

459405

VLAD POPA-NIȚĂ

FIZICA MOLECULARA

Partea a II-a

TEORIA CINETICĂ

ȘI

ELEMENTE DE FIZICĂ STATICĂ

Editura Universității din București

- 1998 -



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota III 450405.
C100000866
Inventar

VLAD POPA - NIȚĂ

FIZICA MOLECULARĂ

Partea a II-a

TEORIA CINETICĂ ȘI ELEMENTE DE FIZICĂ STATICĂ

Editura Universității din București

– 1998 –

Referenți științifici: **Prof. dr. C. N. PLĂVIȚU**
Conf. dr. Gh. CIOBANU

UNIVERSITATEA
III 459405 dublă

© Editura Universității din București
Șos. Panduri 90-92, București - 76235; Tel./Fax: 410.23.84

B.C.U. București



C199900866

ISBN 973 – 575 – 272 – 7

1. INTRODUCERE

1.1. Obiect. Istoric

Termodinamica (studiul macroscopic al fenomenelor termice) nu implică nici o ipoteză asupra structurii interne a sistemelor. Principiile termodinamicii sunt o generalizare a rezultatelor experimentale și permit determinarea proprietăților termice și calorice ale sistemelor fără a putea determina însă ecuațiile de stare.

Se poate trece peste această limită a termodinamicii numai abordând microscopic studiul fenomenelor termice. Descrierea microscopică a fenomenelor termice are următoarele caracteristici: i) sunt făcute presupuneri cu privire la structura materiei, ii) este necesar un număr mare de parametri care nu pot fi determinați experimental. Studiul microscopic al fenomenelor termice a urmat două căi diferite. Prima din punct de vedere istoric, teoria cinetică sau dinamică aplică legile mecanicii constituenților sistemului, determinând în cazul gazelor ecuațiile de stare. Acest subiect a fost dezvoltat de Clausius, Maxwell și Boltzmann. Maxwell a descoperit legea de distribuție a vitezelor moleculare în 1859, iar Boltzmann a formulat ecuația fundamentală a fenomenelor de transport în 1872. A doua direcție de dezvoltare, termodinamica statistică (sau mecanica statistică sau încă fizica statistică) a fost fundamentată de Boltzmann (1872) și Gibbs (1902) (fizica statistică clasică), iar apoi după dezvoltarea mecanicii cuantice, Bose și Einstein, Fermi și Dirac au pus bazele fizicii statistice cuantice. Fizica statistică ignoră considerarea individuală a constituenților sistemului, aplicând considerații probabilistice globale. Proprietățile medii ale unui număr foarte mare de obiecte pot fi determinate chiar în absența informației despre un obiect individual. Natura acestor obiecte poate fi extrem de diferită, de la moleculele unui gaz la unde elastice în solide etc. Fizica statistică permite determinarea ecuațiilor de stare și de asemenea furnizează o interpretare fundamentală a conceptului de entropie și a principiului doi al termodinamicii.

Această parte a cursului este structurată în felul următor: în Capitolul 1 sunt prezentate noțiuni fundamentale ale teoriei probabilității aplicate atât variabilelor aleatoare cu spectrul discret, cât și celor cu spectrul continuu. În Capitolul 2 este descrisă funcția de distribuție canonică, iar în Capitolul 3 teoria cinetică a gazului ideal aflat în stare de echilibru, este prezentată ca o aplicație a distribuției canonice. Studiul fluidului Van der Waals este abordat în Capitolul 4, iar Capitolul 5 este dedicat studiului fenomenelor de transport.

1.2. Noțiuni de teoria probabilității

Considerăm un sistem fizic A cu care putem face experiențe. În unele cazuri efectul particular care rezultă din efectuarea unei singure experiențe nu poate fi prevăzut cu certitudine; fie că acest lucru este intrinsec imposibil (ca în cazul mecanicii cuantice), fie că informația disponibilă despre sistem este insuficientă pentru o prezicere unică. Deși nu este posibil să se facă afirmații despre rezultatul unei singure experiențe este totuși posibil să se facă preziceri dacă se efectuează un număr mare de experiențe similare. Suntem astfel conduși la o descriere statistică a sistemului, adică la o descriere în termeni probabilistici. În general problema poate fi abordată în două moduri:

i) Ansamblu statistic temporal. Efectuăm cu sistemul A un set de N experiențe și fie N_i numărul de cazuri în care se obține un anumit rezultat (eveniment) i , care ne interesează. Probabilitatea de apariție a evenimentului i este

$$P_i \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (1.1)$$

Când N este foarte mare, o repetare a setului de experiențe va duce cu o reproductibilitate foarte bună la același raport $\frac{N_i'}{N'}$, astfel încât definiția (1.1) devine neambiguă în limita $N \rightarrow \infty$.

ii) Ansamblu statistic spațial. În loc să ne îndreptăm atenția asupra unui singur sistem A care ne interesează, analizăm un ansamblu alcătuit dintr-un număr N de sisteme identice cu sistemul A . Fiecare sistem din ansamblu este supus aceluiași experiment ca A . Dacă presupunem că din cele N sisteme din ansamblu, în N_i sisteme se obține evenimentul i , probabilitatea de apariție a evenimentului i este:

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (1.2)$$

Cele două abordări sunt echivalente numai dacă situația analizată nu depinde de timp.

1.2.1. Proprietăți ale probabilității

Probabilitatea P_i are următoarele proprietăți:

i) P_i este un număr cuprins între 0 și 1

$$0 \leq P_i \leq 1 \quad (1.3)$$

Evenimentul care are $P_i = 0$ se numește eveniment imposibil iar cel cu $P_i = 1$ se numește eveniment cert.

ii) Presupunem că o experiență efectuată cu sistemul A ne duce la un rezultat i din cele n rezultate posibile mutual exclusive. Considerăm că în N_1 experiențe s-a obținut rezultatul 1, în N_2 rezultatul 2, ..., în N_n evenimentul n . Deoarece aceste n evenimente sunt mutual exclusive și epuizează toate posibilitățile, obținem

$$N_1 + N_2 + \dots + N_n = N$$

Împărțind prin N această relație, se obține condiția de normare a probabilității:

$$\sum_{i=1}^n P_i = 1 \quad (1.4)$$

iii) Considerăm două evenimente mutual exclusive cu probabilitățile de apariție P_i și respectiv P_j . Probabilitatea ca evenimentul i sau evenimentul j să apară ca rezultat al unei experiențe este dată de relația

$$P(i \cup j) = P_i + P_j \quad (1.5)$$

iv) Considerăm două evenimente statistic independente sau necorelate cu probabilitățile de apariție P_i și respectiv P_j . Atunci

$$P(i \cap j) = P_i \cdot P_j \quad (1.6)$$

1.2.2. Valoare medie, dispersie, fluctuație și fluctuație relativă

Presupunem că o variabilă x a unui sistem oarecare poate lua una din cele n valori posibile: x_1, x_2, \dots, x_n cu probabilitățile P_1, P_2, \dots, P_n . Aceasta înseamnă că într-un ansamblu de N sisteme identice (cu N foarte mare) variabila x ia valoarea x_i în $N_i = NP_i$ sisteme (sau dacă asupra sistemului efectuăm N experiențe în $N_i = NP_i$ experiențe, variabila x la valoarea x_i). Specificarea tuturor probabilităților P_i pentru toate cele n valori posibile x_i ale variabilei x constituie o descriere statistică completă a sistemului. În majoritatea cazurilor este însă suficient

de a defini anumii parametri care descriu distribuția valorilor posibile ale variabilei x în ansamblu. Acești parametri sunt: valoarea medie, dispersie, fluctuație și fluctuație relativă.

Valoarea medie a variabilei aleatoare x în ansamblu este definită prin relația:

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^n P_i x_i \quad (1.7)$$

Acest parametru indică valoarea centrală a lui x în jurul căreia sunt distribuite valorile x_i . Analog, valoarea medie a unei funcții $f(x)$ este definită prin expresia:

$$\langle f \rangle = \sum_{i=1}^n P_i f(x_i) \quad (1.8)$$

Proprietățile mediei sunt:

i) valoarea medie a sumei este egală cu suma valorilor medii

$$\langle f + g \rangle = \sum_{i=1}^n P_i [f(x_i) + g(x_i)] = \sum_{i=1}^n P_i f(x_i) + \sum_{i=1}^n P_i g(x_i) = \langle f \rangle + \langle g \rangle \quad (1.9)$$

ii) media unei constante este egală cu constanta

$$\langle c \rangle = \sum_{i=1}^n P_i c = c \sum_{i=1}^n P_i = c \quad (1.10)$$

Parametrul care măsoară împrăștierea valorilor posibile ale variabilei aleatoare x în jurul valorii medii este dispersia (sau media pătratului abaterii de la medie) definită prin relația:

$$\begin{aligned} \langle (x_i - \langle x \rangle)^2 \rangle &= \sum_{i=1}^n P_i (x_i - \langle x \rangle)^2 = \sum_{i=1}^n P_i (x_i^2 - 2x_i \langle x \rangle + \langle x \rangle^2) = \\ &= \sum_{i=1}^n P_i x_i^2 - 2\langle x \rangle \sum_{i=1}^n P_i x_i + \langle x \rangle^2 \sum_{i=1}^n P_i = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned} \quad (1.11)$$

Dispersia nu poate fi negativă, deoarece fiecare termen al sumei $\sum_{i=1}^n P_i (x_i - \langle x \rangle)^2$ este nenegativ.

Dispersia se anulează numai dacă toate valorile x_i ale variabilei aleatoare sunt egale cu $\langle x \rangle$.

Dacă dispersia este foarte mică, trebuie ca toți termenii sumei $\sum_{i=1}^n P_i (x_i - \langle x \rangle)^2$ să fie foarte mici,

deci ($\forall i$), $P_i (x_i - \langle x \rangle)^2$ trebuie să fie foarte mic, deci cel puțin unul din factori trebuie să fie mic.

Astfel, ori $(x_i - \langle x \rangle)$ este mic (variabila aleatoare ia valori apropiate de valoarea medie) sau variabila aleatoare ia valori x_i depărtate de $\langle x \rangle$, dar atunci probabilitatea P_i trebuie să fie foarte mică. Astfel, dacă dispersia este foarte mică, nu pot fi realizate cu o probabilitate apreciabilă decât valorile foarte apropiate de valoarea medie, celelalte valori fiind improbabile.

O măsură liniară a împrăștirii valorilor posibile x_i este dată de rădăcina pătrată din dispersie numită abatere pătratică medie sau fluctuație, care conform relației (1.11) are expresia:

$$\sqrt{\langle (x_i - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad (1.12)$$

Fluctuația relativă se definește prin raportul dintre fluctuație și valoarea medie:

$$\frac{\sqrt{\langle (x_i - \langle x \rangle)^2 \rangle}}{\langle x \rangle} = \frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}}{\langle x \rangle} \quad (1.13)$$

Aceste argumente se pot generaliza în cazul mai multor variabile. Considerăm cazul a două variabile. Variabila x poate lua una din valorile posibile x_i cu $1 \leq i \leq n$ și variabila y una din valorile y_j cu $1 \leq j \leq m$. Fie P_{ij} probabilitatea ca x să ia valoarea x_i și y să ia valoarea y_j . Condiția de normare devine în acest caz

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m P_{ij} = 1 \quad (1.14)$$

Probabilitatea P_i ca variabila aleatoare x să ia valoarea x_i , indiferent de valoarea luată de variabila aleatoare y , este suma probabilităților tuturor situațiilor posibile consistente cu valoarea x_i ,

$$P_i = \sum_{j=1}^m P_{ij} \quad (1.15)$$

Similar, probabilitatea P_j ca y să ia valoarea y_j indiferent de valoarea pe care o ia x este dată de

$$P_j = \sum_{i=1}^n P_{ij} \quad (1.16)$$

Fiecare din probabilitățile P_i și P_j sunt normate. De exemplu

$$\sum_{i=1}^n P_i = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m P_{ij} = 1 \quad (1.17)$$

Un caz important este acela în care probabilitatea ca o variabilă să ia o anumită valoare, nu depinde de valoarea luată de cealaltă variabilă. În acest caz variabilele sunt statistic independente, sau necorelate și conform relației (1.6)

$$P_{ij} = P_i \cdot P_j \quad (1.18)$$

Valoarea medie a oricărei funcții $F(x, y)$ este definită prin relația

$$\langle F \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m P_{ij} F(x_i, y_j) \quad (1.19)$$

1.3. Distribuția binomială. Relația Boltzmann

Subliniem importanța deosebită a acestui paragraf atât prin exemplificarea noțiunilor introduse în paragraful precedent, cât și prin introducerea unor concepte fundamentale cu care operează fizica statistică.

Problema la care dorim să răspundem poate fi formulată simplu în felul următor. Într-un recipient de volum V_0 izolat adiabatic, se află un gaz ideal alcătuit din N molecule. Presupunem că vasul este împărțit în două părți de volume V_1 și respectiv V_2 .

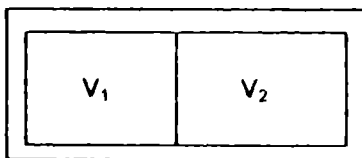


Figura 1.1

Evident $V_0 = V_1 + V_2$. Fie p probabilitatea ca o moleculă să se afle în volumul V_1 și q ca ea să se găsească în V_2 . Din condiția de normare obținem $p + q = 1$. Care este probabilitatea ca n molecule să se găsească în V_1 și restul $n' = N - n$ în V_2 ?

Deoarece gazul este ideal, moleculele nu interacționează între ele și pot fi considerate statistic independente, astfel încât probabilitatea de apariție a unei configurații particulare în care n molecule se află în V_1 , iar restul $n' = N - n$ se găsesc în V_2 , poate fi scrisă: $p^n q^{n'}$. Dar această situație în care n molecule se găsesc în V_1 se poate realiza în mai multe moduri (vezi tabelul 1.1 unde litera S indică moleculele care se găsesc în V_1 , iar litera D moleculele care se găsesc în V_2). Numărul moleculelor care se găsesc în V_1 este n , iar al celor care se găsesc în V_2 este n' . Numărul Ω_N al configurațiilor posibile în care n molecule din cele N se găsesc în V_1 este indicat în ultima coloană).

TABELUL 1.1

1	2	3	4	n	n'	Ω_N
S	S	S	S	4	0	1
S	S	S	D	3	1	4
S	S	D	S	3	1	
S	D	S	S	3	1	
D	S	S	S	3	1	
S	S	D	D	2	2	6
S	D	S	D	2	2	
S	D	D	S	2	2	
D	S	S	D	2	2	
D	S	D	S	2	2	
D	D	S	S	2	2	
S	D	D	D	1	3	4
D	S	D	D	1	3	
D	D	S	D	1	3	
D	D	D	S	1	3	
D	D	D	D	0	4	1

Pentru a determina numărul configurațiilor posibile în care n molecule se găsesc în V_1 și restul $n' = N - n$ se găsesc în V_2 , trebuie contorizat numărul de căi distincte în care N obiecte, din care n indiscernabile de un tip și n' indiscernabile de alt tip, pot fi plasate în $N = n + n'$ locuri posibile. Astfel, primul loc poate fi ocupat de unul din cele N obiecte, locul doi poate fi ocupat de unul din cele $N - 1$ obiecte rămase ... locul N poate fi ocupat de ultimul obiect. Deci toate locurile disponibile pot fi ocupate în $N(N-1)\dots 1 = N!$ moduri posibile. Dar această contorizare consideră fiecare obiect discernabil (cu etichetă). Dar, deoarece n obiecte de tipul 1 (moleculele aflate în V_1) sunt indiscernabile toate permutările $n!$ ale acestor obiecte conduc la aceeași situație. Similar, toate cele $n'!$ permutări ale obiectelor de tipul 2 (moleculele aflate în V_2) conduc la aceeași situație. Astfel, împărțind numărul total de permutări $N!$ prin numărul de permutări irelevante $n!n'!$ obținem numărul total de căi distincte în care N obiecte pot fi aranjate în N locuri dacă n sunt de un tip și $n' = N - n$ de alt tip. Probabilitatea căutăată devine

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \text{ cu } p + q = 1 \quad (1.20)$$

Această probabilitate constituie răspunsul la următoarea problemă generală: fie N evenimente statistic independente; probabilitatea ca un eveniment să se realizeze este p iar probabilitatea ca el să nu se realizeze este q . Care este probabilitatea $P_N(n)$ ca n evenimente să se realizeze, iar n' să nu se realizeze?

Probabilitatea dată de (1.20) îndeplinește condiția de nomare

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1 \quad (1.21)$$

Deoarece probabilitatea (1.20) apare în expresia dezvoltării binomului Newton, ea se numește distribuție binomială.

Analizând informația cuprinsă în tabelul 1.1 putem nota următoarele observații. Starea termodinamică a sistemului (numită în cadrul fizicii statistice macrostare) este complet specificată de numărul de molecule dintr-o partiție a vasului. Numărul de căi distincte în care se realizează macrostarea se numește numărul de microstări compatibile cu macrostarea dată (sau ponderea statistică a macrostării). De exemplu, macrostarea $n=3$; $n'=1$ se poate realiza în $\Omega=4$ moduri diferite. Numărul de microstări compatibile cu macrostarea de echilibru este maxim (în exemplul din tabelul 1.1. $\Omega=6$). Nu există nici un motiv de a prefera una sau alta dintre microstările compatibile cu macrostarea de echilibru, astfel încât toate microstările compatibile cu o macrostare de echilibru sunt echiprobabile.

Evoluția unui sistem izolat are loc din punct de vedere macroscopic (termodinamic) în sensul creșterii entropiei, iar microscopic (statistic) în sensul creșterii numărului de microstări compatibile cu macrostarea dată. Legătura dintre entropia S și ponderea statistică a macrostării se numește relația Boltzmann. Considerăm două sisteme macroscopice oarecare aflate în stare de echilibru termodinamic. Legătura dintre S și Ω pentru fiecare sistem poate fi scrisă

$$S_1 = f_1(\Omega_1) ; \quad S_2 = f_2(\Omega_2) \quad (1.22)$$

Aducând cele două sisteme în contact, entropia sistemului format este dată de

$$S = S_1 + S_2 \quad (1.23)$$

Presupunem că cele două sisteme aduse în contact interacționează slab astfel încât pot fi considerate statistic independente. Deci, folosind (1.6):

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad (1.24)$$

Deoarece sistemul final format este în echilibru

$$S = f(\Omega) \quad (1.25)$$

și combinând relațiile (1.23) și (1.24) obținem

$$f(\Omega) = f(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = f_1(\Omega_1) + f_2(\Omega_2) \quad (1.26)$$

Diferențind această egalitate

$$\frac{df}{d\Omega} d\Omega = \frac{df_1}{d\Omega_1} d\Omega_1 + \frac{df_2}{d\Omega_2} d\Omega_2 \quad (1.27)$$

și egalitatea (1.24)

$$d\Omega = \Omega_1 d\Omega_2 + \Omega_2 d\Omega_1 \quad (1.28)$$

obținem

$$\left(\frac{df}{d\Omega} \Omega_1 - \frac{df_2}{d\Omega_2} \right) d\Omega_2 + \left(\frac{df}{d\Omega} \Omega_2 - \frac{df_1}{d\Omega_1} \right) d\Omega_1 = 0 \quad (1.29)$$

Deoarece Ω_1 și Ω_2 sunt independente, din relația (1.29) obținem

$$\frac{df}{d\Omega} \Omega_1 = \frac{df_2}{d\Omega_2} \quad \text{și} \quad \frac{df}{d\Omega} \Omega_2 = \frac{df_1}{d\Omega_1} \quad (1.30)$$

și apoi

$$\Omega \frac{df}{d\Omega} = \Omega_2 \frac{df_2}{d\Omega_2} = \Omega_1 \frac{df_1}{d\Omega_1} = k \quad (1.31)$$

unde k este o constantă universală (nu depinde de natura sistemului), numită constanta Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$). Deci

$$df = k \frac{d\Omega}{\Omega} \quad (1.32)$$

Integrând relația (1.32), considerând constanta de integrare 0 (conform principiului III al termodinamicii) obținem relația Boltzmann

$$S = f(\Omega) = k \ln \Omega \quad (1.33)$$

relație fundamentală, deoarece exprimă legătura dintre un parametru macroscopic S și unul microscopic.

Revenind la distribuția binomială (1.20), pot fi determinate valoarea medie, dispersia și fluctuația relativă conform definițiilor (1.7), (1.11) și (1.13). Valoarea medie a variabilei aleatoare n este dată de:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} np^n q^{N-n} \quad (1.34)$$

Pentru a calcula această sumă, putem scrie

$$np^n = p \frac{\partial}{\partial p} (p^n) \quad (1.35)$$

și atunci valoarea medie devine

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p \frac{\partial}{\partial p} (p^n) q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \left[\sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \right] = \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = Np(p+q)^{N-1} = Np \end{aligned} \quad (1.36)$$

deoarece $p+q=1$.

Analog, aplicând relația (1.35) de două ori:

$$n^2 p^n = n \cdot np^n = np \frac{\partial}{\partial p} (p^n) = p \frac{\partial}{\partial p} (np^n) = p \frac{\partial}{\partial p} \left[p \frac{\partial}{\partial p} (p^n) \right] = p \frac{\partial}{\partial p} (p^n) + p^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} p^n$$

Valoarea pătratică medie devine succesiv:

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle &= \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} n^2 p^n q^{N-n} = \\ &= \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p \frac{\partial}{\partial p} (p^n) q^{N-n} + \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} (p^n) q^{N-n} = \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} \left[\sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \right] + p^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} \left[\sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \right] = \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N + p^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} (p+q)^N = Np(p+q)^{N-1} + N(N-1)p^2(p+q)^{N-2} = \\ &= Np + N(N-1)p^2 \end{aligned} \quad (1.37)$$

Dispersia este dată de

$$\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Npq \quad (1.38)$$

iar fluctuația relativă devine

$$\frac{\sqrt{\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \sqrt{\frac{p}{q}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.39)$$

Presupunem pentru simplitate că partiția din figura 1.1 este introdusă la jumătatea vasului. Atunci $p = q = \frac{1}{2}$ și $\langle n \rangle = N/2$, iar fluctuația relativă are valoarea $1/\sqrt{N}$. Aceste două mărimi conțin o cantitate apreciabilă de informație asupra distribuției numărului de molecule dintr-o partiție a vasului. Astfel, apar cu o probabilitate apreciabilă numai acele valori ale lui n care se află în vecinătatea lui $\langle n \rangle = N/2$, iar împrăștierea acestor valori în jurul valorii medii este dată de $1/\sqrt{N}$. Când recipientul conține un mol de gaz, N este egal cu numărul lui Avogadro $N \approx 10^{26}$. În acest caz fluctuația relativă are valoarea $\sim 10^{-13}$, așa de mică încât poate fi neglijată. Astfel definiția sistemului termodinamic (sistem alcătuit dintr-un număr foarte mare, dar finit de constituenți), devine evidentă.

Deoarece fluctuația relativă $\sim 1/\sqrt{N}$ (subliniem generalitatea acestui rezultat, chiar dacă a fost dedus pentru o distribuție particulară) când N este foarte mare, fluctuația relativă devine neglijabilă și valorile variabilei aleatoare coincid cu valoarea medie. Valorile variabilei aleatoare diferite de valoarea medie sunt practic improbabile. Deci, în acest caz funcția de distribuție are un maxim extrem de pronunțat în jurul valorii medii, fiind practic zero în rest (vezi figura 1.2).

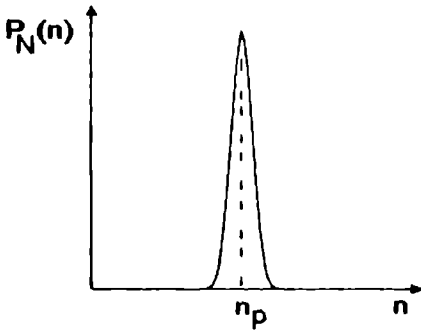


Figura 1.2

Valoarea variabilei aleatoare pentru care funcția de distribuție este maximă, se numește valoarea cea mai probabilă. Valoarea cea mai probabilă n_p se determină din condiția ca

$P_N(n)$ să fie maxim

$$\frac{dP_N(n)}{dn} = 0$$

sau echivalent, din condiția ca $\ln P_N$ să fie maxim

$$\frac{d \ln P_N(n)}{dn} = \frac{1}{P_N} \cdot \frac{dP_N(n)}{dn} = 0 \quad (1.40)$$

Considerând logaritmul distribuției binomiale (1.20) obținem

$$\ln P_N(n) = \ln N! - \ln n! - \ln(N - n)! + n \ln p + (N - n) \ln q \quad (1.41)$$

În limita N foarte mare, folosind formula Stirling simplificată (A4) derivata lui (1.41) devine cu o bună aproximație

$$\frac{d \ln P_N(n)}{dn} = \ln \frac{(N - n)p}{nq} \quad (1.42)$$

Condiția necesară de extrem (1.40) implică

$$(N - n)p = nq$$

de unde se obține valoarea cea mai probabilă a variabilei aleatoare

$$n_p = Np = \langle n \rangle \quad (1.43)$$

În cazul particular al distribuției binomiale valoarea cea mai probabilă a variabilei aleatoare este egală cu valoarea sa medie. Subliniem că acesta nu este un rezultat general, ci în general cele două valori sunt apropiate, dar nu coincid.

1.4. Variabile aleatoare cu spectru continuu

Considerăm cazul unei variabile aleatoare x care poate lua orice valoare în domeniul continuu $[a_1, a_2]$. O descriere probabilistică a acestei situații implică cunoașterea probabilității ca variabila x să ia valori cuprinse în intervalul infinitesimal $[x, x + dx]$. Această probabilitate este proporțională cu mărimea intervalului dx și poate fi scrisă în forma:

$$dP(x) = \mathcal{P}(x)dx \quad (1.44)$$

unde $\mathcal{P}(x)$ se numește densitate de probabilitate, sau funcție de distribuție. Condiția de normare se scrie în acest caz

$$\int_{a_1}^{a_2} dP(x) = \int_{a_1}^{a_2} \mathcal{P}(x)dx = 1 \quad (1.45)$$

Media oricărei funcții care depinde de x este:

$$\langle f \rangle = \int_{a_1}^{a_2} f(x)dP(x) = \int_{a_1}^{a_2} f(x)\mathcal{P}(x)dx \quad (1.46)$$

astfel încât valoarea medie a variabilei aleatoare este dată de

$$\langle x \rangle = \int_{a_1}^{a_2} x\mathcal{P}(x)dx \quad (1.47)$$

Iar valoarea pătratică medie are expresia:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{a_1}^{a_2} x^2\mathcal{P}(x)dx \quad (1.48)$$

Cunoscând funcția de distribuție $\mathcal{P}(x)$, dispersia, fluctuația și fluctuația relativă pot fi calculate cu ajutorul expresiilor (1.47) și (1.48).

