

## Tema nr. 1. Distribuția moleculelor într-un câmp potențial și după viteze.

### 1.1 Teoria cinetico - moleculară a gazelor. Metode de studii și cercetare ale sistemelor macroscopice. Ecuația de stare a gazului ideal.

Din cauza numărului mare de atomi sau molecule din care sunt constituite corpurile macroscopice (de exemplu  $1\text{ m}^3$  de gaz la presiuni și temperaturi obișnuite conține  $\approx 10^{25}$  molecule, iar  $1\text{ m}^3$  de lichid  $\approx 10^{28}$  molecule) mișcarea moleculelor sau atomilor nu poate fi studiată cu ajutorul metodelor mecanicii clasice. Proprietățile fizice ale sistemelor macroscopice se studiază prin două metode ce se completează reciproc: **metoda statistică** sau **cinetico-moleculară** și **termodinamică**. Fizica statistică a fost dezvoltată în jumătatea a doua a sec. XIX în lucrările savanților J.Maxwell, L.Boltzmann, D.Cibbs, etc.. Ținem să menționăm, ca metoda termodinamică a fost dezvoltată în lucrările lui R.Clausius, S.Carnot, W.Thomson, R.Mayer, J.Joule, etc., în prima jumătate a sec. XIX.

**Fizica moleculară este acea parte a fizicii ce studiază structura și proprietățile substanței reeșind din concepțiile cinetico-moleculare.** Proprietățile oricărui corp (solid, lichid sau gazos) pot fi explicate ținând cont de concepțiile cinetico-moleculare, conform cărora:

- **toate corpurile sunt compuse dintr-un număr foarte mare de particule, numite molecule;**
- **moleculele se află într-o continuă mișcare haotică de agitație termică;**
- **moleculele interacționează prin forțele de interacțiune.**

**Termodinamica**, ca parte a fizicii, are un caracter fenomenologic, ceea ce înseamnă că se bazează pe sistematizarea și generalizarea datelor experimentale, care au condus la formularea a trei principii fundamentale. **Principiile termodinamice** stabilesc legătura între macroparametrii proceselor, cum ar fi presiunea, volumul, temperatura, etc., care au loc în corpul macroscopic. Altfel spus această metodă are la bază analiza condițiilor și a relațiilor cantitative ce se manifestă la diferite transformări ale energiei, care au loc în sistem. La baza termodinamicii stau două legi stabilite experimental **legea I și a II ale termodinamicii** precum și teorema termică a lui Nernst sau **legea a III a termodinamicii**.

**Termodinamica, descrie starea de echilibru al sistemelor macroscopice** cu ajutorul unui număr finit de parametri macroscopici, cum ar fi: presiunea, temperatura, volumul, densitatea, concentrația, etc.

**Starea de echilibru termodinamic** a unui sistem este acea starea în care parametrii macroscopici ( $n, \rho, p, V, T$ ) ce îi definesc starea nu se modifică în timp. În caz contrar starea sistemului macroscopic se numește **de neechilibru**.

**Sistem termodinamic se numește sistemul de corpuri macroscopice în care poate avea loc schimbul de energie, atât între corpurile sistemului, cât și cu mediul exterior.** Corpurile care nu sunt incluse în componența sistemului cercetat poartă numele de **corpuri exterioare** sau **mediu exterior**. Atât în interiorul sistemului, între părțile lui, cât și între sistem și mediul exterior poate avea loc schimbul de energie și de substanță. În dependență de modurile posibile de izolare a sistemului de mediul exterior se deosebesc sisteme termodinamice de câteva tipuri.

**Sistem deschis** este numit **sistemul termodinamic** care poate să facă schimb de substanță cu mediul exterior. Drept exemple tip de astfel de sisteme, pot servi toate organismele vii, precum și lichidul a cărui masă scade mereu în urma evaporării sau fierberii.

