

3. ELEMENTE DE FIZICĂ STATISTICĂ

3.1. Noțiuni fundamentale în fizica statistică

3.1.1. Probabilități. Relații elementare între probabilități

Se consideră un sistem asupra căruia se pot face *experiențe* sau *observații* (observația poate fi privită ca un experiment în care rezultatul observației constituie efectul experimentului; ca urmare, nu se face nici o distincție între experiențe și observații). În multe cazuri efectul particular care rezultă din efectuarea unei singure experiențe nu poate fi prevăzut cu certitudine, fie că aceasta este *intrinsec imposibil*, cum se întâmplă în mecanica cuantică, unde rezultatul unei măsurători asupra unui sistem microscopic este imposibil de precis cu certitudine, fie că *informația disponibilă asupra sistemului este insuficientă* pentru a permite o prevedere unică.

Deși nu este posibil să se facă afirmații asupra unei singure experiențe este totuși posibil să se facă *prevederi* dacă se efectuează un număr mare de experiențe similare. În acest caz se poate face o *descriere a sistemului*, adică în *termeni probabilistici*.

Același lucru se poate obține dacă, în loc de repetarea unei experiențe făcută asupra unui sistem fizic de un număr foarte mare de ori, se consideră o mulțime de sisteme fizice identice care se pot afla în stări diferite. Rezultatele obținute prin metode statistice sunt cu atât mai apropiate de realitate cu cât numărul N al sistemelor considerate este mai mare ($N \rightarrow \infty$). Dacă se atribuie unui anumit rezultat al experimentului indicele r și se presupune că din cele N sisteme identice N_r dau acest rezultat, atunci:

$$\mathcal{P}_r = \frac{N_r}{N} \quad (\text{unde } N \rightarrow \infty) \quad (3.1)$$

este *probabilitatea de apariție a rezultatului r* . Dacă N este foarte mare, o repetare a aceluiași experiment este de așteptat să ducă, cu o reproductibilitate din ce în ce mai mare la același raport $\frac{N_r}{N}$. Definiția (3.1) este neambiguă în măsura în care N este foarte mare.

Sarcina unei teorii statistice este de a prevedea probabilitatea de producere a fiecărui rezultat posibil al experimentului.

Adesea este convenabil să se folosească noțiunea de *eveniment* pentru a denumi *rezultatul unui experiment* sau *rezultatul unei observații*. Evident, probabilitatea de producere a unui eveniment depinde esențial de *informația* pe care o avem asupra sistemului considerat, această informație determinând *ansamblul statistic* ales. Pentru un ansamblu statistic se definește *densitatea de probabilitate* $\mathcal{P}(p_i, q_i)$ prin relația:

$$\mathcal{P}(p_i, q_i) = \frac{d\rho(p_i, q_i)}{dN} \quad (3.2)$$

unde $\rho(p_i, q_i, t)$ este *funcția densitate de stări*.

Se spune că un *ansamblu statistic de stări este independent de timp* dacă numărul stărilor care sunt identice (dau același rezultat al experimentului) este același la orice moment de timp (sau echivalent, dacă *probabilitatea de apariție a unui eveniment oarecare este independentă de timp*). Cu ajutorul descrierii statistice se poate da o definiție a stării de echilibru: un sistem macroscopic izolat este în echilibru dacă ansamblul statistic al stărilor este independent de timp.

Probabilitățile satisfac niște relații simple dar foarte importante în calcule. Făcând o experiență asupra unui ansamblu de N ($N \rightarrow \infty$) sisteme identice, N_1 vor prezenta evenimentul 1, N_2 vor prezenta evenimentul 2, etc. și N_α vor prezenta evenimentul α , astfel încât:

$$\sum_{r=1}^{\alpha} N_r = N. \quad (3.3)$$

Împărțind prin N relația (3.3) se obține:

$$\sum_r \frac{N_r}{N} = \sum_r \mathcal{P}_r = 1 \quad (3.4)$$

adică *suma tuturor probabilităților este egală cu unitatea*. Această relație poartă numele de *condiția de normare*.

În continuare se calculează probabilitatea de producere fie a evenimentului r , fie a evenimentului s . În total vor exista ($N_r + N_s$) sisteme care vor prezenta fie evenimentul r , fie evenimentul s . Atunci, probabilitatea de producere de procese a uneia din cele două alternative este:

$$\mathcal{P}(r \text{ sau } s) = \frac{N_r + N_s}{N} = \mathcal{P}_r + \mathcal{P}_s, \quad \text{dacă } N \rightarrow \infty. \quad (3.5)$$

În cele ce urmează se consideră că sistemul studiat poate prezenta două tipuri diferite de evenimente și anume, evenimentele posibile de tip α indexate prin r (unde $r = 1, 2, \dots, \alpha$) și evenimente de tip β indexate prin s (unde $s = 1, 2, \dots, \beta$). Se notează cu \mathcal{P}_{rs} probabilitatea de apariție simultană atât a evenimentului r , cât și a evenimentului s . Cu alte cuvinte, într-un ansamblu care constă dintr-un număr mare N de sisteme identice, N_{rs} din acestea sunt caracterizate prin apariția atât a evenimentului r de primul tip, cât și a evenimentului s de al doilea tip. Atunci $\mathcal{P}_{rs} \equiv \frac{N_{rs}}{N}$.

Un caz deosebit și important este cel în care probabilitatea de apariție a unui eveniment de tip s nu este afectată de apariția sau neapariția unui eveniment de tip r . Se spune că evenimentele r și s sunt *independente statistic*. Dacă N_r sisteme prezintă evenimentul r , din acestea o fracțiune \mathcal{P}_s vor prezenta și evenimentul s . Astfel,

$$N_{rs} = N_r \mathcal{P}_s \quad (3.6)$$

și *probabilitatea producerii simultane atât a lui r cât și a lui s este dată de:*

$$\mathcal{P}_{rs} = \frac{N_{rs}}{N} = \frac{N_r}{N} \mathcal{P}_s = \mathcal{P}_r \cdot \mathcal{P}_s \quad (3.7)$$

adică dacă evenimentele sunt independente statistic probabilitatea de realizare simultană a celor două evenimente este egală cu produsul probabilităților de realizare a fiecărui eveniment în parte.

3.1.2. Distribuția binomială

În cele ce urmează se consideră N evenimente statistic independente, fiecare din acestea realizându-se cu probabilitatea p . Astfel, probabilitatea ca un eveniment să nu se realizeze este $q = 1 - p$. În continuare se determină probabilitatea $\mathcal{P}(n)$ ca oricare n din aceste N evenimente să se realizeze în timp ce restul de $n' = N - n$ să nu se realizeze.

Pe baza relației (3.7) se poate spune că probabilitatea de apariție a unei configurații particulare în care n evenimente sunt realizate, iar n' nu sunt realizate este egală cu produsul probabilităților, adică cu:

$$p^n q^{n'} = p^n (1-p)^{N-n}. \quad (3.8)$$

Dar, evenimentele fiind independente statistic, numărul de realizare al acestor configurații $C_N(n)$ este diferit de unu. Probabilitatea $\mathcal{P}(n)$ căutată este de fapt probabilitatea ca oricare din cele $C_N(n)$ alternative posibile să se realizeze. Astfel, conform relației (3.7) probabilitatea $\mathcal{P}(n)$ se obține însumând probabilitățile (3.8) pe toate cele $C_N(n)$ configurații posibile în care se realizează n evenimente din care N evenimente statistic independente

$$\mathcal{P}(n) = C_N(n) p^n (1-p)^{N-n}. \quad (3.9)$$

În continuare se calculează numărul configurațiilor $C_N(n)$ în cazul general, când N și n sunt oarecare. Pentru acestea se asociază aceste evenimente unor sisteme fizice (de exemplu, un eveniment poate fi constituit din apariția unei anumite valori a energiei sistemului). În acest caz, pornind de la o anumită configurație a evenimentelor se poate obține o altă configurație permutând sistemele fizice între ele (care sunt indiscernabile), configurația evenimentelor rămânând aceeași (alte sisteme au o anumită valoare a energiei, repartizarea pe totalitatea sistemelor rămânând aceeași). Atunci:

$$C_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (3.10)$$

unde $N!$ este numărul permutărilor pentru cele N evenimente. Acest număr a fost împărțit la numărul permutărilor $n!$ al evenimentelor realizate care nu au dus la o configurație nouă (permutarea sistemelor care este atât în starea inițială cât și finală au o anumită valoare a energiei) și la numărul permutărilor $(N-n)!$ al evenimentelor nerealizate care nu au dus la o configurație nouă (permutarea sistemelor care atât în starea inițială cât și în cea finală nu au valoarea energiei considerate). Atunci,

$$\mathcal{P}(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}. \quad (3.11)$$

3.1.3. Valori medii și dispersii

Se consideră o *variabilă* u care pentru un sistem oarecare poate lua valorile:

$$u_1, u_2, \dots, u_\alpha \quad (3.12)$$

cu probabilitățile:

$$\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \dots, \mathcal{P}_\alpha. \quad (3.13)$$

Aceasta înseamnă că dintr-un ansamblu de N sisteme (N fiind foarte mare), variabila u ia valoarea u_r într-un număr de:

$$N_r = N\mathcal{P}_r \quad (3.14)$$

din aceste sisteme. *Specificarea probabilităților* \mathcal{P}_r pentru toate cele α valori posibile u_r ale variabilei u constituie cea mai completă descriere statistică a sistemului. Este util să se calculeze și *media statistică* a acestor valori care este o *medie ponderată*, în care *ponderile sunt probabilitățile de apariție ale acestor valori*, adică:

$$\langle u \rangle \equiv \frac{N_1 u_1 + N_2 u_2 + \dots + N_\alpha u_\alpha}{N} = \frac{\sum_{r=1}^{\alpha} N_r u_r}{N} = \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r u_r \quad (3.15)$$

unde $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r}{N} = \mathcal{P}_r$, adică *probabilitatea de realizare a valorii* u_r . Asemănător, dacă $f(u)$ este o funcție de u , valoarea medie a lui f este definită prin expresia:

$$\langle f(u) \rangle \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r f(u_r). \quad (3.16)$$

Valorile medii au câteva proprietăți, care sunt evidente:

a) În cazul a două funcții, f și g

$$\langle f + g \rangle = \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r [f(u_r) + g(u_r)] = \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r f(u_r) + \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r g(u_r), \quad (3.17)$$

adică:

$$\langle f + g \rangle = \langle f \rangle + \langle g \rangle. \quad (3.18)$$

Acest rezultat arată că *valoarea medie a sumei este egală cu suma valorilor medii*. Astfel, operațiile succesive de efectuare a sumei și apoi a mediei dau același rezultat indiferent în ce ordine au fost făcute. În limbaj matematic spunem că aceste două operații comută.

b) Dacă c este o constantă oarecare:

$$\langle cf \rangle = \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r [cf(u_r)] = c \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r f(u_r) \quad (3.19)$$

sau:

$$\langle cf \rangle = c \langle f \rangle. \quad (3.20)$$

Astfel, operațiile de *multiplicare cu o constantă și efectuarea mediei pot fi făcute în orice ordine fără a afecta rezultatul*. Dacă în (3.20) $f(u) = 1$ se obține rezultatul evident că *media statistică a unei constante este egală cu aceea constantă*.

c) Dacă se consideră două variabile u și v , care pot lua valorile:

$$u_1, u_2, \dots, u_\alpha \text{ și } v_1, v_2, \dots, v_\beta, \quad (3.21)$$

și se notează cu \mathcal{P}_r probabilitatea ca variabila u să ia valoarea u_r și cu \mathcal{P}_s probabilitatea ca variabila v să ia valoarea v_s , atunci probabilitatea ca în timp ce u ia valoarea u_r , variabila v să ia valoarea v_s este egală cu (conform relației (3.7)):

$$\mathcal{P}_{rs} = \mathcal{P}_r \cdot \mathcal{P}_s. \quad (3.22)$$

În continuare se presupune că $f(u)$ este o funcție oarecare de variabila u în timp ce $g(v)$ este o funcție oarecare de variabila v . Dacă variabilele sunt statistic independente, valoarea medie a produsului fg este:

$$\begin{aligned} \langle f(u)g(v) \rangle &= \sum_{r=1}^{\alpha} \sum_{s=1}^{\beta} \mathcal{P}_{rs} f(u_r)g(v_s) = \sum_{r=1}^{\alpha} \sum_{s=1}^{\beta} \mathcal{P}_r f(u_r) \cdot \mathcal{P}_s g(v_s) \\ &= \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r [f(u_r)] \cdot \sum_{s=1}^{\beta} \mathcal{P}_s [g(v_s)] \end{aligned} \quad (3.23)$$

sau, cu alte cuvinte,

$$\langle f(u)g(v) \rangle = \langle f(u) \rangle \langle g(v) \rangle, \quad (3.24)$$

dacă u și v sunt statistic independente. Adesea este convenabil să se cunoască valorile posibile ale variabilei u față de valoarea medie $\langle u \rangle$, notate cu:

$$\Delta u = u - \langle u \rangle, \quad (3.25)$$

unde Δu este abaterea lui u față de valoarea medie $\langle u \rangle$. Se observă că valoarea medie a abaterii Δu este nulă, adică:

$$\langle \Delta u \rangle = \langle u - \langle u \rangle \rangle = \langle u \rangle - \langle u \rangle = 0. \quad (3.26)$$

Este util să se definească un parametru care să măsoare împrăștierea valorilor posibile ale lui u în jurul valorii medii $\langle u \rangle$. Valoarea medie a lui Δu nu dă o astfel de măsură, deoarece este nulă. Se folosește atunci valoarea medie a lui $(\Delta u)^2$ care nu poate fi nulă, adică:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta u)^2 \rangle &= \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r (\Delta u_r)^2 = \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r (u_r - \langle u \rangle)^2 \\ &= \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r (u_r^2 - 2u_r \langle u \rangle + \langle u \rangle^2) = \langle u^2 \rangle - 2\langle u \rangle^2 + \langle u \rangle^2 = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2, \end{aligned} \quad (3.27)$$

care poartă numele de *dispersie* sau *varianță* a lui u . Dispersia este nulă doar dacă toate valorile lui u_r sunt egale cu $\langle u \rangle$. Ea devine tot mai mare pe măsură ce aceste valori au probabilități apreciabile de a apare departe de $\langle u \rangle$. Astfel, dispersia devine o măsură convenabilă a împrăștierii valorilor lui u . Se definește *abaterea standard* a lui u ca:

$$\tilde{\Delta u} = \sqrt{\langle (\Delta u)^2 \rangle} \quad (3.28)$$

care are aceeași dimensiune fizică ca și u .