Un caz deosebit de interesant este acela în care variabila aleatoare x ia cu certitudine o valoare x_0 din domeniul $(-\infty, \infty)$. Valoarea x_0 fiind realizată cu probabilitatea egală cu unitatea, obținem:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{x_0 - \epsilon}^{x_0 + \epsilon} \mathcal{P}(x)dx = 1 \quad (1.49)$$

Acest lucru nu este posibil decât dacă funcția de distribuție are următoarea expresie (vezi figura 1.3).

$$\mathcal{P}(x) = \begin{cases} \infty & \text{pentru } x = x_0 \\ 0 & \text{pentru } x \neq x_0 \end{cases} \quad (1.50)$$

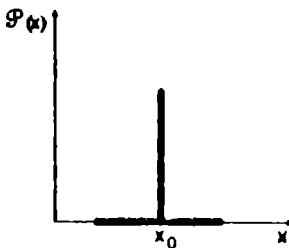


Figura 1.3

În acest caz ideal în care variabila aleatoare nu poate lua decât valoarea x_0 (deci fluctuația relativă se anulează) funcția de distribuție definită prin (1.50) se notează cu $\delta(x - x_0)$ și se numește funcția Dirac, având următoarele proprietăți:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1 \quad (1.51)$$

și

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0) \quad (1.52)$$

Generalizarea rezultatelor în cazul mai multor variabile este imediată. Considerăm cazul a două variabile x și y care pot lua valori în domeniul $[a_1, a_2]$ și respectiv $[b_1, b_2]$. Probabilitatea ca x să ia valori în intervalul $[x, x + dx]$ și y în intervalul $[y, y + dy]$ este:

$$dP(x, y) = \mathcal{P}(x, y) dx dy \quad (1.53)$$

cu condiția de normare

$$\int_{a_1}^{a_2} \int_{b_1}^{b_2} \mathcal{P}(x, y) dx dy = 1 \quad (1.54)$$

Valoarea medie a oricărei funcții $F(x, y)$ este dată de:

$$\langle F \rangle = \int_{a_1}^{a_2} \int_{b_1}^{b_2} F(x, y) \mathcal{P}(x, y) dx dy \quad (1.55)$$

Probabilitatea ca variabila x să ia valori cuprinse între x și $x + dx$ indiferent de valoarea variabilei y este:

$$dP(x) = \mathcal{P}(x) dx = \int_{b_1}^{b_2} \mathcal{P}(x, y) dx dy \quad (1.56)$$

iar

$$\mathcal{P}(x) = \int_{b_1}^{b_2} \mathcal{P}(x, y) dy \quad (1.57)$$

Evident $\mathcal{P}(x)$ îndeplinește condiția de normare

$$\int_{a_1}^{a_2} \mathcal{P}(x) dx = 1 \quad (1.58)$$

Dacă cele două variabile sunt statistic independente, sau necorelate, conform proprietății (1.6) rezultă

$$\mathcal{P}(x, y) = \mathcal{P}(x) \mathcal{P}(y) \quad (1.59)$$

Noțiunile prezentate în acest paragraf vor fi exemplificate în următorul, cu ajutorul funcției de distribuție Gauss.

1.5. Funcția de distribuție Gauss

Funcția de distribuție Gauss are următoarea expresie standard

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.60)$$

Să verificăm dacă $\mathcal{P}(x)$ este normată la unitate.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(x) dx &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = 1 \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \sqrt{2\pi\sigma^2} = 1 \end{aligned} \quad (1.61)$$

unde am folosit schimbarea de variabilă $y = x - \mu$, iar evaluarea integralei s-a făcut cu ajutorul expresiei (B6).

Valoarea medie a variabilei aleatoare x poate fi determinată în felul următor:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x \mathcal{P}(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} y e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy + \mu \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy \right] \end{aligned} \quad (1.62)$$

unde am folosit aceeași schimbare de variabilă $y = x - \mu$. Prima integrală se anulează deoarece integrandul este impar și intervalul de integrare este simetric în jurul originii, iar a doua integrală poate fi evaluată cu ajutorul (B6). Astfel se obține rezultatul

$$\langle x \rangle = \mu \quad (1.63)$$

Valoarea patrică medie a variabilei aleatoare este dată de

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \mathcal{P}(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy + 2\mu \int_{-\infty}^{\infty} y e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy + \mu^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy \right] \end{aligned}$$

unde $y = x - \mu$. Integrala a doua se anulează, iar celelalte două au fost evaluate în Anexa B (expresiile (B7) și (B6)), astfel încât obținem rezultatul

$$\langle x^2 \rangle = \sigma^2 + \mu^2 \quad (1.64)$$

Folosind expresiile (1.63) și (1.64) obținem pentru dispersie, fluctuație și fluctuație relativă, respectiv valorile:

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \sigma^2 + \mu^2 - \mu^2 = \sigma^2 \quad (1.65)$$

$$\sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sigma \quad (1.66)$$

$$\frac{\sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}}{\langle x \rangle} = \frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}}{\langle x \rangle} = \frac{\sigma}{\mu} \quad (1.67)$$

Valoarea cea mai probabilă a variabilei aleatoare este dată de condiția

$$\frac{d\mathcal{P}}{dx} = 0 \quad (1.68)$$

cea ce conduce la rezultatul

$$x_p = \mu = \langle x \rangle \quad (1.69)$$

Reprezentarea schematică a funcției de distribuție Gauss este prezentată în figura 1.4.

Valoarea maximă a funcției de distribuție (obținută pentru $x_p = \mu$) este $\mathcal{P}(\mu) = 1/\sqrt{2\pi\sigma^2}$ iar lățimea curbei este dată de fluctuație, având valoarea σ (conform relației (1.66)).

Cu scăderea parametrului σ curba se înalță și se îngustează cu condiția însă ca aria mărginită de curbă și axa absciselor să fie egală cu unitatea. Când $\sigma \rightarrow 0$ funcția de distribuție Gauss tinde către funcția de distribuție Dirac (vezi figura 1.3) caz în care variabila x ia cu certitudine valoarea μ .

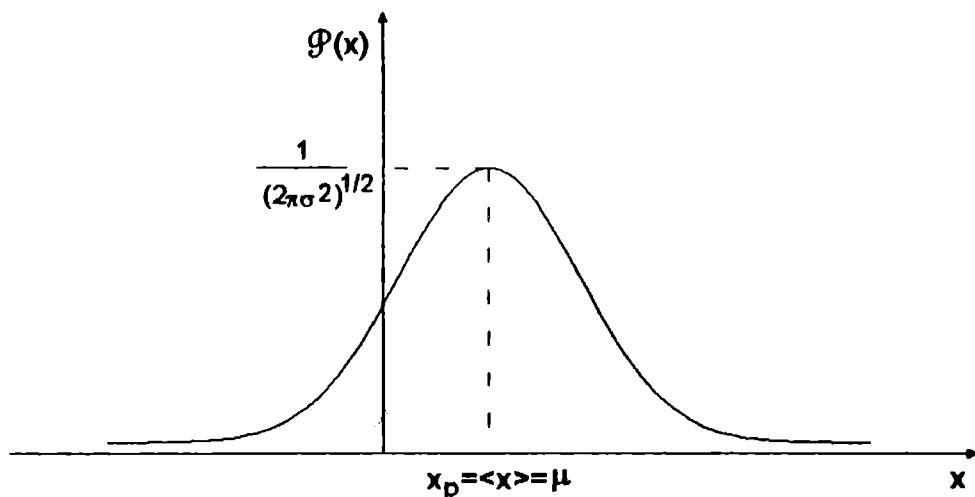


Figura 1.4

Probleme

1.1 Cum se comportă ponderea statistică a macrostării dacă sistemul termodinamic efectuează un proces adiabatic reversibil?

R: $\Omega = \text{const}$

1.2 Un sistem termodinamic trece din starea 1 în starea 2 unde $\Omega_2 = 2\Omega_1$. Cât este ΔS_{12} ?

R: $\Delta S_{12} = k \ln 2$

1.3 Ponderea statistică a macrostării unei mase de gaz este Ω_1 . Determinați ponderea statistică a unei mase de ori mai mare din același gaz aflat în aceleași condiții de temperatură și presiune.

R: $\Omega_2 = \Omega_1^n$

1.4 Considerăm variabila aleatoare x care poate lua valorile $1, 2, \dots, n, \dots$ cu probabilitățile $1/2, 1/4, \dots, 1/2^n, \dots$. Să se calculeze: i) $\langle x \rangle$; ii) dispersia; iii) fluctuația relativă.

R: i) $\langle x \rangle = 2$; ii) $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = 2$; iii) $\sqrt{2}/2$.

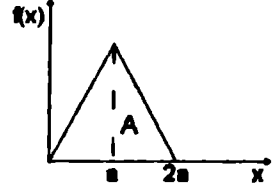
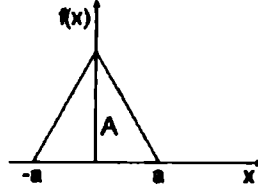
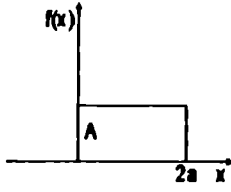
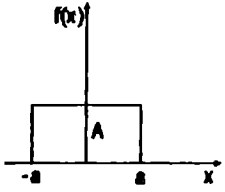
1.5 Un gaz ideal alcătuit din N molecule se află în stare de echilibru termodinamic într-un vas izolat de mediul exterior. Care este probabilitatea ca spontan cele N molecule să se strângă într-o treime din volumul inițial?

R: $1/3^N$

1.6 Să se arate că în limita $p \ll 1$ și $n \ll N$, distribuția binomială (1.20) devine distribuția Poisson: $P(n) = \lambda^n e^{-\lambda} / n!$. Să se determine condiția de normare și $\langle n \rangle$.

1.7 Să se arate că în limita $N \rightarrow \infty$ distribuția binomială devine distribuția Gauss.

1.8 În figură sunt date patru funcții de distribuție ale variabilei x .



Pentru fiecare caz să se determine: i) valoarea constantei A astfel încât funcțiile de distribuție să fie normate; ii) $\langle x \rangle$; iii) $\langle x^2 \rangle$; iv) dispersia.

2. DISTRIBUȚIA CANONICĂ

2.1. Spațiul fazelor

Considerăm mișcarea uni-dimensională a unui punct material de masă m . Starea dinamică a punctului material este complet caracterizată de poziția sa x și de impulsul său p_x . Dacă cunoaștem forța care acționează asupra punctului material și starea sa dinamică la un anumit moment de timp, putem determina starea sa dinamică la orice moment ulterior de timp, rezolvând ecuația Newton:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F \quad (2.1)$$

Ecuația Newton este o ecuație diferențială de ordinul doi, deci soluția ei depinde de două constante care se determină din condițiile inițiale. Este o ecuație reversibilă (invariantă temporal), adică schimbând t în $-t$ soluția ei nu se schimbă. Această proprietate a ecuației Newton generează anumite probleme în studiul fenomenelor ireversibile.

Astfel, rezolvând ecuația Newton, determinăm dependența de timp a coordonatei x și a impulsului p_x și putem trasa graficele $x(t)$ și $p_x(t)$. Este însă mai convenabil să avem un grafic care să reprezinte o secvență de stări dinamice ale punctului material. Pentru a obține acest grafic este necesar să eliminăm timpul între $x = x(t)$ și $p_x = p_x(t)$. Spațiul bi-dimensional care are în abscisă poziția x și în ordonată impulsul p_x se numește spațiul fazelor (concept introdus de Gibbs). Spațiul fazelor nu are nimic comun cu spațiul real, fiind un concept pur imaginar, figurativ. Starea dinamică a punctului material se reprezintă în acest spațiu printr-un punct, numit punct reprezentativ, iar fiecărui punct din spațiul fazelor îi corespunde o stare dinamică bine definită a punctului material. Când starea dinamică a punctului material se modifică, poziția punctului reprezentativ din spațiul fazelor se schimbă; punctul reprezentativ descrie o traiectorie, numită traiectorie de fază, complet diferită de traiectoria reală. Pentru a localiza punctul reprezentativ este convenabil să împărțim spațiul fazelor în celule elementare de arie $dx dp_x$.

Starea dinamică a punctului material poate fi astfel specificată prin faptul că poziția lui se găsește în intervalul $[x, x + dx]$ și impulsul în intervalul $[p_x, p_x + dp_x]$.

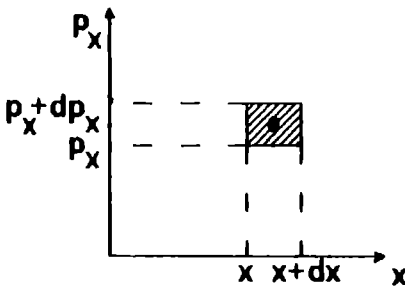


Figure 2.1

Specificarea stării dinamice este cu atât mai precisă cu cât mărimea celulei din spațiul fazelor poate fi arbitrar de mică. Mecanica cuantică impune o limitare inferioară a mărimii celulei datorată principiului de nedeterminare Heisenberg: $\Delta x \Delta p_x \geq h/2\pi$. Astfel, din punct de vedere cuantic, împărțirea spațiului fazelor în celule de arie mai mică decât $h/2\pi$ nu are suport fizic.

În cazul mișcării unui punct material cu trei grade de libertate (mișcarea de translație tri-dimensională), starea dinamică este complet determinată de șase variabile, trei variabile pentru poziție $\vec{r} = (x, y, z)$ și trei pentru impuls $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$. Evoluția în timp a stării dinamice se poate afla rezolvând trei ecuații Newton scalare

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \vec{F} \Leftrightarrow \begin{cases} m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_x \\ m \frac{d^2 y}{dt^2} = F_y \\ m \frac{d^2 z}{dt^2} = F_z \end{cases} \quad (2.2)$$

cu șase condiții inițiale date: $\vec{r}(t_0) = \vec{r}_0$ și $\vec{p}(t_0) = \vec{p}_0$.

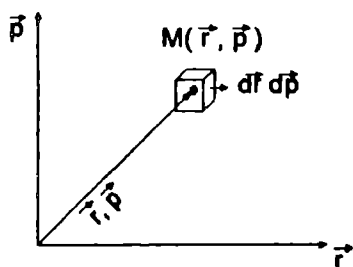


Figura 2.2

În acest caz spațiul fazelor este șase dimensional, cu elementul de volum $d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ (Deoarece suntem niște biete ființe tri-dimensionale nu putem vedea într-un spațiu cu mai multe dimensiuni și de aceea în figura 2.2 am desenat un spațiu bi-dimensional).

Considerațiile anterioare pot fi generalizate pentru un sistem macroscopic, alcătuit dintr-un număr N foarte mare de particule, fiecare particulă având trei grade de libertate de translație.

Starea dinamică, numită starea microscopică (sau microstarea) sistemului este complet determinată de setul celor $6N$ variabile reale, independente, $3N$ variabile pentru pozițiile particulelor, $\vec{r}^N = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ și $3N$ variabile pentru impulsuri, $\vec{p}^N = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$. Cele $6N$ valori ale variabilelor (\vec{r}^N, \vec{p}^N) definesc poziția punctului reprezentativ al sistemului în spațiul

fazelor $6N$ -dimensional, numit spațiul Γ_N cu elementul de volum $d\Gamma_N = d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i d\vec{p}_i$.

Determinarea evoluției în timp a microstării sistemului s-ar putea face prin rezolvarea unui sistem de $3N$ ecuații Newton. Deoarece pentru un sistem macroscopic N este de ordinul numărului lui Avogadro $N_A \cong 10^{26}$, acest lucru este imposibil în practică. (Cele mai performante stații de calculator actuale permit simularea sistemelor alcătuite din maxim 10^5 particule).

Așadar, dificultatea esențială a acestei metode microscopice de studiu este următoarea: În timp ce metoda macroscopică care face abstracție de structura internă a sistemelor are nevoie de un număr mic de parametri (termodinamici) pentru caracterizarea stării, metoda microscopică cere cunoașterea unui număr enorm de parametri. Deci, un sistem macroscopic considerat din punct de vedere al structurii sale interne este un sistem mecanic cu un număr enorm de grade de libertate. Numărul diferit de parametri care caracterizează macrostarea față de cel necesar pentru descrierea microstării introduce unele simplificări esențiale. Este clar că între parametri macroscopici (termodinamici) și cei microscopici trebuie să existe anumite relații și în consecință cunoașterea microstării implică univoc cunoașterea macrostării. Reciproca nu este adevărată, existând o varietate largă de microstări compatibile cu macrostarea dată.

2.2 Ansamblu statistic

Fie un sistem termodinamic pe care îl aducem într-o stare macroscopică bine determinată. Starea microscopică a sistemului nu este determinată. Ea poate fi una, oricare din mulțimea de microstări compatibile cu macrostarea dată. Dacă repetăm experiența, aducând mereu sistemul în aceeași macrostare, stările microscopice pot diferi de la experiență la experiență. Astfel, condițiile macroscopice date în care se face experiența nu permit determinarea univocă a microstării (rezultatul experienței), ci sunt posibile mai multe rezultate. Rezultatul unei astfel de experiențe fiind un fenomen aleatoriu, putem analiza comportarea

sistemelor termodinamice în termeni probabilistici. Ideea de bază a lui Gibbs este următoarea: În loc de a face \mathcal{N} experiențe cu același sistem, considerăm \mathcal{N} sisteme identice. Toate aceste copii fidele se găsesc în aceleași condiții macroscopice, dar pot fi în microstări diferite. Cele \mathcal{N} sisteme identice formează un ansamblu statistic.

Spre exemplificare, considerăm un sistem macroscopic aflat la un anumit moment de timp într-o macrostare bine determinată. Cu trecerea timpului punctul reprezentativ al sistemului va descrie o traiectorie de fază care se va afla în întregime cuprinsă în regiunea din spațiul fazelor unde se găsesc microstările compatibile cu macrostarea dată. Dacă considerăm ansamblul statistic la același moment de timp și "fotografiem" spațiul fazelor, "vedem" microstările (punctele din spațiul fazelor) aflate de-a lungul traiectoriei de fază. Este vorba de înlocuirea ansamblului statistic temporal cu cel spațial.

Fie un sistem macroscopic închis, alcătuit dintr-un număr foarte mare N de particule cu mase cunoscute, fiecare particulă având trei grade de libertate (considerăm particula ca punct material neglijând gradele de libertate ale mișcărilor interne). În principiu, fiecare punct material reprezintă o particulă elementară constituantă a sistemului. În practică, pentru simplificarea tratării, anumite asociații de particule elementare, care în timpul proceselor studiate păstrează o structură invariabilă, pot fi considerate ca formând un singur punct material.

De exemplu, dacă nucleele atomilor sistemului nu suferă modificări în cursul proceselor studiate, le putem considera pe fiecare ca un singur punct material, deși nucleul are o structură complexă, fiind alcătuit din protoni și neutroni (neglijăm astfel gradele de libertate ale mișcărilor protonilor și neutronilor). Dacă și părțile electronice ale atomilor păstrează aceeași configurație în timpul proceselor analizate, putem trata fiecare atom ca punct material.

Presupunem cunoscute toate forțele care se exercită asupra fiecărei particule din sistem, atât cele interne, cât și cele externe. Admitem că aceste forțe sunt conservative și deci că energia mecanică a sistemului se conservă. De asemenea, presupunem că mișcarea particulelor sistemului se face după legile mecanicii clasice. Această ipoteză nu este corectă, totuși în anumite condiții constituie o aproximație destul de bună a mecanicii cuantice.

Starea dinamică sau microstarea sistemului este complet determinată de setul celor $6N$ variabile reale, independente $(\vec{r}^N = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \vec{p}^N = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N))$. Valorile acestor variabile definesc poziția unui punct reprezentativ în spațiul fazelor $6N$ -dimensional Γ_N . În timp, punctul reprezentativ descrie o traiectorie de fază.

Dacă este cunoscută poziția punctului reprezentativ la un moment dat, ea poate fi univoc determinată (cel puțin principial) la orice moment ulterior de timp prin rezolvarea celor $3N$ ecuații Newton, astfel încât o traiectorie de fază este perfect determinată printr-un singur punct al său. Altfel spus, prin fiecare punct al spațiului fazelor trece o singură traiectorie.

Legea conservării energiei admite o interpretare geometrică simplă în spațiul fazelor. Locul geometric al punctelor din spațiul fazelor care corespund unei valori numerice constante C pentru energia sistemului este reprezentat analitic prin ecuația:

$$E(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = C \quad (2.3)$$

Această ecuație reprezintă o hipersuprafață $6N - 1$ -dimensională. Fiecărei valori C îi corespunde o astfel de hipersuprafață de energie constantă, iar modificând valoarea lui C obținem o familie de astfel de suprafețe. Când C crește, aceste suprafețe se învâluie una pe cealaltă; ele nu se intersectează. Prin fiecare punct al spațiului fazelor trece o astfel de suprafață de energie constantă.

Deoarece în cursul mișcării valoarea energiei sistemului nu se schimbă, punctul reprezentativ se va găsi mereu pe aceeași suprafață de energie constantă. Astfel, fiecare traiectorie de fază este integral conținută într-o suprafață de energie constantă (vezi figura 2.3)

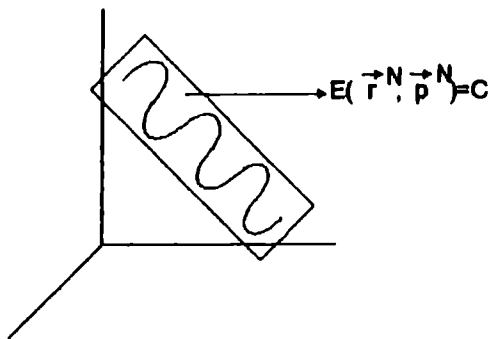


Figura 2.3

unde din nou spațiul fazelor $6N$ -dimensional Γ_N a fost desenat ca un spațiu tridimensional, hipersuprafața de energie constantă fiind acum o suprafață obișnuită.

O suprafață de energie constantă este o suprafață închisă, nu se poate întinde la infinit, deoarece în acest caz sistemul nu ar putea atinge starea de echilibru termodinamic.

Considerăm două hipersuprafețe de energie constantă (deoarece în figura 2.4 am reprezentat spațiul fazelor bi-dimensional, hipersuprafața de energie constantă este acum o curbă).

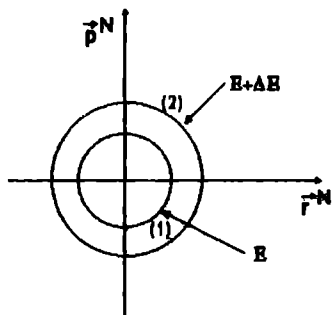


Figura 2.4

Suprafața (1) este caracterizată de faptul că energia sistemului este egală cu valoarea constantă E , iar suprafața (2) îndeplinește condiția că energia sistemului are valoarea constantă $E + \Delta E$. Fiecare hipersuprafață de energie constantă constituie frontiera regiunii din spațiul fazelor în care se găsesc microstările care au energie mai mică, sau cel mult egală cu valoarea dată. Volumul acestei regiuni (sau echivalent numărul microstărilor care au energia mai mică sau egală cu E) este dat de integrala $6N$ -uplă.

$$\Gamma_N(E) = \int_0^E \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \quad (2.4)$$

Volumul din spațiul fazelor cuprins între două suprafețe de energie constantă, E și respectiv $E + \Delta E$, sau echivalent numărul microstărilor care au energia cuprinsă între E și $E + \Delta E$ este dat de

$$\Omega_N(E) = \int_0^{E+\Delta E} \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N = \Gamma_N(E + \Delta E) - \Gamma_N(E) \quad (2.5)$$

Funcțiile $\Gamma_N(E)$ și $\Omega_N(E)$ sunt cu atât mai puternic crescătoare de energie, cu cât N este mai mare.

Particularizăm noțiunile prezentate în paragrafele 2.1 și 2.2 în cazul oscilatorului armonic uni-dimensional de masă m și constanta elastică k . Ecuația Newton este:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad (2.6)$$

unde x este deplasarea față de poziția de echilibru. Soluția ecuației (2.6) este

$$x(t) = A \sin(\omega t + \varphi_0), \quad \omega = \sqrt{k/m} \quad (2.7)$$

Iar impulsul oscilatorului este

$$p(t) = m \frac{dx}{dt} = m\omega A \cos(\omega t + \varphi_0) \quad (2.8)$$

Cele două constante, amplitudinea A și faza inițială φ_0 se pot determina cunoscând condițiile inițiale (coordonata x și impulsul p la $t = t_0$).

$$x_0 = A \sin(\omega t_0 + \varphi_0) \quad \text{și} \quad p_0 = m\omega A \cos(\omega t_0 + \varphi_0) \quad (2.9)$$

Eliminând timpul între ecuațiile (2.7) și (2.8) obținem ecuația traiectoriei de fază

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{p^2}{m^2\omega^2 A^2} = 1, \quad (2.10)$$

o elipsă de semi-axe $a = A$ și $b = m\omega A$. Deoarece energia oscilatorului este $E = kA^2/2 = \text{const.}$, semiaxele elipsei pot fi exprimate în funcție de E :

$$a = A = \sqrt{2E/k}; \quad b = \sqrt{2mE} \quad (2.11)$$

Impunem o condiție macroscopică oscilatorului și anume energia sa să fie cuprinsă între E și $E + \Delta E$. Microstările compatibile cu această condiție se găsesc în regiunea din spațiul fazelor cuprinsă între cele două elipse (vezi figura 2.5).

