

CURS 6

TERMODINAMICĂ ȘI FIZICĂ STATISTICĂ (continuare)

6.1 Principiul II al termodinamicii

Să ne reamintim că primul principiu al termodinamicii a arătat posibilitatea transformării lucrului mecanic, L , în căldură, Q , și invers, fără a specifica în ce condiții sunt posibile aceste transformări. El a arătat echivalența dintre L și Q și a introdus mărimea fizică numită energie internă (U), care nu variază în absența interacțiunilor cu mediul exterior.

Există însă fenomene care nu pot fi explicate cu ajutorul principiului I al termodinamicii. Astfel, principiul I nu oferă o explicație pentru sensul de derulare a proceselor termodinamice din natură, spre exemplu, pentru faptul că deplasarea căldurii se produce întotdeauna de la un obiect cald spre unul rece sau că într-un gaz se produce un flux de molecule dinspre zona cu densitate mare de molecule spre aceea cu o densitate mică de molecule. Explicația acestor fenomene este furnizată de principiul II al termodinamicii care indică sensul în care se desfășoară procesele din natură. Pentru a enunța principiul II al termodinamicii, Clausius a introdus noțiunea de **entropie**, S , definită cu ajutorul relației

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (6.1)$$

unde notația δQ ne atenționează că variația cantității de căldură nu este o diferențială totală.

Principiului al doilea al termodinamicii afirmă că *procesele termodinamice se desfășoară în mod natural (fără intervenție exterioară) astfel ca*

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \left[\frac{J}{K} \right] \quad (6.2)$$

adică evoluția naturală a unui sistem termodinamic spre starea sa de echilibru este însoțită de o creștere de entropie. În relația (6.1) semnul egal se referă la procese reversibile, iar semnul inegalității la procese ireversibile.

Deoarece entropia este o mărime de stare, variația sa nu depinde de drumul parcurs, ci numai de starea inițială și starea finală a sistemului astfel că din (6.2) rezultă

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (6.3)$$

Procesele reale, ireversibile, se desfășoară în sensul creșterii entropiei, adică

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0 \quad (6.4)$$

Principiului II al termodinamicii se regăsește și sub alte formulări:

➤ Formularea dată de S. Carnot

O mașină termică nu poate produce în mod continuu lucru mecanic, decât dacă agentul termic schimbă căldură cu două surse de căldură, cu temperaturi diferite.

Această formulare afirmă imposibilitatea transformării integrale a căldurii în lucru mecanic. Într-adevăr, cunoaștem faptul că într-o mașină termică, căldura nu se poate

transforma integral în lucru mecanic, iar aprecierea, din acest punct de vedere, se face cu ajutorul randamentului termic.

➤ Formularea dată de R. Clausius

Căldura nu poate trece de la sine (în mod natural) de la un corp cu temperatură scăzută la un corp cu temperatură mai ridicată.

Acest enunț nu exclude posibilitatea trecerii căldurii de la un corp rece la un corp cald, dar atunci procesul se produce în urma unei intervenții exterioare (un consum de lucru mecanic din exterior, așa cum se întâmplă în cazul pompei de căldură și al instalațiilor frigorifice).

➤ Formularea dată de W. Thomson (lord Kelvin)

Un perpetuum mobile de speța a-II-a este imposibil.

Principiul II al termodinamicii constituie una din cele mai importante legi ce guvernează fizica sistemelor macroscopice.

În cazul gazelor ideale, entropia se definește prin relația

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta L}{T} = \frac{\nu C_V dT + p dV}{T} = \nu C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV \quad (6.5)$$

Din ecuația de stare a gazelor ideale, $pV = \nu RT$, rezultă că $\frac{p}{T} = \frac{\nu R}{V}$, astfel că variația entropiei devine

$$dS = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (6.6)$$

Integrând relația (6.6) obținem

$$S_2 - S_1 = \int \nu C_V \frac{dT}{T} + \int \nu R \frac{dV}{V} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6.7)$$

Printr-un raționament analog se poate demonstra relația

$$S_2 - S_1 = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (6.8)$$

În general entropia se poate scrie

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\nu C dT}{T} \quad (6.9)$$

sau

$$S_2 - S_1 = \nu C \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu C \frac{\chi - \gamma}{\chi - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (6.10)$$

unde C = căldura molară politropă.