3.1.4. Distribuții continue de probabilitate

Dacă variabila u are o distribuție continuă a valorilor, sumele se transformă în integrale. Astfel, probabilitatea ca valoarea mărimii u să fie cuprinsă în intervalul u și $u + du$ este $\mathcal{P}(u)du$, unde $\mathcal{P}(u)$ se numește *densitatea de probabilitate*.

În acest caz *condiția de normare* (3.4) se scrie

$$\int_{a_1}^{a_2} \mathcal{P}(u)du = 1 \quad (3.29)$$

unde a_1 și a_2 sunt limitele intervalului în care variază u .

Asemănător, *valoarea medie* se scrie:

$$\langle f(u) \rangle = \int_{a_1}^{a_2} \mathcal{P}(u)f(u)du. \quad (3.30)$$

3.1.5. Alegerea optimă a constituenților microscopici ai sistemului

Odată stabilit obiectul fizicii statistice se pune problema alegerii constituenților microscopici ai sistemului. Întrebarea care se pune este dacă pentru concluziile care decurg are importanță dacă constituenții microscopici sunt molecule, atomi, ioni, electroni, fotoni

etc. Pentru a răspunde la această întrebare se consideră proprietățile termodinamice ale unui litru de oxigen închis ermetic într-un balon. Dacă temperatura gazului este de 150 K se poate considera, cu o aproximație foarte bună, că în acest caz constituenții sistemului sunt puncte materiale, adică au doar o mișcare de translație.

La temperatura de 300 K, pentru a descrie complet proprietățile gazului, constituenții trebuie să fie niște rotatori moleculari, adică, pe lângă mișcarea de translație a centrului de greutate al moleculei de oxigen trebuie să ținem seama și de rotația în spațiu a ansamblului rigid al moleculei format din cei doi atomi. În acest caz, luarea în continuare, de exemplu, a structurii electronice a moleculei de oxigen și chiar a oscilațiilor nucleelor atomice în jurul poziției de echilibru introduce complicații foarte mari și inutile deoarece îmbunătățirea expresiei funcției caracteristice este neglijabilă. Dacă temperatura crește peste valoarea de 300 K apare necesitatea de a ține cont de oscilația nucleelor în jurul poziției de echilibru. La temperaturi și mai mari electronii nu mai sunt înghețați în starea fundamentală, aducând contribuții importante la proprietățile termodinamice ale gazului.

La temperaturi de ordinul $\sim 10^5$ K nu mai are sens discuția despre molecule și chiar atomii rămân fără electroni, sistemul fiind în continuare format din nuclee și electroni.

În concluzie, alegerea constituenților elementari depinde de condițiile macroscopice în care se află sistemul studiat cu condiția ca numărul acestora să fie foarte mare.

3.1.6. Ansamblul virtual de stări

Se consideră un sistem fizic compus dintr-un număr foarte mare de molecule N , care ocupă un volum mare V . Pentru un kmol de substanță, ordinul de mărime al acestor mărimi este $N \cong 10^{26}$ molecule și $V \cong 10^{26}$ volume moleculare. Aceste valori fiind foarte mari se poate considera teoretic că $N \rightarrow \infty$ și $V \rightarrow \infty$, dar

$$v = \frac{V}{N}, \quad (3.31)$$

care este *volumul specific*, este un număr finit.

De asemenea, se consideră *sistemul izolat* în sensul că energia sa este o constantă a mișcării. Evident, această ipoteză este o idealizare, deoarece în natură nu există sisteme perfect izolate. Faptul real că se pot face măsurători asupra sistemului implică o interacție între sistem și aparatul de măsură (mediul înconjurător). Dar, dacă interacțiile cu mediul exterior sunt suficient de slabe pentru a putea considera că energia sistemului rămâne aproximativ constantă, se poate considera că sistemul este izolat. Pereții vasului în care se află sistemul se consideră perfect reflectători. O stare a sistemului format din N constituenți microscopici între care interacțiile sunt neglijabile este complet și unic definită de $3N$ coordonate generalizate; q_1, q_2, \dots, q_{3N} și $3N$ impulsuri generalizate canonic conjugate p_1, p_2, \dots, p_{3N} . (Dacă sistemul are l legături numărul parametrilor independenți este $2f$, unde $f = 3N - l$). Se notează cele $6N$ variabile independente prin (p, q) . *Dinamica sistemului* este complet conținută în funcția Hamilton $\mathcal{H}(p, q)$ și ecuațiile canonice:

$$\frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial q_i} = -\dot{p}_i. \quad (3.32)$$

Este convenabil să se lucreze în spațiul fazelor în care fiecare punct reprezintă o stare a sistemului. *Locul geometric al tuturor punctelor din spațiu* Ω , care satisfac

condiția $\mathfrak{H}(p, q) = W$ definește o suprafață echienergetică. Dacă starea sistemului evoluează în timp conform ecuațiilor (3.32) punctul reprezentativ descrie o curbă în spațiul Ω , care rămâne pe suprafața de energie W . În cele ce urmează se consideră că energia sistemului se află într-un domeniu ΔW în jurul valorii W , cu condiția ca $\Delta W \ll W$.

La nivel microscopic există o mulțime de stări ale sistemului care corespund aceleași stări macroscopice. În cadrul fizicii statistice se studiază această mulțime de stări microscopice care corespund aceleiași stări macroscopice, care poartă numele de *ansamblul virtual de stări*. Acest ansamblu de stări este reprezentat printr-o distribuție de puncte în spațiul caracterizat printr-o funcție densitate de stări $\rho(p, q, t)$ definită în așa fel încât $\rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q$ să reprezinte numărul punctelor reprezentative (stărilor) conținute în elementul de volum $d^{3N} p d^{3N} q$ localizat în jurul punctului (p, q) din spațiul fazelor la momentul t . Conform teoremei lui Liouville volumul ocupat de stările sistemului în spațiul fazelor rămâne constant în timp. Deci,

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial\rho}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0. \quad (3.33)$$

Astfel, distribuția de puncte reprezentative din spațiul fazelor se deplasează ca un fluid incompresibil. Prin *distribuție* se înțelege dependența de \mathfrak{H} a densității ρ .

Pentru a demonstra relația (3.33) se consideră numai ansamblurile a căror funcție densitate de stări nu depinde explicit de timp și depinde de (p, q) prin intermediul funcției Hamilton. adică:

$$\rho(p, q) = \rho[\mathfrak{H}(p, q)]. \quad (3.34)$$

Atunci,

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \quad (3.35)$$

și

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} + \frac{\partial\rho}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(- \frac{\partial\rho}{\partial\mathfrak{H}} \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial p_i} \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial q_i} + \frac{\partial\rho}{\partial\mathfrak{H}} \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial q_i} \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (3.36)$$

Înlocuind relațiile (3.35) și (3.36) în (3.33) este verificată condiția ca $\frac{d\rho}{dt} = 0$ care reprezintă teorema lui Liouville. Condiția (3.34) poartă numele de *ipoteza ergodică* pe baza căreia mediile temporale coincid cu cele spațiale. Teorema lui Liouville (3.36) poate fi demonstrată și folosind legea de conservare a lui $\rho(p, q)$, care decurge din conservarea volumului ocupat de stările sistemului în spațiul fazelor, adică:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla(\vec{v} \cdot \rho) = 0 \quad (3.37)$$

unde

$$\vec{v} \equiv (\dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3N}, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}) \quad (3.38)$$

este vectorul viteză în spațiul fazelor cu $6N$ dimensiuni, iar

$$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right), \quad (3.39)$$

adică operatorul nabra în spațiul fazelor.

Astfel,

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla(\vec{v} \cdot \rho) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) \right] = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right), \quad (3.40)$$

unde

$$\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = -\frac{\partial}{\partial p_i} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) + \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (3.41)$$

Atunci:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = 0 \quad (3.42)$$

care este chiar membrul drept al relației (3.33). Astfel, s-a verificat că $\frac{d\rho}{dt} = 0$.

În cele ce urmează se va lega densitatea de stări de probabilitatea de localizare a stării sistemului într-un punct din spațiul fazelor, care reprezintă, de fapt, probabilitatea de apariție a unei stări microscopice din ansamblul virtual de stări microscopice atașat stării macroscopice.

3.1.7. Postulatul probabilităților apriori egale

Pentru a face predicții privind probabilitățile și valorile medii trebuie introduse anumite *postulate statistice*. Se consideră cazul simplu al unui sistem izolat (cu parametri externi precizați) a cărui energie se găsește într-un interval mic dW în jurul valorii W , sau altfel spus în intervalul între W și $W + dW$. Acest sistem se poate găsi în oricare dintr-un număr mare de stări accesibile, care formează un *ansamblu statistic*.

Pentru început se consideră situația simplă în care sistemul considerat are probabilități egale de a se găsi în oricare din stările sale accesibile. Cu alte cuvinte, se consideră cazul în care sistemele din ansamblul statistic sunt uniform distribuite pe toate stările lor accesibile la un moment dat. În timp sistemul nu va rămâne într-o stare dată pentru totdeauna ci va efectua *tranziții* între diversele *stări accesibile* lui. Dar, din legile mecanicii nu reiese că ar exista o stare preferențială a sistemului meținându-se o distribuție uniformă neschimbată în timp. Se poate trage concluzia că dacă sistemele dintr-un ansamblu sunt uniform distribuite pe stările lor accesibile, ansamblu este independent de timp. În termeni probabilistici această afirmație poate fi reformulată după cum urmează: *dacă un sistem izolat are probabilități egale de a se găsi în oricare din stările lui accesibile, atunci probabilitatea de a găsi sistemul în oricare din stările lui este independentă de timp*.

Prin definiție, se spune că *un sistem izolat este în echilibru dacă probabilitatea de a găsi sistemul în oricare din stările sale accesibile este independentă de timp*. În acest caz valoarea medie a oricărui parametru macroscopic măsurabil al sistemului este, de asemenea, independentă de timp. Aceste concluzii pot fi formulate sub forma: *dacă un sistem izolat se găsește cu probabilitate egală în oricare din stările sale accesibile, acesta este în echilibru*. În consecință, dacă un sistem izolat nu se găsește cu egală probabilitate în fiecare din stările sale accesibile, acesta nu este în echilibru și va tinde atunci să se modifice în timp până ce va atinge o situație ultimă de echilibru, în care se va afla cu egală probabilitate în oricare din stările sale accesibile. Aceste afirmații reprezintă *postulatul probabilităților apriori egale*, care mai poate fi formulat și sub forma: *dacă un sistem izolat este în echilibru el se găsește cu probabilitatea egală în oricare din stările lui accesibile*. Acest postulat face o afirmație asupra sensului în care evoluează sistemul și nu face nici o precizare asupra timpului real necesar sistemului pentru a atinge starea de

echilibru (aşa-numitul *timp de relaxare*). O descriere cantitativă a unei situații de neechilibru poate deveni foarte dificilă, deoarece aceasta cere o analiză detaliată a modului în care variază în timp probabilitatea de a găsi sistemul în fiecare din stările lui.

Dacă stările sistemului sunt reprezentate în spațiul fazelor atunci, conform postulatului probabilităților a priori egale, *probabilitatea de a găsi starea unui sistem în elementul de volum $d\Omega = dpdq$ din spațiul fazelor este proporțională cu $d\Omega$ și starea de echilibru termodinamic a unui sistem este starea microscopică cea mai probabilă.*

3.2. Statisticile Gibbs ale sistemelor în interacție

Problema fundamentală a fizicii statistice constă în găsirea formei *funcției de distribuție a microstărilor sistemului $\mathcal{P}(p,q) = \mathcal{P}[\mathcal{S}(p,q)]$ la un moment dat, ținând cont de macrostare, adică de condițiile precizate de experiență.* În cele ce urmează, trecând de la simplu la complex, se consideră trei situații distincte pentru sistemul fizic, cărui i se atașează un:

- *ansamblul statistic de stări microscopice distribuit microcanonic* pentru cazul în care sistemul nu schimbă nici particule, nici energie cu exteriorul;
- *ansamblul statistic de stări microscopice distribuit canonic* pentru cazul în care sistemul nu schimbă particule, dar schimbă energie cu exteriorul;
- *ansamblul statistic de stări microscopice distribuit macrocanonic* pentru cazul în care sistemul schimbă și particule și energie cu exteriorul.