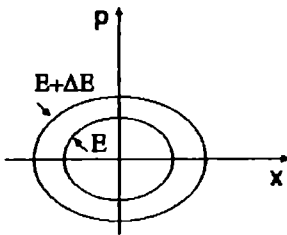


Figura 2.5

Astfel, există extrem de multe valori ale variabilelor dinamice x și p care corespund stării macroscopice date. Impunând condiția macroscopică ca energia oscilatorului să fie mai mică decât E , toate stările din interiorul elipsei E sunt compatibile cu restricția impusă. Numărul de microstări din interiorul elipsei E sau echivalent "volumul" bi-dimensional (aria) este dat de:

$$\Gamma(E) = \pi ab = \pi \sqrt{\frac{2E}{k}} \sqrt{2mE} = \frac{2\pi}{\omega} E \quad (2.12)$$

Pentru un sistem alcătuit din N oscilatori uni-dimensionali, independenți, spațiul fazelor este $2N$ -dimensional și numărul de microstări compatibile cu condiția ca energia sistemului să fie mai mică decât E este dat de

$$\Gamma_N(E) \sim (\sqrt{E})^{2N} \sim E^N \quad (2.13)$$

Cum pentru un sistem macroscopic $N \approx N_A \approx 10^{26}$, $\Gamma_N(E)$ este o funcție foarte rapid crescătoare de energie.

2.3 Funcții de distribuție

Considerăm un sistem macroscopic închis, alcătuit dintr-un număr N foarte mare de particule, fiecare particulă având trei grade de libertate. Starea dinamică sau microstarea sistemului este complet determinată de valorile celor $6N$ variabile reale, independente ($\vec{r}^N = \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}^N = \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N$), valori care definesc un punct în spațiul fazelor $6N$ -dimensional Γ_N . Efectuăm cu sistemul o experiență care constă în aducerea lui într-o macrostare bine definită. Microstarea nu este determinată. Deoarece nu putem vorbi cu certitudine despre o anumită microstare ca rezultat al experienței, definim $\mathcal{P}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, t)$ densitatea de probabilitate sau funcția de distribuție astfel încât mărimea

$$dP(\bar{r}^N, \bar{p}^N) = \mathcal{P}(\bar{r}^N, \bar{p}^N, t) d\Gamma_N = \frac{d\mathcal{N}(\bar{r}^N, \bar{p}^N)}{\mathcal{N}} \quad (2.14)$$

reprezintă probabilitatea ca punctul reprezentativ al sistemului să se găsească la momentul t în elementul de volum $d\Gamma_N = d\bar{r}^N d\bar{p}^N = \prod_{i=1}^N d\bar{r}_i d\bar{p}_i$ din jurul punctului de coordonate (\bar{r}^N, \bar{p}^N) din spațiul fazelor Γ_N , sau echivalent, numărul relativ de sisteme din ansamblu care îndeplinesc aceeași condiție.

Deoarece punctul reprezentativ al sistemului se află cu certitudine în spațiul fazelor, rezultă condiția de normare a funcției de distribuție

$$\int \dots \int dP(\bar{r}^N, \bar{p}^N, t) = \int \dots \int \mathcal{P}(\bar{r}^N, \bar{p}^N, t) d\Gamma_N = 1 \quad (2.15)$$

În anumite probleme concrete, prezintă interes determinarea unor mărimi care depind de microstarea sistemului și de timp $f(\bar{r}, \bar{p}, t)$. Deoarece microstarea nu este determinată, rezultă că nici valoarea numerică a mărimii f nu este cunoscută. Mărimea f este deci o variabilă aleatoare, iar valoarea sa medie pe ansamblu poate fi determinată prin relația:

$$\langle f \rangle = \int \dots \int f(\bar{r}^N, \bar{p}^N, t) \mathcal{P}(\bar{r}^N, \bar{p}^N, t) d\Gamma_N \quad (2.16)$$

Printre mărimile f sunt unele direct accesibile observației macroscopice, de exemplu parametrii termodinamici. În termodinamică, când starea macroscopică a sistemului este cunoscută, parametrii termodinamici au valori perfect determinate. În fizica statistică ei devin mărimi aleatorii care nu au valori bine precizate. Această contradicție dintre descrierea macroscopică și cea microscopică dispăre deoarece funcția de distribuție este de așa natură încât abaterile mari de la valoarea medie sunt improbabile și nu au probabilități sensibile diferite de zero decât valorile din vecinătatea valorii medii. Astfel, ceea ce numim la scară macroscopică valoarea unică a mărimii, coincide cu valoarea medie (2.16). Aceste mărimi pot avea mici abateri de la valoarea medie, abateri numite fluctuații. Unul din marile succese ale fizicii statistice este acela de a fi prevăzut existența fluctuațiilor. În concluzie, parametrii termodinamici se obțin ca valori medii ale unor funcții de microstarea sistemului. Pentru calculul valorilor medii (conform relației (2.6)) trebuie cunoscută funcția de distribuție.

Deoarece în starea de echilibru termodinamic, parametrii termodinamici sunt constanți în timp, rezultă că într-o astfel de stare valorile medii ale mărimilor microscopice nu depind de timp. Pentru aceasta este necesar și suficient ca funcția de distribuție să nu depindă explicit de timp.

Postulatul de bază al studiului statistic al stărilor de echilibru termodinamic se enunță în felul următor: în cazul stărilor de echilibru termodinamic, funcția de distribuție $\mathcal{P}(\bar{r}^N, \bar{p}^N)$ depinde de cele $6N$ variabile numai prin intermediul energiei sistemului $E(\bar{r}^N, \bar{p}^N)$:

$$\mathcal{P}(\bar{r}^N, \bar{p}^N) = f[E(\bar{r}^N, \bar{p}^N)] \quad (2.17)$$

Această egalitate are o interpretare geometrică simplă în spațiul fazelor și anume dacă punctul de coordonate (\bar{r}^N, \bar{p}^N) descrie o suprafață de energie constantă și funcția de distribuție \mathcal{P} va avea o valoare constantă. Prin urmare, suprafețele de energie constantă sunt în același timp și suprafețe pentru care densitatea de probabilitate este constantă.

Prima încercare de justificare directă a postulatului fundamental a fost făcută de Boltzmann și anume egalitatea (2.17) poate fi demonstrată numai dacă traiectoria punctului reprezentativ din spațiul fazelor trece prin orice punct al unei suprafețe de energie constantă. Această ultimă afirmație se numește ipoteza ergodică și ea nu a fost demonstrată. S-a arătat însă că pentru a demonstra egalitatea (2.17) este suficientă existența unei ipoteze mai puțin exigente, numită ipoteza quasi-ergodică (traiectoria punctului reprezentativ trece prin vecinătatea oricărui punct al suprafeței de energie constantă).

Această ipoteză a fost demonstrată de Birchoff, dar numai în cazul unor sisteme care satisfac unele condiții restrictive. Deoarece nu a fost demonstrată în cazul general, considerăm egalitatea (2.17) ca un postulat.

Problema determinării funcției $f(E)$ admite mai multe soluții distincte dependente de condițiile în care se găsește sistemul, dar toate soluțiile conduc la aceleași concluzii pentru comportarea microscopică a sistemului. În paragraful următor vom discuta una dintre aceste soluții, numită funcție de distribuție canonică.

2.4 Funcția de distribuție canonică

Considerăm două sisteme macroscopice aflate fiecare în stare de echilibru termodinamic. Primul sistem are energia E_1 și conform postulatului fundamental (2.17) funcția de distribuție $\mathcal{P}_1(\bar{r}^N, \bar{p}^N) = f_1[E_1(\bar{r}^N, \bar{p}^N)]$. Analog, sistemul al doilea are energia E_2 și funcția de distribuție $\mathcal{P}_2(\bar{r}^N, \bar{p}^N) = f_2[E_2(\bar{r}^N, \bar{p}^N)]$. Aducem cele două sisteme în contact termic (presupunem volumele lor fixe, astfel încât transferul de energie care are loc între ele este numai sub formă de căldură). Sistemul global, izolat de exterior, va avea energia $E = E_1 + E_2 + E_{int}$. Termenul de interacție E_{int} nu poate fi zero, deoarece atunci cele două sisteme nu schimbă energie și deci sistemul global nu poate fi în stare de echilibru. Totuși putem considera $E_{int} \ll E_1$ și $E_{int} \ll E_2$ (cele două sisteme interacționează slab) și astfel îl putem neglija cantitativ. Datorită interacției, sistemul global va fi în stare de echilibru termodinamic și deci $\mathcal{P}(\bar{r}^N, \bar{p}^N) = f[E(\bar{r}^N, \bar{p}^N)]$. Dar, deoarece energia de interacție este mică, cele două sisteme pot fi considerate statistic independente sau necorelate și conform relației (1.6)

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_1 \cdot \mathcal{P}_2 \quad (2.18)$$

sau echivalent

$$f(E) = f_1(E_1) \cdot f_2(E_2) \quad (2.19)$$

Logaritmând și diferențiind relația (2.19) obținem

$$\frac{d \ln f(E)}{dE} \cdot dE = \frac{d \ln f_1(E_1)}{dE_1} \cdot dE_1 + \frac{d \ln f_2(E_2)}{dE_2} \cdot dE_2 \quad (2.20)$$

Deoarece sistemul global este izolat: $E = E_1 + E_2 = \text{const.}$ de unde $dE = 0$ și $dE_1 = -dE_2$ ceea ce implică

$$\left[\frac{d \ln f_1(E_1)}{dE_1} - \frac{d \ln f_2(E_2)}{dE_2} \right] dE_1 = 0 \quad (2.21)$$

și

$$\frac{d \ln f_1(E_1)}{dE_1} = \frac{d \ln f_2(E_2)}{dE_2} = -\beta(T) \quad (2.22)$$

Starea de echilibru, atinsă în urma contactului termic dintre cele două sisteme este caracterizată de un singur parametru β care are aceeași valoare pentru cele două sisteme aduse în contact. Dar, din punct de vedere macroscopic două sisteme sunt în echilibru termic când au aceeași temperatură. Deci β este o funcție de temperatură.

Deoarece nu am făcut nici o ipoteză asupra naturii sistemelor, β este o funcție universală de temperatură. Omitând indicii din ecuația (2.22) obținem:

$$d \ln f(E) = -\beta dE \quad (2.23)$$

Iar prin integrare

$$\ln f(E) = -\beta E + a \quad (2.24)$$

sau

$$f(E) = e^a \cdot e^{-\beta E} = C e^{-\beta E} \quad (2.25)$$

Deci

$$\mathcal{P}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)} \quad (2.26)$$

Menționăm două proprietăți ale funcției de distribuție (2.26):

i) Funcția de distribuție este pozitiv definită

$$\mathcal{P}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) > 0 \quad (2.27)$$

deoarece $C = e^a > 0$.

ii) Funcția de distribuție este normată la unitate

$$\int \dots \int \mathcal{P}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\Gamma_N = C \int \dots \int e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)} d\Gamma_N = 1 \quad (2.28)$$

Pentru ca integrala să fie convergentă trebuie ca $\beta(T) > 0$. C se numește constantă de normare, având următoarea expresie:

$$C = \frac{1}{\int \dots \int e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)} d\Gamma_N} = \frac{1}{Z(V, \beta)} \quad (2.29)$$

unde am folosit notația:

$$Z(V, \beta) = \int \dots \int e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)} d\Gamma_N \quad (2.30)$$

$Z(V, \beta)$ se numește funcția de partiție canonică sau integrala stărilor și reprezintă numărul de microstări compatibile cu macrostarea unui sistem termodinamic alcătuit dintr-un număr fix de particule N , aflat în stare de echilibru la o temperatură dată T (în contact cu un termostat de temperatură T) și având un volum V . Din această cauză ansamblul canonic este numit uneori și ansamblul NTV. Cu expresia (2.29) funcția de distribuție canonică devine

$$\mathcal{P}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}}{\int \dots \int e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)} d\Gamma_N} = \frac{e^{-\beta E}}{Z(V, \beta)} \quad (2.31)$$

Cunoscând funcția de distribuție, se poate calcula media oricărei funcții de cele $6N$ variabile $f(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ conform relației (2.16):

$$\langle f \rangle = \int \dots \int f(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \mathcal{P}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\Gamma_N \quad (2.32)$$

sau înlocuind expresia (2.31) pentru funcția de distribuție:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{Z(V, \beta)} \int \dots \int f(\vec{r}^N, \vec{p}^N) e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)} d\Gamma_N \quad (2.33)$$

2.5 Relația de legătură cu termodinamica. Fluctuația energiei

Deoarece sistemul schimbă energie sub formă de căldură cu un termostat aflat la temperatura T , energia sa nu este constantă, ci fluctuează în jurul valorii medii, care nu este altceva decât energia sa internă. Astfel, conform relației (2.33) energia internă a sistemului este dată de expresia

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int E e^{-\beta E} d\Gamma_N \quad (2.34)$$

Dar folosind definiția lui Z (2.30), putem scrie

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \int \dots \int E e^{-\beta E} d\Gamma_N \quad (2.35)$$

astfel încât

$$U = \langle E \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (2.36)$$

Relația (2.36) constituie ecuația calorică de stare a sistemului. Două observații se impun cu privire la relația (2.36).

În primul rând, relația (2.36) nu este suficientă pentru determinarea tuturor proprietăților termice și calorice ale sistemului respectiv, ci avem nevoie și de ecuația termică de stare, sau echivalent de un potențial termodinamic. Deoarece funcția de partiție canonică depinde de variabilele β și V , diferențiind logaritmul său obținem:

$$d \ln Z(\beta, V) = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV \quad (2.37)$$

și folosind relația (2.36) obținem:

$$d \ln Z(\beta, V) = -U d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV \quad (2.38)$$

Aplicând transformarea Legendre, $-U d\beta = -d(\beta U) + \beta dU$, obținem

$$\frac{1}{\beta} d(\ln Z + \beta U) = dU + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV \quad (2.39)$$

Identificând această relație cu relația fundamentală a termodinamicii (obținută prin generalizarea rezultatelor experimentale)

$$\delta Q_{rev} = T dS = dU + p dV \quad (2.40)$$

obținem

$$T dS = \frac{1}{\beta} d(\ln Z + \beta U) \quad (2.41)$$

ceea ce implică

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (2.42)$$

unde k este o constantă universală care în sistemul internațional de unități se măsoară în J/K astfel încât $[\beta]_{SI} = 1/J$. Deci,

$$dS = kd \left(\ln Z + \frac{1}{kT} U \right) \quad (2.43)$$

și prin integrare

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T} \quad (2.44)$$

unde constanta de integrare a fost aleasă zero. Expresia (2.44) devine:

$$F(T, V) = U - TS = -kT \ln Z(T, V) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(T, V) \quad (2.45)$$

Astfel, potențialul termodinamic corespunzător ansamblului canonic este energia liberă. Cunoscând energia liberă putem determina ecuațiile (calorică și termică) de stare și astfel toate proprietățile termice și calorice ale sistemului. Singura problemă rămasă este determinarea funcției de partiție canonică (2.30).

A doua observație cu privire la relația (2.36) constă în posibilitatea identificării $\langle E \rangle$ cu parametrul termodinamic U numai dacă fluctuația relativă a energiei tinde la zero. Pentru a determina fluctuația energiei, derivăm relația (2.36) în raport cu β , obținând

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (2.46)$$

Derivând relația (2.35) în raport cu β , rezultă

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \int \dots \int E^2 e^{-\beta E} d\Gamma_N \quad (2.47)$$

deci

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \langle E^2 \rangle \quad (2.48)$$

Înlocuind relațiile (2.36) și (2.48) în (2.46) obținem

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle \quad (2.49)$$

Efectuăm schimbarea de variabilă cu ajutorul relațiilor

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

și astfel obținem

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = kT^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = kT^2 \nu C_v \quad (2.50)$$

ultima egalitate apare din definiția căldurii molare la volum constant. Dar $\nu C_v \approx \nu R \approx \nu N_A k \approx Nk$ și deci

$$\frac{\sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k^2 T^2 N}}{NkT} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.51)$$

În limita termodinamică ($N \rightarrow \infty$) fluctuația relativă a energiei tinde la zero, deci nu este nici o problemă în asimilarea mediei energiei $\langle E \rangle$ cu energia internă U .

În demonstrația anterioară am folosit faptul că, constanta k introdusă prin definiția (2.42) este constanta Boltzmann ($k = R/N_A$), afirmație care va fi demonstrată în paragraful următor.

2.6 Distribuția canonică aplicată gazului ideal monoatomic

Considerăm un gaz ideal alcătuit din N molecule monoatomice, fiecare moleculă având trei grade de libertate de translație. Gazul se găsește în stare de echilibru termodinamic la temperatura T , ocupând un volum V . Din punct de vedere al fizicii statistice ipoteza fundamentală a modelului de gaz ideal constă în neglijarea energiei potențiale de interacție dintre particule astfel încât energia gazului ideal poate fi scrisă:

$$E(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = E_{\text{cin}} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} \quad (2.52)$$

unde prin ϵ_i și \vec{p}_i am notat energia cinetică și respectiv impulsul moleculei i . Folosind definiția (2.30) și expresia (2.52) funcția de partiție canonică devine

$$\begin{aligned} Z(T, V) &= \int_{\Omega^N} e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)} d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \\ &= \int_{\Omega^N} \prod_{i=1}^N e^{-\beta \epsilon_i} d\vec{r}_i d\vec{p}_i = \prod_{i=1}^N \int_{\Omega} e^{-\beta \epsilon_i} d\vec{r}_i d\vec{p}_i = \prod_{i=1}^N z_i \end{aligned} \quad (2.53)$$

unde

$$z_i = \int_{\Omega} e^{-\beta \epsilon_i} d\vec{r}_i d\vec{p}_i \quad (2.54)$$

este funcția de partiție uni-particulă. Astfel funcția de distribuție a întregului gaz devine

$$\mathcal{P}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}}{Z(T, V)} = \prod_{i=1}^N \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{z_i} = \prod_{i=1}^N \mathcal{P}_1(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \quad (2.55)$$

unde $\mathcal{P}_1(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$ este funcția de distribuție a moleculei i . Relația (2.55) exprimă faptul că moleculele, deoarece nu interacționează între ele, sunt statistic independente sau necorelate, poziția și impulsul uneia dintre ele nu depind de pozițiile și impulsurile celorlalte, sau altfel spus, microstarea unei molecule este independentă de microstările celorlalte. Relația (2.55) nu constituie decât aplicarea proprietății (1.6) în acest caz.

În cazul unui sistem alcătuit din particule care interacționează între ele în expresia energiei (2.52) apare și energia potențială, termen care depinde de pozițiile tuturor particulelor și atunci integrala $6N$ -uplă care apare în definiția funcției de partiție canonică (2.30) nu mai poate fi factorizată în N integrale 6 -dimensionale. Geometric, această factorizare, deci independența statistică a particulelor face posibilă trecerea de la spațiul fazelor $6N$ -dimensional Γ_N , la spațiul fazelor 6 -dimensional al microstării uni-particulă. În acest caz sistemul alcătuit din N particule poate fi privit ca un ansamblu statistic alcătuit din N sisteme (particule, molecule) identice. Funcția de distribuție uni-particulă $\mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p})$ este definită astfel încât mărimea

$$dP(\vec{r}, \vec{p}) = \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} = \frac{dN(\vec{r}, \vec{p})}{N} \quad (2.56)$$

reprezintă probabilitatea ca punctul reprezentativ al microstării uni-particulă să se găsească în elementul de "volum" $d\vec{r} d\vec{p}$ din jurul punctului de coordonate (\vec{r}, \vec{p}) din spațiul fazelor 6 -dimensional (ceea ce înseamnă ca poziția moleculei să se găsească în elementul de volum $d\vec{r} = dx dy dz$ din jurul punctului de coordonate $\vec{r} = (x, y, z)$ din spațiul real al poziției, iar impulsul său să se găsească în elementul de volum $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$ din jurul punctului de coordonate $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ din spațiul figurativ al impulsului) sau echivalent cu numărul relativ de particule din sistem care se găsesc în elementul de "volum" $d\vec{r} d\vec{p}$ din spațiul fazelor 6 -dimensional (vezi figura 2.6 unde din nou spațiul fazelor 6 -dimensional este desenat ca un spațiu bi-dimensional)

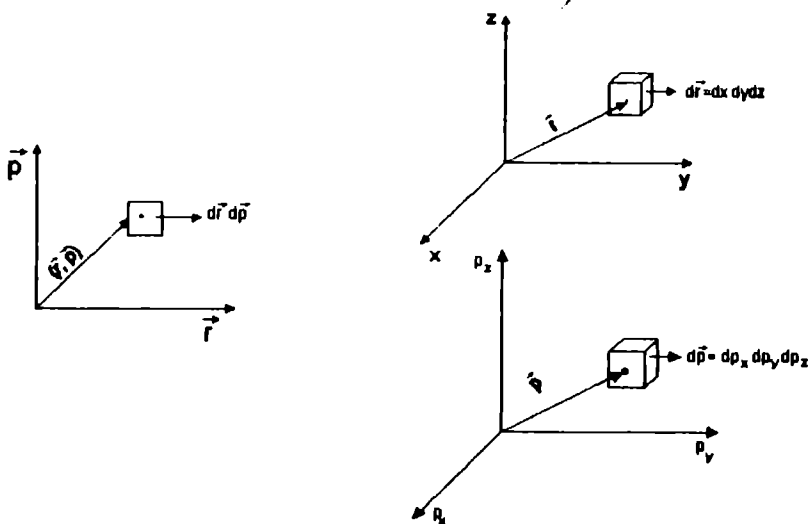


Figura 2.6

Revenind la calculul funcției de partiție, relația (2.53) care exprimă funcția de partiție a întregului gaz poate fi scrisă:

$$Z(T, V) = z^N \quad (2.57)$$

unde z este funcția de partiție uni-particulă. Folosind expresia (2.52) aceasta poate fi calculată astfel:

$$z = \int \dots \int e^{-\beta \epsilon} d\vec{r} d\vec{p} = \iiint e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \iiint d\vec{r} =$$

$$= V \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_j^2}{2mkT}} dp_j \right)^3 = V(2\pi mkT)^{3/2} \quad (2.58)$$

Deoarece integrandul nu depinde de \vec{r} , integrala 6-dimensională se factorizează în două integrale triple și astfel am obținut egalitatea a doua. Exponențiala poate fi factorizată în trei exponențiale și integrala triplă după impuls se factorizează în trei integrale simple, iar $\iiint d\vec{r}$ este chiar volumul sistemului și astfel a rezultat a treia egalitate. Ultima linie a expresiei (2.58) rezultă imediat aplicând formula (B6).

Astfel

$$Z(T, V) = z^N = V^N (2\pi mkT)^{3N/2} \quad (2.59)$$

și folosind relația de legătură cu termodinamica (2.45) energia liberă devine:

$$F(T, V) = -kT \ln Z = -NkT \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi mk) \right] \quad (2.60)$$

Deoarece

$$dF = -SdT - pdV \quad (2.61)$$

ecuația termică de stare are expresia

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (2.62)$$

iar ecuația calorică de stare poate fi scrisă

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (2.63)$$

Demonstrația echivalenței expresiilor (2.36) și (2.63) o lăsăm ca exercițiu.

Folosind expresia energiei libere (2.60), ecuația termică de stare (2.62) devine

$$pV = NkT \quad (2.64)$$

Identificând această ecuație termică de stare cu cea obținută experimental pentru gazul ideal, obținem

$$k = \frac{R}{N_A} \cong 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (2.65)$$

deci constanta universală (independentă de natura sistemului) k introdusă prin relația (2.42) este constanta Boltzmann.

Entropia gazului ideal este

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi mk) + \frac{3}{2} \right] \quad (2.66)$$

iar ecuația calorică de stare

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \nu RT \quad (2.67)$$

unde am folosit $Nk = \nu N_A k = \nu R$.

Folosind definiția căldurii molare la volum constant, obținem

$$C_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (2.68)$$

Subliniem că numai în două cazuri (modele), calculul funcției de partiție poate fi făcut exact. Unul este gazul ideal, iar celălalt model va fi analizat în capitolul IV. În restul cazurilor funcția de partiție poate fi calculată numai aproximativ.

Deoarece am considerat faptul că mișcarea celor N particule din sistem se supune legilor mecanicii clasice, apar două deficiențe importante în expresia funcției de partiție canonice (2.30), deficiențe analizate în paragraful următor.

2.7 Deficiențele tratării clasice

Din relația (2.45) rezultă pentru funcția de partiție canonică următoarea expresie:

$$Z = e^{-\frac{F}{kT}} \quad (2.69)$$

și folosind definiția (2.30) obținem egalitatea

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} d\bar{r}^N d\bar{p}^N \quad (2.70)$$

Egalitatea (2.70) nu este omogenă din punct de vedere al unităților de măsură. Astfel cei doi exponenți F/kT și E/kT sunt adimensionali, dar elementul de "volum" $d\Gamma_N = d\bar{r}^N d\bar{p}^N$ este dimensional:

$$[d\Gamma_N]_{SI} = [x \cdot p_x]_{SI}^{3N} = (J \cdot s)^{3N} = (\text{acțiune})^{3N} \quad (2.71)$$

Mărimea (energie · timp) se numește acțiune, iar fizica statistică cere existența unei unități naturale pentru măsurarea acțiunii. Această primă deficiență a tratării clasice (neomogenitatea egalității (2.70)) generează și o neconcordanță cu principiul III al termodinamicii.

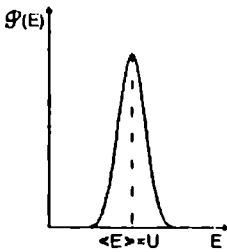


Figura 2.7

Deoarece fluctuația relativă a energiei se anulează în limita termodinamică funcția de distribuție canonică trebuie să aibă forma schițată în figura 2.7, adică cu un maxim foarte pronunțat și foarte îngust pentru $E = \langle E \rangle = U$.

