.

5. Se consideră un sistem izolat, alcătuit din 2 subsisteme la temperaturile T_1 și T_2 de valori apropiate despărțite de un perete adiabatic și care conțin câte un mol de gaz ideal. Să se determine de câte ori este mai mare probabilitatea termodinamică P_0 pentru ca temperatura subsistemelor să devină aceeași decât probabilitatea termodinamică P_1 pentru ca sistemele să rămână la temperaturile avute inițial, în urma îndepărtării peretelui izolant. Volumele celor două compartimente sunt egale.

6. Exprimați energia internă U cu ajutorul funcției de partiție a distribuției canonice (6.40).

7. Se consideră un gaz molecular care satisface repartiția Maxwell. Calculați pentru o moleculă:

- Energia cinetică medie, $\overline{E_c}$.
- Energia cinetică pătratică medie, $\overline{E_c^2}$.
- Abaterea pătratică medie a energiei, $\overline{E_c^2} - \overline{E_c}^2$.

8. Deduceți distribuția maxwelliană a vitezelor moleculelor unui gaz perfect din distribuția canonică.

9. Calculați procentul q de molecule din atmosferă cu energie potențială gravitațională mai mare decât energia lor cinetică medie de translație. Se va neglija variația cu altitudinea a temperaturii și accelerației gravitaționale.

10. Stabiliți expresia vitezei pătratice medii $\overline{v^2}$ în cadrul distribuției Maxwell – Boltzmann a moleculelor după valoarea absolută a vitezelor.

11. Calculați probabilitatea ca în cazul distribuției Maxwell direcția vitezei să fie cuprinsă într-un unghi solid dat.

12. Calculați:

- fracțiunea din numărul total al moleculelor unui gaz cu modulul vitezelor mai mic decât viteza \bar{v} .
- fracțiunea din numărul moleculelor cu viteza mai mare decât viteza cea mai probabilă, v_p .
- ce fracțiune din numărul total al moleculelor gazului au energia cinetică a mișcării de translație mai mare decât energia cinetică medie $\frac{3kT}{2}$.

13. Se consideră oxigen într-o incintă având volumul de 1 mm^3 , la temperatura 300 K și presiunea 2 at . Calculați numărul moleculelor al căror componente de viteză au valori cuprinse în intervalele: v_x între 200 și 202 ms^{-1} ; v_y între 450 și 455 ms^{-1} ; v_z între -300 și -299 ms^{-1} .

14. Folosind **funcția erorilor** $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ să se calculeze numărul moleculelor dintr-un kmol de H_2 cu temperatura $T = 500 \text{ K}$:

- a) care au proiecția x a vitezei $v_x < 500 \text{ m/s}$.
- b) care au mărimea vitezei $v < v_0 = 10^3 \text{ m/s}$.
- c) care au viteza $v > v_0 = 2 \cdot 10^3 \text{ m/s}$.

15. Folosind distribuția Maxwell să se determine numărul de particule care au energia *mai mică*, respectiv *mai mare* decât kT .

16. Arătați că centrul de greutate al unei coloane cilindrice verticale de aer, se află la cota la care densitatea aerului scade de e ori. Se vor considera temperatura și accelerația gravitațională, constante.

17. Se consideră un gaz în câmpul gravitațional terestru considerat omogen. Precizați pentru acest sistem:

- a) greutatea unei coloane cilindrice de gaz având aria bazei S și înălțimea h ;
- b) energia potențială medie a unei molecule din gaz;
- c) căldura molară suplimentară pe care o are în câmp gravitațional.

18. Precizați dependența de altitudine a raportului concentrațiilor a două gaze cu masele moleculare μ_1 și μ_2 și calculați înălțimea la care conținutul de hidrogen se dublează față de conținutul de bioxid de carbon. Se cunosc: $T=270K$, $\mu_{H_2} = 2 \text{ [kg/kmol]}$, $\mu_{CO_2} = 44 \text{ [kg/kmol]}$.