3.2.1. Ansamblul microcanonic de stări

Funcția de distribuție microcanonică. Distribuția microcanonică a microstărilor se realizează când sistemul termodinamic este izolat (nu schimbă energie cu mediul exterior) și închis (nu schimbă particule cu mediul exterior). În acest caz ansamblul virtual de microstări este răspândit pe hypersuprafața $\mathcal{S}(p,q) = W$ din spațiul fazelor. Trebuie determinată funcția de distribuție a acestor stări $\mathcal{P}(\mathcal{S})$ care să aibă următoarele proprietăți:

$$\mathcal{P}(\mathcal{S}) = \begin{cases} 0, & \text{pentru stările sistemului cu } \mathcal{S} \neq W \\ \text{constant,} & \text{pentru stările sistemului cu } \mathcal{S} = W \end{cases} \quad (3.43)$$

și să fie *normabilă*, adică:

$$\int \mathcal{P}[\mathcal{S}(p,q)] d\Omega = 1, \quad (3.44)$$

unde $d\Omega = dp dq$ este elementul de volum din spațiul fazelor.

În matematică se cunoaște *funcția Dirac*, care are proprietățile cerute pentru $\mathcal{P}(\mathcal{S})$,

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} \infty, & x = x_0 \\ 0, & x \neq x_0 \end{cases} \text{ cu proprietățile:}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1, \quad \int_a^b f(x) \delta(x - x_0) dx = \begin{cases} f(x_0), & a \leq x_0 \leq b \\ 0, & x_0 \text{ în afara } [a, b]. \end{cases} \quad (3.45)$$

În cazul de față $x = \mathcal{S}$ și $x_0 = W$, astfel că se poate scrie:

$$\mathcal{P}_m(\mathcal{S}) = C_m \cdot \delta(\mathcal{S} - W), \quad (3.46)$$

unde indicele m se referă la *microcanonic*.

Constanta din expresia (3.6) se determină *condiția de normare* (3.2), adică:

$$C_m \cdot \int \delta(\mathcal{S} - W) d\Omega = 1. \quad (3.47)$$

Pentru a efectua integrala din (3.47) se consideră că energia sistemului variază cu o cantitate ΔW mică în jurul lui W și astfel, $\mathcal{P}(\mathcal{S})$ are valori nenule pentru toate microstările cuprinse în volumul $\Delta\Omega$ din spațiul fazelor (fig. 3. 1).

Înlocuind $d\Omega = \frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{S}}d\mathcal{S}$ în relația (3.47), rezultă:

$$C_m \cdot \int_{\Delta\Omega} \delta(\mathcal{S} - W) \frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{S}} d\mathcal{S} = C_m \cdot \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{S}} \right)_{\mathcal{S}=W} = 1, \quad (3.48)$$

unde s-a folosit proprietatea (3.45) a funcției Dirac cu $f(x) = \frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{S}}$. Din relația (3.48), se obține

$$C_m = \frac{1}{\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{S}} \right)_{\mathcal{S}=W}} = \frac{1}{\frac{\partial\Omega}{\partial W}}. \quad (3.49)$$

Înlocuind relația (3.49) în (3.46) se obține expresia *funcției de distribuție microcanonică a microstărilor unui sistem fizic* sub forma:

$$\mathcal{P}_m = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{S}} \right)_{\mathcal{S}=W}^{-1} \delta(\mathcal{S} - W). \quad (3.50)$$

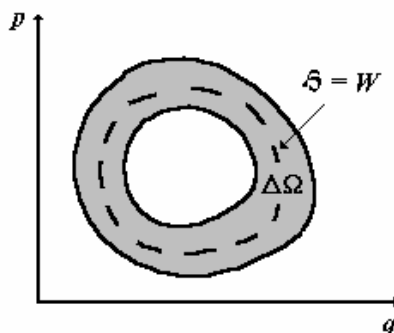


Fig. 3. 1. Domeniul $\Delta\Omega$ din spațiul fazelor.

Dacă se introduce *funcția de energie Gibbs*:

$$\Phi(W) = \ln \frac{\partial\Omega}{\partial W} \quad (3.51)$$

expresia (3.10) devine:

$$\mathcal{P}_m = \exp[-\Phi(W)] \delta(\mathcal{S} - W). \quad (3.52)$$

Calculul energiei medii a sistemului în cazul distribuției microcanonice a microstărilor.

Ținând seama de definiția mediei statistice, rezultă:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{S} \rangle &= \int \mathcal{S}(p, q) \mathcal{P}_m(p, q) d\Omega = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial W} \right)^{-1} \int \mathcal{S} \delta(\mathcal{S} - W) d\Omega = \\ &= \left(\frac{\partial\Omega}{\partial W} \right)^{-1} \int \delta(\mathcal{S} - W) \mathcal{S} \frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{S}} d\mathcal{S} = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial W} \right)^{-1} \left(\mathcal{S} \frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{S}} \right)_{\mathcal{S}=W} = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial W} \right)^{-1} W \left(\frac{\partial\Omega}{\partial W} \right) = W. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Deci, *energia medie a particulelor a căror microstări sunt distribuite microcanonic este egală cu energia W care trebuie să rămână constantă.*

Interpretarea statistică a temperaturii. Se consideră două sisteme fizice independente, aflate în echilibru termodinamic, Σ_1 și Σ_2 . Stările microscopice ale sistemului Σ_1 se află în elementul de volum $d\Omega_1$ din spațiul fazelor, iar stările microscopice ale sistemului Σ_2 se află în elementul de volum $d\Omega_2$ din spațiul fazelor. Microstările sistemului Σ format din cele două subsisteme se află în elementul de volum din spațiul fazelor

$$d\Omega = d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (3.54)$$

iar între funcțiile Hamilton ale acestor sisteme există relația:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{12} \cong \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad (3.55)$$

deoarece termenul de interacție \mathcal{H}_{12} este neglijabil, sistemele fiind în echilibru termodinamic. Volumul Ω din spațiu fazelor închis de hipersuprafața $\mathcal{H} = W$, pe care se află stările microscopice ale sistemului Σ se poate calcula în două moduri, adică:

$$\Omega = \int_W d\Omega = \int_W d\Omega_1 d\Omega_2 = \int_W d\Omega_2 \int_{W-W_2} d\Omega_1 = \int_W \Omega_1(\mathcal{H}-\mathcal{H}_2) d\Omega_2 \quad (3.56)$$

sau

$$\Omega = \int_W d\Omega = \int_W d\Omega_1 d\Omega_2 = \int_W d\Omega_1 \int_{W-W_1} d\Omega_2 = \int_W \Omega_2(\mathcal{H}-\mathcal{H}_1) d\Omega_1. \quad (3.57)$$

Relațiile (3.56) și (3.57) mai pot fi scrise sub forma:

$$\Omega = \int_W \Omega_1(\mathcal{H}-\mathcal{H}_2) \frac{d\Omega_2}{d\mathcal{H}_2} d\mathcal{H}_2 = \int_W \Omega_1(\mathcal{H}-\mathcal{H}_2) \exp[\Phi(\mathcal{H}_2)] d\mathcal{H}_2 \quad (3.58)$$

și

$$\Omega = \int_W \Omega_2(\mathcal{H}-\mathcal{H}_1) \frac{d\Omega_1}{d\mathcal{H}_1} d\mathcal{H}_1 = \int_W \Omega_2(\mathcal{H}-\mathcal{H}_1) \exp[\Phi(\mathcal{H}_1)] d\mathcal{H}_1. \quad (3.59)$$

Egalând relațiile (3.58) și (3.59), rezultă:

$$\Omega_2(\mathcal{H}_2) \exp[\Phi(\mathcal{H}_1)] d\mathcal{H}_1 = \Omega_1(\mathcal{H}_1) \exp[\Phi(\mathcal{H}_2)] d\mathcal{H}_2 \quad (3.60)$$

sau

$$\Omega_2(\mathcal{H}_2) \exp[-\Phi(\mathcal{H}_2)] d\mathcal{H}_1 = \Omega_1(\mathcal{H}_1) \exp[-\Phi(\mathcal{H}_1)] d\mathcal{H}_2. \quad (3.61)$$

Ținând cont că $\mathcal{H} = \text{constant}$, se obține:

$$d\mathcal{H}_1 = d(\mathcal{H}-\mathcal{H}_2) = -d\mathcal{H}_2 \quad (3.62)$$

și

$$d\mathcal{H}_2 = d(\mathcal{H}-\mathcal{H}_1) = -d\mathcal{H}_1 \quad (3.63)$$

astfel că relația (3.21) se poate scrie sub forma:

$$\int_W \Omega_1(\mathcal{H}_1) \exp[-\Phi(\mathcal{H}_1)] d\mathcal{H}_1 = \int_W \Omega_2(\mathcal{H}_2) \exp[-\Phi(\mathcal{H}_2)] d\mathcal{H}_2. \quad (3.64)$$

S-a obținut o mărime care este egală pentru cele două sisteme aflate în echilibru, deci și pentru sistemul total format din cele două sisteme. Rezultă că expresia matematică:

$$\Omega \exp[-\Phi(W)] \quad (3.65)$$

trebuie să corespundă unui parametru macroscopic, același pentru cele două sisteme aflate în echilibru termodinamic, parametru ce definește starea sistemului aflat în echilibru termodinamic. Acest parametru macroscopic este *temperatura*. Se poate scrie că:

$$\exp[-\Phi(W)] = kT, \quad (3.66)$$

unde $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K este constanta Boltzmann.

Semnificația statistică a entropiei. Se consideră două sisteme Σ_1 , definit prin parametrii: $(p_i^{(1)}, q_i^{(1)}, W_1, \mathfrak{S}_1, d\Omega_1)$ și sistemul Σ_2 definit prin parametrii: $(p_i^{(2)}, q_i^{(2)}, W_2, \mathfrak{S}_2, d\Omega_2)$, care puse în contact termic formează sistemul Σ definit prin parametrii:

$$(p_i^{(1)}, p_i^{(2)}, q_i^{(1)}, q_i^{(2)}, W = W_1 + W_2, \mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1 + \mathfrak{S}_2, d\Omega = d\Omega_1 d\Omega_2). \quad (3.67)$$

Probabilitatea de a găsi stările sistemului Σ în elementul de volum $d\Omega$ este:

$$\begin{aligned} d\mathcal{P}_m &= \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W} \right)^{-1} \delta(\mathfrak{S}_1 - W_1) \delta(\mathfrak{S}_2 - W_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \\ &= \exp[-\Phi(W)] \delta(\mathfrak{S}_1 - W_1) \delta(\mathfrak{S}_2 - W_2) d\Omega_1 d\Omega_2, \end{aligned} \quad (3.68)$$

unde s-a scris că probabilitatea de a găsi stările sistemului Σ în elementul de volum $d\Omega$ din spațiul fazelor este dată de probabilitatea ca în timp ce stările sistemului Σ_1 se află în elementul de volum $d\Omega_1$, stările sistemului Σ_2 se află în elementul de volum $d\Omega_2$.

Probabilitatea ca stările sistemului Σ_1 să se afle în elementul de volum $d\Omega_1$ indiferent de starea sistemului Σ_2 se obține integrând relația (3.28) peste microstările sistemului Σ_2 , adică:

$$\begin{aligned} d\mathcal{P}_1 &= \exp[-\Phi(W)] \delta(\mathfrak{S}_1 - W_1) d\Omega_1 \int \delta(\mathfrak{S}_2 - W_2) d\Omega_2 \\ &= \exp[-\Phi(W)] \exp[\Phi_2(W_2)] \delta(\mathfrak{S}_1 - W_1) d\Omega_1 \\ &= \exp[-\Phi(W)] \exp[\Phi_2(W_2)] \delta(\mathfrak{S}_1 - W_1) \frac{\partial \Omega_1}{\partial \mathfrak{S}_1} d\mathfrak{S}_1 \\ &= \exp[-\Phi(W)] \exp[\Phi_2(W_2)] \exp[\Phi_1(W_1)] \delta(\mathfrak{S}_1 - W_1) d\mathfrak{S}_1 \\ &= \frac{\exp[\Phi_1(W_1) + \Phi_2(W_2)]}{\exp[\Phi(W)]} \cdot \delta(\mathfrak{S}_1 - W_1) d\mathfrak{S}_1. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Aplicând condiția de normare pentru $d\mathcal{P}_1$, rezultă că:

$$\frac{\exp[\Phi_1(W_1) + \Phi_2(W_2)]}{\exp[\Phi(W)]} = \text{const.} = \lambda, \quad (3.70)$$

sau

$$\frac{d\Omega_1}{dW_1} \cdot \frac{d\Omega_2}{dW_2} = \lambda \frac{d\Omega}{dW} \quad (3.71)$$

unde $W = W_1 + W_2 = \text{constant}$, adică:

$$dW = dW_1 + dW_2 = 0 \text{ sau } dW_1 = -dW_2. \quad (3.72)$$

O relație asemănătoare se poate obține pornind de la $d\mathcal{P}_2$, probabilitatea ca stările sistemului Σ_2 să se afle în elementul de volum $d\Omega_2$ indiferent de starea sistemului Σ_1 . Se regăsește relația (3.70). Derivând relația (3.71) în raport cu W_1 și împărțind rezultatul la

produsul $\frac{d\Omega_1}{dW_1} \cdot \frac{d\Omega_2}{dW_2}$, rezultă:

$$\frac{\frac{d}{dW_1} \left(\frac{d\Omega_1}{dW_1} \right)}{\frac{d\Omega_1}{dW_1}} + \frac{\frac{d}{dW_2} \left(\frac{d\Omega_2}{dW_2} \right)}{\frac{d\Omega_2}{dW_2}} = 0. \quad (3.73)$$

Ținând seama de (3.72) relația (3.73) poate fi rescriă sub forma:

$$\frac{\frac{d}{dW_1} \left(\frac{\partial\Omega_1}{\partial W_1} \right)}{\frac{d\Omega_1}{dW_1}} = \frac{\frac{d}{dW_2} \left(\frac{\partial\Omega_2}{\partial W_2} \right)}{\frac{d\Omega_2}{dW_2}} = \text{const.} \quad (3.74)$$

S-a obținut o expresie care are aceeași valoare pentru cele două sisteme, deci rămâne constantă. Astfel, se poate scrie că:

$$\frac{d}{dW} \left(\ln \frac{d\Omega}{dW} \right) = \text{const.}, \quad (3.75)$$

pentru un sistem oarecare. Relația (3.75) mai poate fi scrisă și sub forma:

$$d \left(\ln \frac{d\Omega}{dW} \right) = \text{const.} \cdot dW. \quad (3.76)$$

Întrucât trecerea spre starea de echilibru termodinamic a sistemelor se face fără variația parametrilor externi, nu se produce lucru mecanic și

$$dW = dQ. \quad (3.77)$$

Astfel, ținând cont de expresia principiului II al termodinamicii

$$dQ = TdS, \quad (3.78)$$

de relațiile (3.36) și (3.37) se poate scrie că:

$$d \left(\ln \frac{d\Omega}{dW} \right) = \text{const.} \cdot TdS. \quad (3.79)$$

Pentru a asigura omogenitatea dimensională a relației (3.79) trebuie ca:

$$\text{const.} = \frac{1}{kT}, \quad (3.80)$$

unde k este constanta Boltzmann. Atunci, (3.79) devine:

$$d \left(\ln \frac{d\Omega}{dW} \right) = \frac{dS}{k}, \quad (3.81)$$

de unde

$$S = k \ln \frac{d\Omega}{dW} \quad (3.82)$$

care reprezintă *relația Boltzmann în distribuția microcanonică*.