Astfel integrala din egalitatea (2.70) poate fi evaluată aproximativ:

$$\int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} d\bar{r}^N d\bar{p}^N \cong e^{-\frac{U}{kT}} \int \dots \int d\Gamma_N \cong e^{-\frac{U}{kT}} \Delta\Gamma_N \quad (2.72)$$

unde am folosit faptul că valorile energiei diferite de energia medie (energia internă) sunt improbabile. Egalitatea (2.70) devine

$$e^{-\frac{F}{kT}} = e^{-\frac{U}{kT}} \Delta\Gamma_N \quad (2.73)$$

ceea ce implică (deoarece $F = U - TS$):

$$S = k \ln(\Delta\Gamma_N) \quad (2.74)$$

Dacă elementul de volum din spațiul fazelor devine arbitrar de mic $\Delta\Gamma_N \rightarrow 0$, atunci $S \rightarrow -\infty$ ceea ce contrazice principiul III al termodinamicii. Deoarece principiile termodinamice sunt o generalizare a rezultatelor experimentale, putem spune că experiența impune o limitare a divizării spațiului fazelor

$$\Delta\Gamma_N = \prod_{i=1}^N \Delta\vec{r}_i \Delta\vec{p}_i = (\Delta x \cdot \Delta p_x)^{3N} \sim h^{3N} \quad (2.75)$$

unde h este constanta Planck iar ultima relație este relația de incertitudine Heisenberg. Deci, din punct de vedere cuantic, spațiul fazelor nu poate fi divizat la infinit, ci există o celulă limită de "volum" h^{3N} . Ca urmare, două microstări aflate în această celulă din punct de vedere cuantic sunt identice, dar din punct de vedere clasic sunt distincte. Deoarece prin definiția (2.30) noi am numărat clasic microstările, acest număr trebuie împărțit la h^{3N} , astfel încât definiția respectivă se modifică astfel:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} d\vec{r}^N d\vec{p}^N \quad (2.76)$$

ceea ce implică și rezolvarea omogenității egalității (2.70). Cu corecția (2.76) relațiile stabilite pentru gazul ideal se modifică după cum urmează

$$Z(T, V) = z^N$$

unde funcția de partiție uni-particulă este acum:

$$z = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \quad (2.77)$$

Energia liberă devine:

$$F(T, V) = -kT \ln Z = -NkT \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \quad (2.78)$$

Corecția cuantică introdusă nu modifică ecuațiile de stare, ci numai constanta entropică, entropia având acum expresia

$$S = Nk \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V + \sigma \right) \quad (2.79)$$

unde σ nu depinde de T, V și N ci numai de natura gazului având expresia

$$\sigma = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \quad (2.80)$$

Expresia (2.79) pentru entropie generează a doua deficiență a tratării clasice. În primul rând când $T \rightarrow 0$ K atunci $S \rightarrow -\infty$, ceea ce contravine principiului III al termodinamicii. Chiar dacă am introdus o corecție cuantică, am determinat proprietățile sistemului plecând de la mecanica clasică, care nu este corectă la temperaturi joase unde este necesar o descriere cuantică. Astfel această comportare la temperaturi joase nu este alarmantă. Relația (2.79) implică

faptul că entropia nu are proprietatea unei mărimi extensive. Dacă volumul sistemului și numărul de particule din sistem cresc de α ori, entropia trebuie să crească de α ori:

$$S(\alpha V, \alpha N) = \alpha S(V, N) \quad (2.81)$$

Expresia (2.79) pentru entropie nu îndeplinește această egalitate, ceea ce duce la paradoxul Gibbs. Rezolvarea termodinamică a paradoxului Gibbs a constat în adăugarea unui termen $-Nk \ln N$ la entropie, termen care determină aditivitatea entropiei. Întâi vom introduce acest termen și apoi vom discuta semnificația lui fizică.

Expresia corectă a entropiei este

$$S = Nk \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma - \ln N \right) \quad (2.82)$$

Un termen aditiv la entropie înseamnă un termen multiplicativ în $Z(T, V)$. Astfel, folosind relația (2.67) putem scrie:

$$Z = e^{-\frac{F}{kT}} = e^{\frac{S}{k} - \frac{U}{kT}} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma_N \quad (2.83)$$

Logaritmând și reținând numai termenii care ne interesează, obținem:

$$S = -k \ln N! + \dots = -Nk \ln N + Nk + \dots \quad (2.84)$$

unde am folosit formula Stirling simplificată (A3). Deci termenul $-Nk \ln N$ din entropie provine din factorul $1/N!$ din funcția de partiție.

Pentru a arăta semnificația fizică a acestui factor considerăm exemplul unui sistem alcătuit din două particule și ne îndreptăm atenția numai asupra impulsurilor. Fie \vec{p}_1 impulsul primei particule și \vec{p}_2 impulsul celei de-a doua particule (vezi figura 2.8).

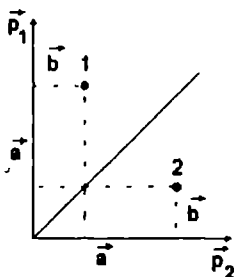


Figura 2.8

Când efectuăm integrala $\int \dots \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2$ considerăm separat fiecare din aceste microstări.

Cu alte cuvinte, presupunem că prima microstare este diferită de cea de a doua. Dacă însă cele două particule sunt identice, aceste două microstări sunt echivalente. Mai mult, din principiul identității complete (indiscernabilității) a particulelor elementare, principiu valabil în mecanica cuantică, cele două microstări corespund unei aceleiași microstări fizice a sistemului. Astfel, o microstare este complet caracterizată de faptul că o particulă (oricare) are impulsul \vec{p}_1 și cealaltă impulsul \vec{p}_2 . Stările (\vec{p}_1, \vec{p}_2) și (\vec{p}_2, \vec{p}_1) constituie aceeași microstare a sistemului. Pentru a considera acest lucru, integrala în raport cu \vec{p}_1 și \vec{p}_2 nu trebuie efectuată peste tot spațiul (\vec{p}_1, \vec{p}_2) ci numai peste jumătate din el (vezi figura 2.8 unde din nou am desenat acest spațiu ca fiind bi-dimensional). Dar putem proceda diferit efectuând integrala peste toate valorile posibile \vec{p}_1 și \vec{p}_2 și împărțind apoi rezultatul la doi.

Procedăm analog în calculul părții din funcția de partiție care include integrarea în raport cu coordonatele celor două particule. Astfel, în calculul funcției de partiție pentru un sistem alcătuit din două particule identice, efectuăm integrala peste toate microstările (\bar{p}_1, \bar{r}_1) și (\bar{p}_2, \bar{r}_2) dar rezultatul obținut trebuie împărțit la doi. Rezultatul poate fi generalizat în cazul sistemului alcătuit din N particule.

Toate microstările sistemului care diferă numai prin schimbarea valorilor coordonatei și impulsului unei particule cu cele ale altei particule nu sunt microstări distincte. Deci toate microstările obținute prin permutările celor N puncte reprezentative din spațiul fazelor sunt identice.

În calculul funcției de partiție acest set trebuie considerat o singură dată. De aceea rezultatul integrării peste toate valorile posibile ale coordonatelor și impulsurilor particulelor trebuie împărțit la numărul de permutări ale punctelor reprezentative din spațiul fazelor. Acest număr este $N!$. Astfel, funcția de partiție canonică completată cu cele două corecții cuantice are expresia

$$Z(T, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\frac{E(\bar{r}^N, \bar{p}^N)}{kT}} d\bar{r}^N d\bar{p}^N \quad (2.85)$$

În cazul gazului ideal monoatomic,

$$Z(T, V) = \frac{z^N}{N!} \quad (2.86)$$

unde funcția de partiție uni-particulă este dată de (2.77). Energia liberă devine în acest caz

$$F(T, V) = -NkT \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) - \ln N + 1 \right] \quad (2.87)$$

Ecuțiile de stare rămân nemodificate, iar entropia are acum expresia:

$$S = Nk \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V - \ln N + \sigma \right) \quad (2.88)$$

unde

$$\sigma = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \quad (2.89)$$

este constanta entropică.

Probleme

2.1 Să se demonstreze echivalența relațiilor (2.36) și (2.63).

2.2 Să se arate că în cadrul distribuției canonice $S = -k \langle \ln \mathcal{P} \rangle$. Să se interpreteze echivalența acestei relații cu relația (1.33).

2.3 Să se găsească expresiile entalpiei H și a potențialului Gibbs G în funcție de funcția de partiție canonică.

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

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

2.4 Să se găsească ecuația termică de stare, energia și capacitatea calorică a unui mol de gaz de particule libere a căror energie este proporțională cu impulsul ($E = c p$; cazul ultrarelativist).

$$R: \quad p = \frac{RT}{V}; \quad U = 3RT; \quad C_V = 3R$$

2.5 Să se stabilească cu ajutorul distribuției canonice că

$$\langle (E - \langle E \rangle)^3 \rangle = k^2 \left[T^4 \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V + 2T^3 C_V \right]$$

și să se arate că în cazul unui gaz ideal monoatomic alcătuit din N molecule relația de mai sus devine

$$\frac{\langle (E - \langle E \rangle)^3 \rangle}{\langle E \rangle^3} = \frac{8}{9} N^2$$

2.6 Să se arate că funcția de partiție a ansamblului canonic îndeplinește relația

$$N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{V,T} + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N,T} = \ln Z$$

3. TEORIA CINETICĂ A GAZELOR IDEALE

Considerăm un gaz ideal alcătuit din N molecule monoatomice, fiecare moleculă având trei grade de libertate de translație. Gazul se găsește în stare de echilibru termodinamic la temperatura T , ocupând un volum V .

Deoarece moleculele nu interacționează între ele, sunt statistic independente sau necorelate astfel încât funcția de distribuție a întregului gaz poate fi scrisă (vezi discuția din paragraful 2.6).

$$\mathcal{P}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \prod_{i=1}^N \mathcal{P}_1(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \quad (3.1)$$

unde funcția de distribuție uni-particulă $\mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p})$ este definită astfel încât mărimea

$$dP(\vec{r}, \vec{p}) = \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} = \frac{dN(\vec{r}, \vec{p})}{N} \quad (3.2)$$

reprezintă probabilitatea ca o moleculă să se găsească în elementul de "volum" $d\vec{r} d\vec{p}$ din jurul punctului (\vec{r}, \vec{p}) din spațiul fazelor 6-dimensional (să aibă poziția cuprinsă între \vec{r} și $\vec{r} + d\vec{r}$ și impulsul cuprins între \vec{p} și $\vec{p} + d\vec{p}$; vezi figura (2.6)) sau echivalent numărul relativ de molecule care se găsesc în elementul de "volum" $d\vec{r} d\vec{p}$ din spațiul fazelor 6-dimensional.

Considerând relațiile (2.55) și (2.58), făcând abstracție de corecțiile cuantice discutate în finalul capitolului 2, funcția de distribuție uni-particulă are expresia

$$\mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{e^{-\beta \epsilon}}{z} = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}}}{\int \dots \int_6 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d\vec{r} d\vec{p}} = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}}}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (3.3)$$

Funcția de distribuție (3.3) îndeplinește condiția de normare

$$\int \dots \int \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} = 1 \quad (3.4)$$

Două observații se impun cu privire la forma (3.3) a funcției de distribuție. În primul rând, ea nu depinde de poziția \vec{r} a moleculei în gaz, ceea ce implică faptul că toate pozițiile \vec{r} ale moleculei sunt echiprobabile. Un astfel de sistem este un sistem omogen. În al doilea rând, funcția de distribuție depinde numai de modulul impulsului moleculei și nu de direcție, ceea ce înseamnă că toate direcțiile sunt echiprobabile. Un astfel de sistem se numește sistem izotrop.

3.1. Funcțiile de distribuție după viteze (Maxwell)

Probabilitatea ca o moleculă să aibă impulsul cuprins între \vec{p} și $\vec{p} + d\vec{p}$ (impulsul să se găsească în elementul de volum $d\vec{p}$ din spațiul figurativ al impulsului; vezi figura (2.6)) indiferent de poziția sa, sau echivalent numărul relativ de molecule care au impulsurile cuprinse între \vec{p} și $\vec{p} + d\vec{p}$ are expresia

$$dP(\vec{p}) = f(\vec{p}) d\vec{p} = \frac{dN(\vec{p})}{N} \quad (3.5)$$

unde $f(\vec{p})$ se numește funcția de distribuție după impuls. Deoarece poziția moleculei poate fi oricare, $f(\vec{p})$ se determină prin integrarea lui $\mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p})$ peste poziții (echivalent expresiei (1.57))

$$f(\vec{p}) = \iiint \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}}}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \iiint d\vec{r} = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}}}{(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (3.6)$$

Evident, $f(\vec{p})$ îndeplinește condiția de normare

$$\iiint f(\vec{p}) d\vec{p} = 1 \quad (3.7)$$

3.1.1. Funcția de distribuție după vectorul viteză

Probabilitatea ca o moleculă să aibă vectorul viteză cuprins între \vec{v} și $\vec{v} + d\vec{v}$, sau echivalent numărul relativ de molecule care au vitezele cuprinse între \vec{v} și $\vec{v} + d\vec{v}$ are expresia

$$dP(\vec{v}) = f(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{dN(\vec{v})}{N} \quad (3.8)$$

Efectuând schimbarea de variabilă $\vec{v} = \vec{p}/m$ și $d\vec{v} = d\vec{p}/m$ în funcția de distribuție după impuls (3.6) (menționăm că la o schimbare de variabilă probabilitatea se conservă) obținem

$$\begin{aligned} dP(\vec{v}) &= f(\vec{v}) d\vec{v} = f(\vec{p}) d\vec{p} = \\ &= \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} m^3 d\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\vec{v} \end{aligned} \quad (3.9)$$

astfel încât funcția de distribuție după vectorul viteză are expresia

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (3.10)$$

cu condiția de normare

$$\iiint f(\vec{v}) d\vec{v} = 1 \quad (3.11)$$

$f(\vec{v})$ depinde numai de modulul vitezei, deci în starea de echilibru termodinamic toate direcțiile sunt echiprobabile.

3.1.2. Funcția de distribuție după o componentă a vectorului viteză

Probabilitatea ca o moleculă să aibă componenta v_x a vectorului viteză cuprinsă între v_x și $v_x + dv_x$ indiferent de valorile celorlalte componente, sau echivalent numărul relativ de molecule care au componenta v_x a vitezei cuprinsă între v_x și $v_x + dv_x$ este dată de:

$$dP(v_x) = g(v_x) dv_x = \frac{dN(v_x)}{N} \quad (3.12)$$

Deoarece nu ne interesează componentele v_y și v_z , $g(v_x)$ se obține prin integrarea lui $f(\vec{v})$ peste aceste mărimi (analog egalității (1.57))

$$\begin{aligned}
 g(\mathbf{v}_x) &= \int_{(v_y)(v_z)} \int f(\vec{v}) dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{(v_y)(v_z)} \int e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z = \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right) = \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \tag{3.13}
 \end{aligned}$$

unde cele două integrale au fost calculate conform expresiei (B.6). Funcția $g(\mathbf{v}_x)$ îndeplinește condiția de normare

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\mathbf{v}_x) dv_x = 1 \tag{3.14}$$

Același rezultat se obține și pentru v_y și v_z , deoarece prin simetria problemei toate componentele vitezei sunt echivalente.

Fiecare componentă a vectorului viteză este caracterizată de o distribuție Gauss (vezi figura 3.1).

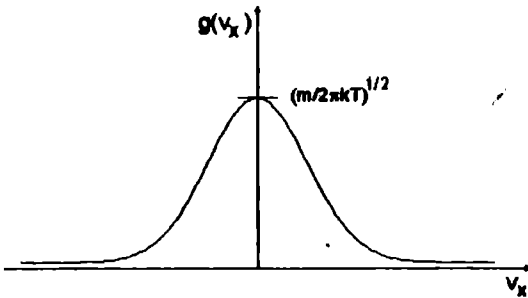


Figura 3.1

Este evident că $\langle v_x \rangle = 0$ din simetrie, deoarece în stare de echilibru termodinamic, componenta v_x a vitezei unei molecule poate fi pozitivă sau negativă cu aceeași probabilitate.

Calculând valoarea medie conform definiției (1.47), obținem rezultatul

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x g(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = 0 \tag{3.15}$$

deoarece integrandul este impar și intervalul de integrare este simetric în jurul originii. Pentru distribuția Gauss valoarea cea mai probabilă a variabilei aleatoare (valoare pentru care funcția de distribuție este maximă) coincide cu valoarea medie (vezi relația (1.89)) astfel încât maximumul funcției de distribuție se atinge pentru $\langle v_x \rangle = 0$.

Dispersia este egală cu:

$$\langle (v_x - \langle v_x \rangle)^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle - \langle v_x \rangle^2 = \langle v_x^2 \rangle \tag{3.16}$$

deoarece $\langle v_x \rangle = 0$. Folosind definiția (1.48) și expresia (B7), $\langle v_x^2 \rangle$ se determină astfel:

$$\begin{aligned}
 \langle v_x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \frac{\pi^{1/2}}{2} \cdot \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} = \frac{kT}{m} \tag{3.17}
 \end{aligned}$$

Deci fluctuația are valoarea

$$\sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{kT}{m}} \tag{3.18}$$

Cu cât temperatura este mai scăzută curba se înalță și se îngustează astfel încât aria de sub curbă să rămână egală cu unitatea (condiția de normare). În limita temperaturilor foarte joase funcția de distribuție Gauss tinde către distribuția Dirac (toate moleculele de gaz au componenta v_x a vitezei egală cu $\langle v_x \rangle = 0$).

Deci fluctuațiile în jurul valorii medii sunt generate de mișcarea de agitație termică și implicit de temperatură. Cu creșterea temperaturii curba se micșorează și se lărgeste astfel că în limita temperaturilor mari toate valorile v_x sunt echiprobabile.

O consecință a relației (3.17) este următoarea

$$\frac{m\langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2} \quad (3.19)$$

și cum rezultatele sunt echivalente pentru v_y și v_z putem spune că fiecărui grad de libertate de translație îi corespunde în medie o energie $kT/2$. Această afirmație constituie un caz particular al teoremei echipartiției energiei pe grade de libertate, teoremă care va fi discutată în paragraful 3.9.

Folosind expresiile (3.9) și (3.13) precum și faptul că rezultatele pentru v_y și v_z sunt echivalente, obținem

$$f(\vec{v}) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z) \quad (3.20)$$

ceea ce implică independența statistică a componentelor vectorului vitează.

3.1.3. Funcția de distribuție după modulul vitezei

Probabilitatea ca o moleculă să aibă modulul vitezei cuprins între v și $v + dv$ indiferent de orientarea vectorului vitează, sau echivalent numărul relativ de molecule care au modulul vitezei cuprins între v și $v + dv$ este dată de:

$$dP(v) = F(v)dv = \frac{dN(v)}{N} \quad (3.21)$$

Deoarece nu ne interesează orientările vectorului vitează, funcția de distribuție după modulul vitezei $F(v)$ se obține prin integrarea funcției de distribuție după vectorul vitează $f(\vec{v})$ peste aceste orientări. Pentru aceasta vom trece la coordonate sferice (vezi anexa C) (v, θ, φ) cu elementul de volum $d\vec{v} = v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv$ și integrăm $f(\vec{v})$ peste θ și φ :

$$\begin{aligned} F(v)dv &= \int_{(\theta, \varphi)} f(\vec{v}) d\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \end{aligned} \quad (3.22)$$

Astfel, funcția de distribuție după modulul vitezei are expresia

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (3.23)$$

cu condiția de normare

$$\int_0^\infty F(v) dv = 1 \quad (3.24)$$

Funcția de distribuție $F(v)$ este reprezentată schematic în figura 3.2

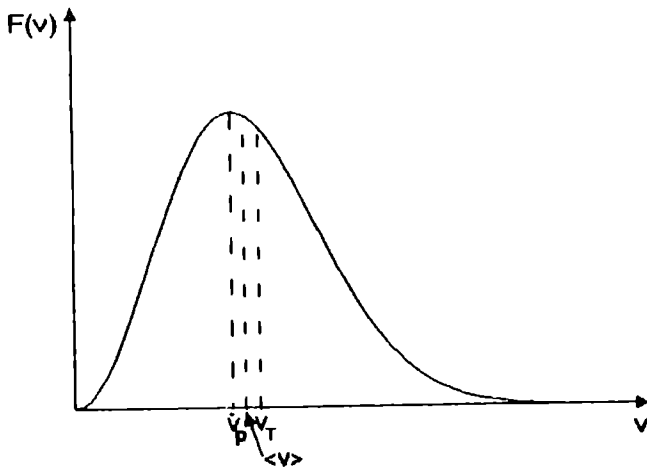


Figura 3.2

Viteza medie este dată de

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^{\infty} vF(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{4k^2 T^2}{m^2} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (3.25)$$

unde integrala a fost evaluată prin derivare în raport cu parametru.

Astfel, derivând egalitatea

$$\int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} \quad (3.26)$$

În raport cu parametrul α obținem:

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2} \quad (3.27)$$

Viteza pătratică medie are valoarea

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^{\infty} v^2 F(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{3}{8} \pi^{1/2} \cdot \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} = \frac{3kT}{m} \end{aligned} \quad (3.28)$$

unde integrala a fost evaluată conform relației (B8). Rezultatul (3.28) poate fi obținut direct folosind expresia (3.17):

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle = \frac{3kT}{m} \quad (3.29)$$

Folosind acest rezultat, media energiei cinetice (deoarece am considerat molecule monoatomice, energia cinetică este numai de translație) a unei molecule poate fi determinată direct prin:

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (3.30)$$

ceea ce este evident în virtutea observației că fiecare grad de libertate îi corespunde în medie o energie $kT/2$. Deoarece $\langle v^2 \rangle$ are dimensiunile unei viteze la pătrat, se lucrează cu $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ care se numește viteza termică, notată cu v_T .

Viteza cea mai probabilă a moleculelor se determină din condiția

$$\frac{dF}{dv} = 2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(1 - v^2 \frac{m}{2kT} \right) = 0 \quad (3.31)$$

condiție care implică rezultatul:

$$v_p = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \quad (3.32)$$

Cele trei viteze caracteristice sunt extrem de apropiate ca valoare, ele găsindu-se respectiv în rapoartele (vezi figura 3.2)

$$v_T : \langle v \rangle : v_p = \sqrt{3} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{2} \quad (3.33)$$

Deoarece aceste viteze sunt proporționale cu $(kT/m)^{1/2}$, vitezele moleculare cresc când temperatura crește, iar pentru o temperatură dată, moleculele gazelor mai grele vor avea viteze mai mici. Aceste viteze sunt de ordinul sutelor de m/s. De exemplu pentru azot ($m = 28 \cdot 10^{-23} / 6g$) aflat la temperatura camerei ($T = 300K$) $v_T = 500m/s$:

Fluctuația relativă a vitezei unei molecule este:

$$\frac{\sqrt{\langle v^2 \rangle} - \langle v \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{\sqrt{\frac{3kT}{m} - \frac{8kT}{\pi m}}}{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}} \approx 0,42 \quad (3.34)$$

Datorită ciocnirilor moleculare, viteza unei molecule se modifică extrem de des, astfel încât fluctuația relativă este foarte mare ceea ce duce la faptul că maximul funcției de distribuție reprezentată în figura 3.2. este destul de larg.

Falsitatea aparentă a rezultatului (3.34) (faptul că fluctuația relativă nu tinde la zero) apare deoarece am lucrat cu o singură moleculă, deci cu un spațiu al fazelor cu un număr mic de dimensiuni (trei considerând numai vitezele). Vom discuta pe larg această situație în paragraful 3.2.

3.1.4. Funcția de distribuție după viteza redusă

Analog legii stărilor corespondente prezentată în partea întâi a cursului, putem găsi o formă universală a funcției de distribuție care nu depinde nici de natura gazului (masa m a unei molecule), nici de temperatură. Astfel, alegem ca unitate de măsură pentru viteza cea mai probabilă. Viteza măsurată cu această unitate se numește viteza redusă și se notează cu u . Deci

$$u = \frac{v}{v_p} = \frac{v}{\left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}}; \quad dv = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} du \quad (3.35)$$

Deoarece probabilitatea se conservă în urma schimbării de variabilă

$$F(u)du = F(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du \quad (3.36)$$

de unde rezultă imediat funcția de distribuție după viteza redusă

$$F(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} \quad (3.37)$$

3.2. Funcția de distribuție după energia cinetică de translație

Probabilitatea ca o moleculă să aibă energia cinetică de translație cuprinsă între E și $E + dE$ sau echivalent numărul relativ de molecule care au energia cinetică de translație cuprinsă între E și $E + dE$ este dată de:

$$dP(E) = P(E)dE = \frac{dN(E)}{N} \quad (3.38)$$

(Deoarece am considerat gazul ideal alcătuit din molecule monoatomice energia cinetică totală este egală cu energia cinetică de translație).

Efectuând schimbarea de variabilă:

$$E = \frac{mv^2}{2}; \quad dv = \frac{dE}{(2mE)^{1/2}} \quad (3.39)$$

În $F(v)$ (relația 3.23) și considerând că probabilitatea se conservă obținem:

$$P(E)dE = F(v)dv = \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{1}{(kT)^{3/2}} \cdot E^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE \quad (3.40)$$

Expresia se simplifică dacă lucrăm cu energia cinetică măsurată în unități kT (energia cinetică adimensională $\varepsilon = E/kT$):

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon} d\varepsilon \quad (3.41)$$

cu condiția de normare

$$\int_0^{\infty} P(\varepsilon)d\varepsilon = 1 \quad (3.42)$$

Funcția de distribuție (3.41) este identică cu (D18) deci valoarea medie, valoarea pătratică medie, fluctuația relativă și valoarea cea mai probabilă se obțin imediat punând $n=1/2$ în expresiile (D9), (D10), (D11) și (D12) rezultatele fiind următoarele:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}; \quad \langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{15}{4}; \quad \frac{\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2}}{\langle \varepsilon \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3}}; \quad \varepsilon_p = \frac{1}{2} \quad (3.43)$$

sau revenind la variabila inițială:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT; \quad \langle E^2 \rangle = \frac{15}{4} k^2 T^2; \quad \frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3}}; \quad E_p = \frac{1}{2} kT \quad (3.44)$$

Menționăm echivalența evidentă dintre primul rezultat din (3.44) și (3.30)

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle \quad (3.45)$$

dar și faptul că energia cinetică cea mai probabilă

$$E_p = \frac{1}{2} kT \quad (3.46)$$

este diferită de

$$\frac{mv_p^2}{2} = \frac{m}{2} \cdot \frac{2kT}{m} = kT \quad (3.47)$$

Deoarece fluctuația relativă (3.44) este $\sqrt{2/3}$ (de ordinul unității) funcția de distribuție după energia cinetică (prezentată în figura (3.3))

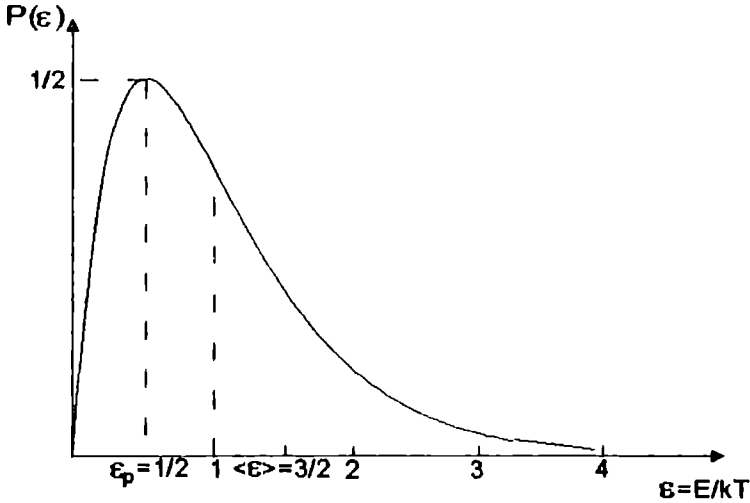


Figura 3.3

are un maxim extrem de larg (caz identic cu cel discutat în paragraful 3.1.3).