**Sistemul închis** nu poate face schimb de substanță cu mediul exterior. Ulterior, se vor cerceta numai sisteme închise a căror componență chimică și masă nu variază.

Sistemul termodinamic este numit **izolat**, dacă nu face nici schimb de energie, nici schimb de substanță cu mediul exterior. **Sistem izolat mecanic** e numit sistemul termodinamic care nu poate face schimb de energie cu mediul exterior prin efectuarea unui lucru mecanic. Drept exemplu de așa sistem poate servi gazul închis într-un vas cu volum constant.

Deci, totalitatea parametrilor macroscopici care caracterizează complet un sistem termodinamic determină **starea** acestuia. Legea care exprimă dependența între parametrii de stare este numită **ecuație de stare a sistemului**:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (1.1)$$

Forma explicită a ecuației de stare pentru un sistem particular nu poate fi dedusă în cadrul termodinamicii ci numai experimental sau din considerente de fizică statistică.

Această funcție a fost rezolvată doar pentru cel mai simplu model al gazului și anume modelul gazului ideal. **Gazul ideal** este un gaz ale cărui molecule pot fi asimilate cu puncte materiale (posedă masă, dar au dimensiuni neglijabile) aflate în mișcare haotică. Acestea interacționează numai în momentul ciocnurilor, care sunt perfect elastice, în rest mișcarea lor fiind rectilinie și uniformă - neinfluențată de forțe de atracție sau de respingere reciprocă. Volumul moleculelor lui poate fi neglijat comparativ cu volumul recipientului.

**După cum s-a menționat mai sus, orice variație a stării unui sistem se numește proces sau transformare.** Drept exemple de procese termodinamice simple, în care unul din parametrii ( $p, V, T$ ) se menține constant sunt:

- a) **Procesul izobar** – procesul ce se produce la presiune constantă ( $p = \text{const.}$ ), (fig.1.1. curba 1);
- b) **Procesul izocor** – procesul ce se produce la volum constant ( $V = \text{const.}$ ), (fig.1.1. curba 2);
- c) **Procesul izoterm** – procesul ce se produce la temperatură constantă ( $T = \text{const.}$ ), (fig.1.1. curba 3);

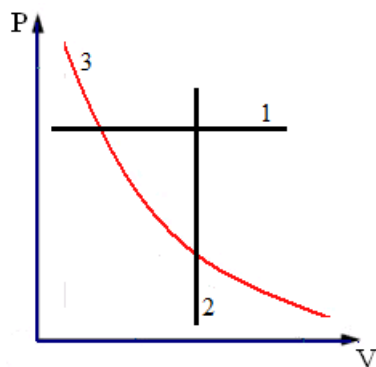


Fig. 1.1

Mentionăm că ecuația de stare pentru un gaz ideal a fost dedusă de către Clapeyron-Mendeleev. Această relație reunește cele trei legi ale gazului ideal scrise pentru unul din cei trei parametri menținut constant.

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \text{const} = R, \quad (1.2) \quad R = 8,31 \frac{J}{\text{mol} \cdot K}, \quad (1.3)$$

unde  $R$  este constanta universală a gazelor,  $P$  - presiunea,  $V$  - volumul gazului,  $T$  - temperatura absolută a gazului,  $T = 273 K + t^\circ C$ ,  $t$  este temperatura gazului exprimată în grade Celsius ( $^\circ C$ ).

Ecuația lui Clapeyron – Mendeleev:

$$pV = \frac{m}{M} RT = \nu RT, \quad (1.4)$$

unde  $\nu = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$  este numărul de moli,  $M = m_0 N_A$  este masa unui mol de substanță numită și **masă molară** a gazului, iar  $m$  este masa gazului,  $N$  - numărul total de molecule,  $N_A$  este constanta Avogadro. Deseori se folosește altă formă a acestei ecuații

$$pV = \nu RT = \frac{N}{N_A} k N_A T = NkT. \quad (1.5)$$

Așa cum, concentrația moleculară reprezintă numărul de molecule ce se conțin într-o unitate

$$\text{de volum, } n = \frac{N}{V}, \quad (1.6) \quad \text{obținem } P = nkT, \quad (1.7)$$

unde  $k$  este constanta Boltzmann, iar relația (1.7) de asemenea este ecuația de stare a gazului ideal.