Studiul gazului ideal monoatomic. Paradoxul Gibbs. Gazul ideal monoatomic se prezintă ca un sistem de N particule identice (puncte materiale) între care nu se exercită forțe și care se află într-un recipient de volum V ai cărui pereți împiedică ieșirea particulelor din recipient. Funcția Hamilton pentru acest sistem se scrie:

$$\mathfrak{S} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}, \quad (3.83)$$

deoarece energia potențială de interacție este nulă. Volumul închis de hipersuprafața de energie constantă W din spațiul fazelor este egal cu:

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathfrak{S} \leq W} \dots \int \prod_i dp_i dq_i = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathfrak{S} \leq W} dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \dots dp_{z_N} \cdot dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \left(\iiint dx_i dy_i dz_i \right)^N \cdot \int \dots \int dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \dots dp_{z_N} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}} \int \dots \int dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \dots dp_{z_N}, \end{aligned} \quad (3.84)$$

unde

$$\iiint dx_1 dy_1 dz_1 = \iiint dx_2 dy_2 dz_2 = \dots \iiint dx_N dy_N dz_N = V. \quad (3.85)$$

În relațiile (3.84) apare la numitor h^{3N} , unde h este *constantă Planck*, care are dimensiunea unei *acțiuni* (impuls \times lungime) și care asigură ca volumul Ω din spațiul fazelor să fie adimensional. Integrala după impulsuri din relația (3.84) reprezintă volumul hipersferei de rază $R = \sqrt{2mW}$ din spațiul impulsurilor cu $3N$ dimensiuni.

Astfel,

$$\Omega(W) = \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \Omega_{3N}(R), \quad (3.86)$$

unde:

$$\Omega_{3N}(R) = \int_{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2 \leq R^2} dx_1 dx_2 \dots dx_n = C_n R^n, \quad (3.87)$$

iar $n = 3N$. Constanta C_n poate fi calculată pornind de la identitatea

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx^n \exp[-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)] = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx \right]^n = (\sqrt{\pi})^n. \quad (3.88)$$

Notând cu $S_n(R) = \frac{d\Omega_n(R)}{dR}$, aria suprafeței hipersferei din spațiul cu n dimensiuni, de rază R , membrul stâng al relației (3.88) poate fi rescris sub forma:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n \exp[-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)] &= \int_0^{\infty} S_n(R) \exp(-R^2) dR \\ &= n C_n \int_0^{\infty} R^{n-1} \exp(-R^2) dR = \frac{1}{2} n C_n \int_0^{\infty} dt t^{\frac{n}{2}-1} \exp(-t) = \frac{1}{2} n C_n \left(\frac{n}{2} \right)!. \end{aligned} \quad (3.89)$$

Pentru calculul integralei din relația (3.89) s-a făcut schimbarea de variabilă $R^2 = t$. Egalând membrii dreپți ai relațiilor (3.48) și (3.49) rezultă:

$$C_n = \frac{(\sqrt{\pi})^n}{\frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} \right)!}. \quad (3.90)$$

În cazul prezentat mai sus $n = 3N$, astfel că:

$$\Omega(W) = C_{3N} \left[\frac{V}{h^3} (2mW)^{3/2} \right]^N, \quad (3.91)$$

unde

$$C_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2} \left(\frac{3N}{2} \right)!}. \quad (3.92)$$

Astfel, entropia gazului ideal monoatomic devine:

$$\begin{aligned} S(W, V) &= k \left[\ln C_{3N} + N \ln V - 3N \ln h + \frac{3N}{2} \ln(2m) + \frac{3N}{2} \ln W \right] \\ &= k \left(N \ln V + \frac{3N}{2} \ln W + \frac{3N}{2} \ln \frac{4m\pi}{3Nh^2} + \frac{3N}{2} - \ln \frac{3N}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.93)$$

Relația (3.93) poate fi explicitată ca $W = W(S, V)$, adică:

$$\frac{2S}{3Nk} - 1 = \frac{2}{3} \ln V + \ln W + \ln \frac{2\pi m}{h^2} - \ln \frac{3N}{2} \left(1 + \frac{1}{3N} \right) \cong \ln \left(WV^{\frac{2}{3}} \frac{4\pi m}{3Nh^2} \right). \quad (3.94)$$

În relația (3.94) s-a neglijat termenul $\frac{2}{3N}$ față de 1. Din relația (3.94), rezultă:

$$WV^{\frac{2}{3}} \frac{4\pi m}{3Nh^2} = \exp \left(\frac{2S}{3Nk} - 1 \right) \quad (3.95)$$

sau:

$$W(S, V) = \frac{3Nh^2}{4\pi m} V^{-2/3} \exp \left(\frac{2S}{3Nk} - 1 \right). \quad (3.96)$$

Ecuția calorică de stare se scrie sub forma:

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_V = \frac{2}{3Nk} \cdot \frac{3Nh^2}{4\pi m} V^{-2/3} \exp \left(\frac{2S}{3Nk} - 1 \right) = \frac{2W}{3Nk} \quad (3.97)$$

sau:

$$W = \frac{3}{2} NkT \quad (3.98)$$

relație cunoscută pentru *energia internă a gazului monoatomic*.

Ecuția termică de stare a gazului ideal monoatomic este dată de relația:

$$p = - \left(\frac{\partial W}{\partial V} \right)_S = \frac{2}{3} \cdot \frac{3Nh^2}{4\pi m} V^{-5/3} \exp \left(\frac{2S}{3Nk} - 1 \right) = \frac{2}{3} \frac{W}{V} = \frac{2}{3} \cdot \frac{3}{2} \frac{NkT}{V} = \frac{NkT}{V}. \quad (3.99)$$

Înlocuind $W = \frac{3N}{2} kT$ în expresia (3.94), se obține:

$$S = Nk \ln(VT^{2/3}) + N \left[\frac{3k}{2} + \frac{3k}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]. \quad (3.100)$$

Notând cu

$$s_0 = \frac{3k}{2} \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \quad (3.101)$$

relația (3.100) poate fi rescrisă sub forma:

$$S = Nk \ln(VT^{3/2}) + Ns_0. \quad (3.102)$$

În cele ce urmează se consideră două gaze ideale, având un număr N_1 și respectiv N_2 particule care ocupă volumele V_1 și V_2 . Temperatura și presiunea sunt egale. După punerea în legătură a celor două gaze, sistemul ocupă volumul $V_1 + V_2$. Prin punerea în contact a celor două sisteme temperatura rămâne aceeași. Astfel, variația entropiei în acest proces este:

$$\begin{aligned} \Delta S = (N_1 + N_2) \ln[(V_1 + V_2)T^{3/2}] + (N_1 + N_2)s_0 - N_1 \ln(V_1 T^{3/2}) \\ - N_1 s_0 - N_2 \ln(V_2 T^{3/2}) - N_2 s_0 = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \end{aligned} \quad (3.103)$$

Rezultă că prin amestecarea celor două gaze entropia sistemului crește. Dacă cele două gaze sunt identice rezultatul este absurd. Ar însemna că variația entropia gazului depinde de istoria sistemului, adică de stările intermediare prin care trece sistemul și entropia nu mai este o funcție de stare.

Gibbs a rezolvat paradoxul în mod empiric postulând că în calculul volumului $\Omega(W)$ din spațiul fazelor trebuie împărțit rezultatul cu $N!$ adică cu numărul de permutări ale celor N particule care nu duc la stări noi, particule fiind indiscernabile. Atunci, în expresia lui S trebuie scăzut termenul $k \ln N! \cong k(N \ln N - N)$ și expresia (3.102) devine:

$$S = Nk \ln \left(\frac{V}{N} T^{3/2} \right) + N \left[\frac{5}{2} k + \frac{3}{2} k \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]. \quad (3.104)$$

Termenul care a fost scăzut nu depinde de T și V , astfel că acesta nu afectează expresiile ecuațiilor termică și calorică de stare și a celorlalte funcții termodinamice ale sistemului. Scriind variația entropiei în procesul de amestecare a gazelor, considerat mai sus, rezultă:

$$\begin{aligned} S = (N_1 + N_2) \ln(V_1 + V_2) - (N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln V_1 + N_1 \ln N_1 \\ - N_2 \ln V_2 + N_2 \ln N_2 = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} = 0 \end{aligned} \quad (3.105)$$

deoarece

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{kT}{p}. \quad (3.106)$$

Acceptând *postulatul Gibbs* în continuare se consideră că volumul ocupat în spațiul fazelor de stările sistemului este egal cu:

$$\Omega = \frac{2}{h^{2f} N!} \int \dots \int dp dq. \quad (3.107)$$

3.2.2. Ansamblul canonic de stări

Distribuția microcanonică joacă un rol teoretic fundamental în fizica statistică, dar în aplicațiile practice este mai puțin folosită. Aceasta se datorește faptului că pentru un sistem fizic real sunt greu de realizat condițiile impuse ansamblului microcanonic. *Ansamblului canonic de stări microscopice* corespunde sistemelor fizice închise (nu

schimbă particule cu mediul exterior) și care admit schimb de energie cu exteriorul (termostat) atât prin intermediul lucrului mecanic cât și prin schimb de căldură.

Funcția de distribuția canonică. Se consideră două sisteme fizice Σ_1 și Σ_2 în contact termic, la echilibru. Sistemul Σ_2 este un termostat. Astfel,

$$W_2 \gg W_1, N_2 \gg N_1 \text{ și } T_1 = T_2 = T \quad (3.108)$$

iar

$$\mathcal{S} = W = W_1 + W_2 = \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2 \quad (3.109)$$

deoarece interacția are loc cu un schimb de energie neglijabil în raport cu valoarea lui W .

Se poate considera că atât sistemul total format din $\Sigma_1 + \Sigma_2$, cât și sistemul Σ_2 le corespund ansambluri microcanonice de stări. Astfel, probabilitatea elementară ca stările sistemului Σ să se afle în elementul de volum din spațiul fazelor $d\Omega = d\Omega_1 d\Omega_2$, unde $d\Omega_1$ este elementul de volum în care se află stările sistemului Σ_1 , în timp ce $d\Omega_2$ este elementul de volum în care se află stările sistemului Σ_2 , este:

$$d\mathcal{P} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W} \right)^{-1} \delta(\mathcal{S} - W) d\Omega = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W} \right)^{-1} \delta(\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2 - W) d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (3.110)$$

Deoarece termostatului Σ_2 îi corespunde o distribuție microcanonică de stări, probabilitatea ca starea sistemului Σ_1 să se afle în elementul de volum $d\Omega_1$, indiferent de starea sistemului Σ_2 , este:

$$\begin{aligned} d\mathcal{P}_1 &= \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W} \right)^{-1} d\Omega_1 \int \dots \int \delta(\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2 - W) d\Omega_2 \\ &= \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W} \right)^{-1} d\Omega_1 \int \dots \int \delta(\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2 - W_2) \frac{\partial \Omega_2}{\partial \mathcal{S}_2} d\mathcal{S}_2 = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W} \right)^{-1} \frac{\partial \Omega_2}{\partial \mathcal{S}_2} d\Omega_1. \end{aligned} \quad (3.111)$$

Pentru termostatul Σ_2 , confort relației (3.82),

$$S_2 = k \ln \frac{\partial \Omega_2(W - W_1)}{\partial W_2}, \quad (3.112)$$

se poate scrie:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega_2}{\partial W_2} &= \exp \left[\frac{S_2(\mathcal{S} - \mathcal{S}_1)}{k} \right] = \exp \left\{ \frac{1}{k} \left[S_2(\mathcal{S}) - \frac{\partial S_2}{\partial \mathcal{S}} \mathcal{S}_1 + \dots \right] \right\} \\ &= \exp \left[\frac{S_2}{k} \right] \cdot \exp \left[-\frac{\mathcal{S}_1}{kT} \right]. \end{aligned} \quad (3.113)$$

În relația (3.113) s-a dezvoltat în serie funcția:

$$S_2(\mathcal{S} - \mathcal{S}_1) \cong S_2(\mathcal{S}) + \frac{\partial S_2}{\partial \mathcal{S}} (-\mathcal{S}_1) + \dots, \quad (3.114)$$

deoarece $\mathcal{S} \gg \mathcal{S}_1$ și s-a folosit relația din termodinamică:

$$\frac{\partial S}{\partial W} = \frac{1}{T}. \quad (3.115)$$

Înlocuind expresia (3.113) în (3.111), rezultă:

$$d\mathcal{P}_1 = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial W}\right)^{-1} \exp\left[\frac{S_2}{k}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\mathfrak{S}_1}{kT}\right] d\Omega_1 = C_c \exp\left[-\frac{\mathfrak{S}_1}{kT}\right] d\Omega_1. \quad (3.116)$$

Constanta C_c se determină din condiția de normare:

$$C_c \int \dots \int \exp\left[-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right] d\Omega = 1. \quad (3.117)$$

Pentru un sistem, căruia i se asociază un ansamblu canonic de stări microscopice, funcția de distribuție canonică a stărilor în spațiul fazelor este:

$$\mathcal{P}_c = \frac{\exp\left[-\frac{\mathfrak{S}(p,q)}{kT}\right]}{\int \dots \int \exp\left[-\frac{\mathfrak{S}(p,q)}{kT}\right] d\Omega} = \frac{1}{Z_c} \exp\left[-\frac{\mathfrak{S}(p,q)}{kT}\right] \quad (3.118)$$

unde indicele c se referă la *canonic*,

$$Z_c = \int \dots \int \exp\left[-\frac{\mathfrak{S}(p,q)}{kT}\right] d\Omega \quad (3.119)$$

reprezintă funcția de partiție canonică, iar $d\Omega = \frac{1}{h^{2f} N!} dp dq$ este elementul de volum din spațiul fazelor.

