

CUPRINS

11.1. Distribuția moleculelor în atmosferă	3
11.2. Legea lui Boltzmann	4
11.3. Distribuția statistică a moleculelor	5
11.3.1. Funcția de distribuție statistică a lui Boltzmann	7
11.3.2. Funcția de distribuție Maxwell – Boltzmann	9
11.3.3. Viteze caracteristice moleculelor gazului ideal	10
11.3.4. Măsurarea experimentală a distribuției Maxwell a vitezelor	13
11.3.5. Distribuția Maxwell-Boltzmann a energiei	14
11.4. Ciocniri moleculare. Fenomene de transport	16
11.4.1. Ciocniri moleculare	16
11.4.1.1. Ciocnirile cu pereții vasului	16
11.4.1.2. Ciocnirile intermoleculare. Drumul mediu mijlociu	17
11.4.2. Fascicule moleculare	18
11.5. Fenomene de transport	19
11.5.1. Difuzia	20
11.5.2. Efuziunea	21
11.5.3. Conducția termică	22
11.5.4. Vâscozitatea	23



Pentru a se obișnui organismul cu temperaturile scăzute și aerul rarefiat de la înălțime, alpiniști organizează tabere la poalele munților Himalaya.

În cele ce urmează, vom stabili câteva dintre **legile mecanicii statistice** care ne vor permite să explicăm comportarea gazelor. Am stabilit deja una dintre legile mecanicii statistice, **teorema echipartiției energiei**, conform căreia, *fiecare grad de libertate al moleculei contribuie la energia sistemului o valoare $\frac{1}{2}k_B T$* . Această teoremă ne furnizează informații despre viteza pătratică medie a moleculelor, fără a preciza nimic despre pozițiile acestora în cazul echilibrului termic, sau despre cum sunt distribuite moleculele în interiorul gazelor în funcție de viteza lor. Deși cunoaștem viteza pătratică medie a moleculelor, nu putem preciza dacă toate moleculele se deplasează cu această viteză, sau câte dintre acestea au viteze mai mici sau mai mari decât aceasta.

11.1. DISTRIBUȚIA MOLECULELOR ÎN ATMOSFERĂ

Pentru a introduce *elemente de fizică statistică* aplicate la fenomene fizice (elementele de teoria probabilităților), vom analiza cazul unui sistem fizic concret, acela al moleculelor gazului atmosferic. Să considerăm un caz simplu, cel al distribuției moleculelor în atmosferă, în absența oricărei perturbații, ca de exemplu, perturbațiile produse de vânt. Asupra acestor molecule acționează câmpul gravitațional terestru care, în absența mișcării de agitație termică, ar face ca toate moleculele de gaz să se acumuleze la suprafața Pământului, formând un strat de aer în apropierea acestei suprafețe. Dacă considerăm situația inversă, adică asupra moleculelor nu ar exista atracția gravitațională a Pământului, atunci moleculele de gaz s-ar dispersa în spațiul interplanetar, iar atmosfera terestră nu ar exista. Astfel, putem afirma că atmosfera Pământului există în forma actuală datorită prezenței simultane a mișcării de agitație termică a moleculelor și a câmpului gravitațional terestru.

Pentru a determina legea care guvernează distribuția moleculelor aerului atmosferic în jurul Pământului vom considerăm o coloană verticală de aer la temperatura T cu înălțimea h , figura 1. Notăm cu p_0 presiunea atmosferică la suprafața Pământului (la $h = 0$) și cu p presiunea atmosferică la altitudinea h . La o variație a altitudinii cu dh presiunea variază cu dp . Cantitatea dp măsoară diferența dintre presiunea coloanelor de aer având ariile bazelor egale cu unitatea și înălțimile $h + dh$ și h . Această variație de presiune este dată de relația presiunii hidrostatice din mecanica fluidelor, care exprimă presiunea exercitată la o anumită înălțime într-un fluid:

$$dp = -\rho g dh \quad (1)$$

unde ρ este densitatea gazului, iar g este accelerația gravitațională. Semnul minus este impus de faptul că variația presiunii, dp , este negativă. Dacă m este masa unei molecule, iar $n = \frac{N}{V}$ este concentrația acestora, putem scrie:

$$\rho = N \frac{m}{V} = n \cdot m \quad (2)$$

Din ecuația de stare a gazelor ideale scrisă sub forma:

$$p = \frac{N}{V} k_B T = n k_B T \quad (3)$$

obținem pentru densitate relația:

$$\rho = \frac{p}{k_B T} \cdot m \quad (4)$$

Înlocuind acest rezultat în relația (1) obținem:

$$dp = -\frac{pmg}{k_B T} dh \quad (5)$$

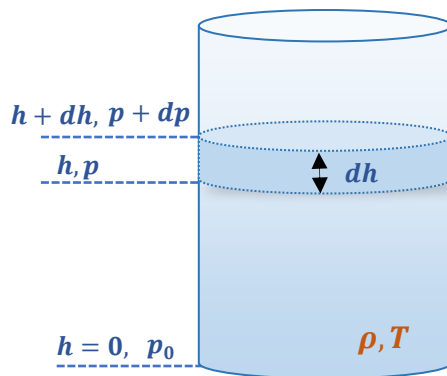


Figura 1. Coloană verticală de aer cu densitatea ρ și temperatura T . Presiunea atmosferică la suprafața Pământului (la $h = 0$) este p_0 , iar la altitudinea h este p .

sau
$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{k_B T} dh \quad (6)$$

Integrând această relație obținem:

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \int_0^h -\frac{mg}{k_B T} dh \quad (7)$$

Dacă presupunem că temperatura este aceeași la orice altitudine, care este adevărată doar pentru variații mici ale altitudinii, prin integrarea relației precedente obținem:

$$p = p_0 e^{-\frac{mg}{k_B T} h} \quad (8)$$

Această relație reprezintă **formula barometrică**, care exprimă variația presiunii cu altitudinea.

Ținând cont de relația (3), putem scrie relația de mai sus sub forma:

$$n = n_0 e^{-\frac{mg}{k_B T} h} \quad (9)$$

unde n este concentrația moleculelor la înălțimea h , iar n_0 este concentrația moleculelor pentru $h = 0$, adică la suprafața Pământului.

Deoarece demonstrarea formulelor (8) și (9) s-a bazat pe unele aproximări, acestea descriu aproximativ dependența presiunii atmosferice și a concentrației moleculelor de altitudine. De exemplu, am presupus că temperatura nu variază cu altitudinea, astfel încât relațiile anterioare sunt valabile numai pentru diferențe de altitudine relativ mici pentru care modificarea temperaturii nu este semnificativă. În plus, aceste calcule s-au bazat și pe presupunerea că accelerația gravitațională este constantă. Această presupunere este și ea valabilă numai pentru diferențe de altitudine relativ mici. Pentru diferențe mai mari de altitudine trebuie să ținem cont că accelerația gravitațională variază cu altitudinea conform legii:

$$g = k \frac{M_P}{(R_P + h)^2} \quad (10)$$

unde k este constanta atracției universale ($k = 6,67 \cdot 10^{-11} \frac{Nm^2}{kg^2}$), M_P masa Pământului, iar R_P raza medie a acestuia.

11.2. LEGEA LUI BOLTZMANN

Energia potențială gravitațională, U , pe care o posedă o moleculă aflată la înălțimea h față de suprafața Pământului este:

$$U = mgh \quad (11)$$

Astfel, relația (9) devine:

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{k_B T}} \quad (12)$$

Această relație exprimă **legea lui Boltzmann**, care arată că, **concentrația, n , de molecule depinde atât de valoarea energiei potențiale, U cât și de temperatura acestora**. În plus, această lege de distribuție indică **o scădere a numărului de molecule odată creșterea energiei potențiale a moleculelor, respectiv cu scăderea temperaturii T** .