6.2 Transformări politrope

Transformarea politropă este transformarea în care căldura specifică a sistemului termodinamic rămâne constantă. O asemenea transformare este descrisă de formula

$$pV^\chi = \text{const.} \quad (6.11)$$

unde χ = **exponent politropic** care se definește

$$\chi = \frac{C - C_p}{C - C_v} \quad (6.12)$$

unde C = căldura molară, c_v = căldura molară la volum constant, iar C_p = căldura molară la presiune constantă. Relația (6.12) se numește **formula lui Poisson**.

Fie o transformare politropă în care, conform definiției, căldura molară a sistemului este constantă

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \text{const.} \quad (6.13)$$

unde m = masa sistemului termodinamic. Dacă în expresia principiului I al termodinamicii înlocuim cantitatea de căldură folosind relația (6.13) obținem

$$\nu C_v dT = \nu C dT - p dV \quad (6.14)$$

sau

$$\nu(C - C_v)dT = p dV \quad (6.15)$$

Diferențiind ecuația de stare a gazului perfect obținem

$$dpV + p dV = \nu R dT \quad (6.16)$$

Eliminăm temperatura între relațiile (6.15) și (6.16) și obținem

$$(C - C_v)(p dV + V dp) = R p dV \quad (6.17)$$

sau

$$(C - C_v)p dV + (C - C_v - R)V dp = 0 \quad (6.18)$$

sau

$$(C - C_v)p dV + (C - C_p)V dp = 0 \quad (6.19)$$

Relația (6.19) este o ecuație diferențială cu variabile separabile. Separând variabilele ecuației vom avea

$$\chi \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad (6.20)$$

Integrând ecuația (6.20) se obține formula (6.11) a transformărilor politrope.

Transformările simple ale gazului ideal sunt cazuri particulare ale transformării politrope. Aceasta se observă dând anumite valori particulare constantei χ :

- $\chi=0$ – **transformare izobară** ($p = \text{const.}$);
- $\chi \rightarrow \pm\infty$ – **transformare izocoră** ($V = \text{const.}$);
- $\chi=1$ – **transformare izotermă** ($T = \text{const.}$);
- $\chi=\gamma$ – **transformare adiabată** ($dQ = 0$).

6.3 Principiul III al termodinamicii

Principiul al III-lea al termodinamicii, formulat de către Nernst, se referă la comportarea sistemelor termodinamice în vecinătatea temperaturii de zero absolut, făcând unele predicții asupra valorilor pe care entropia le poate avea în acest domeniu.

Principiul III al termodinamicii - Când temperatura $T \rightarrow 0K$, entropia tinde către o valoare finită, constantă, independentă de parametrii de poziție, starea de agregare sau alte

caracteristici ale sistemului. Constatările experimentale au arătat că pentru sistemele omogene, pure, aflate în stare de echilibru termodinamic, avem

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (6.21)$$

Pe baza unor considerente de mecanică statistică Planck a demonstrat că la temperatura de zero absolut entropia sistemelor omogene are valoarea zero, ceea ce a dus la afirmația: „entropia unei substanțe se anulează la zero absolut”.

Principiul al treilea al termodinamicii poate fi legată de următorul principiu fenomenologic considerat echivalent cu principiul III: ”nici un sistem nu poate fi răcit până la temperatura de zero absolut”. Afirmația poate fi demonstrată prin reducere la absurd. Astfel, presupunem că un sistem poate fi răcit la temperatura de zero absolut. Fie ciclul Carnot din fig.5.12 în care considerăm $T_0=0K$. Scriem formula principiului II al termodinamicii (6.2) pentru o transformare reversibilă