Tc 3.10: INDICAȚII ȘI SOLUȚII PENTRU REZOLVAREA PROBLEMELOR DE FIZICĂ STATISTICĂ

1. Alegem drept coordonată generalizată q , înălțimea față de Pământ.

Considerăm energia mecanică totală:

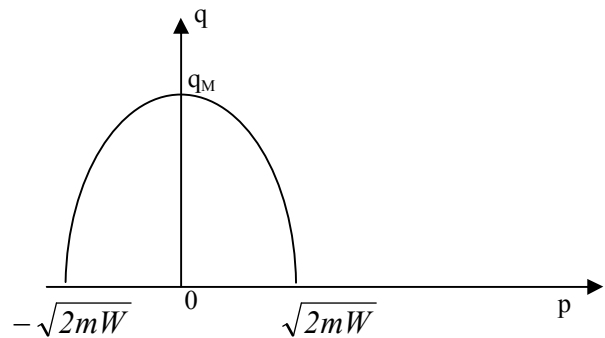
$$W = \frac{p^2}{2m} + mgq = \text{const. de unde } q = \frac{W}{mg} - \frac{p^2}{2m^2g}.$$

Constanta W rezultă din condițiile inițiale,

$$W = \frac{1}{2}mv_0^2 + mgh_0.$$

Maximul curbei, se obține pentru $p=0$;

$$q_M = \frac{W}{mg} = \frac{v_0^2}{2g} + h_0.$$



*

2

a) Restricțiile impuse în problemă vizând numărul moleculelor din unitatea de volum, în unitatea de timp, pe unitatea de arie și cu viteza cuprinsă între valorile v și $v+dv$, presupun folosirea distribuției Maxwell după valoarea absolută a vitezelor. Rezultă că numărul moleculelor din unitatea de volum care părăsesc cuptorul în unitatea de timp pe unitatea de arie și pentru care viteza are valoarea cuprinsă între v și $v+dv$ este:

$$dn = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} n \pi e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv.$$

Prin integrarea acestei relații se obține numărul total de molecule $N_0 = n \left(\frac{kT}{2m\pi} \right)^{1/2} = \frac{n\bar{v}}{4}$.

$$b) E_c = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \int_0^\infty v^2 \frac{dn}{n} = \frac{1}{2} m \pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty v^5 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \text{ și folosind integrala}$$

$$I = \int_0^\infty v^5 e^{-Av^2} dv = \frac{1}{A^3}, \text{ rezultă } \overline{E}_c = 2kT. \text{ În interiorul cuptorului energia cinetică medie a moleculelor, este: } \overline{E}'_c = \frac{3}{2} kT < \overline{E}_c.$$

c) Se anulează derivata lui n în raport cu v și se găsește $v_p = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}$, în timp ce în

interiorul cuptorului, viteza cea mai probabilă este dată de relația $v'_p = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$.

*

3. Molecula de gaz ideal poate fi considerată ca un sistem cvasiizolat pentru care energia $E(p, q)$ a sistemului este chiar energia unei molecule. Pentru $N=1$ molecula are trei grade de libertate de translație și deci spațiul fazelor are șase dimensiuni, elementul de volum din spațiul fazelor fiind: $d\Gamma = dp_x dp_y dp_z dx dy dz$. Vom considera $dx dy dz = dV$ și vom exprima impulsurile în coordonate sferice. Elementul de volum din spațiul fazelor devine:

$$d\Gamma = p^2 \cdot dp \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot dV \cdot d\varphi.$$

În absența vreunui câmp de forțe exterior energia moleculei este pur cinetică $E(p, q) = \frac{p^2}{2m}$ și

nu depinde de direcția de mișcare (unghiurile θ și φ) sau de poziția sa în recipient.

Astfel, energiei cuprinse în intervalul $E, E+dE$ îi corespunde un număr de stări egal cu:

$$d\Omega = p^2 dp dV \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 4\pi V p^2 dp.$$

Din $p = \sqrt{2mE}$, rezultă: $d\Omega = 4\pi V (2m)^{3/2} E^{1/2} dE$.