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}, \quad (1.8)$$

În **condiții normale**  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm col Hg} \approx 1 \text{ atm}$ ,  $T = 273 \text{ K}$ . Într-un volum de  $1 \text{ m}^3$  de aer există aproximativ  $2,7 \cdot 10^{25}$  molecule, distanța medie dintre ele fiind  $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ . Această distanță întrece de zece ori diametrul moleculelor  $d \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , interacțiunea la distanță dintre ele lipsește, gazul poate fi considerat ideal. Deci  $n_L = \frac{V}{V_m}$  este **numărul lui Loshmidt**.

Cazurile particulare ale acestei ecuații constituie transformările adică procesele simple ale gazului ideal, ecuații care sunt deduse experimental:

### 1. Procesul izoterm - legea lui Boyle - Mariotte

La temperatură constantă ( $T = \text{const.}$ ) pentru o masă dată de gaz  $m$ , produsul dintre presiune și volum este o mărime constantă:  $pV = \text{const.}$ ; pentru  $T = \text{const.}$ ,  $m = \text{const.}$

Așa dar, pentru două stări arbitrare ale gazului, obținem:

$$p_1 V_1 = \nu RT; \quad p_2 V_2 = \nu RT; \quad p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (1.9)$$

### 2. Procesul izobar – legea Gay-Lussac

La presiune constantă ( $p = \text{const.}$ ) pentru o masă dată de gaz  $m$ , raportul dintre volum și temperatura gazului este o mărime constantă:

$$\frac{V}{T} = \text{const.}; \quad \text{pentru } p = \text{const.}, m = \text{const.}; \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}. \quad (1.10)$$

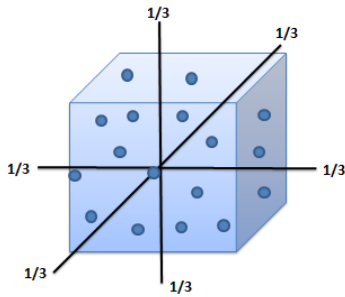
### 3. Procesul izocor – legea lui Charles

La volum constant ( $V = \text{const.}$ ) raportul dintre presiunea unei mase date de gaz și temperatura absolută este o mărime constantă:

$$\frac{p}{T} = \text{const.}; \quad \text{pentru } V = \text{const.}, m = \text{const.}; \Rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}. \quad (1.11)$$

## Ecuția teoriei cinetico molecular a gazului ideal

Vom considera un gaz ideal și ciocnirile cu pereții vasului absolut elastice. Delimităm pe peretele vasului suprafața elementară  $\Delta S$  și calculăm presiunea exercitată pe această suprafață. La fiecare ciocnire cu peretele variația impulsului este



$$\Delta p = m_0 v - (-m_0 v) = 2m_0 v,$$

unde  $m_0$  este masa moleculară.

La perete vor ajunge numai moleculele ce se conțin într-un cilindru cu înălțimea  $v\Delta t$ . Numărul lor este

$$N = n \cdot \Delta S \cdot v \cdot \Delta t,$$

unde  $n$  este **concentrația moleculelor**.