Teorema echipartiției energiei. Teorema echipartiției energiei afirmă că valoarea medie a unui produs de forma $\eta \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial \eta}$, unde $\eta = p_1, p_2, \dots, p_f, q_1, \dots, q_f$ este egală întotdeauna cu produsul kT , adică:

$$\left\langle \eta \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial \eta} \right\rangle = kT. \quad (3.120)$$

Pentru a demonstra relația (3.80) se alege $\eta = p_1$ și se ține seama de identitatea:

$$\frac{\partial}{\partial p_1} \left[p_1 \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) \right] = \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) - \frac{p_1}{kT} \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_1} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right). \quad (3.121)$$

Integrând relația (3.121) pe volumul Ω , adică:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial p_1} \left[p_1 \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) \right] d\Omega &= \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial p_1} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) d\Omega \\ &\quad - \frac{1}{kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} p_1 \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_1} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) d\Omega. \end{aligned} \quad (3.122)$$

Integrala din membrul stâng a relației (3.122) se poate scrie sub forma:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial p_1} \left[p_1 \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) \right] dp_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_2 dp_3 \dots dq_f &= \left[p_1 \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) \right]_{-\infty}^{+\infty} \times \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_2 \dots dq_f = 0 \end{aligned} \quad (3.123)$$

deoarece exponențiala depinde de p_1^2 prin intermediul lui \mathfrak{S} și ajunge mai repede la zero decât ajunge p_1 la infinit. Ținând seama de (3.123) relația (3.122), devine:

$$kT = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} p_1 \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_1} \left[\exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) \right] d\Omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) d\Omega} = \left\langle p_1 \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_1} \right\rangle. \quad (3.124)$$

Evident că relația (3.124) se poate demonstra în același mod pentru orice valoare a lui η . Relația (3.124) permite calcularea energiei unui sistem știind că aceasta este repartizată în mod egal pe gradele de libertate ale sistemului.

Expresiile mărimilor termodinamice în cazul ansamblului canonic de stări. Se consideră un sistem fizic real aflat într-un câmp exterior, a cărui influență este descrisă prin parametrii externi a_l . Atunci, hamiltonianul sistemului depinde de parametrii microscopici (p_i, \dots, q_i) și de parametri externi macroscopici a_k , adică:

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}(p_i, q_i, a_l) \quad (3.125)$$

În acest caz, funcția de partiție canonică se scrie:

$$Z_c = \frac{1}{h^{2f} N!} \int \dots \int \exp\left[-\frac{\mathfrak{S}(p_i, q_i, a_l)}{kT}\right] dp_i dq_i = Z_c(\beta, a_l), \quad (3.126)$$

unde $\beta = \frac{1}{kT}$ și a_l sunt parametrii macroscopici. În continuare se calculează:

$$\frac{dZ_c}{Z_c} = d \ln Z_c = \frac{1}{Z_c} \left(\frac{\partial Z_c}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} dT + \sum_{l=1}^N \frac{\partial Z_c}{\partial a_l} da_l \right). \quad (3.127)$$

Întrucât

$$dZ_c = \frac{1}{h^{2f} N!} \left[\int \dots \int \frac{\mathfrak{S}}{kT^2} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) dT dp_i dq_i - \frac{1}{kT^2} \int \dots \int \sum_l \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial a_l} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) da_l dp_i dq_i \right] \quad (3.128)$$

și

$$\begin{aligned} \frac{dZ_c}{Z_c} = d \ln Z_c &= \frac{dT}{kT^2} \frac{\int \dots \int \dots \int \mathfrak{S} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) dp_i dq_i}{\int \dots \int \dots \int \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) dp_i dq_i} - \\ &- \frac{1}{kT} \sum_k \frac{\int \dots \int \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial a_l} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) dp_i dq_i}{\int \dots \int \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) dp_i dq_i} da_l = \\ &= \langle \mathfrak{S} \rangle \frac{dT}{kT^2} - \frac{1}{kT} \sum_l \left\langle \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial a_l} \right\rangle da_l. \end{aligned} \quad (3.129)$$

Întrucât,

$$\langle \mathcal{S} \rangle = \mathcal{E}_i \text{ și } \left\langle \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial a_l} \right\rangle = \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial a_l} = -A_l \quad (3.130)$$

(din primul principiu al termodinamicii), se obține:

$$d(k \ln Z_c) = \frac{\mathcal{E}_i dT}{T^2} + \frac{\sum_l A_l da_l}{T} \quad (3.131)$$

Ținând seama de ecuația fundamentală a termodinamicii:

$$\sum_l A_l da_l = T dS - d\mathcal{E}_i \quad (3.132)$$

relația (3.131), devine:

$$\begin{aligned} d(k \ln Z_c) &= \frac{\mathcal{E}_i dT}{T^2} + \frac{TdS - d\mathcal{E}_i}{T} = dS - \left[\frac{d\mathcal{E}_i}{T} + \mathcal{E}_i d\left(\frac{1}{T}\right) \right] \\ &= dS - d\left(\frac{\mathcal{E}_i}{T}\right) = d\left(S - \frac{\mathcal{E}_i}{T}\right) = -d\left(\frac{\mathcal{E}_i - TS}{T}\right) = -d\left(\frac{F}{T}\right) \end{aligned} \quad (3.133)$$

sau:

$$F = -kT \ln Z_c. \quad (3.134)$$

Relația (3.134) mai poate fi scrisă și sub forma:

$$Z_c = \exp\left(-\frac{F}{kT}\right). \quad (3.135)$$

Înlocuind relația (3.95) în (3.78) rezultă pentru funcția de distribuție canonică relația:

$$\mathcal{P}_c = \exp\left[\frac{F - \mathcal{S}(p, q)}{kT}\right]. \quad (3.136)$$

Calculând:

$$\ln \mathcal{P}_c = \frac{F - \mathcal{S}(p, q)}{kT} \quad (3.137)$$

și media:

$$\langle \ln \mathcal{P}_c \rangle = \frac{F - \langle \mathcal{S}(p, q) \rangle}{kT} = \frac{F - \mathcal{E}_i}{kT} = -\frac{S}{k}, \quad (3.138)$$

se obține:

$$S = -k \langle \ln \mathcal{P}_c \rangle \quad (3.139)$$

care este *relația dintre entropie și probabilitatea canonică*.

Fluctuațiile energiei în cazul distribuției canonice. Prin definiție, abaterea relativă a energiei față de valoarea medie este:

$$\delta E_i = \frac{\sqrt{\langle \mathcal{S}^2 \rangle - \langle \mathcal{S} \rangle^2}}{\langle \mathcal{S} \rangle}. \quad (3.140)$$

Ținând seama de expresia valorii medii:

$$\langle \mathcal{S} \rangle = \frac{1}{Z_c} \int \dots \int \mathcal{S} \exp\left(-\frac{\mathcal{S}}{kT}\right) d\Omega, \quad (3.141)$$

prin derivare în raport cu temperatura, rezultă:

$$\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial T} = -\frac{1}{Z_c^2} \frac{\partial Z_c}{\partial T} \int \dots \int \mathcal{H} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) d\Omega + \frac{1}{Z_c} \cdot \frac{1}{kT^2} \int \dots \int \mathcal{H}^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) d\Omega \quad (3.142)$$

unde:

$$\frac{\partial Z_c}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \int \dots \int \mathcal{H} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) d\Omega = \frac{Z_c \langle \mathcal{H} \rangle}{kT^2}. \quad (3.143)$$

Atunci:

$$\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \left(\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 \right) \quad (3.144)$$

și

$$\delta \mathcal{E}_i = \sqrt{\frac{kT^2}{\langle \mathcal{H} \rangle^2} \cdot \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial T}}. \quad (3.145)$$

Pentru un gaz ideal monoatomic format din N molecule,

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \mathcal{E}_i = \frac{3}{2} NkT \quad (3.146)$$

și

$$\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk, \quad (3.147)$$

iar în final:

$$\delta \mathcal{E}_i = \sqrt{\frac{2}{3N}}, \quad (3.148)$$

care tinde la zero pentru $N \rightarrow \infty$.

Studiul gazului ideal monoatomic. Se consideră un gaz ideal monoatomic care ocupă volumul V la temperatura T și este format din N molecule. Între molecule nu se exercită forțe de interacție, deci energia potențială este nulă, astfel că funcția Hamilton are expresia:

$$\mathcal{H} = \sum_{l=1}^N \frac{p_{x_l}^2 + p_{y_l}^2 + p_{z_l}^2}{2m}. \quad (3.149)$$

Funcția de partiție canonică are expresia:

$$\begin{aligned} Z_c &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int \exp\left[-\frac{\sum_{l=1}^N (p_{x_l}^2 + p_{y_l}^2 + p_{z_l}^2)}{2mkT}\right] dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \dots dp_{z_N} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_{x_1}^2}{2mkT}\right) dp_{x_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_{y_1}^2}{2mkT}\right) dp_{y_1} \dots \\ &\dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_{z_N}^2}{2mkT}\right) dp_{z_N} \iiint_V dx_1 dy_1 dz_1 \iiint_V dx_2 dy_2 dz_2 \dots \iiint_V dx_N dy_N dz_N, \end{aligned} \quad (3.150)$$

unde:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_{x_1}^2}{2mkT}\right) dp_{x_1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_{y_1}^2}{2mkT}\right) dp_{y_1} = \dots = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_{z_N}^2}{2mkT}\right) dp_{z_N} = \sqrt{2\pi mkT}, \quad (3.151)$$

iar

$$\iiint dx_1 dy_1 dz_1 = \iiint dx_2 dy_2 dz_2 = \dots = \iiint dx_n dy_n dz_n = V. \quad (3.152)$$

Ținând seama de (3.111) și (3.112) relația (3.110), devine:

$$Z_c = \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \cdot V^N. \quad (3.153)$$

Întrucât $\ln Z_c = \frac{3N}{2} \ln(2\pi mk) + \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V - \frac{3N}{2} \ln h^2 - \ln N!$, energia

liberă se scrie sub forma:

$$F = NkT \left(-\frac{3N}{2} \ln T - \ln V + \frac{3N}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi mk} + \frac{\ln N!}{N} \right), \quad (3.154)$$

iar ecuația termică de stare a gazelor ideale este dată de relația:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V}. \quad (3.155)$$

Din ecuația calorică de stare scrisă sub forma:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (3.156)$$

și din

$$F = \mathcal{E}_i - TS \quad (3.157)$$

rezultă că:

$$\mathcal{E}_i = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (3.158)$$

Întrucât $F = -kT \ln Z_c$, se obține:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_i &= -kT \ln Z_c - T \left[-k \ln Z_c - kT \left(\frac{\partial \ln z_c}{\partial T}\right)_V \right] \\ &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right)_V = kT^2 \frac{3N}{2} \cdot \frac{1}{T} = \frac{3}{2} NkT. \end{aligned} \quad (3.159)$$

Calculând entropia sistemului:

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -Nk \left(-\frac{3}{2} \ln T - \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi mk} + \ln N - 1 \right) - NkT \left(-\frac{3}{2T} \right) \\ &= Nk \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V - \frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi mk} - \ln N + \frac{5}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.160)$$

rezultă o expresie identică cu (3.104) obținută pentru distribuția microcanonică.