Distribuția canonică a stărilor unei singure molecule va fi descrisă de funcția:

$$d\mathcal{P} = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{Z_c} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] E^{1/2} dE.$$

Funcția de partiție Z_c pentru o singură moleculă este:

$$Z_c = \int_0^\infty \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] d\Omega = 4\pi (2m)^{3/2} V \int_0^\infty \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] E^{1/2} dE$$

Cu schimbarea de variabilă $E=x^2$,

$$Z_c = 4\pi (2m)^{3/2} V \int_0^\infty \exp\left[-\frac{x^2}{kT}\right] x^2 dx = 4\pi (2m)^{3/2} V \sqrt{\pi} \frac{(kT)^{3/2}}{4} = (2\pi mkT)^{3/2} V$$

Cu această expresie a sumei de stare, se poate scrie distribuția cerută:

$$d\mathcal{P} = \frac{4\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] E^{1/2} dE$$

*

4. Hamiltoniana gazului ideal, se scrie: $H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right]$ iar distribuția canonică este

exprimată prin relația $\mathcal{P}(\vec{p}, \vec{q}) = \text{const.} \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} = \text{const.} \cdot \exp\left[-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mkT} - \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i)\right]$.

Integrăm după toate variabilele canonice cu excepția acelor care caracterizează particula i a sistemului. Se realizează astfel trecerea de la spațiul fazelor Γ la spațiul unei singure

particule, pentru care se scrie: $\mathcal{P}(\vec{p}_i, \vec{q}_i) = A_i \exp\left(-\frac{\vec{p}_i^2}{2mkT} - \frac{U(\vec{r}_i)}{kT}\right)$, $A_i = const.$

Rezultă distribuția simultană a tuturor particulelor după coordonate și impulsuri

$$\mathcal{P}(\vec{p}, \vec{r}) = A \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{U(\vec{r})}{kT}\right) \text{ cu } A = const.$$

Pentru a obține distribuția doar după coordonate, aplicăm legea de adunare a probabilităților integrând această relație în raport cu impulsurile. Se obține:

$$\mathcal{P}(\vec{r}) = \iiint \mathcal{P}(\vec{p}, \vec{r}) d\vec{p} \text{ din care rezultă } \mathcal{P}(\vec{r}) d\vec{r} = const. \cdot \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{KT}\right) d\vec{r}.$$

*

5. Se consideră relațiile: $S_0 = k \ln \mathcal{P}_0$, $S_1 = k \ln \mathcal{P}_1 \Rightarrow \frac{\mathcal{P}_0}{\mathcal{P}_1} = e^{\frac{S_0 - S_1}{k}}$, S_0 și S_1 fiind entropiile sistemului în stările de echilibru, respectiv de dezechilibru.

T	T
S'_0	S''_0

T_1	T_2
S'_1	S''_1

$$S_0 = S'_0 + S''_0 = 2C_v \ln T + 2R \ln V + 2S_r, \quad T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$S_1 = S'_1 + S''_1 = C_v \ln T_1 + R \ln V + S_r + C_v \ln T_2 + R \ln V + S_r =$$

$$= C_v \ln T_1 T_2 + 2R \ln V + 2S_r$$

$$S_0 - S_1 = 2C_v \ln T - C_v \ln T_1 T_2 = C_v (2 \ln T - \ln T_1 T_2) =$$

$$= C_v \left(\ln T^2 - \ln T_1 T_2 \right) = C_v \ln \frac{T^2}{T_1 T_2}$$

Se obține:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\mathcal{P}_0}{\mathcal{P}_1} &= \exp\left[\frac{C_v}{k} \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}\right] \\ C_v &= \frac{3}{2}R = \frac{3}{2}kN_A \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{\mathcal{P}_0}{\mathcal{P}_1} = \exp \ln \left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right]^{\frac{3}{2}N_A} = \left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right]^{\frac{3}{2}N_A}$$

Cum $N_A = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ Kmol}^{-1}$, rezultă $\mathcal{P}_0 \gg \mathcal{P}_1$.