Presupunem că mișcarea are loc după 3 direcții reciproc perpendicular, așa încât în orice moment de timp după fiecare

direcție se mișcă  $\frac{1}{3}N$  molecule din care  $\frac{1}{6}N$  într-un sens și altele  $\frac{1}{6}N$  în sens opus. Așa dar variația impulsului la ciocnirea moleculelor cu suprafața  $\Delta S$  este

$$\Delta p = 2m_0 v N = 2m_0 v \cdot \frac{1}{6} n \Delta S v \Delta t = \frac{1}{3} n m_0 v^2 \Delta S \Delta t.$$

Atunci presiunea gazului exercitată asupra peretelui vasului este

$$P = \frac{\Delta p}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{3} n m_0 v^2.$$

Dacă în volumul  $V$  gazul conține  $N$  molecule, ce se mișcă cu vitezele  $v_1, v_2, \dots, v$ , atunci este convenabil de introdus mărimea numită viteză pătratică medie, care caracterizează totalitatea tuturor moleculelor gazului

$$\bar{v}_{patr} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}, \quad \text{atunci} \quad P = \frac{1}{3} n m_0 \bar{v}_{patr}^2.$$

Această relație reprezintă ecuația de bază a teoriei cinetico- molecular a gazului ideal.

$$n = \frac{N}{V} \Rightarrow PV = \frac{1}{3} N m_0 \bar{v}_{patr}^2 = \frac{2}{3} N \frac{m_0 \bar{v}_{patr}^2}{2} = \frac{2}{3} E,$$

unde  $E$  este **energia cinetică a mișcării de translație a tuturor moleculelor gazului**.

$$m = N \cdot m_0 \Rightarrow PV = \frac{1}{3} m \bar{v}_{patr}^2.$$

Pentru un mol de substanță

$$PV_m = \frac{1}{3} M \bar{v}_{patr}^2 = RT \Rightarrow \bar{v}_{patr} = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

$$M = m_0 N_A \Rightarrow \bar{v}_{patr} = \sqrt{\frac{3RT}{m_0 N_A}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}.$$

Energia cinetică medie a mișcării de translație a unei molecule dintr-un gaz ideal este

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{E}{N} = \frac{1}{2} m_0 \bar{v}_{patr}^2 = \frac{3}{2} kT,$$

ca rezultat  $\langle \varepsilon \rangle \sim T$ .

Pentru  $T=0$ ,  $\varepsilon_0=0$  mișcarea de translație dispăre și deci  $P=0$ . Așa dar, **temperatura termodinamică** este o măsură a energiei cinetice medii, iar relația căpătată arată interpretarea cinetico-moleculară a temperaturii.

## 1.2 Legea distribuției energiei după gradele de libertate

Pentru a determina poziția unui sistem în spațiu, se introduce noțiunea de grade de libertate. **Numărul gradelor de libertate ale unui sistem este numărul de coordonate cantitativ independente, necesare pentru a determina univoc poziția sistemului în spațiu.** Spre exemplu, poziția punctului material în spațiu poate fi determinată de trei mărimi  $x$ ,  $y$  și  $z$  numite coordonatele punctului material. Deci, acest punct material se poate deplasa în trei direcții independente și are 3 grade de libertate.

Punctul material ce se mișcă în plan are două grade de libertate, iar rigidul are 6 grade de libertate. Indiferent de numărul total de grade de libertate ale moleculei 3 grade de libertate întotdeauna sunt de translație.

Molecula gazului monoatomic poate fi considerată ca un punct material deoarece masa este concentrată în nucleul atomic. Astfel de molecule au 3 grade de libertate de translație. Așa cum nici o direcție de mișcare nu are nici o prioritate, rezultă că fiecărui grad de libertate

la mișcarea de translație îi revine 
$$\frac{1}{3} \langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} kT .$$

Moleculele ce au în componența lor doi sau trei atomi nu mai pot fi considerate ca puncte materiale. Molecula boatomică în prima aproximație reprezintă doi atomi care sunt legați rigid asemenea unei haltere (Fig. 1.2). De rând cu cele trei grade de libertate ale mișcării de translație posedă încă două ale mișcării de rotație.