Ecuația termică de stare poate fi calculată și cu ajutorul relației:

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\mathcal{E}_i} = \frac{NkT}{V}. \quad (3.161)$$

Distribuția maxwelliană a vitezelor. Funcția de distribuție Maxwell a vitezelor poate fi obținută și cu ajutorul funcției de distribuție canonice. Pentru aceasta se consideră un subsistem microscopic (de exemplu o moleculă a unui gaz în echilibru termic, o particulă coloidală într-un suspensie) care poate fi studiat cu metodele fizicii clasice. Hamiltonianul total poate fi scris sub forma:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \mathcal{H}' \quad (3.162)$$

unde p este impulsul subsistemului (considerat punct material), m masa acestuia iar \mathcal{H}' este *hamiltonianul restului sistemului*, care nu depinde de impulsurile generalizate ale subsistemului considerat (dar poate depinde de coordonatele generalizate). Ținând seama de expresia mediei statistice (3.30) se poate calcula valoarea medie a oricărei funcții $\mathcal{F}(\vec{p})$ ale impulsurilor generalizate ale subsistemului:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{F}(\vec{p}) \rangle &= \frac{\int \mathcal{F}(\vec{p}) \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d\vec{p} \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}'}{kT}\right) d\Gamma'}{\int \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d\vec{p} \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}'}{kT}\right) d\Gamma'} = \frac{\int \mathcal{F}(\vec{p}) \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d\vec{p}}{\int \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d\vec{p}} \\ &= \int \rho(\vec{p}, m, T) \mathcal{F}(\vec{p}) d\vec{p} \end{aligned} \quad (3.163)$$

unde $d\Gamma'$ este elementul de volum din *spațiul fazelor redus al sistemului* obținut din spațiul fazelor sistemului prin eliminarea celor trei dimensiuni legate de componentele p_x, p_y, p_z ale impulsului sistemului iar $\rho(\vec{p}, m, T)$ joacă rol de *funcție de distribuție* sau de *densitate de probabilitate* pentru ca impulsul subsistemului să fie cuprins în intervalul $(\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p})$ și are expresia:

$$\rho(\vec{p}, m, T) = \frac{\exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)}{\int \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d\vec{p}}. \quad (3.164)$$

Efectuând transformările:

$$p_x = u\sqrt{2mkT}, \quad p_y = w\sqrt{2mkT}, \quad p_z = t\sqrt{2mkT} \quad (3.165)$$

unde u, w, t sunt noile variabile, integrala triplă din numitorul funcției de distribuție (3.164) devine:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d\vec{p} = (2mkT)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-(u^2 + w^2 + t^2)\right] du dw dt (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (3.166)$$

Conceptul de *funcție de distribuție a vitezelor* a fost introdus de Maxwell care a studiat comportarea vitezelor moleculare pentru un gaz în echilibru termic într-un termostat. Valoarea medie a unei funcții dependente de viteză, pentru subsistemul considerat este dată de relația:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{F}(\vec{v}) \rangle &= \frac{\int \mathcal{F}(\vec{v}) \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d\vec{p}}{(2\pi mkT)^{3/2}} = \frac{\int \mathcal{F}(\vec{v}) \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) m^3 d\vec{v}}{(2\pi mkT)^{3/2}} \\ &= \int f(\vec{v}) \mathcal{F}(\vec{v}) d\vec{v} \end{aligned} \quad (3.167)$$

unde

$$f(\vec{v}) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] \quad (3.168)$$

este funcția de distribuție a vitezelor Maxwell, iar $f(v_x), f(v_y), f(v_z)$ sunt funcțiile de distribuție ale componentelor vitezelor de forma:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right). \quad (3.169)$$

Dacă interesează doar distribuția după modulul vitezei, indiferent de direcția acesteia se scrie expresia (3.168) în coordonate sferice (v, θ, φ) și se integrează după direcții (adică după θ și φ). În fig. 3. 2 sunt reprezentate componentele vitezelor în cele două tipuri de coordonate.

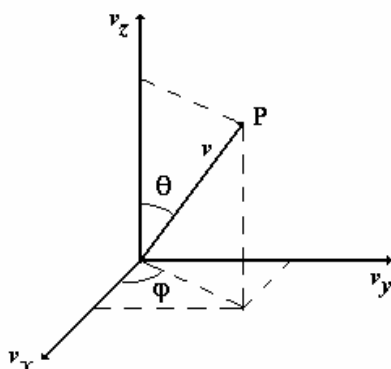


Fig. 3. 2. Componentele carteziene și sferice ale vitezelor.

Ținând seama de relațiile dintre componentele vitezelor în coordonate carteziene și sferice în final rezultă:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (3.170)$$

Relația (3.170) reprezintă funcția de distribuție a vitezelor Maxwell. Condiția pentru a determina viteza cea mai probabilă este ca $\frac{df(v)}{dv} = 0$, ceea ce conduce la rezolvarea ecuației:

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(2v - \frac{2v^3 m}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = 0, \quad (3.171)$$

care are trei rădăcini:

$$v_1 = 0, v_2 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, v_3 = \infty. \quad (3.172)$$

În v_1 și v_3 funcția $f(v)$ are un minim, iar în v_2 are un maxim. Astfel, viteza cea mai probabilă are valoarea:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (3.173)$$

Viteza medie se obține, conform relației de definiție, (3.30):

$$\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v \, d\mathcal{P}_M = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv. \quad (3.174)$$

Integrala poate fi calculată pornind de la *integrala de tip Poisson* de forma:

$$\int_0^{+\infty} x \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a} \quad \text{și, derivând întreaga expresie în raport cu } a, \text{ adică:}$$

$$\int_0^{+\infty} x^3 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a^2}. \quad \text{Pe baza celor prezentate mai înainte, (cu } a = \frac{m}{2kT}\text{), relația}$$

(3.174) devine:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (3.175)$$

Viteza medie pătratică este dată de relația:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{+\infty} v^2 \, d\mathcal{P}_M = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv. \quad (3.176)$$

Integrala din (3.176) se poate calcula folosind tot integrala de tip Poisson:

$$\int_0^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \text{derivând-o de două ori în raport cu } a, \text{ adică:}$$

$$\int_0^{+\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} a^{-3/2} \quad \text{și} \quad \int_0^{+\infty} x^4 \exp(-ax^2) dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} a^{-5/2}. \quad \text{Pe baza celor}$$

prezentate mai înainte, (cu $a = \frac{m}{2kT}$), relația (3.176) devine:

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{8}{3} \sqrt{\pi} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} = \frac{3kT}{m}. \quad (3.177)$$

Din relațiile (3.173), (3.175) și (3.177) se observă că

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} > \langle v \rangle > v_p. \quad (3.178)$$

În fig. 3. 3 este reprezentată funcția de distribuție după viteze Maxwell dată de relația (3.170).

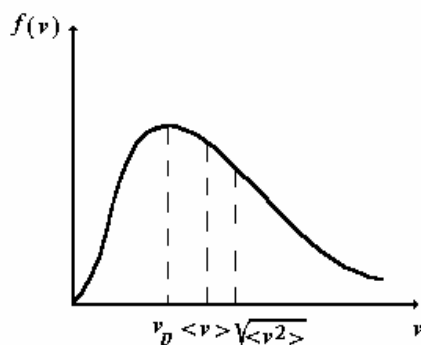


Fig. 3. 3. Reprezentarea grafică a curbei (3.170).

Distribuția Boltzmann după coordonate. Se consideră un sistem de N particule identice de masă m , care se găsește într-un câmp exterior cu energia potențială $U(x, y, z)$. Atunci, numărul de particule dN acărui vector de poziție \vec{r} se află în intervalul $d\vec{r}$ în jurul valorii \vec{r} , indiferent de valoarea vitezei este dat de relația:

$$dN = N \frac{\exp\left[-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right] d\vec{r}}{\int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right] d\vec{r}}, \quad (3.179)$$

iar probabilitatea ca vectorul de poziție \vec{r} al unei particule să se afle în intervalul $d\vec{r}$ în jurul lui \vec{r} este dată de:

$$d\mathcal{P} = \frac{dN}{N} = \frac{\exp\left[-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right] dx dy dz}{\int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right] dx dy dz}. \quad (3.180)$$

Formula barometrică. Relațiile (3.179) sau (3.180) permit aflarea distribuției moleculelor cu înălțimea în atmosfera Pământului. În acest caz,

$$U(x, y, z) = mgz \quad (3.181)$$

și numărul de molecule care se găsesc în intervalul dz la înălțimea z este dată de relația:

$$dN = N \frac{\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz \int dx dy}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz \int dx dy} = N \frac{\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz} \quad (3.182)$$

care este *formula barometrică*. Calculând integrala de la numitorul relației (3.183), rezultă:

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz = -\frac{kT}{mg} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) d\left(-\frac{mgz}{kT}\right) = \frac{kT}{mg}. \quad (3.183)$$

Înlocuind relația (3.183) în (3.182), se obține: $dN = \frac{Nmg}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz$. Cu ajutorul ecuației termice de stare și a relației (3.183) se poate determina dependența

presiunii aerului de înălțimea z față de suprafața Pământului. Considerând aerul gaz perfect se poate scrie ecuația termică de stare: $p = N \frac{kT}{V}$, sau:

$$p = \frac{kT}{V} \int dN = \frac{kT}{V} \frac{Nmg}{kT} \int_z^\infty \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right), \quad (3.184)$$

unde $p_0 = p|_{z=0} = NkT/V$ este presiunea la suprafața Pământului. La înălțime mare de suprafața Pământului expresia energiei potențiale trebuie corectată pentru a fi pusă în concordanță cu legea atracției universale iar relația (3.185) nu mai este corectă.

3.2.3. Ansamblul macrocanonic de stări

Ansamblul macrocanonic de stări se asociază sistemelor fizice *deschise* (N variabil) și *neizolate* (W variabil) deci *care schimbă particule cu exteriorul și interacționează cu alte sisteme*.

Pentru deducerea funcției de distribuție macrocanonică se vor folosi rezultatele obținute în cazul distribuției canonice și microcanonice.

Funcția de distribuție macrocanonică. Se consideră două sisteme Σ_1 și Σ_2 aflate în contact termic. Sistemul Σ_2 este un termostat, iar între Σ_1 și Σ_2 se face atât schimb de particule cât și schimb de energie. Între mărimile caracteristice celor două sisteme există relațiile:

$$N = N_1 + N_2, N_1 \ll N_2 \cong N, \mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1 + \mathfrak{S}_2, W = W_1 + W_2, W_1 \ll W_2 \cong W. \quad (3.185)$$

În acest caz, entropia sistemului Σ_2 poate fi scrisă sub forma:

$$S_2 = S_2(\mathfrak{S}_2, N_2) = S_2(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_1, N - N_1), \quad (3.186)$$

și poate fi dezvoltată în serie în jurul punctului de coordonate (\mathfrak{S}_1, N_1) , adică:

$$S_2(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_1, N - N_1) \cong S_2(\mathfrak{S}, N) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial \mathfrak{S}}\right)_{W, N} \mathfrak{S}_1 - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_1}\right)_{W, N} N_1 + \dots \quad (3.187)$$

unde

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}}\right)_{W, N} = \frac{1}{T} \text{ și } \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_W = -\frac{\mu_0}{T}, \quad (3.188)$$

μ_0 fiind potențialul chimic al unei particule. Ținând seama de (3.188) relația (3.187), devine:

$$S_2(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_1, N - N_1) \cong S_2(W, N) - \frac{\mathfrak{S}_1}{T} + \frac{\mu_0 N_1}{T}. \quad (3.189)$$

Sistemul Σ_2 fiind un termostat, astfel că pentru aceasta schimbul de energie și particule cu sistemul Σ_1 este neimportant, stările lui în spațiul fazelor sunt distribuite microcanonic. Deci, probabilitatea ca stările sistemului Σ_1 să se afle în elementul de volum din spațiul fazelor $d\Omega_1$ indiferent de stările sistemului Σ_2 este dată de relația:

$$d\mathcal{P}_1(\mathfrak{S}_1, N_1) = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W}\right)^{-1} d\Omega_1 \int \dots \int \delta(\mathfrak{S}_2 - W_2) d\Omega_2 = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W}\right)^{-1} \frac{\partial \Omega_2}{\partial W} d\Omega_1. \quad (3.190)$$

Întrucât,

$$\frac{\partial \Omega_2}{\partial W} = \exp\left[\frac{S_2(\mathfrak{S}_2, N_2)}{k}\right] = \exp\left[\frac{S_2(\mathfrak{S}, N)}{k}\right] \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}_1}{kT}\right) \exp\left(\frac{\mu_0 N_1}{kT}\right), \quad (3.191)$$

rezultă:

$$d\mathcal{P}_1(\mathfrak{S}_1, N_1) = \text{constant} \cdot \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}_1}{kT}\right) \exp\left(\frac{\mu_0 N_1}{kT}\right) d\Omega_1. \quad (3.192)$$

Pentru un sistem oarecare care schimbă energie și particule cu mediul înconjurător probabilitatea ca stările sistemului să se afle în elementul de volum $d\Omega$ din spațiul fazelor este dată relația:

$$d\mathcal{P}_{\mathfrak{M}}(\mathfrak{S}, N) = C_{\mathfrak{M}} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}_1}{kT}\right) \exp\left(\frac{\mu_0 N_1}{kT}\right) d\Omega_1, \quad (3.193)$$

unde indicele \mathfrak{M} se referă la *macrocanonic*, iar

$$d\Omega = \frac{1}{h^{2f} N!} dp dq. \quad (3.194)$$

Constanta $C_{\mathfrak{M}}$ se deduce din condiția de normare, adică:

$$\sum_{N=0} \int \dots \int d\mathcal{P}_{\mathfrak{M}}(\mathfrak{S}, N) = 1, \quad (3.195)$$

de unde

$$Z_{\mathfrak{M}} = \frac{1}{C_{\mathfrak{M}}} = \sum_N \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \int \dots \int \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) d\Omega \quad (3.196)$$

care este *funcția de partiție macrocanonică*. Ținând seama de relația (3.195) *funcția de distribuție macrocanonică* (3.143) se poate scrie sub forma:

$$\mathcal{P}_{\mathfrak{M}} = \frac{1}{Z_{\mathfrak{M}}} \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right). \quad (3.197)$$

Expresiile mărimilor termodinamice. Se consideră un sistem format dintr-un număr variabil N de particule cu energia W variabilă, a cărei interacții cu mediul exterior sunt descrise de variabilele externe a_l , astfel că funcția Hamilton este de forma:

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}(p, q, a_l). \quad (3.198)$$

Calculând

$$d \ln Z_{\mathfrak{M}} = \frac{1}{Z_{\mathfrak{M}}} \left(\frac{\partial Z_{\mathfrak{M}}}{\partial T} dT + \sum_l \frac{\partial Z_{\mathfrak{M}}}{\partial a_l} da_l \right), \quad (3.199)$$

unde:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z_{\mathfrak{M}}}{\partial T} &= -\sum_N \frac{\mu_0 N}{kT^2} \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \int \dots \int \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) d\Omega + \\ &+ \sum_N \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \frac{1}{kT^2} \int \dots \int \mathfrak{S} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) d\Omega, \end{aligned} \quad (3.200)$$

iar

$$\frac{\partial Z_{\mathfrak{M}}}{\partial a_l} = \sum_{N,l} \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \int \dots \int \left(-\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial a_l}\right) \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) d\Omega, \quad (3.201)$$

rezultă:

$$\begin{aligned}
 d \ln Z_{\mathfrak{M}} &= \frac{1}{Z_{\mathfrak{M}}} \left[-\frac{\mu_0 dT}{kT^2} \sum_N N \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \int \dots \int \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) d\Omega + \right. \\
 &+ \frac{dT}{kT} \sum_N \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \int \dots \int \mathfrak{S} \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) d\Omega + \\
 &+ \left. \frac{1}{kT} \sum_l da_l \sum_N \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \int \dots \int \left(-\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial a_l}\right) \exp\left(-\frac{\mathfrak{S}}{kT}\right) d\Omega \right] \quad (3.202) \\
 &= -\frac{\mu_0 \langle N \rangle}{kT^2} dT + \frac{\langle \mathfrak{S} \rangle dT}{kT} + \sum_l \frac{A_l da_l}{kT}
 \end{aligned}$$

unde $A_l = -\left\langle \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial a_l} \right\rangle$. Relația (3.201) se poate rescrie sub forma:

$$d \ln Z_{\mathfrak{M}} = d\left(\frac{\mu_0 \langle N \rangle}{kT}\right) - \frac{\mu_0}{kT} d\langle N \rangle + d\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{kT}\right) + \frac{d\mathcal{E}_i}{kT} + \sum_l \frac{A_l da_l}{kT}, \quad (3.203)$$

unde s-a ținut seama că:

$$-\frac{\mu_0}{kT^2} \langle N \rangle dT = \frac{\mu_0 \langle N \rangle}{k} d\left(\frac{1}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_0 \langle N \rangle}{kT}\right) - \frac{\mu_0 d\langle N \rangle}{kT} \quad (3.204)$$

și

$$\frac{\langle \mathfrak{S} \rangle dT}{kT^2} = \frac{\mathcal{E}_i dT}{kT^2} = -\mathcal{E}_i d\left(\frac{1}{kT}\right) = -d\left(\frac{\mathcal{E}_i}{kT}\right) + \frac{d\mathcal{E}_i}{kT}. \quad (3.205)$$

Rescriind relația (3.203) sub forma:

$$d\left(\ln Z_{\mathfrak{M}} - \frac{\mu_0 \langle N \rangle}{kT} + \frac{\mathcal{E}_i}{kT}\right) = \frac{d\mathcal{E}_i + \sum_l A_l da_l - \mu_0 d\langle N \rangle}{kT} \quad (3.206)$$

și ținând seama de ecuația fundamentală a termodinamicii scrisă pentru sisteme deschise, adică:

$$d\mathcal{E}_i = T dS - \sum_l A_l da_l + \mu_0 dN \quad (3.207)$$

relația (3.156) devine:

$$d\left(\ln Z_{\mathfrak{M}} - \frac{\mu_0 \langle N \rangle}{kT} + \frac{\mathcal{E}_i}{kT}\right) = \frac{T dS}{kT} \quad (3.208)$$

sau

$$dS = kd\left(\ln Z_{\mathfrak{M}} - \frac{\mu_0 \langle N \rangle}{kT} + \frac{\mathcal{E}_i}{kT}\right) \quad (3.209)$$

iar entropia,

$$S = k \ln Z_{\mathfrak{M}} + \frac{\mathcal{E}_i}{T} - \frac{\mu_0 \langle N \rangle}{T}. \quad (3.210)$$

Relația (3.209) se poate rescrie sub forma:

$$kT \ln Z_{\mathfrak{M}} = TS - \mathcal{E}_i + \mu_0 \langle N \rangle = \mathfrak{V}_{\mathfrak{M}}, \quad (3.211)$$

unde $\mathfrak{V}_{\mathfrak{M}}$ poartă numele de *potențial macrocanonic*. Din relația (3.211), se obține:

$$Z_{\mathfrak{m}} = \exp\left(\frac{TS - \mathcal{E}_i + \mu_0 \langle N \rangle}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\mathcal{V}_{\mathfrak{m}}}{kT}\right). \quad (3.212)$$

Întrucât,

$$Z_{\mathfrak{m}} = \sum_N \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \int \dots \int \exp\left(-\frac{\mathcal{S}}{kT}\right) d\Omega \quad (3.213)$$

se poate scrie:

$$\exp\left(\frac{\mathcal{V}_{\mathfrak{m}}}{kT}\right) = \sum_N \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \int \dots \int \exp\left(-\frac{\mathcal{S}}{kT}\right) d\Omega, \quad (3.214)$$

iar funcția de distribuție macrocanonică devine:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\mathfrak{m}} &= \frac{1}{Z_{\mathfrak{m}}} \exp\left(-\frac{\mathcal{S}}{kT}\right) \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\mu_0 N - \mathcal{S} - \mathcal{V}_{\mathfrak{m}}}{kT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{\mu_0 N - \mathcal{S} - TS + \mathcal{E}_i - \mu_0 \langle N \rangle}{kT}\right) \end{aligned} \quad (3.215)$$

și

$$\ln \mathcal{P}_{\mathfrak{m}} = \frac{\mu_0 N - \mathcal{S} - TS + \mathcal{E}_i - \mu_0 \langle N \rangle}{kT}. \quad (3.216)$$

Din relația (3.216) se poate calcula media:

$$\langle \ln \mathcal{P}_{\mathfrak{m}} \rangle = \frac{\mu_0 \langle N \rangle - \langle \mathcal{S} \rangle - TS + \mathcal{E}_i - \mu_0 \langle N \rangle}{kT} = -\frac{S}{k}, \quad (3.217)$$

de unde entropia:

$$S = -k \langle \ln \mathcal{P}_{\mathfrak{m}} \rangle, \quad (3.218)$$

care reprezintă *relația Boltzmann pentru ansamblul macrocanonic*.

Gazul real monoatomic în distribuția macrocanonică. Într-o aproximație foarte bună, un gaz real monoatomic poate fi considerat un sistem clasic de puncte materiale care interacționează binar, adică energia potențială de interacție poate fi scrisă sub forma:

$$U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (3.219)$$

unde N este numărul total (variabil) de atomi ai gazului.

Neglijând acțiunea câmpului exterior se poate scrie că:

$$-pV = \mathcal{V}_{\mathfrak{m}} = -kT \ln \sum_N \exp\left(\frac{\mu_0 N}{kT}\right) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{T_N + U_N}{kT}\right) \prod d\vec{r}_i d\vec{p}_i \quad (3.220)$$

unde $\mathcal{V}_{\mathfrak{m}}$ este potențialul macrocanonic,

$$T_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (3.221)$$

și

$$U_1 = 0, \quad U_N = \sum_{i < j} U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \sum_{i < j} U(r_{ij}). \quad (3.222)$$

Integrând după variabilele de impuls se obține:

$$-pV = \mathcal{V}_{\mathbf{m}} = -kT \ln \sum_{N=0} \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^N \frac{Z_N^c(V, T)}{N!}. \quad (3.223)$$

În relația (3.223)

$$z = \exp\left(\frac{\mu_0}{kT}\right), \quad (3.224)$$

reprezintă *activitatea*,

$$\lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{1/2} \quad (3.225)$$

lungimea de undă de Broglie, iar

$$Z_N^c = \int \exp\left(-\frac{\sum_{i<j} U(r_{ij})}{kT}\right) \prod_k d\vec{r}_k \quad (3.226)$$

este *integrala din spațiul configurațiilor*. Urmând procesul elaborat pentru prima dată de Marie Goeppert Mayer se introduc funcțiile:

$$f_{ij} = \exp[-\beta U(r_{ij})] - 1 \quad (3.227)$$

unde $\beta = \frac{1}{kT}$. În continuare se presupune că la distanțe interatomice $r_{ij} = |r_i - r_j| > r_0$ (r_0 fiind *distanța la care energia potențială de interacțiune este minimă*), *predomină interacția atractivă dipol-dipol electric* (așa numita *atracție Van der Waals* pentru care $U(r_{ij}) \sim r_{ij}^{-6}$), iar la distanțe interatomice $r_{ij} < r_0$ se manifestă *forțe repulsive* care cresc rapid cu micșorarea distanței interatomice ($U(r_{ij}) \rightarrow \infty$), aceasta datorându-se deformării reciproce a învelișurilor electronice ale atomilor care interacționează. Deci *funcțiile Mayer* (3.177) sunt foarte mici pentru $r_{ij} > r_0$ și tind spre -1 pentru $r_{ij} \leq r_0$.

Introducând funcțiile Mayer în integrala de configurație se obține:

$$Z_N^c = \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) = \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N [1 + (f_{12} + f_{13} + \dots + f_{N-1, N}) + (f_{12} \cdot f_{13} + \dots) + (f_{12} \cdot f_{13} \cdot f_{14} + \dots) + \dots] \quad (3.228)$$

În cazul *gazelor rarefiate* ($Nr_0^3/V \ll 1$, V fiind volumul total al gazului), dezvoltarea de mai sus are un caracter de sumă finită, în care fiecare paranteză aduce o contribuție cu mult mai mică decât paranteza precedentă. Astfel, termenii din paranteza a doua corespund *ciocnirilor ternare* sau unei *perechi de ciocniri binare simultane*, care au loc foarte rar în gaze rarefiate. Considerând numai *ciocniri binare* (deși au fost elaborate tehnici diagramatice de însumare a tuturor contribuțiilor la integrala de configurație Z_N^c) se obține:

$$Z_N^c = V^N + (V^{N-1}) \frac{N(N-1)}{2} \iint f_{ij} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (3.229)$$

unde s-a ținut seama de faptul că există $\frac{N(N-1)}{2}$ contribuții identice prin factorii f_{ij} .

Făcând trecerea de la coordonatele \vec{r}_i, \vec{r}_j la coordonatele centrului de inerție al celor doi

atomi i și j și la coordonatele lor relative și integrând referitor la variabilele centrului de inerție, se obține:

$$Z_N^c = V^N + (V^{N-1}) \frac{N(N-1)}{2} \int \{\exp[-\beta U(r_{ij})] - 1\} d\vec{r}_{ij}. \quad (3.230)$$

Ținând seama se simetria sferică a energiei potențiale de interacție, în urma integrării după partea unghiulară rezultă:

$$Z_N^c = V^N + (V^{N-1}) \frac{N(N-1)}{2} \int_0^\infty 4\pi r_{ij}^2 \{\exp[-\beta U(r_{ij})] - 1\} dr_{ij}. \quad (3.231)$$

Descompunând integrala în două părți de la 0 la r_0 și de la r_0 la ∞ , în prima porțiune integrala devine egală cu $\frac{4\pi}{3} r_0^3$ (întrucât $U(r_{ij})$ este infinit pozitiv), iar a doua porțiune considerând $U(r_{ij})$ o mărime foarte mică în comparație cu $\frac{1}{\beta} = kT$ și luând în considerare numai primul termen al dezvoltării exponențiale în serie, rezultă:

$$\frac{1}{kT} \int_{r_0}^\infty 4\pi r_{ij}^2 |U(r_{ij})| dr_{ij} = \frac{2a}{kT}. \quad (3.232)$$

În final, se obține:

$$Z_N^c = V^N + 4(V^{N-1})N(N-1)v_0 + (V^{N-1}) \frac{N(N-1)}{kT} a \quad (3.233)$$

unde a depinde numai de componenta atractivă a forțelor interatomice.