*

6. Folosim (6.41) și calculăm: $\frac{dZ_c}{dT} = \frac{1}{kT^2} \int \mathcal{H} \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega$ de unde rezultă:

$$\int \mathcal{H} \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega = kT^2 \frac{dZ_c}{dT} \text{ și } U = \overline{\mathcal{H}} = \frac{\int \mathcal{H} \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega}{\int e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} d\Omega} = \frac{1}{Z_c} \frac{dZ_c}{dT} = \frac{d(\ln Z_c)}{dT} \frac{1}{Z_c}$$

Obținem: $U = NkT^2 \frac{d \ln Z_c}{dT}$ sau pentru un sistem alcătuit din N particule $U = kT^2 \frac{d \ln Z_c}{dT}$.

*

7. a). Folosim (Tc.3.3.11)

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

$$\overline{E_c} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{m}{2} \frac{3kT}{m} = \frac{3}{2} kT$$

b). $\overline{E_c^2} = \frac{m^2}{4} \overline{v^4} = \frac{m^2}{4} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^6 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$, expresie care are în vedere relația de

recurență pentru integralele Poisson: $I_n = \frac{n-1}{2\alpha} I_{n-2}$, $n \geq 2$ cu $\alpha = \frac{m}{2kT}$; $I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$.

Se obține $I_6 = \int_0^\infty v^6 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{5}{2\alpha} I_4 = \frac{5}{2\alpha} \frac{3}{2\alpha} I_2 = \frac{15}{4\alpha^2} \frac{1}{2\alpha} I_0$. Rezultă $\overline{E_c^2} = \frac{15}{4} k^2 T^2$.

c). $\overline{E_c^2} - (\overline{E_c})^2 = \frac{15}{4} k^2 T^2 - \frac{9}{4} k^2 T^2 = \frac{3}{2} k^2 T^2$

*

8. În cazul gazului ideal, energia de interacțiune între molecule este nulă și energia totală a

gazului este de natură pur cinetică: $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$. Probabilitatea ca molecula notată – să zicem

– cu 1 să aibă componentele p_1, p_2, p_3 ale impulsului cuprinse între (p_1, p_1+dp_1) , (p_2, p_2+dp_2) și (p_3, p_3+dp_3) indiferent de situația celorlalte $N-1$ molecule, este:

$$\mathcal{P} dp_1 dp_2 dp_3 = \frac{1}{Z} e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2mkT}} dp_1 dp_2 dp_3 \text{ în care } Z = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2mkT}} dp_1 dp_2 dp_3$$

Integrala triplă se descompune în trei integrale simple de forma: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha u} du = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$, $\alpha = \frac{1}{2mkT}$.

Se obține $Z = (2\pi mkT)^{3/2}$ astfel că probabilitatea, devine:

$$\mathcal{P} dp_1 dp_2 dp_3 = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2mkT}} dp_1 dp_2 dp_3$$

sau exprimată în funcție de viteze:

$$\mathcal{P} dv_1 dv_2 dv_3 = \left(\frac{m}{2\pi mkT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_1 dv_2 dv_3$$

unde $v^2 = v_1^2 + v_2^2 + v_3^2$. S-a obținut astfel probabilitatea ca viteza v a moleculei 1 să aibă componentele cu valori cuprinse în intervalele (v_1, v_1+dv_1) , (v_2, v_2+dv_2) și (v_3, v_3+dv_3) .

Pentru a obține probabilitatea $f(v)dv$ ca mărimea vitezei v să fie cuprinsă între v și $v+dv$ indiferent de orientare, se obține exprimând volumul elementar $dv_1 dv_2 dv_3$ din spațiul vitezelor în coordonate sferice și efectuând apoi integrarea după toate unghiurile θ și φ :

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

din care rezultă funcția de distribuție maxwelliană a vitezelor:

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv.$$

9. Calculăm mai întâi înălțimea minimă h_0 la care energia potențială gravitațională mgh_0 este egală cu energia cinetică medie de translație $\bar{E}_c = \frac{3}{2}kT$. Se obține $h_0 = \frac{3kT}{2mg}$.