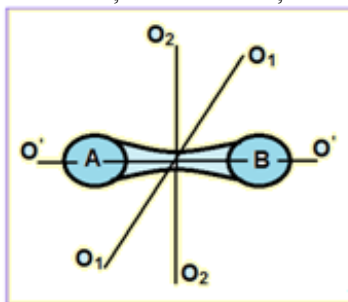


Fig. 1.2

Moleculele formate din 3 și mai mulți atomi legați rigid posedă șase grade de libertate: trei ale mișcării de translație  $x$ ,  $y$ ,  $z$  și trei ale mișcării de rotație  $\alpha$ ,  $\beta$ , și  $\gamma$  (Fig. 1.3).

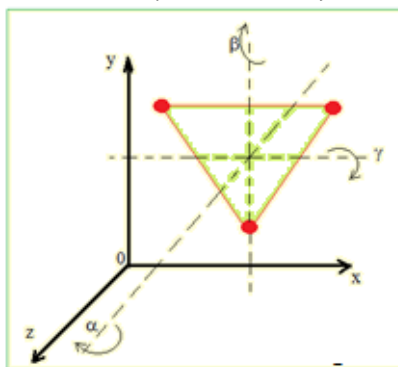


Fig. 1.3

Care este aportul gradelor de libertate suplimentare ale mișcării de rotație în energia cinetică medie a moleculei? Răspunsul la această întrebare îl dă una din cele mai importante legi ale fizicii statistice – **Legea echipartiției energiei după gradele de libertate. Fiecărui grad de libertate al moleculei îi corespunde în mediu una și aceeași energie cinetică, egală cu  $\frac{1}{2} kT$ .** Conform acestei legi rezultă că **energia cinetică medie a moleculei este**

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (1.12)$$

unde  $i$  este numărul gradelor de libertate și  $i = i_{transl.} + i_{rot.} + 2i_{osc.}$ , de unde observăm că la mișcarea oscilatorie, corpul posedă energie cinetică și potențială, care au aceeași valoare. Înmulțind (4.12) la  $N_A$  (numărul lui Avogadro), obținem energia medie a unui mol de gaz

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT, \quad (1.13)$$

Deci moleculele gazelor monoatomice posedă 3 grade de libertate; moleculele biatomoce 5 grade de libertate și moleculele poliatomare posedă 6 grade de libertate.

### 1.3 Legea distribuției moleculelor gazului ideal după viteze (distribuția Maxwell)

Moleculele gazului ideal se mișcă cu diferite viteze, atât după modul cât și după direcție. Așa cum toate direcțiile spațiului sunt identice și la fel de probabile, rezultă că repartizarea moleculelor după direcție este uniformă. Deci datorită mișcării termice haotice a moleculelor toate direcțiile de mișcare a lor sunt la fel de probabile, adică în orice direcție se mișcă în medie același număr de molecule.

Din teoria cinetico-moleculară rezultă, că viteza medie pătratică pentru o temperatură dată este egală cu

$$\bar{v}_{patr} = \sqrt{\frac{3RT}{M_0}}.$$

Aceasta se lămurește prin faptul că în gazul ce se află la temperatura dată, se stabilește o stare staționară de distribuție a moleculelor după valorile numerice ale vitezelor lor, care se supune unei legi statistice bine determinate. La deducerea legii distribuției moleculelor după viteze, Maxwell în anul 1859, a presupus, că gazul constă dintr-un număr foarte mare de molecule identice  $N$ , ce se află într-o continuă mișcare haotică la aceeași temperatură ( $T = \text{const.}$ ).