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0 \quad (6.22)$$

Pentru transformările adiabatice ale ciclului avem

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0 \quad (6.23)$$

ceea ce face ca relația (6.22) să devină

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{34} = 0 \quad (6.24)$$

Observăm însă că relația obținută este falsă deoarece cantitatea ΔS_{12} este una finită în timp ce ΔS_{34} este una infinită (din cauza că $T_0 \rightarrow 0K$), astfel încât fiind adunate nu se vor putea anula. Aceasta înseamnă că presupunerea pe baza căreia am început demonstrația este una falsă, adică tocmai ceea ce era de demonstrat. Aceasta observație referitoare la imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut prin vreun mijloc oarecare constituie o consecință extrem de importantă a principiului al III-lea al termodinamicii.

6.4 Elemente de fizică statistică

Între parametrii macroscopici ai termodinamicii fenomenologice și cei microscopici există anumite relații astfel că identificarea unei stări microscopice duce la identificarea stării macroscopice generate de acea stare microscopice. Reciproca nu este adevărată deoarece există un mare număr de stări microscopice corespunzătoare aceleiași stări macroscopice.

Studiul sistemelor alcătuite dintr-un număr mare de particule arată că acestea sunt guvernate de *legi statistice*, diferite de legile ce descriu comportările individuale ale particulelor pe baza legilor mecanicii clasice. Mărimile macroscopice asociate sistemelor termodinamice rezultă din medierea efectelor produse de mărimile microscopice corespunzătoare particulelor componente. Mărimile microscopice suferă abateri față de valorile medii - suferă *fluctuații*.

Problema determinării unei stări macroscopice revine la localizarea stării microscopice în spațiul fazelor. Localizarea cu precizie a unei stări microscopice nu este posibilă și nici necesară deoarece există și alte faze corespunzătoare aceleiași stări

macroscopice. Este suficientă în schimb cunoașterea *distribuției* punctelor care reprezintă stările microscopice. Pentru aceasta apelăm la considerații de teoria probabilităților sau considerații statistice.

Pentru a introduce elementele de teoria probabilităților aplicate la fenomene fizice (elemente de fizică statistică), vom analiza cazul unui sistem termodinamic concret, acela al moleculelor gazului atmosferic. Cunoaștem că în mișcarea lor dezordonată, moleculele unui gaz se distribuie uniform în volumul unui vas astfel că, în medie, unitatea de volum conține același număr de molecule. În starea de echilibru, presiunea și temperatura prezintă aceleași valori în întreg volumul. Aceste afirmații sunt valabile doar atâta vreme cât moleculele gazului nu sunt supuse acțiunii unor forțe exterioare care să le modifice repartiția în domeniul considerat. În realitate, întotdeauna, asupra moleculelor gazului acționează forța gravitațională. Dacă nu ar exista agitația termică, moleculele de aer ar cădea pe Pământ sub acțiunea atracției gravitaționale, iar în absența atracției gravitaționale toate moleculele ar evada în spațiu ca efect al agitației termice. Acțiunea simultană a agitației termice și atracției gravitaționale împiedică atât căderea moleculelor pe Pământ cât și răspândirea lor în Univers determinând stabilirea unei distribuții moleculare pe o anumită distanță în jurul Pământului. Ne propunem să determinăm legea care guvernează această distribuție.

Fie o coloană de aer (vezi fig.6.1). Notăm cu p_0 presiunea atmosferică la suprafața Pământului (la $z=0$) și cu p presiunea atmosferică la altitudinea. La o variație a altitudinii cu dz presiunea variază cu dp . Cantitatea dp măsoară diferența presiunilor coloanelor de aer având ariile bazelor egale cu unitatea și înălțimile $z+dz$ și z . Cu acestea avem

$$dp = -\rho g dz \quad (6.25)$$

unde ρ = densitatea aerului, iar g = accelerația gravitațională. Aici semnul minus este impus de faptul că variația dp este negativă. Dacă m este masa unei molecule iar n este concentrația acestora