Atunci când sistemul de particule este izolat față de mediul înconjurător, numărul total de particule rămâne constant în timpul diferitelor procese și relația (13) poate fi exprimată și în funcție de numărul N de particule:

$$N = N_0 e^{-\frac{U}{k_B T}} \quad (14)$$

Astfel, numărul de molecule care au energia potențială U , depinde de temperatură, adică distribuția acestora după energie este determinată de temperatură.

11.3. DISTRIBUȚIA STATISTICĂ A MOLECULELOR

În cadrul teoriei cinetico-moleculare se studiază sisteme compuse dintr-un număr foarte mare de molecule. Datorită acestui fapt, nu este posibil să se urmărească mișcarea fiecărei particule în parte. De aceea, în fizica statistică, se folosesc **metodele teoriei probabilităților**, adică determinarea probabilității ca o particulă din sistem să aibă, de exemplu, viteza cuprinsă în intervalul $(v, v + dv)$, energia cuprinsă în intervalul $(E, E + dE)$, etc.

În cele ce urmează introducem câteva noțiuni fundamentale de fizică statistică. Astfel, înțelegem prin **eveniment aleatoriu, E_i** , acel eveniment ale cărui condiții de realizare în cadrul unui raționament particular nu sunt cunoscute și nu pot fi prevăzute, fiind cu totul întâmplătoare. De exemplu, să ne imaginăm un experiment ce constă în aruncarea unui zar. Rezultatul fiecărei aruncări constă în apariția aleatorie a unui număr de puncte cuprins între 1 și 6, figura 2, fără a putea prevedea care este numărul care apare la o aruncare. Dacă se repetă aruncarea de foarte multe ori, se observă că numărul situațiilor în care apare aceleași puncte tinde să devină egal. Cu alte cuvinte putem spune că probabilitățile de realizare a celor 6 evenimente posibile (apariția unui anumit rezultat) devin egale atunci când numărul de experimente este foarte mare (tinde spre infinit).

Frecvența de apariție a unui eveniment, w_i , este **raportul dintre numărul de cazuri favorabile realizării evenimentului, N_i , și numărul total al cazurilor posibile N** , considerând că toate evenimentele se produc cu o probabilitate egală:



Figura 2. Valori de apariție posibile la aruncarea unui zar.

$$w_i = \frac{N_i}{N} \quad (15)$$

Pentru experimentul ce constă în aruncarea zarului, rezultă că $w_i = \frac{1}{6}$, $i = \overline{1,6}$.

Probabilitatea unui eveniment, P_i , reprezintă limita spre care tinde raportul

Probabilitatea de realizare concomitentă a două sau mai multor evenimente independente este egală cu produsul probabilităților fiecăruia dintre evenimentele luate separat.

dintre numărul de evenimente realizate N_i și numărul total de evenimente N , atunci când acesta din urmă tinde la infinit (adică, atunci când se realizează un număr mare de măsurători sau experimente):

$$P_i = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (16)$$

Acum, să ne imaginăm că punem șase zaruri într-o cutie, fiecare având imprimat doar un număr unic din numărul de puncte posibile. Probabilitatea de a extrage zarul pe care este un punct va fi $\frac{1}{6}$. Aceasta este egală cu probabilitatea de a extrage zarul pe care sunt imprimate două puncte, sau cu cea de a extrage pe cel care are imprimate trei puncte, ș.a. Astfel, probabilitatea de a extrage un zar cu care are imprimat un anumit număr de puncte va fi $\frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = 1$. Adică, un asemenea eveniment se va produce cu certitudine. Se observă că atunci când numărul de evenimente asociate unui experiment este $i = n$, atunci $\sum_{i=1}^n w_i = 1$ sau $\sum_{i=1}^n P_i = 1$, atunci când se realizează un număr mare de evenimente.