Dar pentru orice sistem termodinamic (deci și pentru gazul ideal) alcătuit din N molecule funcția de distribuție canonică are un maxim foarte pronunțat și foarte îngust (vezi figura (2.7)), astfel încât fluctuația relativă a energiei practic se anulează conform relației (2.51).

Înțelegerea profundă a diferenței între comportarea unei singure molecule și comportarea întregului gaz constituie problema fundamentală a fizicii statistice. De aceea vom analiza această diferență în paragraful următor.

3.3. Diferența între comportarea unei molecule și cea a întregului gaz (alcătuit din N molecule)

Considerăm un sistem macroscopic alcătuit dintr-un număr foarte mare $N \approx N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ particule, fiecare particulă având trei grade de libertate. Sistemul se găsește în stare de echilibru termodinamic la temperatura T , ocupând un volum V (ipotezele distribuției canonice). Un astfel de sistem are un număr extrem de mare de grade de libertate $3N$, iar spațiul fazelor Γ_N are un număr foarte mare de dimensiuni $6N$. Deoarece sistemul schimbă energie sub formă de căldură cu un termostat de temperatură T , energia sa nu este constantă (vezi paragraful 2.2). Considerăm energia sistemului cuprinsă între E și $E + dE$ și notăm cu $\Omega(E)$ numărul de microstări ale sistemului care îndeplinesc această condiție. Deoarece dE este foarte mic, putem considera $\Omega(E)$ proporțional cu dE , astfel încât obținem

$$\Omega(E) = \omega(E)dE \quad (3.48)$$

unde $\omega(E)$ reprezintă numărul de microstări pe unitatea de energie, mărime numită densitatea stărilor. Menționăm analogia relațiilor (3.48) și (1.44). Problema principală constă în determinarea expresiei funcției $\omega(E)$ pentru un sistem macroscopic.

Probabilitatea ca energia sistemului să fie cuprinsă între E și $E + dE$ este dată de:

$$\int_{E \leq \text{Energie} \leq E + dE} \mathcal{P} d\Gamma_N = \mathcal{P}(E) \int_{E \leq \text{Energie} \leq E + dE} d\Gamma_N \quad (3.49)$$

Domeniul de integrare este regiunea din spațiul fazelor cuprinsă între cele două suprafețe de energie constantă (vezi figura 2.4). Conform postulatului fundamental (2.17) pe o suprafață de energie constantă, funcția de distribuție este constantă. Cum dE este foarte mic, funcția de distribuție se modifică foarte puțin în această regiune, deci poate fi considerată constantă astfel încât egalitatea (3.49) este corectă. Dar (vezi expresiile (2.4) și (2.5)):

$$\int_{E \leq \text{Energie} \leq E + dE} d\Gamma_N = \Gamma_N(E + dE) - \Gamma_N(E) = \frac{\partial \Gamma_N}{\partial E} dE = \omega(E) dE \quad (3.50)$$

unde $\Gamma_N(E)$ este volumul (sau echivalent numărul microstărilor) din interiorul suprafeței de energie egală cu E . Astfel, folosind expresia distribuției canonice (2.26) pentru $\mathcal{P}(E)$ și (3.50) probabilitatea ca energia sistemului să fie cuprinsă între E și $E + dE$ (3.49) devine

$$P(E)dE = C \frac{\partial \Gamma_N}{\partial E} e^{-\frac{E}{kT}} dE = C \omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE \quad (3.51)$$

Deoarece $\Gamma_N(E)$ depinde de natura sistemului, $\partial \Gamma_N / \partial E$ nu poate fi determinat decât considerând un sistem particular. De exemplu, în cazul gazului ideal monoatomic energia este dată de expresia (2.52):

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m}$$

sau echivalent

$$2mE = \sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) \quad (3.52)$$

Pentru $E = \text{const.}$, ecuația (3.52) reprezintă ecuația unei sfere de rază $R = (2mE)^{1/2}$ în spațiul $3N$ -dimensional al impulsului. Volumul unei astfel de sfere $3N$ -dimensionale este proporțional cu R^{3N} , deoarece se obține esențial (ca și volumul cubului $3N$ -dimensional) înmulțind $3N$ dimensiuni liniare astfel încât:

$$\Gamma_N(E) = C' E^{3N/2} \quad (3.53)$$

unde masa particulei a fost absorbită în constanta C' . Cu ajutorul relației (3.53), probabilitatea (3.51) devine:

$$P(E)dE = A E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\frac{E}{kT}} dE \quad (3.54)$$

Introducând energia cinetică adimensională ($\epsilon = E/kT$) expresia probabilității (3.54) se simplifică devenind:

$$P(\epsilon)d\epsilon = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \epsilon^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\epsilon} d\epsilon \quad (3.55)$$

unde expresia constantei de normare a fost determinată cu ajutorul relației (D7). Rezultatul (3.41) determinat pentru o singură moleculă constituie evident un caz particular al relației (3.55) obținut pentru $N = 1$. Particularizând relațiile (D9), (D10), (D11) și (D12) pentru $n = 3N/2 - 1$ obținem

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3N}{2}; \quad \langle \epsilon^2 \rangle = \frac{3N}{2} \left(\frac{3N}{2} + 1 \right); \quad \frac{\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} - \langle \epsilon \rangle}{\langle \epsilon \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}; \quad \epsilon_p = \frac{3N}{2} - 1 \quad (3.56)$$

și revenind la variabila inițială

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT; \quad \langle E^2 \rangle = \frac{3N}{2} \left(\frac{3N}{2} + 1 \right) k^2 T^2; \quad \frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}}; \quad (3.57)$$

$$E_p = \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) kT$$

Rezultatul cel mai important îl constituie faptul că fluctuația relativă a energiei este proporțională cu $1/\sqrt{N}$ ceea ce implică anularea acestei mărimi în cazul unui sistem macroscopic pentru care N este de ordinul de mărime al numărului lui Avogadro $N_A \cong 6 \cdot 10^{23}$. Subliniem că acest rezultat a fost determinat în cazul general al distribuției canonice în paragraful (2.5) dar este interesant de discutat apariția lui, prin analiza comparativă a expresiilor (3.41) și (3.45).

Problema esențială este cauza care determină faptul că maximum funcției de distribuție se îngustează și se înalță când N crește. Folosind relațiile (3.50) și (3.53) putem determina dependența densității microstărilor de energie:

$$\omega(E) = \frac{\partial \Gamma_N}{\partial E} \sim E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (3.58)$$

deci numărul de căi în care o energie dată E se distribuie pe cele N molecule crește enorm de rapid când N crește. Altfel spus, numărul microstărilor care au energia în vecinătatea energiei medii devine extrem de mare, iar cele care au energia diferită de valoarea medie este neglijabil de mic, ceea ce implică un maxim foarte pronunțat și foarte îngust al funcției de distribuție.

Analizând problema mai profund, ajungem la concluzia că această grupare a microstărilor în jurul valorii medii a energiei este generată de numărul mare de dimensiuni al spațiului fazelor. Pentru a dovedi această afirmație să calculăm volumul cuprins între două sfere N dimensionale, una de rază $R - \Delta R$, iar cealaltă de rază R . Volumul fiind proporțional cu R^N obținem un rezultat extrem de interesant și anume volumul sferei de rază R este practic integral concentrat într-o coajă extrem de îngustă. Astfel volumul cojii sferice poate fi calculat ca diferența volumelor celor două sfere

$$V_0 = C \left[R^N - (R - \Delta R)^N \right] = CR^N \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta R}{R} \right)^N \right] \cong CR^N \quad (3.59)$$

deoarece când numărul de dimensiuni al spațiului N este foarte mare $(1 - \Delta R/R)^N$ devine neglijabil. Acest rezultat arată extrem de clar că dacă numărul de dimensiuni al spațiului fazelor este mare, microstările care au energia mai mică decât $E + dE$ se găsesc grupate în coaja sferică cu energia cuprinsă între E și $E + dE$.

3.4. Curentul mediu de molecule

Putem analiza anumite fenomene fizice interesante, făcând abstracție de considerații statistice, ci considerând mișcarea moleculelor în detaliu. Această abordare constituie subiectul teoriei cinetice.

Considerăm un gaz ideal aflat în starea de echilibru termodinamic la temperatura T într-un vas de volum V . Dorim să determinăm numărul de molecule care ciocnesc în unitatea de timp, unitatea de suprafață a peretelui vasului (acest număr se numește curentul mediu de molecule). Acest subiect este legat de altul de interes fizic: câte molecule ies din vas în unitatea de timp printr-un mic orificiu aflat în peretele vasului ?

Numărul relativ de molecule care au pozițiile cuprinse între \vec{r} și $\vec{r} + d\vec{r}$ și vitezele cuprinse între \vec{v} și $\vec{v} + d\vec{v}$ este dat de

$$\frac{dN(\vec{r}, \vec{v})}{N} = \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{v}) d\vec{r} d\vec{v} = f(\vec{r}) f(\vec{v}) d\vec{r} d\vec{v} \quad (3.60)$$

unde ultima egalitate apare deoarece pozițiile și vitezele moleculare sunt statistic independente.

Deoarece gazul se află în stare de echilibru termodinamic, densitatea numărului de molecule $n = N/V$ este constantă, deci toate pozițiile sunt echiprobabile ceea ce implică faptul că funcția de distribuție după poziții este constantă. Valoarea constantei se determină din condiția de normare:

$$\iiint f(\vec{r}) d\vec{r} = 1 \quad (3.61)$$

dar $f(\vec{r}) = C$, astfel încât

$$C \iiint d\vec{r} = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{V} \quad (3.62)$$

și deci

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{V} = \frac{n}{N} \quad (3.63)$$

unde $V = \iiint d\vec{r}$ este volumul sistemului. Înlocuind (3.63) în (3.60) obținem numărul de molecule care au pozițiile cuprinse între \vec{r} și $\vec{r} + d\vec{r}$ și vitezele cuprinse între \vec{v} și $\vec{v} + d\vec{v}$:

$$dN(\vec{r}, \vec{v}) = n f(\vec{v}) d\vec{v} d\vec{r} \quad (3.64)$$

Moleculile care ciocnesc aria dA a peretelui în timpul dt se găsesc în elementul de volum $d\vec{r} = dA v_z dt$ (într-un cilindru infinitesimal reprezentat în figura 3.4 de arie dA și înălțime $v_z dt$).

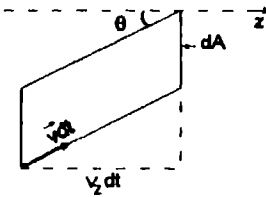


Figura 3.4

Putem considera înălțimea cilindrului mult mai mică decât distanța medie între două ciocniri succesive.

În acest caz orice moleculă care se găsește în acest cilindru și se mișcă către perete va ciocni sigur peretele, deoarece direcția ei de mișcare nu este schimbată de ciocniri cu celelalte molecule.

Numărul de molecule care ciocnesc aria dA în timpul dt și au vitezele cuprinse între \vec{v} și $\vec{v} + d\vec{v}$ este dat de

$$dN'(\vec{r}, \vec{v}) = n f(\vec{v}) dA v_z dt d\vec{v} \quad (3.65)$$

iar numărul de molecule care ciocnesc unitatea de arie în unitatea de timp și au vitezele cuprinse între \vec{v} și $\vec{v} + d\vec{v}$ este:

$$d\Phi(\vec{v}) = \frac{dN'(\vec{v})}{dA dt} = n f(\vec{v}) v_z d\vec{v} \quad (3.66)$$

Folosind expresia elementului de volum în coordonate sferice (C3), $v_z = v \cos \theta$ precum și relația $F(\vec{v}) = 4\pi v^2 f(\vec{v})$ (conform expresiilor (3.10) și (3.23)) relația (3.66) devine:

$$d\Phi(\vec{v}) = \frac{n}{4\pi} v F(\vec{v}) \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi dv \quad (3.67)$$

Pentru a determina numărul de molecule care ciocnesc unitatea de suprafață în unitatea de timp și au modulul vitezei cuprins între v și $v + dv$, trebuie însumat peste toate direcțiile posibile ale vitezei cu restricția $v_z = v \cos \theta > 0$, deoarece moleculele care au $v_z < 0$ nu vor ciocni peretele (vezi figura (3.4)):

$$d\Phi(\mathbf{v}) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} d\Phi(\vec{v}) = \frac{n}{4\pi} vF(v)dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta = \frac{n}{4} vF(v)dv \quad (3.68)$$

Numărul total de molecule care ciocnesc unitatea de suprafață în unitatea de timp (curentul mediu de molecule) este dat de

$$\Phi = \int_0^{\infty} d\Phi(v) = \frac{n}{4} \int_0^{\infty} vF(v)dv = \frac{n\langle v \rangle}{4} \quad (3.69)$$

Folosind ecuația termică de stare a gazului ideal (2.64) scrisă sub forma $p = nkT$, precum și expresia vitezei medii (3.25) curentul mediu de molecule devine

$$\Phi = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (3.70)$$

3.5. Efuziune

Dacă în peretele unui vas se face o mică fantă, starea de echilibru a gazului din interiorul vasului este perturbată neglijabil, astfel încât numărul de molecule care ies prin fantă într-un anumit interval de timp este același cu numărul de molecule care ciocnesc aria fantei în același interval de timp când aceasta este închisă.

Dacă diametrul fantei este mult mai mic decât distanța medie străbătută de o moleculă între două ciocniri succesive (mărime numită drumul liber mediu) ieșirea moleculelor prin fantă nu influențează starea de echilibru termodinamic a celor rămase în vas. În acest caz procesul se numește efuziune.

Dacă însă diametrul fantei este comparabil cu drumul liber mediu, moleculele aflate în vecinătatea celor care au ieșit prin fantă vor căpăta o viteză de drift către fantă datorită ciocnirilor cu moleculele vecine. Deoarece în acest caz ieșirea moleculelor din vas este asemănătoare curgerii unui lichid printr-un orificiu al unui rezervor, fenomenul se numește curgere hidrodinamică.

Considerăm cazul efuziunii. Dacă în exteriorul vasului se menține vid, moleculele care ies prin deschidere pot fi colimate ulterior prin fante adiționale, formând un fascicul molecular. Numărul de molecule care au modulul vitezei cuprins între v și $v+dv$ și care trec într-o secundă printr-o fantă de arie A , având direcția vitezei cuprinsă într-un unghi solid $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ în jurul direcției $\theta \approx 0$ este dat de

$$A d\Phi(\vec{v}) = A \frac{n}{4\pi} vF(v) \cos\theta d\Omega dv \sim e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 d\Omega dv \quad (3.71)$$

Notăm prezența factorului v^3 și nu v^2 ca în cazul funcției de distribuție după modulul vitezei (3.23).

Verificarea experimentală a funcției de distribuție după modulul vitezei se face prin intermediul experiențelor cu fascicule moleculare verificând direct relația (3.71). Montajul experimental este prezentat schematic în figura 3.5. Atomii de argint sunt produși prin evaporarea într-un cuptor și trec printr-o fantă foarte îngustă formând un fascicul molecular.

După ce fasciculul este colimat, intră într-un cilindru care se poate roti. În funcție de vitezele lor, moleculele care pătrund în cilindru au nevoie de timpi diferiți pentru a ajunge pe fața opusă. Astfel, determinând grosimea stratului de argint obținem informații despre distribuția vitezelor moleculelor în fascicul. Concordanța rezultatelor experimentale cu (3.71) este foarte bună.

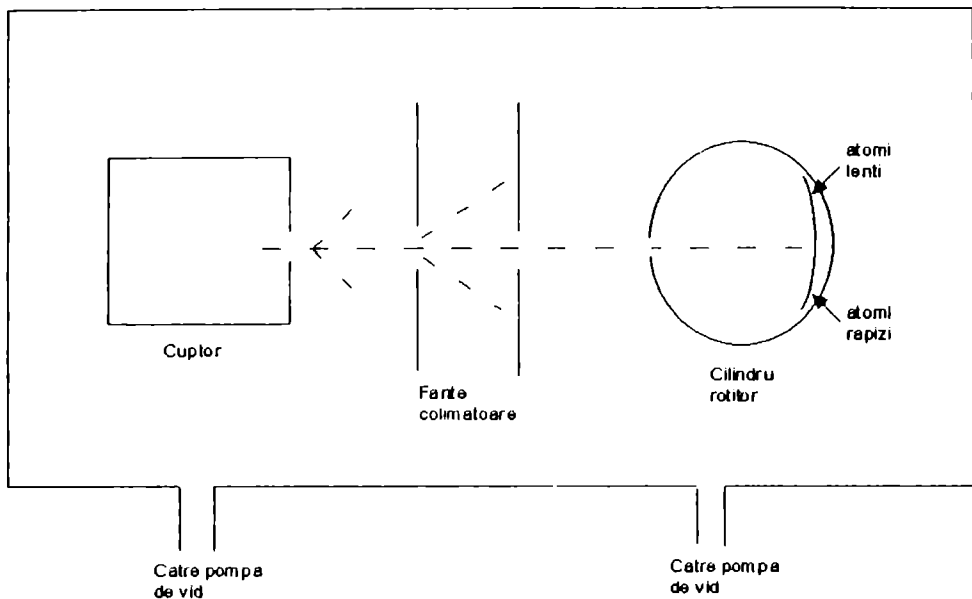


Figura 3.5

Relația (3.70) arată că rata efuziunii depinde de masa moleculei, ceea ce face posibil aplicarea fenomenului la separarea izotopilor. Presupunem că un vas conține un amestec gazos alcătuit din doi izotopi. Vasul este închis printr-o membrană cu orificii foarte mici iar spațiul din exteriorul său este vidat. Cu trecerea timpului, în vas va crește concentrația relativă a izotopului mai greu, în timp ce spațiul din exterior se va îmbogăți în izotop ușor.

Alt exemplu de interes este ilustrat în figura 3.6.

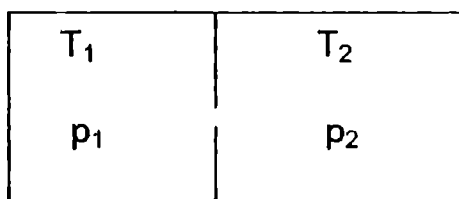


Figura 3.6

Un vas este împărțit în două părți printr-o partiție cu o fantă foarte îngustă. Vasul conține gaz, dar în partea stângă este menținută temperatura T_1 iar în dreapta temperatura T_2 . Problema constă în determinarea relației între presiunile gazului p_1 și p_2 când gazul este în echilibru.

. Dacă dimensiunea fantei este comparabilă cu drumul liber mediu, atunci relația este $p_1 = p_2$. Dacă însă dimensiunea fantei este mult mai mică decât drumul liber mediu apare fenomenul de efuziune. În acest caz condiția de echilibru implică egalitatea numărului de molecule care trec într-o secundă prin fantă de la stânga la dreapta cu cel al moleculelor care trec de la dreapta la stânga. Folosind expresia (3.70) această egalitate se scrie:

$$\Phi_1 = \Phi_2 \Rightarrow \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \quad (3.72)$$

3.6. Expresia cinetico-moleculară a presiunii gazului ideal

Considerăm un vas care conține gaz ideal aflat în stare de echilibru termodinamic. Presiunea exercitată de gaz apare datorită ciocnirilor presupuse perfect elastice ale moleculelor cu pereții incintei.

În figura (3.7) am considerat peretele perpendicular pe axa z .

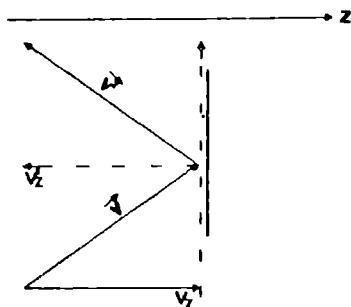


Figura 3.7

În urma ciocnirii elastice, energia cinetică se conservă și $|\vec{v}| = |\vec{v}'|$. Componenta vitezei paralelă cu peretele nu se modifică, iar componenta perpendiculară pe perete schimbă semnul, astfel încât numai componenta z a impulsului moleculei se modifică cu:

$$(\Delta H)_z = m(v'_z - v_z) = -2mv_z \quad (3.72)$$

Deci variația impulsului peretelui în urma ciocnirii cu o singură moleculă este

$$(\Delta H)_{z, \text{perete}} = -2mv_z \quad (3.73)$$

Folosind legea a doua a dinamicii și definiția presiunii obținem

$$p = \frac{F}{\Delta S} = \frac{\Delta H}{\Delta t \Delta S} \quad (3.74)$$

Deci presiunea este variația de impuls a peretelui pe unitatea de timp și unitatea de suprafață.

Folosind expresia (3.67), putem determina presiunea exercitată de moleculele care au vitezele cuprinse între \vec{v} și $\vec{v} + d\vec{v}$:

$$dp = 2mv_z d\Phi(\vec{v}) = \frac{nm}{2\pi} v^2 F(v) dv \sin \theta \cos^2 \theta d\theta d\varphi \quad (3.75)$$

Presiunea gazului este dată de:

$$p = \frac{nm}{2\pi} \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle \quad (3.76)$$

sau folosind (3.28):

$$p = nkT = \frac{N}{V} kT \Rightarrow pV = NkT \quad (3.77)$$

ceea ce constituie ecuația termică de stare a gazului ideal.

3.7. Funcția de distribuție după poziții (Boltzmann)

Fie un gaz ideal alcătuit din N molecule monoatomice de masă m , aflat în stare de echilibru termodinamic la temperatura T . Gazul se află într-un câmp conservativ extern de forțe astfel încât energia unei molecule este suma dintre energia ei cinetică și energia potențială în acest câmp de forțe:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + u(\vec{r}) \quad (3.78)$$

Folosind relația (2.54), funcția de distribuție uni-particulă (3.3) devine:

$$\mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{z} = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{u(\vec{r})}{kT}}}{\int_0 \int_0 e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{u(\vec{r})}{kT}} d\vec{r} d\vec{p}} = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \cdot e^{-\frac{u(\vec{r})}{kT}}}{\iiint e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d\vec{p} \iiint e^{-\frac{u(\vec{r})}{kT}} d\vec{r}} \quad (3.79)$$

Probabilitatea ca o moleculă să aibă poziția cuprinsă între \vec{r} și $\vec{r} + d\vec{r}$, oricare ar fi valoarea impulsului sau echivalent numărul relativ de molecule care au pozițiile cuprinse între \vec{r} și $\vec{r} + d\vec{r}$ are expresia

$$dP(\vec{r}) = f(\vec{r})d\vec{r} = \frac{dN(\vec{r})}{N} \quad (3.80)$$

unde $f(\vec{r})$ este funcția de distribuție după poziții (Boltzmann). Deoarece impulsul poate avea orice valoare, $f(\vec{r})$ se determină prin integrarea lui $\mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p})$ peste impulsuri (echivalent expresiei (1.57)):

$$f(\vec{r}) = \iiint \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{p} = \frac{e^{-\frac{u(\vec{r})}{kT}}}{\iiint e^{-\frac{u(\vec{r})}{kT}} d\vec{r}} \quad (3.81)$$

Evident, $f(\vec{r})$ îndeplinește condiția de normare:

$$\iiint f(\vec{r}) d\vec{r} = 1 \quad (3.82)$$

În absența câmpului extern de forțe $u(\vec{r}) = 0$, expresia (3.81) devine

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{V} \quad (3.83)$$

ceea ce implică echivalența tuturor pozițiilor moleculelor, rezultat imediat având în vedere starea de echilibru termodinamic.

Considerăm că gazul ideal se găsește într-un câmp gravitațional uniform. Alegând axa z de-a lungul verticalei, energia potențială a unei molecule în acest câmp este $u(z) = mgz$. Deoarece energia potențială depinde numai de z , moleculele sunt uniform distribuite în planul $z = ct$. De aceea mărimea interesantă este probabilitatea ca poziția moleculei să fie cuprinsă între z și $z + dz$:

$$dP(z) = f(z)dz = \frac{e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\int e^{-\frac{mgz}{kT}} dz} = \frac{n(z)}{N} S dz \quad (3.84)$$

relația care poate fi scrisă

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (3.85)$$

unde $n(\vec{r})$ este concentrația moleculelor la înălțimea z , iar n_0 este concentrația moleculelor la nivelul solului. Considerând gazul ideal în stare de echilibru termodinamic $n = p/kT$ și deci relația (3.85) poate fi scrisă și sub forma

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (3.86)$$

Cele două expresii echivalente sunt cunoscute sub numele de formula barometrică (densitatea sau presiunea unui gaz în câmp gravitațional scade exponențial cu înălțimea). Densitatea (sau presiunea) descrește dec ori la înălțimea $\delta = kT/mg$. La $T = 300k$, $\delta_{\text{aer}} \cong 10^4 \text{ m}$ iar $\delta_{\text{H}_2} \cong 3 \cdot 10^5 \text{ m}$.

3.8. Gazul ideal alcătuit din molecule poliatomice

În acest paragraf vom generaliza rezultatele obținute pentru gazul monoatomic în cazul gazului poliatomic. Cele două gaze diferă prin prezența gradelor de libertate de rotație și vibrație în cel poliatomic. Vom studia gazul biatomic și apoi vom generaliza rezultatele în cazul gazului poliatomic. Neglijând mișcarea electronilor în interiorul atomului, considerăm fiecare atom ca un punct material fără dimensiuni.