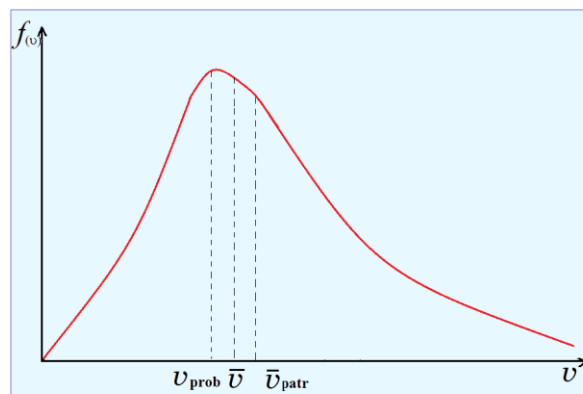


Fig. 1.4

**Legea lui Maxwell** se descrie de o funcție  $f(v)$  numită **funcție de distribuție a moleculelor după viteze**. Dacă vom împărți diapazonul vitezelor moleculelor în intervale mici  $dv$ , atunci fiecărui interval îi revine un număr oarecare de molecule  $dN(v)$ , care au viteza cuprinsă în acest interval. Funcția  $f(v)$  determină numărul relativ de molecule  $\frac{dN(v)}{N}$ , vitezele cărora se află în intervalul de la  $v$  până la  $v + dv$ , prin urmare

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v)dv. \quad (1.14)$$

Aplicând metodele teoriei probabilității, Maxwell a demonstrat că această funcție  $f(v)$  (fig.1.4), are aspectul

$$f(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left[ -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right], \quad (1.15)$$

unde  $m_0$  este masa moleculei de gaz iar  $k$  - constanta lui Boltzmann. Deci relația (4.15) este **legea distribuției moleculelor de gaz după viteze**. Din care rezultă că această funcție depinde de natura gazului prin masa moleculei  $m_0$  și de starea lui prin temperatura  $T$ . Așadar, cu creșterea vitezei  $v$ , inițial factorul  $4\pi v^2$  crește mai repede decât scade factorul  $\exp \left( -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right)$  și deci  $f(v)$  crește. La mărimi mari ale vitezei  $v$ , factorul exponențial descrește mai repede și ca rezultat  $f(v)$  scade.

Această funcție începe de la zero atinge maximum după care tinde asimptotic către zero. Aria, cuprinsă de curba  $f(v)$  pentru orice gaz în orice stare este una și aceeași și viteza variază de la zero la infinit

$$S = \int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad (1.16)$$

Viteza, pentru care funcția de distribuție corespunde unei valori maxime se numește **viteza cea mai probabilă**  $v_{prob}$ ,

$$v_{pb} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}, \quad (1.17)$$

Pentru a determina valoarea vitezei probabile, este necesar de a cerceta funcția (4.15) la maximum adică să găsim derivata acestei funcții și s-o egalăm cu zero  $f'(v) = 0$ .

$$v_{pb} = \frac{df(v)}{dv} = 0, \quad (1.18)$$

Valoarea ei se determină egalând derivata cu zero  $f'(v) = 0$ .

$$\begin{aligned} v_{pb} = \frac{df}{dv} &= A \frac{d}{dv} \left( v^2 e^{-Bv^2} \right) = A \left( 2ve^{-Bv^2} - 2v^3 B e^{-Bv^2} \right) = \\ &= 2vAe^{-Bv^2} \left( 1 - v_{prob}^2 B \right) = 0 \Rightarrow 1 - v_{prob}^2 \cdot \frac{m_0}{2kT} = 0 \end{aligned}$$

obținem 
$$v_{pb} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \bar{v}_{patr}. \quad (1.19)$$

Din această relație rezultă, că la creșterea temperaturii  $T_2 > T_1$  și micșorarea masei moleculelor, adică în cazul unui gaz mai ușor, maximum funcției de distribuție se deplasează spre dreapta, coborându-se sub valoarea absolută (fig.1.5).