$$\rho = n \cdot m \quad (6.26)$$

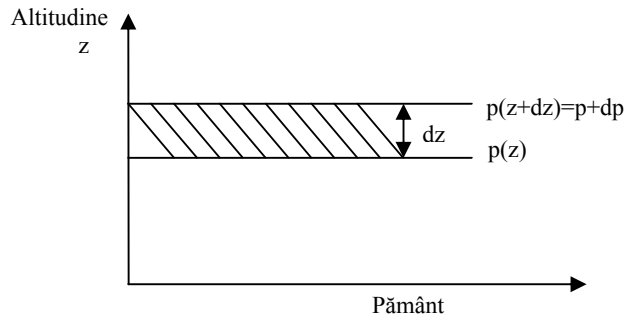


Fig.6.1 Distribuția moleculelor în atmosferă

Considerând ecuația de stare a gazelor ideale sub forma $p=nk_bT$ exprimăm densitatea

$$\rho = \frac{mp}{k_b T} \quad (6.27)$$

Cu aceasta relația (6.25) devine

$$dp = -\frac{mg}{k_B T} p dz$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{k_B T} dz$$
(6.28)

Considerând că temperatura este aceeași la orice altitudine (presupunere ce este adevărată numai pentru variații relativ reduse ale altitudinii) se obține prin integrare

$$\ln p = -\frac{mg}{k_B T} z + \ln C$$
(6.29)

unde $\ln C$ reprezintă constanta de integrare. Astfel, rezultă

$$p = Ce^{-\frac{mg}{k_B T} z}$$
(6.30)

unde constanta C se determină impunând condiția că la $z=0$ presiunea să fie p_0 . Astfel, se obține **formula barometrică**

$$p = p_0 e^{-\frac{mg}{k_B T} z}$$
(6.31)

care reprezintă legea variației presiunii cu altitudinea. Cu ajutorul ecuației de stare a gazelor ideale sub forma $p = nk_B T$, din (6.31) obținem variația densității moleculelor cu altitudinea

$$n = n_0 e^{-\frac{mg}{k_B T} z}$$
(6.32)

Formulele (6.31, 6.32) descriu aproximativ dependența presiunii atmosferice și a concentrației moleculelor de altitudine deoarece demonstrarea lor s-a bazat pe unele aproximări. Astfel, deoarece contrar presupunerii noastre, temperatura variază cu altitudinea, ecuațiile anterioare sunt corecte numai pentru diferențe de altitudine relativ mici pentru care modificarea temperaturii nu este semnificativă. De asemenea, aceste calcule s-au bazat pe presupunerea că accelerația gravitațională nu depinde de altitudine, având valoarea constantă. Această presupunere este și ea valabilă numai pentru diferențe de altitudine relativ mici. Pentru diferențe mai mari de altitudine trebuie să se țină seama că accelerația gravitațională variază cu altitudinea conform legii

$$g(r) = k \frac{M}{(R+h)^2}$$
(6.33)

unde $k = 6.67 \cdot 10^{-11} N \frac{m^2}{kg^2}$ este constanta atracției universale, M = masa Pământului, iar R = raza medie a Pământului.

Formula barometrică conține la numărătorul argumentului exponențialei expresia mgz a energiei potențiale a moleculei aflate la înălțimea z . Se poate afirma că formula barometrică exprimă concentrația de molecule n a căror energie potențială este $U = mgz$. Nu există nici un motiv pentru care am putea crede că s-ar obține o altă lege de variație a

concentrației de molecule de aer cu altitudinea dacă în locul greutatei moleculelor am considera o altă forță ce acționează asupra acestora. Dacă gazul se află într-un câmp de forțe oarecare astfel că particulele sale să dobândească o energie potențială U , distribuția moleculelor va fi exprimată de **formula lui Boltzmann**

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{k_B T}} \quad (6.34)$$

Relația (6.34) arată că, concentrația n de molecule depinde atât de valoarea energiei potențiale U a moleculelor cât și de temperatura acestora. În virtutea acestei legi de distribuție observăm că numărul moleculelor pe unitate de volum, n , va scădea cu creșterea energiei potențiale a moleculelor, respectiv cu scăderea temperaturii T .