Considerând un eveniment compus din mai multe evenimente independente, atunci probabilitatea sa se va determina cu **teorema însumării probabilităților**, care afirmă:

Dacă P_1, P_2, \dots etc., sunt probabilitățile mai multor evenimente incompatibile, atunci probabilitatea de realizare a uneia dintre ele va fi egală cu suma probabilităților tuturor evenimentelor.

Această sumă a probabilităților de realizare a evenimentelor asociate unui experiment trebuie să fie egală cu 1, adică cu certitudinea.

Să considerăm un eveniment compus constând în realizarea simultană a două sau mai multor evenimente independente. **Evenimentele independente** sunt acelea în care probabilitatea de realizare a uneia dintre ele nu depinde de realizarea sau de nerealizarea celorlalte. Probabilitatea acestui eveniment se calculează cu ajutorul **teoremei produsului probabilităților** care afirmă:

Dacă avem o mărime fizică $M(x)$ ale cărei valori posibile nu aparțin unui șir discret ci unui domeniu continuu, cuprins între valorile x_i și x_f . Dacă împărțim intervalului $x_i \div x_f$ în intervale de lățime infinit mică, dx , vom avea un număr foarte mare de valori posibile ale mărimii fizice $M(x)$, probabilitățile lor de apariție fiind $dP(x)$, iar evenimentele corespunzând apariției unei anumite valori fiind $E(x)$. Acest raționament ne permite să adaptăm formulele importante obținute pentru cazul mărimilor fizice cu valori posibile aparținând unui șir discret la cazul mărimilor fizice cu valori posibile aparținând unui interval continuu. Astfel, valoarea medie a mărimii M va fi dată de formula:

$$\bar{M} = \int_{x_i}^{x_f} M(x) dP(x) \quad (17)$$

Suma probabilităților valorilor posibile ale unui eveniment este:

$$\int_0^\infty dP(x) = 1 \quad (18)$$

relație ce se numește **condiția de normare**.

11.3.1. FUNCȚIA DE DISTRIBUȚIE STATISTICĂ A LUI BOLTZMANN

În cele ce urmează vom realiza o interpretarea a legii lui Boltzmann prin prisma teoriei probabilităților. Pentru aceasta ne propunem să aflăm care este numărul de molecule dN , din numărul total N de molecule studiate, care se află la înălțimea $h + dh$. Pentru a determina legea de distribuție a moleculelor după înălțime, vom defini o funcție de distribuție a moleculelor după înălțime, $f(h)$, prin relația:

$$f(h)dh = \frac{dN}{N} = dP \quad (19)$$

Această funcție exprimă fracțiunea din numărul total de molecule plasate la înălțimea $h + dh$, sau reprezintă probabilitatea ca o moleculă din gazul ideal să se găsească la înălțimea $h + dh$.

Utilizând legea lui Boltzmann (12), putem exprima numărul de molecule din stratul de grosime dh , aflat la înălțimea h astfel:

$$dn = ndh = n_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}} dh \quad (20)$$

Pentru a elimina dependența de concentrația moleculelor, n_0 , corespunzătoare presiunii p_0 de la suprafața Pământului, vom însuma concentrațiile dn corespunzătoare tuturor straturilor de grosime dh în care am împărțit atmosfera terestră, adică vom calcula integrala:

$$\int_0^\infty dn = N = \int_0^\infty ndh = \int_0^\infty n_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}} dh = -n_0 \frac{k_B T}{mg} \quad (21)$$

adică:

$$n_0 = - \frac{mgN}{k_B T} \quad (22)$$

Astfel, relația (20) devine:

$$dn = - \frac{mgN}{k_B T} e^{-\frac{mgh}{k_B T}} dh \quad (23)$$

Prin compararea relațiilor (19) și (23) putem identifica expresia funcției de distribuție, $f(h)$, a moleculelor de gaz în raport cu înălțimea h :

$$f(h) = - \frac{mg}{k_B T} e^{-\frac{mgh}{k_B T}} = - \frac{mg}{k_B T} e^{-\frac{U}{k_B T}} \quad (24)$$

relație denumită **funcția de distribuție Boltzmann**.