Mișcarea moleculei biatomice poate fi descompusă în mișcarea de translație a centrului de masă și mișcarea de rotație și vibrație a unei particule fictive de masă egală cu masa redusă $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ în sistemul centrului de masă. În cele ce urmează vom considera cazul general în care cei doi atomi din moleculă au mase diferite m_1 și m_2 (exemple: CO, HCl) cazul particular $m_1 = m_2$ (exemple: O₂, H₂, N₂) obținându-se imediat.

Considerăm un gaz ideal alcătuit din N molecule biatomice (fiecare moleculă având masa $m = m_1 + m_2$) aflat în stare de echilibru termodinamic la temperatura T .

3.8.1. Mișcarea de translație a centrului de masă

Considerând viteza centrului de masă al moleculei egală cu \vec{v} , energia cinetică de translație va fi:

$$E_t = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (3.87)$$

Folosind relația (3.44) (sau (3.30)), energia cinetică de translație medie este dată de

$$\langle E_t \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (3.88)$$

astfel încât energia internă corespunzătoare mișcării de translație are expresia

$$U_t = N \langle E_t \rangle = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \nu RT \quad (3.89)$$

iar căldura molară la volum constant este

$$C_v^t = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial U_t}{\partial T} \right)_\nu = \frac{3}{2} R \quad (3.90)$$

Deci, fiecărui grad de libertate de translație îi corespunde în medie o energie $kT/2$.

3.8.2. Mișcarea de rotație

În figura 3.8 este reprezentat sistemul de referință al centrului de masă. Deci

$$m_1 y_1 + m_2 y_2 = 0 \quad (3.91)$$

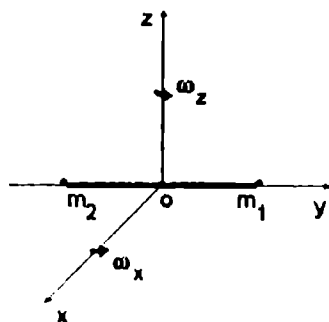


Figura 3.8

Deoarece rotația în jurul axei moleculei nu are sens, atomii fiind considerați puncte materiale, rămâne numai posibilitatea rotației în jurul celor două axe (x și z) perpendiculare pe axa moleculei, astfel încât energia cinetică de rotație este:

$$E_r = \frac{I\omega_x^2}{2} + \frac{I\omega_z^2}{2} \quad (3.92)$$

unde I este momentul de inerție al moleculei:

$$I = m_1 y_1^2 + m_2 y_2^2 \quad (3.93)$$

Notând distanța dintre atomi cu $a = y_1 - y_2$ și folosind relația (3.91) momentul de inerție devine

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} a^2 = \mu a^2 \quad (3.94)$$

adică momentul de inerție al unei particule fictive de masă μ .

Probabilitatea ca o moleculă să aibă componenta ω_x a vitezei unghiulare cuprinsă între ω_x și $\omega_x + d\omega_x$ sau echivalent, numărul relativ de molecule care au componenta ω_x a vitezei unghiulare cuprinsă între ω_x și $\omega_x + d\omega_x$ poate fi scrisă

$$dP(\omega_x) = \mathcal{P}(\omega_x) d\omega_x = \frac{dN(\omega_x)}{N} = C e^{-\frac{I\omega_x^2}{2kT}} d\omega_x \quad (3.95)$$

unde constanta C se determină din condiția de normare:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dP(\omega_x) = C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{I\omega_x^2}{2kT}} d\omega_x = C \left(\frac{2\pi kT}{I} \right)^{1/2} = 1 \quad (3.96)$$

Valoarea integralei a fost determinată folosind rezultatul (B6). Astfel funcția de distribuție are expresia:

$$\mathcal{P}(\omega_x) = \left(\frac{I}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{I\omega_x^2}{2kT}} d\omega_x \quad (3.97)$$

Valoarea patricică medie a componentei ω_x a vitezei unghiulare poate fi determinată cu ajutorul relației:

$$\langle \omega_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \omega_x^2 \mathcal{P}(\omega_x) d\omega_x = \left(\frac{I}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \omega_x^2 e^{-\frac{I\omega_x^2}{2kT}} d\omega_x = \frac{kT}{I} \quad (3.98)$$

unde integrala a fost calculată cu ajutorul relației (B7). Analog

$$\langle \omega_x^2 \rangle = \frac{kT}{I} \quad (3.99)$$

ceea ce implică folosind proprietățile (1.9) și (1.10):

$$\langle E_r \rangle = \frac{I}{2} \langle \omega_x^2 \rangle + \frac{I}{2} \langle \omega_y^2 \rangle = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT \quad (3.100)$$

Energia internă corespunzătoare mișcării de rotație are expresia:

$$U_r = N \langle E_r \rangle = NkT = \nu RT \quad (3.101)$$

Iar căldura molară la volum constant este:

$$C_v^r = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial U_r}{\partial T} \right)_\nu = R \quad (3.102)$$

Rezultatul (3.100) poate fi enunțat în felul următor: fiecărui grad de libertate de rotație îi corespunde în medie o energie $kT/2$.

3.8.3. Mișcarea de vibrație

Considerăm oscilații elastice ale atomilor în jurul poziției de echilibru (vezi figura 3.9 unde este reprezentat sistemul de referință al centrului de masă).

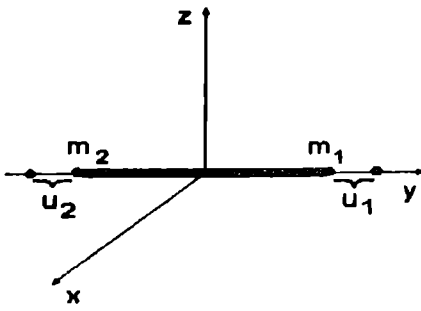


Figura 3.9

Mișcarea de oscilație a atomilor în jurul poziției de echilibru este o mișcare internă care nu influențează mișcarea centrului de masă. Astfel

$$m_1 y_1 + m_2 y_2 = m_1 (y_1 + u_1) + m_2 (y_2 + u_2) = 0 \quad (3.103)$$

de unde rezultă

$$m_1 u_1 + m_2 u_2 = 0 \quad (3.104)$$

Presupunând forțele de interacție dintre atomi de tip elastic, ecuațiile Newton pot fi scrise în forma:

$$m_1 \frac{d^2 u_1}{dt^2} = -k_0 (u_1 - u_2) \quad (3.105)$$

$$m_2 \frac{d^2 u_2}{dt^2} = -k_0 (u_2 - u_1)$$

unde k_0 este constanta elastică a legăturii dintre cei doi atomi.

Cele două ecuații diferențiale cuplate de ordinul doi pot fi decuplate cu ajutorul schimbării de variabilă $q = u_1 + u_2$. Folosind relația (3.104) cele două ecuații Newton (3.105) se transformă în una singură

$$\frac{d^2 q}{dt^2} + k_0^2 \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} q = 0 \quad (3.106)$$

Notând masa redusă cu $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ și pulsația oscilatorului cu $\omega_0 = (k_0 / \mu)^{1/2}$, ecuația (3.106) devine:

$$\frac{d^2 q}{dt^2} + \omega_0^2 q = 0 \quad (3.107)$$

Astfel, oscilațiile elastice ale celor doi atomi au fost reduse la mișcarea oscilatorie armonică unidimensională a unui punct material de masă egală cu masa redusă μ . Energia de vibrație a moleculei este suma dintre energia cinetică și potențială a oscilatorului:

$$E_v(p, q) = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{k_0 q^2}{2} \quad (3.108)$$

Probabilitatea ca un oscilator să aibă poziția cuprinsă între q și $q + dq$ și impulsul între p și $p + dp$ (sau echivalent numărul relativ de oscilatori (molecule) care îndeplinesc aceste condiții) este dată de:

$$dP(p, q) = \mathcal{P}(p, q) dp dq = \frac{dN(p, q)}{N} = C e^{-\frac{E_v(p, q)}{2k_B T}} dp dq \quad (3.109)$$

unde am notat constanta Boltzmann cu k_B . Constanta C se determină din condiția de normare

$$\begin{aligned} C \iint e^{-\frac{E_v(p, q)}{k_B T}} dp dq &= C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2\mu k_B T}} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{k_0 q^2}{2k_B T}} dq = \\ &= C (2\pi\mu k_B T)^{1/2} \left(\frac{2\pi k_B T}{k_0} \right)^{1/2} = 1 \end{aligned} \quad (3.110)$$

unde am extins domeniile de integrare la $(-\infty, \infty)$ deoarece integranții scad extrem de rapid. Integralele au fost calculate folosind rezultatul (B6). Astfel funcția de distribuție după poziție și impuls a oscilatorului are expresia:

$$\mathcal{P}(p, q) = \frac{1}{(2\pi\mu k_B T)^{1/2}} e^{-\frac{p^2}{2\mu k_B T}} \left(\frac{k_0}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{k_0 q^2}{2k_B T}} \quad (3.111)$$

Echivalent relației (1.57), funcția de distribuție după impuls $\mathcal{P}(p)$ se obține integrând $\mathcal{P}(p, q)$ peste poziții

$$\mathcal{P}(p) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(p, q) dq = \frac{1}{(2\pi\mu k_B T)^{1/2}} e^{-\frac{p^2}{2\mu k_B T}} \quad (3.112)$$

În timp ce funcția de distribuție după poziții $\mathcal{P}(q)$ se obține prin integrarea lui $\mathcal{P}(p, q)$ peste impulsuri

$$\mathcal{P}(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(p, q) dp = \left(\frac{k_0}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{k_0 q^2}{2k_B T}} \quad (3.113)$$

În calculul integralelor (3.112) și (3.113) am folosit rezultatul (B6).

Cu definiția (1.48) și rezultatul (B7), valorile pătratice medii ale impulsului, respectiv poziției pot fi ușor determinate conform relațiilor:

$$\langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p^2 \mathcal{P}(p) dp = \mu k_B T \quad (3.114)$$

și

$$\langle q^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} q^2 \mathcal{P}(q) dq = \frac{k_B T}{k_0} \quad (3.115)$$

ceea ce implică folosind proprietățile (1.9) și (1.10):

$$\langle E_v \rangle = \frac{1}{2\mu} \langle p^2 \rangle + \frac{k_0}{2} \langle q^2 \rangle = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT \quad (3.116)$$

Deci, fiecărui grad de libertate de vibrație îi corespunde în medie o energie kT . Energia internă corespunzătoare mișcării de vibrație are expresia

$$U_v = N \langle E_v \rangle = NkT = \nu RT \quad (3.117)$$

iar căldura molară la volum constant este dată de

$$C_v^\nu = R \quad (3.118)$$

3.8.4. Generalizarea rezultatelor și comparația cu cele experimentale

Notând cu n numărul atomilor din moleculă, numărul gradelor de libertate al unei molecule poliatomice este $3n$. Notăm numărul gradelor de libertate de translație cu t , cel al gradelor de libertate de rotație cu r și cel al gradelor de libertate cu ν . Evident $t + r + \nu = 3n$, astfel încât conform relațiilor (3.90), (3.102) și (3.118), căldura molară la volum constant poate fi scrisă în general:

$$C_v = (t + r) \frac{R}{2} + \nu R \quad (3.119)$$

În cazul gazului alcătuit din molecule monoatomice $n=1$; $t=3$; $r=0$ și $\nu=0$, deci

$$C_v = \frac{3}{2}R \quad (3.120)$$

În cazul gazului biatomic $n = 2$; $t = 3$; $r = 2$ și $v = 1$ astfel încât

$$C_v = \frac{7}{2}R \quad (3.121)$$

Începând cu molecula triatomică trebuie făcut distincție între molecula liniară (toți atomii sunt distribuiți pe o dreaptă, ca în cazul CO_2) și cea neliniară (H_2O , SO_2). Astfel, în cazul gazului alcătuit din molecule poliatomice liniare $t = 3$; $r = 2$ și $v = 3n - 5$ și deci

$$C_v = \frac{5}{2}R + (3n - 5)R \quad (3.122)$$

În cazul gazului alcătuit din molecule poliatomice neliniare $t = 3$; $r = 3$ și $v = 3n - 6$ astfel încât

$$C_v = 3R + (3n - 6)R \quad (3.123)$$

În concluzie, căldura molară a gazului ideal este independentă de temperatură, fiind determinată numai de structura moleculei. Rezultatul teoretic este în bună concordanță cu cel experimental pentru gazele monoatomice pentru un domeniu larg de temperatură. Situația este diferită în cazul gazelor biatomice (vezi figura 3.10 unde am prezentat schematic rezultatele experimentale obținute pentru H_2).

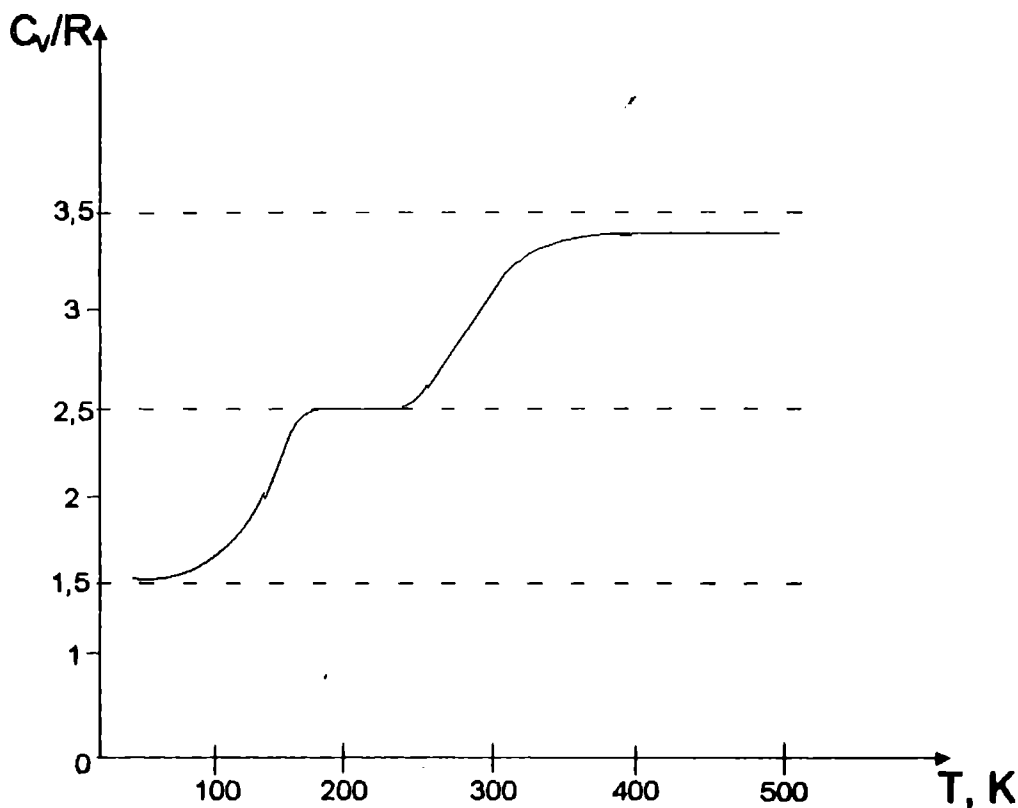


Figura 3.10

Rezultatul teoretic pentru gazul biatomic este: $C_v/R = 3,5$. Măsurătorile experimentale efectuate pentru H_2 arată însă că C_v depinde de temperatură și tinde către valoarea teoretică la temperaturi mari. La temperaturi mici (în jur de 100K pentru H_2), $C_v/R = 2,5$ valoare care corespunde unei molecule biatomice cu o legătură absolut rigidă între cei doi atomi astfel încât mișcarea de vibrație a atomilor în jurul poziției de echilibru este imposibilă. Anularea (înghețarea) mișcării de vibrație este complet inexplicabilă de fizica statistică clasică (în cadrul căreia toate gradele de libertate sunt perfect echivalente), fiind prezisă numai de fizica statistică cuantică.

Pentru temperaturi și mai scăzute (pentru H_2 aproximativ 50K) $C_v/R = 1,5$ valoare corespunzătoare pentru un gaz monoatomic. Astfel, la temperaturi joase, îngheață și gradele de libertate de rotație, fapt inexplicabil de teoria clasică. Rezultatele prezentate pentru H_2 sunt caracteristice și gazelor alcătuite din molecule poliatomice.

În concluzie, echivalența gradelor de libertate constituie un rezultat al fizicii statistice clasice, rezultat în neconcordanță cu cel experimental la temperaturi joase, dar care constituie o aproximație acceptabilă la temperaturi înalte.

3.9. Teorema echipartiției energiei pe grade de libertate

Rezultatele prezentate în paragraful 3.8 constituie cazuri particulare ale teoremei echipartiției energiei. Menționăm că această teoremă este valabilă numai în fizica statistică clasică, constituind o aproximație acceptabilă a rezultatelor experimentale în domeniul temperaturilor mari (vezi paragraful 3.8.4).

Pentru a demonstra teorema echipartiției energiei, considerăm funcția de distribuție a ansamblului canonic (2.31) în care notăm numărul gradelor de libertate cu $f = 3N$,

$$\mathcal{P}(r_1, \dots, r_f, p_1, \dots, p_f) = \frac{e^{-\beta E(r_1, \dots, r_f, p_1, \dots, p_f)}}{\int \dots \int e^{-\beta E(r_1, \dots, r_f, p_1, \dots, p_f)} dr_1 \dots dr_f dp_1 \dots dp_f} \quad (3.124)$$

De fapt cu această notație, am trecut de la o variabilă vectorială (de exemplu $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$) la trei variabile scalare r_1, r_2, r_3 .

Două situații apar frecvent în practică:

i) Energia se împarte aditiv în forma

$$E = \epsilon_i(p_i) + E'(r_1, \dots, r_f, p_1, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_f) \quad (3.125)$$

unde ϵ_i depinde de o singură variabilă p_i , iar partea rămasă E' nu depinde de p_i ,

ii) Funcția ϵ_i este patrică în p_i :

$$\epsilon_i = b p_i^2 \quad (3.126)$$

unde b este o constantă.

Menționăm că rezultatul rămâne neschimbat, dacă variabila aleasă nu este un impuls, ci o coordonată care însă îndeplinește cele două condiții (3.125) și (3.126).

Valoarea medie a lui ϵ_i este dată de:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_i \rangle &= \int \dots \int \epsilon_i \mathcal{P} dr_1 \dots dp_f = \frac{\int \dots \int \epsilon_i e^{-\beta E} dr_1 \dots dp_f}{\int \dots \int e^{-\beta E} dr_1 \dots dp_f} = \\ &= \frac{\int \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \int \dots \int \epsilon_i e^{-\beta E'} dr_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_f}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \int \dots \int e^{-\beta E'} dr_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_f} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} dp_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} \end{aligned} \quad (3.127)$$

unde am folosit ipoteza i).

Notând integrala de la numitor cu $I(\beta)$, expresia (3.127) devine:

$$\langle \epsilon_i \rangle = -\frac{\partial I}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln I) \quad (3.128)$$

Folosind ipoteza ii) și rezultatul (B7), $I(\beta)$ poate fi calculată, obținându-se rezultatul:

$$I(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \sqrt{\frac{\pi}{\beta b}} = C\beta^{-\frac{1}{2}} \quad (3.129)$$

astfel încât conform relației (3.128) obținem:

$$\langle \epsilon_i \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln C - \frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2} \quad (3.130)$$

Astfel, în cazul unui sistem termodinamic aflat în stare de echilibru termodinamic la temperatura T , valoarea medie a fiecărui termen pătratic din energie este $kT/2$. Pe baza teoremei echipartiției energiei pe grade de libertate, rezultatele paragrafului 3.8 devin imediate.

Fiecare grad de libertate de translație și rotație aduce un termen pătratic în energie (vezi relațiile (3.87) și (3.92)) în timp ce un grad de libertate de vibrație aduce doi termeni pătratici în energie (vezi relația (3.108)).

Probleme

3.1 Să se determine numărul relativ de molecule dintr-un gaz ideal ale căror viteze diferă cu mai puțin de $\epsilon = 1\%$ de:

- viteza cea mai probabilă;
- viteza termică

$$R: \quad a) \frac{8\epsilon}{e\sqrt{\pi}} \cong 1,66\%, \quad b) \frac{12\epsilon}{e^{3/2}} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} = 1,85\%$$

3.2 Folosind funcția de distribuție după modulul vitezei, determinați $\langle 1/v \rangle$ și comparați cu $1/\langle v \rangle$.

$$R: \quad \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \left(\frac{2m}{\pi kT} \right)^{1/2} = 4/\pi \langle v \rangle$$

3.3 Determinați valoarea medie a vitezei relative a două molecule dintr-un amestec de două gaze diferite.

$$R: \quad \langle v_r \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad \text{unde} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

3.4 Să se determine energia cinetică a moleculelor unui gaz ideal care ciocnesc unitatea de suprafață a peretelui recipientului în unitatea de timp.

$$R: \quad E_0 = \frac{nm}{8} \langle v^3 \rangle$$

3.5 Să se determine numărul relativ de molecule care au energia cinetică de translație mai mare decât E_0 unde $E_0 \gg kT$.

$$R: \quad \frac{dN}{N} = 2 \left(\frac{E_0}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{-\frac{E_0}{kT}}$$

3.6 Să se determine viteza cea mai probabilă și energia cinetică cea mai probabilă a moleculelor dintr-un fascicul care părăsesc un vas prin efuziune.

$$R: \quad v_p = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}; E_p = kT$$

3.7 Într-un perete al unui vas de volum V complet vidat se deschide un orificiu de arie S , extrem de mică. Cunoscând presiunea aerului în exteriorul vasului p_0 să se determine dependența de timp a presiunii din interiorul vasului. După cât timp presiunea din vas devine p_0 .

$$R: \quad p = p_0 \left(1 - e^{-\frac{(v)S}{4V}t} \right); \quad t = \infty$$

3.8 Considerăm un gaz ideal aflat într-un cilindru vertical foarte înalt. Presupunând câmpul gravitațional uniform, să se determine a) energia potențială medie a unei molecule; b) modificarea căldurii molare la volum constant; c) poziția centrului de greutate al coloanei.

$$R: \text{ a) } \langle E_p \rangle = kT; \text{ b) } \Delta C_v = R; \text{ c) } \langle z \rangle = kT/mg$$

3.9 Energia potențială a moleculelor unui gaz ideal într-un anumit câmp central de forțe este $U(r) = \alpha r^2$ unde α este o constantă pozitivă. Temperatura gazului este T , iar concentrația moleculelor în centrul câmpului este n_0 . Se cere: a) numărul de molecule care se găsesc la distanțe cuprinse între r și $r + dr$ de centrul câmpului; b) distanța cea mai probabilă la care se găsesc moleculele de centrul câmpului; c) numărul relativ de molecule care se găsesc în stratul sferic cuprins între r și $r + dr$; d) de câte ori se modifică concentrația moleculelor în centrul câmpului dacă temperatura se micșorează de η ori.

$$R: \quad \text{a) } dN = 4\pi n_0 r^2 e^{-\frac{\alpha r^2}{kT}} dr; \text{ b) } r_p = \left(\frac{kT}{\alpha} \right)^{1/2};$$

$$\text{c) } \frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi kT} \right)^{3/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\alpha r^2/kT} dr; \text{ d) crește de } \eta^{3/2} \text{ ori}$$

3.10 Din condițiile problemei precedente să se determine: a) numărul de molecule care au energia potențială cuprinsă între U și $U + dU$; b) energia potențială cea mai probabilă.

$$R: \quad \text{a) } dN = \frac{2\pi n_0}{\alpha^3 r} \sqrt{U} e^{-\frac{U}{kT}} dU; \text{ b) } U_p = \frac{kT}{2}$$

4. FLUIDUL VAN DER WAALS

Din punct de vedere statistic, ipoteza fundamentală a modelului gazului ideal constă în neglijarea forțelor de interacție dintre molecule. Această ipoteză face posibil calculul exact al funcției de partiție canonică, dar modelul rezultat are un inconvenient major și anume acela că nu prevede tranziția de fază gaz-lichid. Considerarea aproximativă a interacției între molecule conduce la modelul Van der Waals, model care conține informații despre tranziția gaz-lichid și despre fenomene critice.

4.1. Integrala de configurație

Considerăm un fluid alcătuit din N molecule monoatomice, fiecare moleculă având trei grade de libertate de translație. Fluidul se găsește în stare de echilibru termodinamic la temperatura T , ocupând un volum V . Energia sistemului este egală cu suma dintre energia cinetică și energia potențială de interacție a moleculelor:

$$E(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (4.1)$$

Folosind relațiile (2.83) și (2.85) funcția de partiție canonică devine succesiv:

$$\begin{aligned} Z(V, T) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\mathfrak{R}^N} \int_{\mathfrak{R}^N} e^{-\frac{E}{kT}} d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\mathfrak{R}^N} \int_{\mathfrak{R}^N} e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}} d\vec{p}^N \int_{\mathfrak{R}^N} e^{-\frac{U_N(\vec{r}^N)}{kT}} d\vec{r}^N = \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m kT)^{3N/2} Q(V, T) \end{aligned} \quad (4.2)$$

unde $Q(V, T)$ se numește integrala de configurație a sistemului, având următoarea expresie:

$$Q(V, T) = \int_{\mathfrak{R}^N} e^{-\frac{U(\vec{r}^N)}{kT}} d\vec{r}^N \quad (4.3)$$

Astfel, problema determinării funcției de partiție canonică se reduce la determinarea integralei de configurație. În cazul gazului ideal deoarece moleculele nu interacționează între ele, integrala de configurație devine:

$$Q_{id} = \int_{\mathfrak{R}^N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = V^N \quad (4.4)$$

astfel încât funcția de partiție canonică capătă forma cunoscută (2.59).