Numărul dn de molecule situate între cotele h și $h+dh$, este $dn = nCe^{-\frac{mgh}{kT}} dh$. Deci

$$q = \frac{dn}{n} = C \int_{h_0}^{\infty} e^{-\frac{mgh}{kT}} dh. \text{ Condiția de normare conduce la constanta } C = \left[\int_0^{\infty} e^{-\frac{mgh}{kT}} dh \right]^{-1}.$$

$$\text{Rezultă, } q = \frac{\int_{h_0}^{\infty} e^{-\frac{mgh}{kT}} dh}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{mgh}{kT}} dh} = e^{-\frac{3}{2}} = 22,3\%.$$

10. Avem $\bar{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$. Apare o integrală de tip Poisson

de forma $I_{2\beta} = \int_0^{\infty} x^{2\beta} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(2\beta-1)!!}{2\beta+1} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2\beta+1}}}$, care pentru $\beta = 2$ și $\alpha = \frac{m}{2kT}$, conduce

la:

$$\int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}. \text{ Se obține, } \bar{v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{3}{8} \pi^{1/2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} = 3 \frac{kT}{m} = 3 \frac{RT}{\mu}.$$

11. În coordonate sferice, $d\Omega = \sin^2 \theta d\theta d\varphi$ și $d\mathcal{P} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv d\Omega$

Integrând după modulul vitezei se obține distribuția după unghiul solid:

$$d\mathcal{P}(\Omega) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \right) d\Omega$$

Integrala este de forma: $\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax} dx = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2^n} (2n-1)!! \frac{1}{a^{2n+1}}$. Considerând $a = \frac{m}{2kT}$ și $n=1$,

se obține $\int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2}$ astfel că: $d\mathcal{P} = \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} d\Omega = \frac{1}{4\pi} d\Omega$.

12.a). Folosim în această situație funcția de distribuție moleculelor după valoarea absolută a vitezelor. $dN(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$. Se obține prin integrare,

$$N(v < \bar{v}) = \int_0^{\bar{v}} dN(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\bar{v}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv, \text{ în care } \bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}.$$

Cu schimbarea de variabilă $y^2 = \frac{mv^2}{2kT}$ și ținând seama de definiția **funcției erorilor**,

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \text{ se găsește pentru fracțiunea cerută } N_r(v < \bar{v}) = \frac{N(v < \bar{v})}{N}.$$

$$N_r(v < \bar{v}) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{1,13} y^2 e^{-y^2} dy = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[-y \frac{e^{-y^2}}{2} \Big|_0^{1,13} + \frac{1}{2} \int_0^{1,13} e^{-y^2} dy \right] = -0,35 + 0,89 = 0,54 = 54\%$$

b). Procedând la un calcul similar $N_r(v > v_p) \cong 0,57 = 57\%$ unde $v_p = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$, v_p fiind viteza cea mai probabilă.

c). Reluând același procedeu de calcul și ținând seama că $\bar{\varepsilon} = \frac{3kT}{2}$ se obține:

$$N_r(\varepsilon > \bar{\varepsilon}) \cong 0,39 = 39\%$$

13. Numărul particulelor gazului cu componentele vitezelor în intervalele dv_x , dv_y și dv_z rezultă din distribuția Maxwell: $dN = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$

$$\text{Masa unei molecule de oxigen este } m = \frac{\mu}{N_A} = \frac{32 \text{ Kg} \cdot \text{Kmol}^{-1}}{6,023 \cdot 10^{26} \text{ Kmol}^{-1}} = 5,316 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$\text{Numărul de molecule dintr-un mm}^3, \text{ este: } N = v \cdot N_A = \frac{pV}{RT} N_A = 4,74 \cdot 10^{16} \text{ molecule pe mm}^3.$$

$$\text{Rezultă: } \frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = 2,13 \text{ astfel că, } \exp\left(-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) = \exp(-2,13) = 0,117.$$

$$\text{Se obține: } dN = N \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} d\vec{v} = 1,63 \cdot 10^8 \text{ particule.}$$

14.a). Se integrează distribuția Maxwell pe componentele x ale vitezelor mai mici de 500 m/s.