Introducem acum noțiunile 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*.

Presupunem că realizăm un experiment constând în aruncarea unui zar. Fiecare aruncare se poate solda cu un rezultat constând din apariția aleatoare a unui număr de puncte între 1 și 6 (fig.6.2).

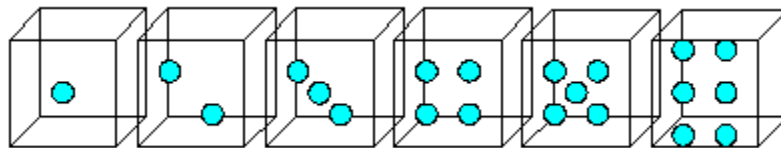


Fig.6.2 Experimentul aruncării zarului – valori posibile.

Observăm că nu putem să prevedem rezultatul care va apărea la o aruncare. În toată această incertitudine există totuși și o anumită regularitate: dacă se repetă extragerea de un număr foarte mare de ori, numărul de extrageri în care s-au obținut fiecare dintre cele șase valori posibile tinde spre valori egale. 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).

Fie acum cazul unui experiment unde o mărime fizică M poate lua un șir discret de valori posibile $M_1, M_2, \dots, M_i, \dots, M_n$. Derulăm experimentul și măsurăm de N ori valoarea mărimii fizice M . Descrierea rezultatelor experimentului o putem face cu ajutorul tabelului 1.

Tabel 1 Tabel sintetic ce descrie un experiment constând din N încercări (măsurători).

Valori posibile ale mărimii fizice M	M_1	M_2	M_3	...	M_n
Numar de cazuri favorabile evenimentului	N_1	N_2	N_3	...	N_n
Probabilitate de apariție a valorilor posibile	w_1	w_2	w_3	...	w_n
Evenimentul	E_1	E_2	E_3	...	E_n

Pe baza acestui tabel se definesc noțiunile fundamentale specifice analizei făcute cu ajutorul fizicii statistice pentru experimentul considerat. Astfel, se definește **frecvența evenimentului**, w_i , ca fiind raportul numărului de cazuri favorabile realizării evenimentului (N_i) și numărul total al cazurilor posibile (N), considerând că toate evenimentele sunt echiprobabile

$$w_i = \frac{N_i}{N} \quad (6.35)$$

Pentru experimentul discutat, constând în aruncarea unui zar, rezultă că $w_i = \frac{1}{6}$, unde $i=1, 2, \dots, 6$.

Dacă numărul cazurilor posibile (numărul experimentelor sau al măsurătorilor realizate este foarte mare), $N \rightarrow \infty$, se definește **probabilitatea unui eveniment**, P_i , prin care se înțelege limita spre care tinde raportul între numărul de evenimente realizate și numărul total de evenimente (incercări, experimente) când acesta din urmă tinde la infinit

$$P_i = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (6.36)$$

Fie un alt exemplu care ne va permite să enunțăm o teoremă fundamentală a calculului probabilităților. Presupunem că într-o cutie se găsesc 20 de bile, 5 dintre acestea sunt albe, iar restul sunt negre. Probabilitatea de a extrage o bilă de culoare albă (indiferent care din cele 5) este $\frac{5}{20}$, iar probabilitatea de a extrage o bilă neagră va fi de $\frac{15}{20}$.

Probabilitatea ca la o extragere să extragem o bilă neagră sau una albă va fi $\frac{5}{20} + \frac{15}{20} = 1$,

adică un asemenea eveniment se va produce cu certitudine. Astfel, se observă că dacă numărul de evenimente asociate unui experiment (spre exemplu, numărul de măsurători

efectuate asupra unei mărimi fizice M) este $i=n$, atunci $\sum_{i=1}^n w_i = 1$ sau (pentru cazul unui

număr mare de evenimente realizate) $\sum_{i=1}^n P_i = 1$.