Funcția de distribuție pentru un sistem termodinamic este un element fundamental pentru studierea sistemului. Astfel, dacă se cunoaște această funcție de distribuție, se poate calcula valoarea medie a oricărei mărimi fizice caracteristice sistemului cu ajutorul relației (17), iar cu ajutorul relației (19) probabilitatea unui eveniment caracteristic sistemului. Ca orice funcție de distribuție, funcția de distribuție Boltzmann trebuie să satisfacă **condiția de normare**:

$$\int_0^\infty f(h) dh = 1 \quad (25)$$

care exprimă:

Dacă particula sistemului termodinamic studiat există, ea va fi cu siguranță localizată undeva în Univers, în intervalul de altitudine de la zero la infinit.

Cum energia potențială a moleculei în câmp gravitațional este $U = mgh$, atunci relația (19) devine:

$$dP = \frac{mg}{k_B T} e^{-\frac{U}{k_B T}} dh = \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{U}{k_B T}} dU \quad (26)$$

care reprezintă probabilitatea ca o moleculă a sistemului termodinamic să aibă energia potențială în intervalul $(U, U + dU)$.

Putem generaliza relația (24) pentru situația în care, pe lângă energie potențială U , particulele gazului ideal au și o energie cinetică E_c . În acest caz, energia totală $E = E_c + U$, iar **funcția de distribuție Boltzmann** devine

$$f(h) = - \frac{mg}{k_B T} e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (27)$$

Astfel, va exista o stare a sistemului termodinamic caracterizat prin energia cea mai joasă E_0 , numită starea fundamentală, sau de echilibru, în care se găsesc N_0 molecule. Numărul moleculelor care vor avea energia E va fi N .

11.3.2. FUNCȚIA DE DISTRIBUȚIE MAXWELL - BOLTZMANN

În cele ce urmează vom studia distribuția moleculelor unui gaz în funcție de viteza moleculelor gazului respectiv. În 1870, James Clerk Maxwell a stabilit o expresie care descrie distribuția moleculelor unui gaz. Astfel, considerând un recipient în care se găsește un gaz ale cărui molecule au viteze diferite. Dacă N este numărul total de molecule din gazul ideal, atunci numărul de molecule dN care au viteza în intervalul $(v, v + dv)$ este $dN = Ndv$. Se neglijează acțiunea câmpului gravitațional asupra moleculelor și, în plus, se consideră că moleculele gazelor ideale nu interacționează între ele (ipoteza 3), adică energia lor potențială este nulă și ele pot avea deci numai energie cinetică. Astfel, energia totală a moleculelor va fi: $E = \frac{mv^2}{2}$. Funcția de distribuție $f(v)$ care determină numărul de molecule care au viteza cuprinsă în intervalul $(v, v + dv)$, sau probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă în intervalul $(v, v + dv)$ este:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \quad (28)$$

care reprezintă **funcția de distribuție Maxwell-Boltzmann a distribuției moleculelor după modulul vitezei**.

Trebuie precizat faptul că, în deducerea **funcției Maxwell-Boltzmann** ce exprimă distribuția moleculelor după modulul vitezei, s-a neglijat ciocnirile dintre molecule. Însă, tocmai aceste ciocniri determină forma funcției de distribuție $f(v)$. De exemplu, presupunând un gaz care se află într-o stare inițială caracterizată de valori egale ale modulelor vitezelor moleculelor. Ca urmare a ciocnirilor dintre molecule, gazul este scos din această stare, o parte dintre molecule se deplasează cu viteză mai mare, iar cealaltă se va mișca mai lent. Acest proces se va desfășura până când se stabilește un echilibru caracterizat de viteze ale moleculelor distribuite conform relației (28). Astfel, o stare de echilibru dată a gazului, caracterizată de o anumită temperatură, corespunde unei mișcări total haotice a moleculelor, vitezele acestora fiind date de distribuția Maxwell. Temperatura va fi stabilită de energia cinetică medie a moleculelor ce se mișcă dezordonat și nu de mișcarea ordonată a moleculelor indiferent de direcția acestora.