$$N\left(v_x < 500 \frac{m}{s}\right) = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^{500} \exp(-a^2 v_x^2) dv_x$$

$$N \text{ fiind numărul total de molecule, } m \text{ masa unei molecule iar } a = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2}.$$

$$\text{Cu substituția } y = av_x \text{ rezultă } N\left(v_x < 500 \frac{m}{s}\right) = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_0^{500} e^{-y^2} dy = \frac{N}{2} \operatorname{erf}(500a).$$

În cazul hidrogenului, $m = \frac{\mu}{N_A} = \frac{2,02}{6,02 \cdot 10^{26}} = 3,3 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cum $a = 4,93 \cdot 10^{-4}$, $500a = 0,247$. Se obține:

$$N\left(v_x < 500 \frac{m}{s}\right) = 0,82 \cdot 10^{26} \text{ molecule/Kmol.}$$

b). Folosim distribuția Maxwell după valorile absolute ale vitezelor:

$$dN = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp(-a^2 v^2) dv$$

Integrând prin părți cu substituția $y = av$,

$$N(v < v_0) = 4\pi \int_0^{y_0} y^2 \exp(-y^2) dy = 4\pi \int_0^{y_0} \left[-\frac{y}{2} e^{-y^2}\right]_0^{y_0} + \frac{1}{2} \int_0^{y_0} \exp(-y^2) dy =$$

$$= N \cdot \text{erf}(y_0) - 2\pi \int_0^{y_0} y \exp(-y^2) dy \quad \text{unde } y_0 = av_0 = 0,493. \text{ Rezultă:}$$

$$N(v < v_0) = N \left[\text{erf}(0,493) - 2\pi \int_0^{0,493} y \exp(-y^2) dy \right] \cong 0,48 \cdot 10^{26} \text{ molecule.Kmol}^{-1}$$

unde s-a ținut seama că $N = N_A \cdot 10^3 = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$c). N(v > v_0) = N - N(v < v_0) = N \left[1 - \text{erf}(y_0) + 2\pi \int_0^{y_0} y \exp(-y^2) dy \right].$$

*

15. Numărul de particule cu mărimea vitezei cuprinsă între v și $v + dv$ este:

$$dN = C \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv, \quad C = \text{const.}$$

Observăm că energiei kT îi corespunde viteza $\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$, astfel că numărul de particule cu energia $\varepsilon < kT$ (respectiv kT) rezultă a fi:

$$N(\varepsilon < kT) = C \int_0^{\sqrt{\frac{2kT}{m}}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv = C' \int_0^1 y^2 e^{-y^2} dy$$

$$N(\varepsilon > kT) = C \int_{\sqrt{\frac{2kT}{m}}}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv = C' \int_1^{\infty} y^2 e^{-y^2} dy$$

$$\text{Se obține: } \frac{N(\varepsilon < kT)}{N(\varepsilon > kT)} = \frac{\int_0^1 y^2 e^{-y^2} dy}{\int_1^{\infty} y^2 e^{-y^2} dy} \text{ și } N(\varepsilon < kT) + N(\varepsilon > kT) = C' \int_0^{\infty} y^2 e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{4} C'.$$

$$\text{Cum } \int_1^{\infty} y^2 e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-1} - \frac{1}{2} \text{erf}(1) \right] \text{ și } \int_0^1 y^2 e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \text{erf}(1) - \frac{1}{2} e^{-1}$$

rezultă, $\frac{N(\varepsilon < kT)}{N(\varepsilon > kT)} = 0,4$.

*

16. Masa dm de aer conținută în stratul cilindric de înălțime dy situat la cota y , va fi $dm = \rho S dy$.

Cota y_0 a centrului de greutate rezultă din relația: $y_0 = \frac{\int y dm}{\int dm} = \frac{\int_0^\infty y S \rho dy}{\int_0^\infty S \rho dy}$ sau ținând seama de

variația densității cu altitudinea, $y_0 = \frac{\int_0^\infty y e^{-\frac{\mu g y}{RT}} dy}{\int_0^\infty e^{-\frac{\mu g y}{RT}} dy} = \frac{RT}{\mu g}$. La această cotă, în virtutea

relației $\rho(y) = \rho(0) e^{-\frac{\mu g y}{RT}}$ se obține $\rho(y_0) = \frac{\rho(0)}{e}$.