4.2. Energia potențială de interacție

Notăm energia potențială de interacție între moleculele i și j prin $u(r_{ij})$ și presupunem că ea depinde numai de modulul distanței dintre cele două molecule $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, presupunere adevărată numai pentru fluide alcătuite din molecule cu simetrie sferică, pentru celelalte energia potențială de interacție bi-particulă depinde și de orientările celor două molecule. Presupunem în plus că energia potențială de interacție totală este dată de suma interacțiilor între perechi de molecule (deci interacționează simultan numai două particule, interacțiile între trei sau mai multe particule se neglijează). Cu aceste două ipoteze, energia potențială de interacție devine

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u(r_{ij}) \quad (4.5)$$

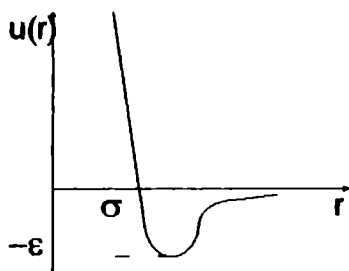


Figura 4.1

Energia potențială de interacție bi-particulă are forma din figura 4.1. La distanțe scurte $u(r)$ este puternic repulsivă, caracteristică generată de suprapunerea păturilor electronice exterioare. La distanțe mari $u(r)$ este atractivă, dar mult mai lent variabilă cu distanța. În principiu este posibilă obținerea riguroasă a lui $u(r)$ din calcule cuantice. Există două obiecții principale cu privire la rezultatele obținute. Prima obiecție constă în faptul că aceste calcule pot fi făcute exact numai pentru distanțe mari între molecule.

A doua sursă de erori provine din faptul că aceste calcule se fac numai pentru o pereche izolată de molecule, neținându-se cont că perechea de molecule face parte din sistem. Astfel, potențialul de interacție bi-particulă trebuie privit ca unul efectiv care ia în considerare, în medie, contribuția interacțiilor între trei sau mai multe particule. De aceea în cadrul calculelor statistice se folosesc forme empirice ale potențialului bi-particulă, rezultatele obținute comparându-se cu cele de simulare pe calculator cu același potențial, astfel încât dispar erorile generate de forma potențialului. Una dintre cele mai folosite forme empirice este potențialul Lennard-Jones:

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.6)$$

La distanțe mici predomină partea repulsivă $4\epsilon(\sigma/r)^{12}$, în timp ce la distanțe mari partea atractivă devine importantă $-4\epsilon(\sigma/r)^6$. Cei doi parametri ai potențialului Lennard-Jones (vezi figura 4.1), σ (distanța dintre particule pentru care $u(r) = 0$) și ϵ (adâncimea gropii de potențial) se fitează din date experimentale.

4.3. Modelul Van der Waals

Ideea de bază a modelului constă în presupunerea că structura fluidului este principal determinată de forțele de repulsie, forțele de atracție joacă numai un rol minor, constituind un potențial de fond care generează apariția energiei de coeziune care stabilizează lichidul.

Prima aproximație a modelului constă în considerarea potențialului de interacție bi-particulă de forma (vezi figura 4.2).

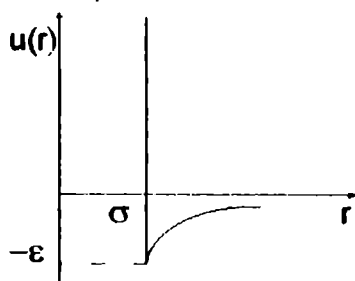


Figura 4.2

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (4.7)$$

Deci moleculele sunt considerate sfere rigide de rază $\sigma/2$ care se găsesc într-un potențial slab atractiv $-\epsilon(\sigma/r)^6$.

A doua aproximație, folosită foarte des în fizică, se numește aproximația câmpului mediu. Conform acestei aproximații, presupunem că o moleculă se găsește într-un câmp efectiv creat de celelalte $(N-1)$ molecule și mai mult, această moleculă nu influențează distribuția celorlalte. Astfel, sistemul este alcătuit din N molecule independente, fiecare aflându-se într-un câmp efectiv $U_{ef}(\vec{r}_i)$. Cu această aproximație energia potențială de interacție totală devine

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N U_{ef}(\vec{r}_i) \quad (4.8)$$

iar integrala $3N$ -dimensională din integrala de configurație se factorizează în N integrale triple:

$$\begin{aligned} Q(V, T) &= \int \dots \int_{3N} e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N U_{ef}(\vec{r}_i)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \int \dots \int \prod_{i=1}^N e^{-\frac{U_{ef}(\vec{r}_i)}{kT}} d\vec{r}_i = \\ &= \prod_{i=1}^N \iiint e^{-\frac{U_{ef}(\vec{r}_i)}{kT}} d\vec{r}_i = \left[\iiint e^{-\frac{U_{ef}(\vec{r})}{kT}} d\vec{r} \right]^N \end{aligned} \quad (4.9)$$

unde domeniul de integrare al ultimei integrale este volumul V .

În regiunea $r < \sigma$, datorită repulsiei puternice între molecule $u(r) = \infty$ și evident $U_{ef}(\vec{r}) = \infty$, ceea ce implică anularea integrandului. Volumul acestei regiuni se numește volum exclus V_{ex} . În regiunea $r \geq \sigma$, de volum $V - V_{ex}$, $U_{ef}(\vec{r})$ se modifică lent cu distanța dintre molecule, astfel încât îl putem înlocui cu o valoare efectivă medie $\langle U_{ef} \rangle$. Acest lucru este posibil datorită faptului că partea atractivă a potențialului are o importanță secundară în determinarea structurii fluidului. Cu această aproximație integrala de configurație (4.9) devine:

$$Q(V, T) = \left[e^{-\frac{\langle U_{ef} \rangle}{kT}} \iiint_{V-V_{ex}} d\vec{r} \right]^N = \left[(V - V_{ex}) e^{-\frac{\langle U_{ef} \rangle}{kT}} \right]^N \quad (4.10)$$

Astfel folosind aproximația câmpului mediu calculul integralei de configurație se reduce la determinarea celor doi parametri $\langle U_{ef} \rangle$ și V_{ex} . Energia potențială totală medie este dată de $N\langle U_{ef} \rangle$, dar, deoarece în sistem există $N(N-1)/2 \approx N^2/2$ perechi de molecule, energia potențială totală medie are expresia $N^2\langle u \rangle/2$ unde $\langle u \rangle$ este media potențialului bi-particulă, astfel încât:

$$\langle U_{ef} \rangle = \frac{1}{2} N\langle u \rangle \quad (4.11)$$

Pentru a estima energia potențială bi-particulă medie, presupunem că oricare altă moleculă se poate găsi cu probabilitate egală oriunde în sistem dacă ea este la o distanță $r > \sigma$ față de o moleculă dată i . Probabilitatea ca poziția ei să fie cuprinsă între r și $r + dr$ este dată de

$$dP(r) = \mathcal{P}(r) dr = \frac{4\pi r^2 dr}{V} \quad (4.12)$$

astfel încât potențialul bi-particulă mediu este dat de

$$\langle u \rangle = \int_{\sigma}^{\infty} u(r) \mathcal{P}(r) dr = -\frac{4\pi\epsilon\sigma^6}{V} \int_{\sigma}^{\infty} r^{-4} dr = -\frac{4\pi\epsilon\sigma^3}{3V} \quad (4.13)$$

iar conform relației (4.11), potențialul efectiv mediu este

$$\langle U_{ef} \rangle = -\frac{2\pi\epsilon\sigma^3}{3} \cdot \frac{N}{V} = u' \frac{N}{V} \quad (4.14)$$

unde $a' = 2\pi\epsilon\sigma^3/3$. Deci a' este un parametru definit prin considerarea forțelor de atracție dintre molecule, fiind dependent de natura fluidului prin intermediul parametrilor ϵ și σ .

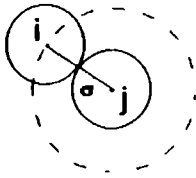


Figura 4.3

Considerând moleculele sferice rigide de rază $\sigma/2$, conform figurii 4.3, prezența moleculei j duce la apariția unui volum inaccesibil moleculei i . Acest volum care apare la contactul a două molecule se numește volum exclus fiind egal cu cel al unei sfere de rază σ .

Deoarece există $N(N-1)/2 \approx N^2/2$ perechi de molecule, volumul exclus total este $2\pi N^2 \sigma^3/3$. Dar acest volum exclus trebuie să fie egal cu NV_{ex} unde V_{ex} este volumul exclus per moleculă.

Astfel

$$V_{ex} = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 N = b' N \quad (4.15)$$

unde $b' = 2\pi\sigma^3/3$ este un parametru generat de considerarea forțelor repulsive între molecule și care depinde de natura fluidului prin intermediul parametrului σ .

Cu relațiile (4.14) și (4.15) integrala de configurație (4.10) devine

$$Q(V, T) = \left[(V - b'N) e^{\frac{a'N}{VKT}} \right]^N \quad (4.16)$$

În timp ce funcția de partiție canonică (4.2) are expresia

$$Z(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} \left[(V - b'N) e^{\frac{a'N}{VKT}} \right]^N \quad (4.17)$$

Energia liberă poate fi determinată conform relației (2.45):

$$F = -kT \ln Z = -NkT \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln(V - b'N) + \frac{a'N}{VKT} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) - \ln N + 1 \right] \quad (4.18)$$

astfel încât ecuația termică de stare are expresia:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V - b'N} - \frac{a'N^2}{V^2} \quad (4.19)$$

sau folosind noi parametri $a = a'N_A^2$ și $b = b'N_A$ unde N_A este numărul lui Avogadro, se obține forma cunoscută a ecuației termice Van der Waals:

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) (V - vb) = vRT \quad (4.20)$$

Folosind expresia energiei libere (4.18), ecuația calorică de stare devine:

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} vRT - \frac{va^2}{V} \quad (4.21)$$

Menționăm faptul că aproximația câmpului mediu folosită în deducerea expresiei (4.16) a integralei de configurație este cu atât mai bună cu cât partea atractivă a potențialului (4.7) este mai slabă și acționează la distanță mai mare.

Probleme

4.1.a Un model teoretic folosit în studiul lichidelor este următorul: moleculele sunt considerate independente, fiecare moleculă are o energie potențială constantă $-\epsilon$ datorită interacției medii cu celelalte molecule și se poate mișca într-un volum total Nv_0 , unde v_0 este volumul (constant) permis per moleculă. Cu aceste ipoteze determinați: i) integrala de configurație; ii) energia liberă; iii) ecuația calorică de stare; iiiv) potențialul chimic.

R. i) $Q = (Nv_0)^N e^{\frac{N\epsilon}{kT}}$

ii) $F = -NkT \left[\frac{3}{2} \ln T + \frac{\epsilon}{kT} + \ln v_0 + 1 + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]$

iii) $U = \frac{3}{2} NkT - N\epsilon$

iiiv) $\mu = -kT \left[\frac{3}{2} \ln T + \frac{\epsilon}{kT} + \ln v_0 + 1 + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]$

4.1.b Considerând vaporii gaz ideal, determinați expresia care leagă presiunea vaporilor de temperatura T la care sunt în echilibru cu lichidul.

R. i) $\mu_v = -kT \left[\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2}}{h^3} \right]$

ii) $\mu_l = \mu_v \Rightarrow p = \frac{kT}{v_0} e^{-\frac{\epsilon}{kT} - 1}$

4.2 Considerând potențialul de interacție bi-particulă de forma $u(r) = \begin{cases} \infty & \text{pentru } r < \sigma \\ 0 & \text{pentru } r > \sigma \end{cases}$

să se determine pentru un fluid monoatomic: i) funcția de partiție canonică; ii) ecuația termică de stare; iii) ecuația calorică de stare.

R. i) $Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} (V - vb)^N; \quad V_{ex} = vb$

ii) $p(V - vb) = \nu RT$

iii) $U = \frac{3}{2} \nu RT$

5. TEORIA CINETICĂ ELEMENTARĂ A FENOMENELOR DE TRANSPORT

În capitolele precedente am prezentat o descriere statistică a sistemelor aflate în stare de echilibru. Dar în multe probleme de interes fizic major apar situații de neechilibru.

Considerăm, ca exemplu, cazul în care cele două capete ale unei bare de cupru sunt menținute la temperaturi diferite. Aceasta nu este evident starea de echilibru, stare în care întreaga bară ar avea temperatură constantă. În exemplul prezentat, are loc un transport de energie sub formă de căldură de la capătul mai cald către cel mai rece, rata acestui transfer de energie fiind determinată de conductivitatea termică a barei de cupru. Calculul coeficientului de conductivitate termică se poate face prin considerarea microscopică a procesului de neechilibru prin care energia este transportată de la un capăt al barei la celălalt. Calculele de acest gen pot deveni extrem de complicate chiar și pentru un sistem simplu cum este gazul ideal.

Prezentarea teoriei elementare a fenomenelor de transport aduce o înțelegere fizică a mecanismelor de bază, elucidând caracteristicile principale într-un mod semnificativ. Menționăm că rezultatele obținute nu diferă cu mai mult de 50% decât cele bazate pe calcule riguroase (soluția ecuației integrodiferențiale Boltzmann).

În acest capitol vom prezenta teoria cinetică elementară a fenomenelor de transport cu aplicații în cazul gazului ideal.

Într-un gaz, moleculele interacționează una cu cealaltă prin ciocniri. Dacă gazul nu este inițial în stare de echilibru, aceste ciocniri intermoleculare aduc gazul în starea de echilibru. În cazul gazului ideal, problema se simplifică, având următoarele caracteristici:

- i) Timpul petrecut de o moleculă între ciocniri este mult mai mare decât timpul de ciocnire
- ii) Probabilitatea ca trei sau mai multe molecule să interacționeze simultan este neglijabil de mică față de aceea a interacției bi-moleculare. Pe scurt ciocnirile triple apar extrem de rar încât pot fi neglijate.

5.1. Timpul de ciocnire

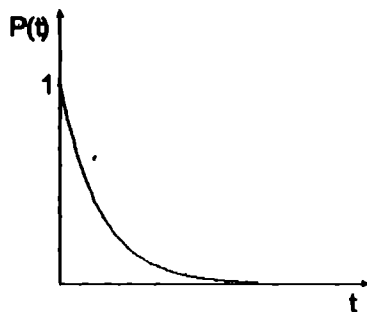


Figura 5.1

Considerăm o moleculă având viteza \vec{v} . Fie $P(t)$ probabilitatea ca molecula să nu sufere nici o ciocnire în timpul t . Evident $P(0)=1$, deoarece nu există șansa unei ciocniri într-un timp foarte mic $t \rightarrow 0$. $P(t)$ scade cu timpul, deoarece crește "pericolul" unei ciocniri. În final $P(t) \rightarrow 0$ când $t \rightarrow \infty$. Rezultatul este prezentat în figura 5.1.

Fie $w dt$ probabilitatea ca molecula să sufere o ciocnire între t și $t + dt$. Mărimea w reprezintă frecvența de ciocnire, fiind considerată constantă. Probabilitatea ca o moleculă să nu sufere nici o ciocnire în $t + dt$ poate fi scrisă

$$P(t + dt) = P(t)(1 - w dt) \quad (5.1)$$

ceea ce implică

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dt} = -w \quad (5.2)$$

sau după integrare

$$P(t) = e^{-wt} \quad (5.3)$$

unde constanta de integrare a fost determinată prin condiția $P(0) = 1$.

Probabilitatea ca o moleculă să sufere o ciocnire în intervalul de timp cuprins între t și $t + dt$, după ce nu a suferit nici una în timpul t este:

$$\mathcal{P}(t)dt = e^{-wt} w dt \quad (5.4)$$

Evident condiția de normare este îndeplinită

$$\int_0^{\infty} \mathcal{P}(t)dt = w \int_0^{\infty} e^{-wt} w dt = 1 \quad (5.5)$$

Timpul mediu între două ciocniri succesive τ poate fi calculat în modul următor:

$$\tau = \langle t \rangle = \int_0^{\infty} t \mathcal{P}(t)dt = w \int_0^{\infty} t e^{-wt} w dt = \frac{1}{w} \quad (5.6)$$

integrala fiind evaluată conform relației (D3). Considerând mișcarea moleculei între două ciocniri succesive rectilinie și uniformă, distanța medie între două ciocniri succesive numită și drumul liber mediu este:

$$l = \langle v \rangle \tau = \langle v \rangle \cdot \frac{1}{w} \quad (5.7)$$

5.2. Secțiunea eficace

Ciocnirea a două particule poate fi descrisă cu ajutorul secțiunii eficace, mărime care poate fi calculată cunoscând potențialul de interacție. Considerăm două particule de mase m_1 și respectiv m_2 și viteze \vec{v}_1 și respectiv \vec{v}_2 . În sistemul de referință legat de particula 2, aceasta este evident în repaus, iar particula 1 va avea viteza egală cu viteza relativă $\vec{V} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$. În acest sistem de referință, considerăm un flux uniform Φ_1 de particule 1 (un număr de particule pe unitatea de arie în unitatea de timp) cu viteza relativă \vec{V} îndreptat către particula țintă 2 aflată în repaus (vezi figura 5.2).

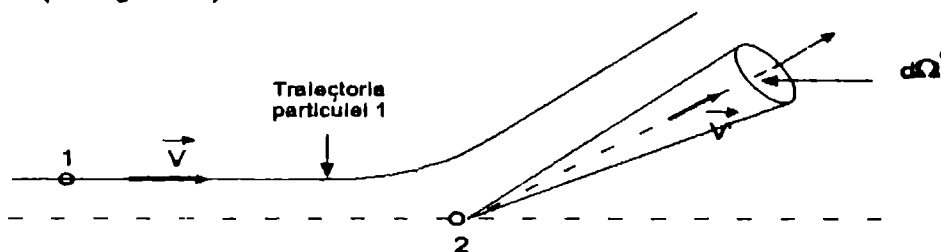


Figura 5.2

Ca rezultat al procesului de ciocnire un număr dN de particule de tip 1 pe unitatea de timp vor fi împrăștiate în unghiul solid $d\Omega'$ în jurul lui \vec{V}' . Acest număr de particule dN este proporțional cu fluxul incident Φ_1 și cu unghiul solid

$$dN = \sigma \Phi_1 d\Omega' \quad (5.8)$$

unde factorul de proporționalitate σ se numește secțiune eficace diferențială. În general $\sigma = \sigma(\mathbf{V}, \vec{V}')$ poate fi determinată cu ajutorul legilor mecanicii (clasice sau cuantice) dacă se cunoaște potențialul de interacție dintre particule.

Numărul total de particule împrăștiate pe unitatea de timp în toate direcțiile este obținut prin integrarea relației (5.8)

$$N = \int_{\Omega} \sigma \Phi_1 d\Omega' = \Phi_1 \sigma_0 \quad (5.9)$$

unde

$$\sigma_0(\mathbf{V}) = \int_{\Omega} \sigma(\mathbf{V}, \vec{V}') d\Omega' \quad (5.10)$$

se numește secțiune eficace totală.

În cazul unui potențial de interacție de tip sferă rigide

$$U(r) = \begin{cases} \infty & \text{pentru } r < a_1 + a_2 \\ 0 & \text{pentru } r > a_1 + a_2 \end{cases} \quad (5.11)$$

conform figurii 5.3, ciocnirea are loc numai dacă parametrul de impact $b < a_1 + a_2$.

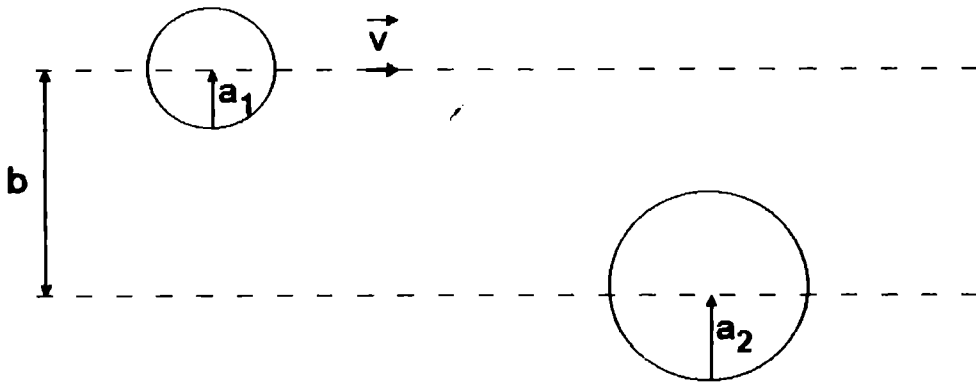


Figura 5.3

Astfel din fluxul Φ_1 incident, numai particulele aflate în aria circulară $\pi(a_1 + a_2)^2$ vor fi împrăștiate, deci

$$\sigma_0 = \frac{N}{\Phi_1} = \pi(a_1 + a_2)^2 \quad (5.12)$$

Dacă cele două particule sunt identice expresia (5.12) devine

$$\sigma_0 = \pi d^2 \quad (5.13)$$

unde $d = 2a$ este diametrul particulei.

Dacă cunoaștem secțiunea eficace de ciocnire σ_0 , frecvența de ciocnire w se poate determina extrem de simplu. Considerăm un gaz având densitatea numărului de molecule egală cu n . Fie viteza medie a moleculelor egală cu $\langle v \rangle$, iar viteza relativă medie $\langle V \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$ (conform rezultatului problemei 3.3). Folosind un argument similar celui prezentat în paragraful 3.4, fluxul de molecule incident pe o moleculă țintă este

$$\Phi_1 = \frac{n \langle V \rangle dt dA}{dt dA} = n \langle V \rangle \quad (5.14)$$

dar numai $n \langle V \rangle \sigma_0$ sunt împrăștiate de aceasta, astfel încât frecvența de ciocnire este

$$w = n\sigma_0 \langle V \rangle = \sqrt{2}n\sigma_0 \langle v \rangle \quad (5.15)$$

Iar drumul liber mediu are expresia

$$l = \frac{\langle v \rangle}{w} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_0} = \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma_0} \quad (5.16)$$

unde am folosit ecuația termică de stare $p = nkT$.

În cazul unui gaz aflat la temperatura camerei ($T \cong 300\text{K}$) și presiune atmosferică ($p = 10^5 \text{ N/m}^2$) $n = 2,4 \cdot 10^{25}$ molecule/ m^3 . Un diametru molecular tipic este $d \cong 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ceea ce implică $\sigma_0 \cong \pi(2 \cdot 10^{-10})^2 \cong 12 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ și conform relației (5.16) $l \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$. Astfel $l \gg d$, deci ipoteza ciocnirilor extrem de rare între molecule este îndeplinită. În cazul azotului $\langle v \rangle = 500 \text{ m/s}$ și $w = 2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$.

În următoarele trei paragrafe este prezentată o tratare elementară a celor trei proprietăți cunoscute prin termenul general de fenomene de transport în cazul gazului ideal. Cele trei proprietăți, vâscozitatea, conductivitatea termică și difuzia pot fi explicate prin transportul impulsului, energiei și respectiv masei printr-o suprafață imaginară din gaz.

5.3. Vâscozitatea

Considerăm într-un fluid un plan imaginar cu normala în direcția z (vezi figura 5.4).

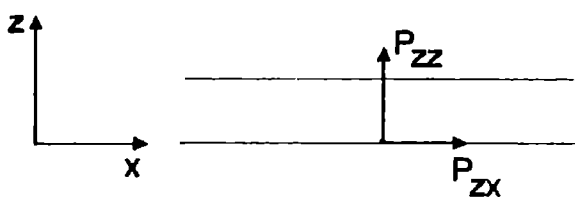


Figura 5.4

Fluidul de sub acest plan exercită o forță pe unitatea de arie P_z asupra fluidului de deasupra și conform legii a treia a lui Newton, fluidul de deasupra exercită o tensiune $-P_z$ asupra celui de sub plan. Forța medie pe unitatea de arie normală la plan (componenta z a lui P_z) este presiunea $p = P_{zz}$.

Când fluidul este în echilibru (în repaus sau se mișcă cu viteza uniformă) componenta medie paralelă cu planul se anulează: $P_{zx} = 0$.

Considerăm situația de ne-echilibru prezentată în figura 5.5.

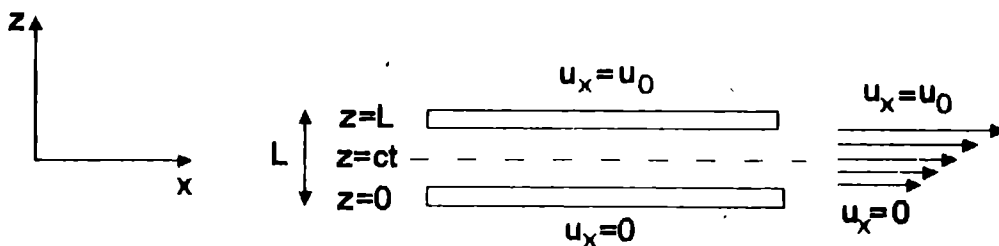


Figura 5.5

Fluidul are o viteză u_x în direcția x , viteză care depinde de z astfel încât $u_x = u_x(z)$. Această situație apare dacă fluidul este închis între două plăci paralele, placa inferioară aflată la $z=0$ fiind în repaus, iar placa superioară aflată la $z=L$ se mișcă în direcția x cu viteză constantă u_0 . Straturile din vecinătatea plăcilor au, cu o aproximație bună, viteza acestora astfel încât straturile de fluid dintre plăci au viteze diferite cuprinse între 0 și u_0 . În acest caz fluidul

exercită o forță tangențială asupra plăcii mobile, tinzând să încetinească mișcarea acesteia restabilind situația de echilibru. Fiecare strat de fluid de sub planul $z = ct$. exercită o tensiune tangențială P_{zx} asupra fluidului de deasupra. La echilibru $P_{zx} = 0$ iar $u_x(z)$ nu depinde de z . În cazul de ne-echilibru prezentat, P_{zx} trebuie să depindă de derivatele lui u_x în raport cu z astfel încât să se anuleze când u_x nu depinde de z . Dacă însă $\partial u_x / \partial z$ este relativ mic, o relație liniară

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (5.17)$$

constituie o bună aproximație. Constanta de proporționalitate η se numește coeficient de vâscozitate, fiind pozitiv definit ($P_{zx} < 0$ dacă $\partial u_x / \partial z > 0$). Unitatea de măsură în Sistemul Internațional de Unități este $\text{Kg}/\text{m} \cdot \text{s}$. Relația (5.17), formulată prima dată ca o lege empirică de Newton este adevărată pentru gaze și lichide.

Teoria cinetică permite determinarea microscopică a coeficientului de vâscozitate pentru gazul ideal. Conform figurii 5.5 moleculele aflate deasupra planului $z = ct$. au componenta x a impulsului mai mare decât cele aflate sub acest plan, astfel încât la traversarea acestui plan moleculele transportă un impuls. Astfel gazul de sub plan va câștiga impuls în direcția x de la moleculele de deasupra, iar gazul de deasupra va pierde impuls în direcția x datorită moleculelor de sub plan. Această variație de impuls generează conform legii a doua a lui Newton o forță cu care gazul de sub plan acționează asupra celui de deasupra astfel încât P_{zx} este creșterea medie pe unitatea de timp pe unitatea de arie a componentei x a impulsului gazului de deasupra planului datorată transportului net de impuls al moleculelor care traversează acest plan.