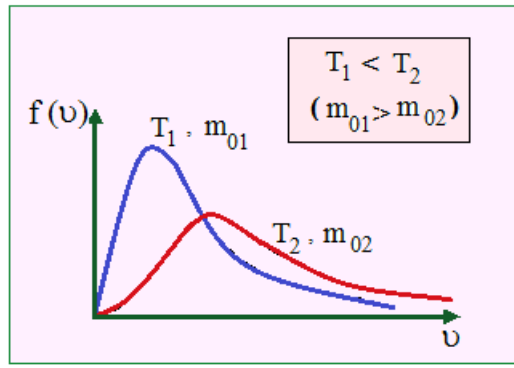


Fig. 1.5

Viteza medie a moleculei (sau viteza medie aritmetică) se determină:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv, \quad (1.20)$$

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{4}{\pi}} v_{prob.} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_{patr.} \quad (1.21)$$

Pentru a determina valoarea maximă a funcției  $f(v)$ , substituim mărimea  $v_{pb}$  (1.17) în

$$(1.15) \text{ și vom obține } f(v_{pb}) = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} \quad (1.22)$$

Distribuția moleculelor se poate determina și după valorile energiei cinetice a mișcării de translație. Trecând de la variabila  $v$  la energia cinetică care este

$$E_c = \frac{m_0 v^2}{2} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E_c}{m_0}},$$

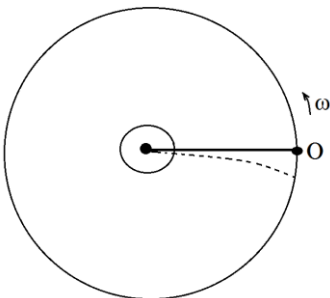
$$dv = \frac{1}{\sqrt{2m_0 E_c}} dE_c. \quad (1.23)$$

Aceasta este funcția de distribuție a moleculelor după energiile mișcării termice. Cu ajutorul acestei funcții de distribuție după energie se poate obține valoarea energiei cinetice medii a moleculei gazului ideal:

$$\bar{E}_c = \int_0^{\infty} E_c f(E_c) dE_c = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \cdot (kT)^{-\frac{3}{2}} = \frac{3}{2} kT. \quad (1.24)$$

Prin urmare, distribuția lui Maxwell este o lege statistică și va fi cu mult mai exactă dacă va fi aplicată la un număr mai mare de obiecte identice.

Verificarea experimentală a legii distribuției moleculelor după viteze a fost realizată cu 60 ani mai târziu după deducerea ei de către Maxwell, de către savantul german Stern. Schema instalației este următoarea:



De-a lungul axei cilindrului interior prevăzut cu o tăietură de-a lungul generatoarei, este întins un fir de platină acoperit cu argint. Acest cilindru este instalat în interiorul altui cilindru închis și vidat. La încălzirea cu curent atomii de argint, care se evaporă ajung în punctul  $O$ , lăsând imaginea tăieturii.

La rotire imaginea tăieturii devine înșirată pe perete. Cercetînd grosimea stratului de argint depus, se poate determina distribuția moleculelor după viteze.



## 1.4 Formula barometrică. Legea lui Boltzman pentru distribuția particulelor într-un câmp potențial

În cazul distribuției Maxwell am considerat, că gazul este ideal, aflat într-un echilibru dinamic și asupra moleculelor gazului nu acționează forțe exterioare. Însă merită de menționat, că orice gaz și parțial moleculele aerului se găsesc în câmpul de gravitație al Pământului. Dar pe de altă parte se află într-o continuă mișcare haotică, datorită acestor două tendințe contrare se stabilește o lege de repartizare a presiunii moleculelor gazului după înălțime în câmpul de gravitație al Pământului.

Presiunea atmosferică la o înălțime oarecare  $h$  este condiționată de greutatea straturilor de gaz situate mai sus

$$P = P(h) \quad (1.25)$$

Pentru a determina legea variației presiunii gazului cu înălțimea, admitem:

- gazul este ideal,
- câmpul gravitațional este omogen  $g = \text{const}$ ,
- atmosfera este izotermică, adică  $T = \text{const}$  și masa tuturor moleculelor este aceeași  $m = \text{const}$ .