11.3.3. VITEZE CARACTERISTICE MOLECULELOR GAZULUI IDEAL

Reprezentând grafic funcției de distribuție a moleculelor după viteze Maxwell-Boltzmann, se obține rezultatul din figura 3. Se observă că $f(v) \rightarrow 0$ pentru $v = 0$ și $v \rightarrow \infty$, adică gazul nu conține molecule aflate în repaus sau care au viteză infinită. De asemenea, observăm un maxim al curbei de distribuție ce corespunde unei anumite viteze, numită **viteza cea mai probabilă, v_p** . Probabilitatea de apariție a acestei viteze este maximă. În plus, figura 3 indică încă două viteze caracteristice moleculelor gazului ideal, și anume **viteza medie, \bar{v}** și **viteza termică, v_T** , a cărei expresie am dedus-o deja.

Viteza cea mai probabilă se determină din condiția ca funcția de distribuție să aibă un maxim, adică derivata ei în raport cu viteza v să fie nulă:

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \quad (29)$$

Înlocuind relația (28) în relația de mai sus obținem:

$$\frac{d}{dv} \left(4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \right) = 0 \quad (30)$$

sau

$$\frac{d}{dv} \left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \right) = 0 \quad (31)$$

de unde se obține:

$$\left(2v - v^2 \frac{2mv}{2k_B T} \right) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = 0 \quad (32)$$

$$\text{sau } v \left(2 - \frac{mv^2}{k_B T} \right) = 0 \quad (33)$$

de unde se deduce următoarea expresie pentru **viteza cea mai probabilă**:

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (34)$$

Dacă ținem cont că masa molară a unui gaz este $\mu = N_A \cdot m$ și că numărul lui Avogadro poate fi exprimat în funcție de constanta Boltzmann prin relația $N_A = \frac{R}{k_B}$, ecuația precedentă poate fi scrisă sub forma:

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (35)$$

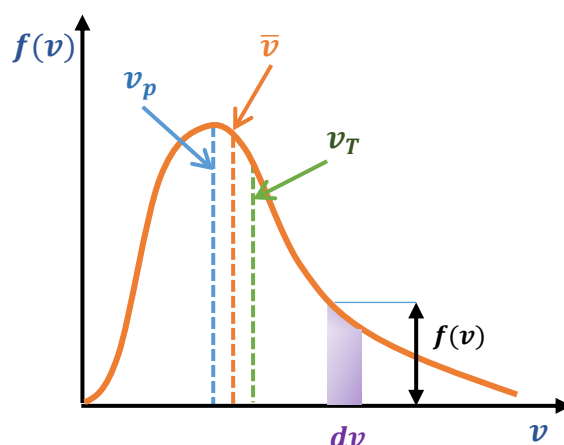


Figura 3. Distribuția moleculelor unui gaz după viteze la o anumită temperatură. Numărul de molecule având viteza cuprinsă în intervalul v și $v + dv$ este egal cu aria $f(v)dv$. Valoarea funcției de distribuție tinde către zero pe măsură ce v tinde către infinit.

În continuare vom deduce o relație pentru **viteza medie**, \bar{v} . Pentru aceasta, ne vom folosi de relația (17), care exprimă valoarea medie a unei mărimi fizice, pe care o rescriem sub forma:

$$\bar{M} = \int_0^{\infty} M(x) f(v) dv \quad (36)$$

În relația de mai sus alegem funcția $M(x)$ de forma $M(v) = v$, astfel încât relația poate fi scrisă sub forma:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad (37)$$

Ținând cont de legea Maxwell - Boltzmann, relația (37) devine:

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \quad (38)$$

Pentru a calcula integrala din relația de mai sus, ne folosim de relația:

$$I = \int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\alpha^2} \quad (39)$$