Să determinăm distanța medie $\langle z \rangle$ de la suprafață la care molecula a suferit ultima ciocnire înainte de traversarea suprafeței (vezi figura 5.6).

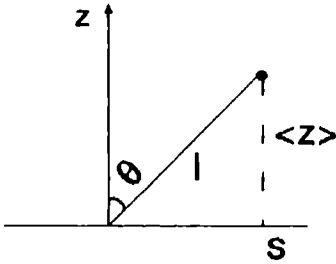


Figura 5.6

Această mărime poate fi determinată în felul următor

$$\langle z \rangle = \frac{\iiint l \cos \theta d\Phi(\vec{v})}{\iiint d\Phi(\vec{v})} \quad (5.18)$$

Folosind rezultatele (3.67) și (3.69) obținem $\langle z \rangle = \frac{2}{3}l$ unde l este distanța medie între două ciocniri succesive.

Numărul de molecule care trec în unitatea de timp prin unitatea de arie a planului $z = ct$. Într-un sens este conform relației (3.69) $\Phi = n\langle v \rangle / 4$ fiind evident egal cu cel al moleculelor care traversează planul în sens contrar. Dar moleculele care traversează planul de jos în sus au suferit ultima ciocnire la distanța $\langle z \rangle = \frac{2}{3}l$ de plan, astfel încât componenta x a vitezei unei molecule este $u_x(z - \langle z \rangle) = u_x\left(z - \frac{2}{3}l\right)$ iar impulsul transportat de fiecare moleculă este $mu_x\left(z - \frac{2}{3}l\right)$. Impulsul total transportat de jos în sus prin unitatea de suprafață în unitatea de timp este dat de:

$$G_{\uparrow} = \frac{1}{4}n\langle v \rangle mu_x\left(z - \frac{2}{3}l\right) \quad (5.19)$$

Analog impulsul transportat în unitatea de timp prin unitatea de suprafață în sens contrar are următoarea expresie

$$G_{\downarrow} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle m u_x \left(z + \frac{2}{3} l \right) \quad (5.20)$$

Transportul net de impuls pe unitatea de în unitatea de timp (adică tensiunea P_{zx}) este dat de:

$$P_{zx} = G_{\uparrow} - G_{\downarrow} = \frac{1}{4} n m \langle v \rangle \left[u_x \left(z - \frac{2}{3} l \right) - u_x \left(z + \frac{2}{3} l \right) \right] \quad (5.21)$$

Deoarece gradientul vitezei $\partial u_x / \partial z$ este mic (viteza u_x nu se modifică sensibil pe o distanță de ordin l), putem scrie

$$u_x \left(z - \frac{2}{3} l \right) = u_x(z) - \frac{2}{3} \frac{\partial u_x}{\partial z} l$$

$$u_x \left(z + \frac{2}{3} l \right) = u_x(z) + \frac{2}{3} \frac{\partial u_x}{\partial z} l$$

și

$$P_{zx} = -\frac{1}{3} n m l \langle v \rangle \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (5.22)$$

Comparând relațiile (5.17) și (5.22) obținem

$$\eta = \frac{1}{3} n m l \langle v \rangle \quad (5.23)$$

Rezultatul (5.23) are câteva consecințe interesante. Conform relației (5.16) $l = 1/\sqrt{2} n \sigma_0$ astfel încât

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\sigma_0} \langle v \rangle \quad (5.24)$$

Concluzia neașteptată care reiese din relația (5.24) este aceea că vâscozitatea unui gaz nu depinde de presiunea p sau densitatea n , ci numai de temperatură prin intermediul vitezei medii $\langle v \rangle$. Acest rezultat nu este adevărat la densități foarte mari. În deducerea relației (5.23) am folosit două ipoteze:

i) Am considerat un gaz diluat astfel încât am putut neglija interacțiile între trei sau mai multe particule. Această presupunere este adevărată când densitatea gazului este suficient de mică așa încât $l \gg d \cong \sqrt{\sigma_0}$.

ii) Am presupus că gazul este suficient de dens astfel încât moleculele să se ciocnească între ele și nu cu pereții recipientului. Astfel $l \ll L$ unde L este dimensiunea liniară a recipientului (distanța dintre plăci în figura 5.5).

Notăm că domeniul densității în care cele două condiții sunt îndeplinite simultan este destul de mare deoarece uzual $L \gg d$.

Considerând moleculele sfere rovide, secțiunea eficace de împrăștiere nu depinde de temperatură (vezi relația (5.13)) și ca urmare dependența de temperatură a lui η este conținută în $\langle v \rangle$ (conform relației (5.24))

$$\eta \sim T^{1/2} \quad (5.25)$$

În general însă $\sigma_0 = \sigma_0(\langle v \rangle)$ depinde de viteza relativă medie care la rândul ei depinde de temperatură, ceea ce implică o dependență $\eta \sim T^{0.7}$. Această dependență poate fi înțeleasă calitativ prin prezența interacției atractive care tinde să crească secțiunea eficace și care devine

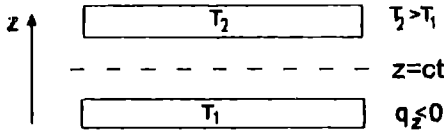
mai importantă la temperaturi mici. De aceea secțiunea eficace descrește cu creșterea temperaturii și $\eta \sim T^{1/2}/\sigma_0$ crește mai puternic cu temperatura decât $T^{1/2}$.

De notat că vâscozitatea unui gaz crește cu creșterea temperaturii, comportare total diferită de cea a vâscozității lichidelor care descrește rapid cu creșterea temperaturii.

În cazul aerului la presiune normală (10^5 N/m^2) la temperatura camerei (300K), $\langle v \rangle \cong 500 \text{ m/s}$ și $l \cong 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ astfel încât: $\eta = 6 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$.

5.4. Conductivitatea termică

Considerăm un sistem oarecare în interiorul căruia temperatura nu este constantă (vezi figura 5.7).



În particular $T = T(z)$. Sistemul nu este în stare de echilibru. În consecință va exista un transport de energie sub formă de căldură de la regiunea cu temperatură mai mare la cea cu temperatură mai mică.

Figura 5.7

Fluxul de căldură în direcția z (căldura care trece în unitatea de timp prin unitatea de suprafață a planului $z = ct$.) poate fi scrisă

$$q_z = -K \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5.26)$$

unde K se numește coeficientul de conductibilitate termică fiind pozitiv definit (dacă $\partial T/\partial z$ atunci $q_z < 0$). Relația (5.26) este adevărată în gaze, lichide și solide izotrope, fiind numită legea Fourier.

În cazul gazului ideal, folosind argumente microscopice similare celor prezentate în paragraful 5.3, teoria cinetică permite determinarea coeficientului de conductibilitate termică. Considerăm un plan $z = ct$. Într-un gaz în care $T = T(z)$. Transportul de căldură este generat de moleculele care traversează acest plan în ambele sensuri. Deoarece $\partial T/\partial z$ (conform figurii 5.7) o moleculă de deasupra are o energie medie $\langle \epsilon(T) \rangle$ mai mare decât una de dedesubt. Astfel rezultă un transport net de energie de la regiunea de deasupra planului la cea de sub plan.

Numărul de molecule care traversează în unitatea de timp unitatea de suprafață a planului $z = ct$. într-un sens este $n\langle v \rangle/4$ egal cu cel care traversează în sens contrar. Moleculele care traversează planul de jos în sus au suferit ultima ciocnire la distanța $\langle z \rangle = \frac{2}{3}l$ de plan. Deoarece energia medie a unei molecule depinde de temperatură, dar $T = T(z)$ în acest caz, rezultă $\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon(z) \rangle$. Astfel energia medie transportată în unitatea de timp pe unitatea de suprafață de jos în sus este dată de:

$$E_{\uparrow} = \frac{1}{4} n\langle v \rangle \langle \epsilon(z - \langle z \rangle) \rangle \quad (5.27)$$

Iar energia transportată în unitatea de timp pe unitatea de suprafață în sens contrar este dată de:

$$E_{\downarrow} = \frac{1}{4} n\langle v \rangle \langle \epsilon(z + \langle z \rangle) \rangle \quad (5.28)$$

astfel încât fluxul net de energie are expresia

$$\begin{aligned}
 q_x &= \frac{1}{4} n \langle v \rangle \left[\left\langle \epsilon \left(z - \frac{2}{3} l \right) \right\rangle - \left\langle \epsilon \left(z + \frac{2}{3} l \right) \right\rangle \right] = \\
 &= \frac{1}{4} n \langle v \rangle \left[\left\langle \epsilon(z) \right\rangle - \frac{2}{3} l \frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial z} - \left\langle \epsilon(z) \right\rangle - \frac{2}{3} l \frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial z} \right] = \\
 &= -\frac{1}{3} n \langle v \rangle l \frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \tag{5.29}
 \end{aligned}$$

deoarece $\langle \epsilon \rangle$ depinde de z prin intermediul temperaturii T . Notând căldura specifică per moleculă cu $c = \partial \langle \epsilon \rangle / \partial T$ relația (5.29) devine

$$q_x = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle c l \frac{\partial T}{\partial z} \tag{5.30}$$

și comparând cu (5.26) obținem

$$K = \frac{1}{3} n \langle v \rangle c l \tag{5.31}$$

Folosind relația (5.16) $l = 1/\sqrt{2} n \sigma_0$, densitatea dispare și

$$K = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{c \langle v \rangle}{\sigma_0} \tag{5.32}$$

deci K nu depinde de presiunea gazului. Domeniul de valabilitate al relației (5.32) este același cu cel al relației (5.24).

În cazul gazului monoatomic $\langle \epsilon \rangle = 3kT/2$ deci $c = 3k/2$. Deoarece $\langle v \rangle \sim T^{1/2}$ (conform relației (3.25)), considerând moleculele sfere rigide ($\sigma_0 = \pi \alpha^2$), dependența de temperatură a lui K este dată de

$$K \sim T^{1/2} \tag{5.33}$$

Influența forțelor de atracție este în sensul creșterii mai puternice a lui K cu temperatura.

Ordinul de mărime a lui K poate fi determinat din relația (5.31). Astfel conductibilitatea termică a argonului la temperatura camerei are valoarea $1,65 \cdot 10^{-2} \text{ J/m} \cdot \text{s} \cdot \text{grad}$.

Comparând relațiile (5.23) și (5.31) obținem

$$\frac{K}{\eta} = \frac{c}{m} = \frac{C_V}{\mu} \tag{5.34}$$

5.5. Difuzia

Considerăm că un anumit număr de molecule ale unei substanțe este "etichetat" într-un anumit fel. Fie n_1 numărul de molecule "etichetate" din unitatea de volum. În starea de echilibru moleculele etichetate sunt distribuite uniform, astfel încât n_1 nu depinde de poziție. Presupunem că distribuția moleculelor "etichetate" nu este uniformă astfel încât n_1 depinde de poziție (de exemplu $n_1 = n_1(z)$) chiar dacă numărul total de molecule din unitatea de volum n rămâne constant. Aceasta nu este o stare de echilibru și în consecință va exista o mișcare a moleculelor "etichetate" care tinde să crească entropia, adică tinde să uniformizeze concentrația n_1 .

Fie J_z fluxul moleculelor "etichetate" (numărul moleculelor etichetate care traversează în unitatea de timp unitatea de suprafață a unui plan $z = ct.$). Analog relațiilor (5.17) și (5.26) putem scrie

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z} \quad (5.35)$$

unde D se numește coeficientul de difuzie fiind pozitiv definit (dacă $\partial n_1 / \partial z > 0$ atunci $J_z < 0$).

Relația (5.35) descrie extrem de satisfăcător difuzia în gaze, lichide și solide izotrope. A fost formulată prima dată ca o lege empirică de Fick.

De fapt acest fenomen, în care particulele etichetate sunt identice cu celelalte, se numește auto-difuzie.

Coeficientul de difuzie poate fi calculat în cazul gazului ideal folosind argumente similare celor prezentate în paragrafele 5.3 și 5.4. Considerăm în interiorul gazului un plan $z = ct.$ Numărul de molecule etichetate care trec în unitatea de timp prin unitatea de suprafață de jos în sus prin acest plan este:

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{4} \langle v \rangle n_1 (z - \langle z \rangle) \quad (5.36)$$

iar numărul corespunzător care trec în sens contrar este

$$N_{\downarrow} = \frac{1}{4} \langle v \rangle n_1 (z + \langle z \rangle) \quad (5.37)$$

astfel încât fluxul net are expresia

$$J_z = \frac{1}{4} \langle v \rangle \left[n_1 \left(z - \frac{2}{3} l \right) - n_1 \left(z + \frac{2}{3} l \right) \right] = -\frac{1}{3} \langle v \rangle l \frac{\partial n_1}{\partial z} \quad (5.38)$$

Comparând relațiile (5.35) și (5.38), coeficientul de difuzie este dat de:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle l \quad (5.39)$$

Folosind relațiile $l = 1 / \sqrt{2} n \sigma_0 = kT / \sqrt{2} \sigma_0 p$ și $v = (8kT / \pi m)^{1/2}$ obținem

$$D = \frac{2}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{kT^{3/2}}{p \sigma_0 m^{1/2}} \quad (5.40)$$

Astfel coeficientul de difuzie depinde de presiunea gazului. La temperatură fixă

$$D \sim \frac{1}{p} \sim \frac{1}{n} \quad (5.41)$$

iar la presiune fixă

$$D \sim T^{3/2} \quad (5.42)$$

dacă moleculele sunt considerate sfere rigide, astfel încât $\sigma_0 = \pi d^2$ nu depinde de temperatură.

Valoarea experimentală a coeficientului de difuzie pentru azot la $T = 273K$ și $p = 10^5 \text{ N/m}^2$ este $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

Comparând relațiile (5.23) și (5.29) obținem

$$\frac{D}{\eta} = \frac{1}{nm} = \frac{1}{\rho} \quad (5.43)$$

În concluzie rezumăm principalele rezultate prezentate în acest capitol. Considerând moleculele sfere rigide, frecvența de ciocnire și drumul liber mediu au respectiv expresiile:

$$w = \sqrt{2} n \sigma_0 \langle v \rangle = \sqrt{2} n \pi d^2 \langle v \rangle \quad (5.44)$$

și

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_0} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi nd^2} \quad (5.45)$$

În cazul gazului ideal, coeficientul de vâscozitate, coeficientul de conductibilitate termică și cel de difuzie au respectiv expresiile:

$$\eta = \frac{1}{3} nml\langle v \rangle \quad (5.46)$$

$$K = \frac{1}{3} ncl\langle v \rangle \quad (5.47)$$

$$D = \frac{1}{3} l\langle v \rangle \quad (5.48)$$

Menționăm faptul că legile empirice (5.17), (5.26) și (5.35) constituie cazuri particulare ale relațiilor Onsager (vezi capitolul 7 din prima parte a cursului).

Probleme

5.1. Calculați fracția din moleculele unui gaz care:

- a) traversează fără ciocniri distanțe mai mari decât drumul liber mediu l
 b) au drumul liber cuprins între l și $2l$

$$R. \quad a) e^{-1}; \quad b) e^{-1} - e^{-2}$$

5.2. Determinați drumul liber mediu și timpul mediu de ciocnire pentru azot aflat în: a) condiții normale și b) $t = 0^\circ\text{C}$ și $p = 10^{-9} \text{ N/m}^2$

$$R. \quad a) l = 0,06 \mu\text{m}, \tau = 0,13 \text{ ns}; \quad b) l = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}, \tau = 3,8 \text{ h}$$

5.3. Cum depinde de temperatură drumul liber mediu și frecvența de ciocnire pentru un gaz care suferă un proces: a) izocor; b) izobar

$$R. \quad a) l = \text{const.}, w \sim T^{1/2}; \quad b) l \sim T, w \sim T^{-1/2}$$

5.4. Într-un anumit proces efectuat de un gaz ideal coeficientul de vâscozitate crește de α ori și coeficientul de difuzie crește de β ori. Cum se modifică presiunea gazului în acest proces?

$$R. \quad \text{crește de } \alpha^3/\beta \text{ ori}$$

5.5. Un gaz ideal suferă un proces politrop. Determinați indicele politropel dacă în acest proces: a) $D = \text{ct.}$; b) $\eta = \text{ct.}$; c) $K = \text{ct.}$

$$R. \quad a) n = 3; \quad b) n = 1; \quad c) n = 1$$

ANEXE

A. Valoarea lui $\ln n!$ pentru n mare

Conform definiției

$$n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n \quad (A1)$$

de unde

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n = \sum_{m=1}^n \ln m \quad (A2)$$

Dacă n este mare, suma (A2) poate fi aproximată printr-o integrală astfel încât

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln x \, dx = (x \ln x - x) \Big|_1^n \approx n \ln n - n \quad (A3)$$

deoarece contribuția limitei inferioare este neglijabilă. Aproximația (A3) implică rezultatul

$$\frac{d \ln n!}{dn} = \ln n + n \cdot \frac{1}{n} - 1 = \ln n \quad (A4)$$

O aproximație mai bună care furnizează o eroare mai mică decât 1% chiar pentru $n=10$ este dată de formula Stirling

$$\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) \quad (A5)$$

În limita n mare, $n \gg \ln n$ și formula Stirling se reduce la forma mai simplă (A3).

B. Evaluarea integralelor $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \, dx$ și $\int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-x^2} \, dx$ (n par)

Integrala nedefinită $\int e^{-x^2} \, dx$ nu poate fi exprimată prin funcții elementare. Fie integrala definită

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \, dx \quad (B1)$$

pe care o putem scrie și în funcție de altă variabilă de integrare

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} \, dy \quad (B2)$$

Înmulțind (B1) și (B2) obținem integrala dublă

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} \, dx \, dy \quad (B3)$$

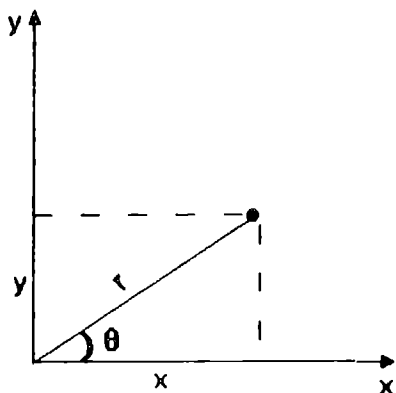


Figura B.1.

Să exprimăm integrala (B3) în coordonate polare (vezi figura B1)

$$\begin{aligned} x &= r \cos \theta \\ y &= r \sin \theta \end{aligned} \quad (B4)$$

Pentru a acoperi întregul plan $0 < \theta < 2\pi$ și $0 < r < \infty$. Trecerea de la vechile variabile x și y la noile variabile r și θ se face cu ajutorul relației

$$dx \, dy = |J| \, dr \, d\theta$$

unde $|J|$ este Jacobianul transformării

$$|J| = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} \end{vmatrix}$$

Deoarece $x^2 + y^2 = r^2$ iar Jacobianul transformării este egal cu r , rezultă pentru (B3)

$$I^2 = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} r \, dr = 2\pi \cdot \left(-\frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha r^2} \right) \Big|_0^{\infty} = \frac{\pi}{\alpha} \quad (B5)$$

sau

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (B6)$$

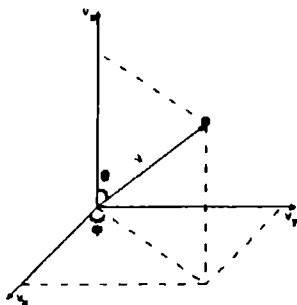
Pentru evaluarea integralei de tipul $\int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx$ cu n par derivăm egalitatea (B6) în raport cu parametrul α . Astfel, derivând succesiv în raport cu α obținem

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \alpha^{-3/2} \quad (B7)$$

și

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-5/2} \quad \text{etc} \quad (B8)$$

C. Trecerea de la coordonate carteziene la coordonate sferice



Trecerea de la coordonate carteziene la coordonate sferice se face conform relațiilor (în figură am considerat spațiul figurativ al vitezelor):

$$\begin{aligned} v_x &= v \sin \theta \cos \varphi \\ v_y &= v \sin \theta \sin \varphi \\ v_z &= v \cos \theta \end{aligned} \quad (C1)$$

Figura C.1.

Pentru a cuprinde tot spațiul, domeniul coordonatelor sferice este: $v \in [0, \infty)$, $\theta \in [0, \pi]$ și $\varphi \in [0, 2\pi]$. Elementul de volum devine $d\vec{v} = |J| dv d\theta d\varphi$ unde $|J|$ este Jacobianul transformării:

$$|J| = \begin{vmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial v} & \frac{\partial v_x}{\partial \theta} & \frac{\partial v_x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial v_y}{\partial v} & \frac{\partial v_y}{\partial \theta} & \frac{\partial v_y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial v_z}{\partial v} & \frac{\partial v_z}{\partial \theta} & \frac{\partial v_z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \varphi & v \cos \theta \cos \varphi & -v \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi & v \cos \theta \sin \varphi & v \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \theta & -v \sin \theta & 0 \end{vmatrix} = v^2 \sin \theta \quad (C2)$$

astfel încât

$$d\vec{v} = v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv \quad (C3)$$

D. Funcția de distribuție $P(x) = Cx^n e^{-x}$

Considerând funcția de distribuție $P(x)$ definită pentru $x \in [0, \infty)$, constanta C se determină din condiția de normare:

$$\int_0^{\infty} P(x) dx = C \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = 1 \quad (D1)$$

Pentru $n=0$, evaluarea integralei este simplă:

$$\int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1 \quad (D2)$$

În general integrala poate fi simplificată printr-o integrare prin părți. Astfel, pentru $n > 0$:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = n \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx \quad (D3)$$

Dacă n este natural, aplicând relația de recurență (D3) de n ori obținem

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = n \cdot (n-1) \dots 2 \cdot 1 = n! \quad (D4)$$

Integrala este definită și pentru n neîntreg și $n-1$. În general, funcția $\Gamma(n)$ este definită prin relația:

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx \quad (D5)$$

Relația de recurență (D3) implică relația generală

$$\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1) \quad (D6)$$

Din condiția de normare (D1) rezultă

$$C = \frac{1}{\int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx} = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \quad (D7)$$

astfel încât funcția de distribuție normală la unitate are expresia

$$P(x) = \frac{1}{\Gamma(n+1)} x^n e^{-x} \quad (D8)$$

Valorile caracteristice ale variabilei aleatoare x pot fi determinate extrem de simplu cu ajutorul relației (D6). Astfel valoarea medie este dată de:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^{\infty} x P(x) dx = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^{\infty} x^{n+1} e^{-x} dx = \frac{\Gamma(n+2)}{\Gamma(n+1)} = \\ &= \frac{(n+1)\Gamma(n+1)}{\Gamma(n+1)} = n+1 \end{aligned} \quad (D9)$$

iar valoarea pătratică medie are valoarea:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_0^{\infty} x^2 P(x) dx = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^{\infty} x^{n+2} e^{-x} dx = \frac{\Gamma(n+3)}{\Gamma(n+1)} = \\ &= \frac{(n+2)\Gamma(n+2)}{\Gamma(n+1)} = \frac{(n+2)(n+1)\Gamma(n+1)}{\Gamma(n+1)} = (n+2)(n+1) \end{aligned} \quad (D10)$$

Fluctuația relativă se determină imediat:

$$\frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}}{\langle x \rangle} = \frac{\sqrt{(n+2)(n+1) - (n+1)^2}}{n+1} = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \quad (D11)$$

Valoarea cea mai probabilă a variabilei x se determină din condiția

$$\frac{dP}{dx} = 0 \quad (D12)$$

obținându-se valoarea

$$x_p = n \quad (D13)$$

În limita n foarte mare, $x_p = \langle x \rangle$ și fluctuația relativă tinde la zero astfel că sunt realizate cu probabilitate diferită de zero numai valorile practic egale cu $x_p = \langle x \rangle$.

Pentru $n=1/2$ funcția de distribuție are expresia:

$$P(x) = \frac{1}{\Gamma(3/2)} x^{1/2} e^{-x} \quad (D14)$$

Folosind relația de recurență (D6) rezultă

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \quad (D15)$$

unde $\Gamma(1/2)$ este dată de:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} x^{-1/2} e^{-x} dx \quad (D16)$$

Cu schimbarea de variabilă $x = y^2$ și folosind expresia (B6) obținem:

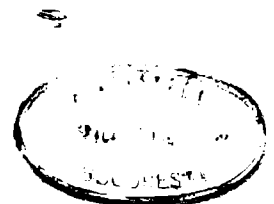
$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = 2 \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi} \quad (D17)$$

astfel încât funcția de distribuție devine:

$$P(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x^{1/2} e^{-x} \quad (D18)$$

Bibliografie

1. F. Reif, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**, (Mc Graw-Hill, NY), 1965
2. F. Mandl, **Statistical Physics**, (John Wiley of Sons), 1971
3. F. Reif, **Fizica statistică+Cursul de fizică Berkley, vol V (Ed. Did. și Ped.)**, 1983
4. L. Landau, E. Lifchity, **Physique Statistique (Ed. Mir)**, 1967
5. M. W. Zemanski, **Heat and Thermodynamics (Mc Graw-Hill, NY)**, 1968
6. F. Sears and G. Salinger, **Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics (Add-Wesley)**, 1975
7. L. E. Reichl, **A Modern Course in Statistical Physics (Edw. Arnold)**, 1980
8. C. N. Plăvițu, **Fizica fenomenelor termice (ED. Hyperion)**, 1992
9. Gh. Ciobanu, **Curs de termodinamică și fizică statistică (Tip. Univ. Buc.)**, 1982.



**Tiparul s-a executat sub cda 472/1998
la Tipografia Editurii Universității din București**

VERIFICAT
2007

VERIFICAT
2017

ISBN: 973 - 575 - 272 - 7

Lei 7200

459405

VLAD POPA-NIȚĂ

FIZICA MOLECULARĂ

Partea a II-a

TEORIA CINETICĂ

ȘI

ELEMENTE DE FIZICĂ STATICĂ

Editura Universității din București

- 1998 -

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>