Evidențiem la înălțimea  $h$  o coloană de gaz cu înălțimea  $dh$  și aria bazei egală cu unitatea (fig. 1.6).

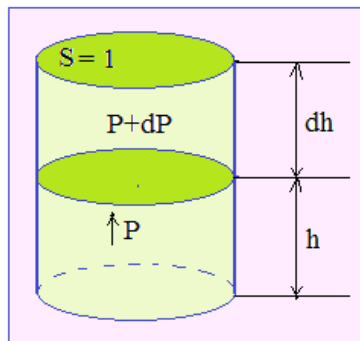


Fig.1.6

Diferența presiunilor  $p$  și  $p + dp$  exercitate asupra bazelor de jos și de sus a coloanei evidențiate este egală cu presiunea hidrostatică a acestei coloane

$$\begin{aligned} p - (p + dp) &= m g, \\ m &= \rho V, \quad V = S dh, \\ p - (p + dp) &= \rho g dh, \\ dp &= -\rho g dh. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Din ecuația de stare a gazului ideal

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT},$$

Deci, substituind obținem

$$dp = -\frac{pM}{RT} g dh, \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{p} = -\frac{M}{RT} g dh,$$

integrând ultima relație obținem

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{M g}{RT} \int_0^h dh, \quad \ln p - \ln p_0 = -\frac{M g}{RT} h, \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{M g h}{RT},$$

în urma potențierii obținem:

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{M g h}{RT}}, \quad (1.27)$$

(1.27) este numită **formula barometrică**, din care rezultă că presiunea în câmpul de gravitație al Pământului depinde de natura gazului și de starea lui. Prin urmare, presiunea cu creșterea înălțimii se micșorează exponențial.

Formula barometrică se utilizează la confecționarea **altimetrelor**, aparate destinate determinării înălțimii de zbor a dispozitivelor zburătoare. Barometrul gradat special pentru măsurarea înălțimii se numește **altimetru**.

Conform relației (1.7)

$$p = n k T, \quad \text{și evident} \quad p_0 = n_0 k T,$$

unde  $n$  și  $n_0$  sînt concentrația moleculelor la înălțimile  $h$  și  $h_0$  respectiv.

Substituind aceste valori în (1.27) putem transforma formula barometrică astfel

$$n k T = n_0 k T \cdot e^{-\frac{M g h}{RT}},$$

Ca rezultat avem

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{M g h}{RT}}. \quad (1.28)$$

De asemenea (1.28) descrie distribuția moleculelor în câmpul de gravitație al Pământului. Din care reiese că concentrația moleculelor la înălțimi  $h > 0$  descrește cu creșterea înălțimii după legea exponențială. În cazul când temperatura  $T \rightarrow 0$ , atunci factorul  $e^{-\frac{M g h}{RT}} \rightarrow \infty$  și respectiv concentrația moleculelor  $n \rightarrow 0$ .

Putem concluda că la creșterea temperaturii dependența  $n(h)$  devine tot mai slabă iar moleculele se distribuie cu înălțimea aproximativ uniform.

Așa cum  $M = m_0 N_A$ , atunci folosind relația  $R = k N_A$ , (1.28) poate fi scrisă sub aspectul

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{m_0 g h}{k T}}, \quad (1.29)$$

Deoarece  $E_p = m_0 g h$  este energia potențială a unei molecule în câmpul de gravitație a Pământului, ecuația (1.29) poate fi scrisă

$$n = n_0 e^{-\frac{E_p}{k T}}, \quad (1.30)$$

unde  $n_0$  este concentrația moleculelor în locul unde  $E_p$  se consideră nulă, iar  $n$  este concentrația în locul unde energia potențială este egală cu  $E_p$ .

Această relație (1.30) este numită **legea distribuției Boltzmann** într-un câmp potențial exterior. Ea este valabilă pentru orice câmp potențial indiferent de natura lui fizică.