Astfel, relația (38) devine:

$$\bar{v} = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 \quad (40)$$

Ridicând la pătrat ecuația de mai sus obținem:

$$(\bar{v})^2 = 4\pi^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^4 \quad (41)$$

din care rezultă:

$$(\bar{v})^2 = \frac{8k_B T}{\pi m} \quad (42)$$

Astfel, **viteza medie** va fi dată de relația:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \quad (43)$$

Analizând relațiile (34) și (43) observăm:

$$\bar{v} > v_p \quad (44)$$

Pentru a determina **viteza termică**, v_T , calculăm mai întâi viteza pătratică medie a moleculelor, $\overline{v^2}$. Astfel, dacă în relația (36) considerăm $M(v) = v^2$, putem scrie:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \quad (45)$$

Înlocuind funcția de distribuție Maxwell-Boltzmann în relația de mai sus obținem:

$$\overline{v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \quad (46)$$

Utilizând integrala:

$$I = \int_0^\infty x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{3}{4\alpha^{\frac{5}{2}}} \quad (47)$$

din relația (46) va rezulta:

$$\overline{v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \cdot \frac{3}{4} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (48)$$

$$\text{Adică: } \overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m} \quad (49)$$

Viteza termică se definește ca rădăcina pătrată a vitezei pătratice medii a moleculelor, adică:

$$v_T = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (50)$$

Analizând relațiile (34), (43) și (50) observăm:

$$v_T > \bar{v} > v_p \quad (51)$$

Funcția de distribuție Maxwell-Boltzmann ne arată că vitezele moleculelor dintr-un gaz depind de masa și temperatura gazului. La o temperatură dată, fracțiunea moleculelor care au o viteză mai mare decât o valoare fixată crește pe măsură ce masa scade. Astfel, se explică de ce moleculele „mai ușoare” ca cele de H_2 și He părăsesc mai ușor atmosfera terestră, comparativ cu cele care au o masă mai mare, ca de exemplu, N_2 și O_2 . În figura 4 este prezentată forma curbei distribuției Maxwell-Boltzmann pentru gazele nobile, la o temperatură fixată de 300 K.

Curbele distribuției vitezelor moleculelor într-un lichid sunt similare celor din figura 4. Fenomenul de **evaporare** a lichidului poate fi înțeles cu ajutorul acestei distribuții, plecând de la premisa că unele molecule ale lichidului au energie mai mare decât celelalte. Acestea au viteză mai mare și

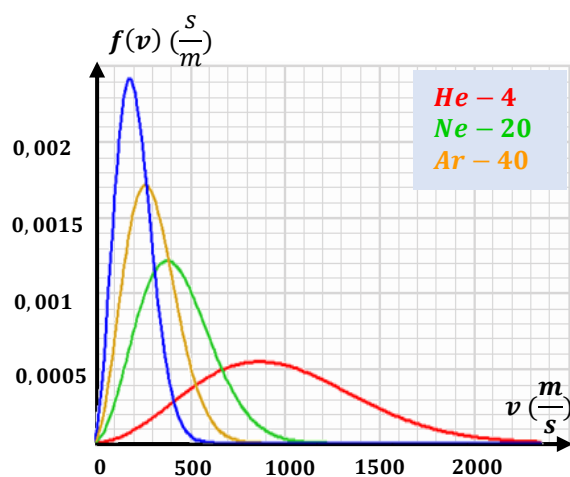


Figura 4. Distribuția Maxwell-Boltzmann a moleculelor gazelor nobile, la temperatura $T = 300K$. Se observă o creștere a vitezelor pe măsură ce masa moleculelor scade.

vor penetra suprafața chiar și la temperaturi mult mai mici decât cele de fierbere. Moleculele care părăsesc lichidul prin evaporare au o energie suficient de mare pentru a învinge forțele de atracție care țin moleculele în faza lichidă. În consecință, moleculele care rămân în faza lichidă au energie cinetică mai mică și, prin urmare, temperatura lichidului scade. Astfel, evaporarea este un proces însoțit de răcirea lichidului.