Introducând integrala de configurație în ecuația de stare, rezultă:

$$pV = kT \ln \sum_{N=0} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^N \cdot \frac{V^N + 4V^{N-1}N(N-1)v_0 + \frac{V^{N-1}N(N-1)a}{kT}}{N!}. \quad (3.234)$$

Ținând seama că:

$$\sum_{N=0} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^N \frac{V^N}{N!} = \exp\left(\frac{zV}{\lambda^3}\right), \quad (3.235)$$

$$\begin{aligned} -4 \sum_{N=0} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^N \cdot \frac{N(V^{N-1})N(N-1)v_0}{N!} &= -4v_0 \frac{z^2V}{\lambda^6} \sum_{N=0} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^N \cdot \frac{V^N}{N!} \\ &= -4v_0 \frac{z^2V}{\lambda^6} \exp\left(\frac{zV}{\lambda^3}\right), \end{aligned} \quad (3.236)$$

$$\frac{a}{kT} \sum_{N=0} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^N \cdot \frac{(V^{N-1})N(N-1)}{N!} = \frac{az^2V}{\lambda^6 kT} \sum_{N=0} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^N \cdot \frac{V^N}{N!} = \frac{aV}{kT} \frac{z^2}{\lambda^6} \exp\left(\frac{zV}{\lambda^3}\right), \quad (3.237)$$

se obține:

$$pV = kT \left[\frac{zV}{\lambda^3} + \ln \left(1 - 4v_0 \frac{z^2V}{\lambda^6} + \frac{aVz^2}{kT\lambda^6} \right) \right], \quad (3.238)$$

iar în final (utilizând aproximația $\ln(1+x) \cong x$)

$$pV \cong kT \left[\frac{zV}{\lambda^3} - \frac{4v_0 z^2 V}{\lambda^6} + \frac{aVz^2}{kT\lambda^6} \right]. \quad (3.239)$$

Intrucât

$$N = - \frac{\partial \mathcal{V}_{\text{van}}}{\partial \mu} = \frac{\partial(pV)}{\partial \mu} = \frac{zV}{\lambda^3} - \frac{8v_0 z^2 V}{\lambda^6} + \frac{2aVz^2}{kT\lambda^6} \quad (3.240)$$

ecuațiile (3.239) și (3.240) pot fi scrise sub forma:

$$p = kT\xi \left[1 + \frac{\eta}{2} \xi \right], \quad (3.241)$$

$$N = V\xi [1 + \eta\xi], \quad (3.242)$$

unde s-au făcut următoarele notații:

$$\frac{z}{\lambda^3} = \xi \text{ și } \frac{2a}{kT} - 8v_0 = \eta. \quad (3.243)$$

Ținând seama că η este o corecție mică, în urma împărțirii relațiilor (3.191) și (3.242) se obține succesiv:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{\eta}{z} \cdot \frac{N}{V} = 1 - \frac{aN}{VkT} + 4v_0 \frac{N}{V}, \quad (3.244)$$

de unde:

$$p + \frac{aN^2}{V^2} = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{4v_0 N}{V} \right) \cong \frac{NkT}{V \left(1 - \frac{4v_0 N}{V} \right)}, \quad (3.245)$$

și în final

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - b) = NkT. \quad (3.246)$$

S-a obținut astfel *ecuația de stare a gazului Van der Waals*, având însă în plus semnificația fizică a celor doi coeficienți empirici a și b (cvadruplul volumului ocupat de atomii din vas) din ecuația empirică de stare.

Probleme

P.3.1. Se consideră un oscilator armonic liniar care oscilează după legea:

$$q = A \cos(\omega t + \varphi). \quad (P.3.1.1)$$

a) Să se deducă ecuația traiectoriei în spațiul fazelor. b) Să se verifice prin calcul direct teorema de conservare a volumului în spațiul fazelor în timpul mișcării.

Rezolvare. a) Impulsul particulei este dat de relația:

$$p = m\dot{q} = m\omega A \sin(\omega t + \varphi). \quad (P.3.1.2)$$

Eliminând timpul între ecuațiile (P.3.1.1) și (P.3.1.2) se obține ecuația traiectoriei în spațiul fazelor:

$$\frac{q^2}{A^2} + \frac{p^2}{m^2 \omega^2 A^2} = 1, \quad (P.3.1.3)$$

aceasta reprezentând o elipsă.

b) Pentru a demonstra prin calcul direct teorema de conservare a volumului în spațiul fazelor în timpul mișcării trebuie verificată relația

$$\Omega_0 = \iint dp_0 dq_0 = \Omega = \iint dp dq = \iint \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} dp_0 dq_0, \quad (\text{P.3.1.4})$$

unde $D = \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)}$ este determinantul (jacobianul) corespunzător transformării.

La momentul inițial $t = 0$,

$$q_0 = A \cos \varphi, \quad (\text{P.3.1.5})$$

$$p_0 = m\omega A \sin \varphi. \quad (\text{P.3.1.6})$$

Eliminând variabila φ între ecuațiile (P.3.1.1), (P.3.1.2), (P.3.1.5) și (P.3.1.6), rezultă:

$$q = q_0 \cos \omega t + \frac{p_0 \sin \omega t}{m\omega}, \quad (\text{P.3.1.7})$$

$$p = -m\omega A q_0 \sin \omega t + p_0 \cos \omega t. \quad (\text{P.3.1.8})$$

Ținând seama de relațiile (P.3.1.5) și (P.3.1.6) determinantul corespunzător transformării devine:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial q}{\partial q_0} & \frac{\partial q}{\partial p_0} \\ \frac{\partial p}{\partial q_0} & \frac{\partial p}{\partial p_0} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos \omega t & -m\omega \sin \omega t \\ \frac{\sin \omega t}{m\omega} & \cos \omega t \end{vmatrix} = 1, \quad (\text{P.3.1.9})$$

iar relația (P.3.1.4) este verificată.

P.3.2. Probabilitatea $d\mathcal{P}(x, y)$ ca variabilele x și y să ia valori cuprinse în intervalele $x, x + dx$ și $y, y + dy$ este:

$$d\mathcal{P}(x, y) = C \exp[-(x^2 + y^2)] dx dy. \quad (\text{P.3.2.1})$$

Să se determine a) constanta de normare și b) expresiile valorilor medii $\langle x \rangle$ și $\langle y \rangle$, știind că variabilele x și y iau valori cuprinse în intervalul $(-\infty, +\infty)$.

Rezolvare. a) Constanta C se calculează din condiția de normare:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathcal{P}(x, y) = C \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-(x^2 + y^2)] dx dy = 1. \quad (\text{P.3.2.2})$$

Întrucât

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (\text{P.3.2.3})$$

din relația (P.3.2.2) rezultă $C = \frac{1}{\pi}$.

b) Pe baza proprietăților probabilităților

$$\mathcal{P}(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathcal{P}(x, y) dy = C \exp(-x^2) dx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2) dy = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \exp(-x^2) dx, \quad (\text{P.3.2.4})$$

iar valoarea medie a variabilei x este:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(x) dx = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp(-x^2) dx = 0. \quad (\text{P.3.2.5})$$

În mod analog se obține $\langle y \rangle = 0$.

P.3.3. Se consideră două recipiente izolate care conțin două gaze ideale monoatomice identice având aceeași temperatură, T și același număr, N de particule aflate la presiuni diferite p_1 și p_2 . În urma punerii în contact a recipientelor să se calculeze: a) presiunea finală, p și b) variația corespunzătoare a entropiei, ΔS .

Rezolvare. a) Ținând seama de ecuația de stare a gazului ideal

$$pV = N_t kT, \quad (\text{P.3.3.1})$$

unde $N_t = N_1 + N_2 = 2N$ și $V = V_1 + V_2$, rezultă:

$$p = \frac{N_t kT}{V_1 + V_2} = \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}. \quad (\text{P.3.3.2})$$

b) Variația entropiei este dată de relația:

$$\Delta S = S_f - S_i = S_f - (S_1 + S_2) = kN \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1 p_2} > 0. \quad (\text{P.3.3.3})$$

P.3.4. Să se calculeze procentul de molecule ale căror viteze sunt cuprinse între viteza cea mai probabilă și viteza pătratică medie.

Rezolvare. Procentul de molecule ale căror viteze sunt cuprinse între viteza cea mai probabilă și viteza pătratică medie se obține prin integrarea funcției de distribuție a vitezilor Maxwell:

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_p}^{\sqrt{\langle v^2 \rangle}} f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{v_p}^{\sqrt{\langle v^2 \rangle}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv. \quad (\text{P.3.4.1})$$

Notând cu

$$x = \alpha^{\frac{1}{2}} v \text{ unde } \alpha = \frac{1}{v_p^2} = \frac{m}{2kT} \quad (\text{P.3.4.2})$$

relația (P.3.4.1) devine:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta N}{N} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_1^{1,22} x^2 \exp(-x^2) dx \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[-\frac{1}{2} x \exp(-x^2) \Big|_1^{1,22} + \frac{1}{2} \int_1^{1,22} \exp(-x^2) dx \right] \approx 0,18. \end{aligned} \quad (\text{P.3.4.3})$$

P.3.5. Să se afle raportul, $\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}$ dintre numărul de molecule cu vitezele cuprinse în intervalul $(v_p, v_p + \Delta v)$ și numărul de molecule cu vitezele cuprinse în intervalul $(\sqrt{\langle v^2 \rangle}, \sqrt{\langle v^2 \rangle} + \Delta v)$, unde v_p și $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ reprezintă viteza cea mai probabilă și respectiv viteza pătratică medie.

Rezolvare. Ținând seama de funcția de distribuție a vitezelor Maxwell:

$$\Delta N = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} N \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 \Delta v, \quad (\text{P.3.5.1})$$

rezultă:

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \exp\left[\frac{m}{2kT} (v_2^2 - v_1^2) \right] \frac{v_1^2}{v_2^2}, \quad (\text{P.3.5.2})$$

unde

$$v_1^2 = v_p^2 = \frac{2kT}{m} \text{ și } v_2^2 = \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}. \quad (\text{P.3.5.3})$$

Înlocuind relația (P.3.15.3) în (P.3.15.2), se obține:

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{2}{3} \exp\left[\frac{m}{2kT} (v_2^2 - v_1^2) \right] = \frac{2}{3} \exp\left(\frac{1}{2} \right) \approx 1,1. \quad (\text{P.3.5.4})$$

P.3.6. Cunoscând expresia funcției de distribuție a vitezelor Maxwell

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv, \quad (\text{P.3.6.1})$$

să se calculeze: a) funcția de distribuție în raport cu energia cinetică a unei molecule, $f(\mathcal{E}_c)d\mathcal{E}_c$ și b) energia cinetică de translație cea mai probabilă, $\mathcal{E}_{c,p}$ a moleculelor unui gaz ideal.

Rezolvare. a) Din expresia energiei cinetice, rezultă:

$$v = \sqrt{\frac{2\mathcal{E}_c}{m}} \text{ și } dv = \frac{1}{\sqrt{2m\mathcal{E}_c}} d\mathcal{E}_c. \quad (\text{P.3.6.2})$$

Înlocuind relația (P.3.6.2) în (P.3.6.1), se obține:

$$f(\mathcal{E}_c)d\mathcal{E}_c = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\mathcal{E}_c} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c}{kT} \right) d\mathcal{E}_c, \quad (\text{P.3.6.3})$$

care reprezintă probabilitatea ca energia cinetică a unei molecule să fie cuprinsă în intervalul $\mathcal{E}_c, \mathcal{E}_c + d\mathcal{E}_c$.

b) Anulând derivata funcției $f(\mathcal{E}_c)$ în raport cu \mathcal{E}_c , rezultă:

$$\mathcal{E}_{c,p} = \frac{1}{2} kT, \quad (\text{P.3.6.4})$$

care nu corespunde vitezei celei mai probabile $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$.

P.3.7. Să se calculeze a) masa coloanei de aer din atmosfera Pământului având secțiunea $S = 1 \text{ m}^2$ și înălțimea $h = 1000 \text{ m}$ și b) greutatea acesteia la înălțime infinită. Se consideră că temperatura $T = 280 \text{ K}$, accelerația gravitațională $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ și că acestea nu variază cu înălțimea. Se cunoaște: $R = 8314,33 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}$ și $p(0) = 10^5 \text{ N/m}^2$.

Rezolvare. a) Masa de aer cuprinsă între cotele $y, y + dy$ este:

$$dm = \rho S dy, \quad (\text{P.3.7.1})$$

unde densitatea ρ a gazului variază cu înălțimea după legea (P.3.17.4):

$$\rho(y) = \rho(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgy}{RT}\right) = \rho(0) \cdot \exp\left[-\frac{\rho(0)gy}{p(0)}\right], \quad (\text{P.3.7.2})$$

$\rho(0)$ fiind densitatea la suprafața Pământului.

Ținând seama de relațiile (P.3.7.1) și (P.3.7.2) masa totală a coloanei de aer este dată de relația:

$$m = \int_0^h \rho(0) \cdot \exp\left[-\frac{\rho(0)gy}{p(0)}\right] S dy = \frac{Sp(0)}{g} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\rho(0)gh}{p(0)}\right] \right\} = 12000 \text{ kg}. \quad (\text{P.3.7.3})$$

b) În cazul când $h \rightarrow \infty$ masa totală de aer din relația (P.3.7.3) devine $m = \frac{Sp(0)}{g}$,

iar greutatea acesteia

$$G = Sp(0) = 10^5 \text{ N}. \quad (\text{P.3.7.4})$$

P.3.8. Să se calculeze a) raportul concentrațiilor hidrogenului ($\mu_1 = 2 \text{ kg/kmol}$) față de bioxidul de carbon ($\mu_2 = 44 \text{ kg/kmol}$) funcție de înălțime și b) înălțimea la care acest raport se triplează presupunând că la nivelul solului cele două gaze au aceleași concentrații. Se consideră că temperatura $T = 280 \text{ K}$, accelerația gravitațională $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ și că acestea nu variază cu înălțimea. Se cunoaște: $R = 8314,33 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}$.

Rezolvare. Concentrațiile celor două gaze variază cu înălțimea după legea:

$$n_1(h) = n_1(0) \cdot \exp\left(-\frac{\mu_1 gh}{RT}\right) \text{ și } n_2(h) = n_2(0) \cdot \exp\left(-\frac{\mu_2 gh}{RT}\right). \quad (\text{P.3.8.1})$$

Raportul concentrațiilor hidrogenului față de bioxidul de carbon funcție de înălțime este dat de relația:

$$\frac{n_1(h)}{n_2(h)} = \frac{n_1(0)}{n_2(0)} \cdot \exp\left[\frac{gh}{RT}(\mu_2 - \mu_1)\right]. \quad (\text{P.3.8.2})$$

b) Înălțimea la care raportul dat de relația (P.3.18.2) se dublează este:

$$h = \frac{RT \ln 3}{g(\mu_2 - \mu_1)} \approx 6,24 \text{ km}. \quad (\text{P.3.8.3})$$