*

17. a). $G = mg \int dN = mg \rho_0 \int_0^h \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right] dz \int dx dy = mg \rho_0 S \frac{kT}{mg} \left(1 - \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right]\right) = SkT(\rho_0 - \rho_h)$

$S = \int dx dy$ fiind aria bazei cilindrului.

b). Energia potențială medie a unei molecule aflată în câmp gravitațional este – prin definiție – egală cu: $\overline{\varepsilon_p} = mg \overline{z} = mg \int z d\mathcal{P}_B$, în care $d\mathcal{P}_B$ este probabilitatea ca molecula să se găsească la o înălțime cuprinsă în intervalul $z, z+dz$.

$$d\mathcal{P}_B = \frac{\exp\left[-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right]}{\int \exp\left[-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right] dz} \text{ deci } \overline{\varepsilon_p} = mg \frac{\int z \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right] dz}{\int \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right] dz}.$$

Distingem două cazuri:

b_1); dacă înălțimea coloanei de gaz este suficient de mare limitele de integrare pot fi considerate de la $z=0$ la $z \rightarrow \infty$. Cu schimbarea de variabilă $z=t^2$ integrala de la numărător,

$$I_1 = \int z \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right] dz = \int_0^\infty 2t^3 \exp\left[-\frac{mgt^2}{kT}\right] dt = 2 \frac{1}{2} \left(\frac{kT}{mg}\right)^2 = \left(\frac{kT}{mg}\right)^2 ;$$

$$I_2 = \int \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right] dz = \frac{kT}{mg}. \text{ Rezultă în acest caz: } \overline{\varepsilon_p} = mg \left(\frac{kT}{mg}\right)^2 \left(\frac{mg}{kT}\right) = kT$$

b_2); pentru h mult mai mic decât kT/mg se dezvoltă în serie exponențială de sub integrală. Se obține:

$$\overline{\varepsilon_p} = mg \frac{\int_0^h z \left[1 - \left(\frac{mgz}{kT}\right) + \dots\right] dz}{\int_0^h \left[1 - \left(\frac{mgz}{kT}\right) + \dots\right] dz} = mg \frac{h}{2} \frac{\left(h - \frac{mgh^2}{3kT}\right)}{\left(h - \frac{mgh^2}{2kT}\right)} \cong mg \frac{h}{2}$$

expresie ce nu depinde de temperatură.

c). Energia potențială medie a unui mol de gaz într-o coloană foarte înaltă, este:

$\overline{E_p} = \overline{\varepsilon_p} N_A = N_A kT = RT$ și $C_V^{pot} = \frac{\partial \overline{E_p}}{\partial T} = R$ comparabilă cu contribuția energiei cinetice a moleculelor la căldura molară a gazului.

În cazul unei coloane de înălțime finită,

$$\overline{E_p} = \overline{\varepsilon_p} N_A = \frac{mgN_A h}{2} \text{ și } C_V^{pot} = \frac{\partial \overline{E_p}}{\partial T} = 0$$

Aceasta arată că în cazurile de importanță practică a unor coloane de gaz nu prea înalte, contribuția energiei potențiale în câmp gravitațional la căldura molară a gazului se poate neglija.

*

18. Concentrația moleculelor n se modifică funcție de altitudine după legea: $n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{kT}}$:

$$n_1 = n_1(0) e^{-\frac{\mu_1 gh}{kT}} ; n_2 = n_2(0) e^{-\frac{\mu_2 gh}{kT}} . \text{ Se obține } \frac{n_1}{n_2} = \frac{n_1(0)}{n_2(0)} e^{\frac{gh}{kT}(\mu_2 - \mu_1)} .$$

Dacă $\mu_2 > \mu_1$, rezultă $n_1 > n_2$ ceea ce arată că la o creștere a altitudinii crește conținutul de gaz

mai ușor față de concentrația gazului mai greu: $\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}} = e^{\frac{gh}{kT}(44-2)} = 2$, din care prin

$$\text{logaritmare se obține } h = \frac{RT \ln 2}{42g} = 3.920 [m].$$