11.3.4. MĂSURAREA EXPERIMENTALĂ A DISTRIBUȚIEI MAXWELL A VITEZELOR

Lammert, în 1929, a verificat experimental distribuția Maxwell--Boltzmann a moleculelor după viteze, cu ajutorul dispozitivului din figura 5. Acesta constă din discuri prevăzute cu fante radiale, dispuse relativ una față de alta la unghiuri θ . Discurile se află pe aceeași axă, fiind separate de o distanță L , și pot fi rotite cu o anumită viteză unghiulară. Viteza de rotație are rol de selecție a vitezelor moleculelor. Un fascicul de molecule este direcționat spre aceste discuri, iar moleculele ce trec prin fantele lor sunt înregistrate de un detector D . Dintre toate moleculele care trec prin fanta primului disc, doar cele care au o viteză suficient de mare astfel încât, în timpul t_1 să parcurgă distanța L dintre discuri, vor reuși să treacă prin fanta celui de-al doilea disc. Acest interval de timp va fi egal cu cel în care fanta discului al doilea este rotit cu unghiul θ , astfel încât:

$$t_1 = t_2 \quad (52)$$

$$\text{adică: } \frac{L}{v} = \frac{\theta}{\omega} \Rightarrow v = \frac{L\omega}{\theta} \quad (53)$$

Astfel, modificând viteza unghiulară ω , sau unghiului θ , este posibil să separăm moleculele care au viteze diferite. Într-un anumit interval de timp, ce corespunde trecerii fasciculului de molecule de la sursă la detector, putem determina numărul relativ de molecule ce ajunge cu o anumită viteză în detector. Rezultatele experimentale au fost în concordanță cu cele obținute din distribuția Maxwell-Boltzmann a vitezelor moleculelor.

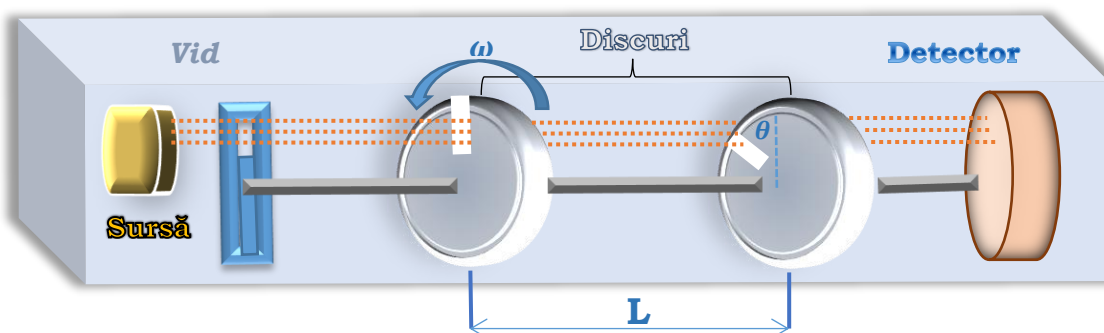


Figura 5. Dispozitivul experimental utilizat pentru determinarea distribuției Maxwell-Boltzmann a moleculelor după viteze.

11.3.5. DISTRIBUȚIA MAXWELL-BOLTZMANN A ENERGIEI

În multe aplicații trebuie să cunoaștem probabilitatea ca moleculele gazului ideal să aibă energia cinetică în intervalul $(E, E + dE)$. Aceasta se poate determina foarte simplu, prin conversia distribuției vitezelor în distribuție a energiilor. Pentru a realiza această conversie vom pleca de la formula energiei cinetice, $E = \frac{mv^2}{2}$, din care obținem pentru viteză expresia:

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (54)$$

care prin diferențiere conduce la:

$$dv = \frac{1}{\sqrt{2mE}} dE \quad (55)$$

Prin înlocuirea rezultatului de mai sus în relația (28) vom obține:

$$f(E)dE = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (56)$$

care reprezintă **funcția de distribuție Maxwell-Boltzmann a distribuției moleculelor după energie**.