Dacă un eveniment este compus din reunirea mai multor evenimente independente, probabilitatea sa se calculează ținând cont de **teorema însumării probabilităților** care afirmă că dacă w_1, w_2, w_3 , etc. sunt probabilitățile mai multor evenimente incompatibile, probabilitatea de realizare a uneia dintre ele este egală cu suma probabilităților tuturor acestor evenimente. Suma probabilităților de realizare a evenimentelor asociate unui experiment este egală cu 1, adică cu certitudinea.

Fie un eveniment compus constând în realizarea simultană a două sau mai multor evenimente independente (evenimentele independente sunt acele evenimente 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 că probabilitatea de realizare concomitentă a două sau mai multor evenimente independente este egală cu produsul probabilităților fiecăruia dintre evenimentele luate separat.

Să presupunem că dorim să determinăm valoarea unei mărimi fizice M și pentru aceasta efectuăm un număr N de măsurători asupra mărimii respective. Rezultatul măsurătorilor a evidențiat valoarea M_1 în N_1 cazuri, valoarea M_2 în N_2 dintre cazuri, etc. Prin definiție, **valoarea medie** a mărimii M va fi

$$\bar{M} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots + N_n M_n}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n} = \frac{N_1}{N} M_1 + \frac{N_2}{N} M_2 + \dots + \frac{N_n}{N} M_n \quad (6.37)$$

unde am avut în vedere că $N = \sum_i N_i$.

Cum $\frac{N_i}{N}$ reprezintă raportul dintre numărul realizărilor N_i și numărul cazurilor posibile N , și el definește probabilitatea P_i de a obține valoarea M_i la o măsurătoare putem scrie

$$\overline{M} = P_1 M_1 + P_2 M_2 + P_3 M_3 + \dots + P_n M_n = \sum_i P_i M_i \quad (6.38)$$

Relația (6.38) arată că *valoarea medie a mărimii M este egală cu suma produselor dintre valorile posibile ale mărimii M , M_i , și probabilitățile asociate acestor valori, P_i .*

Să considerăm acum cazul unei mărimi fizice $M(x)$ ale cărei valori posibile aparțin nu unui șir discret ci unui domeniu continuu, care, spre exemplu, este cuprins între valorile x_0 și x_f . Problema poate fi redusă la cazul precedent prin împărțirea intervalului $x_0 - x_f$ în intervale de lățime infinit mică, dx . În acest caz vom avea un număr foarte mare de valori posibile ale mărimii fizice notate M , notate cu $M(x)$, 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 (spre exemplu, (6.38)) la cazul mărimilor fizice cu valori posibile aparținând unui interval continuu. Astfel (6.38) devine

$$\overline{M} = \int_0^{\infty} M(x) dP \quad (6.39)$$

Să observăm faptul că suma probabilităților valorilor posibile ale unui eveniment este

$$\int_{x_0}^{x_f} dP(x) = 1 \quad (6.40)$$

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

În cele ce urmează vom discuta noțiunea de *distribuție statistică*. Pentru aceasta vom considera câteva exemple sugestive. Dacă, de exemplu, dorim să descriem distribuția populației unei țări după vârsta persoanelor ce o compun, demersul este lipsit de sens deoarece numărul variantelor de vârstă este infinit în timp ce numărul indivizilor este finit. Nu se poate stabili decât numărul probabil al persoanelor a căror vârstă se plasează în interiorul unui anumit interval de valori. Într-adevăr, când se afirmă despre o persoană că are 18 ani nu se urmărește să se înțeleagă că persoana are 18 ani, zero luni, zero zile, zero minute și zero secunde ci că vârsta acelei persoane este cuprinsă între 18 ani și 19 ani.

Este interesantă interpretarea formulei barometrice, respectiv 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 $z+dz$. Evident că acest dn este proporțional cu dz și cu N , adică

$$dn \sim N, dz \quad (6.41)$$

sau

$$dn = aN dz \quad (6.42)$$

unde a = coeficient de proporționalitate. De fapt a este o funcție de distribuție a moleculelor după înălțime, $f(z)$, astfel că relația (6.42) devine

$$dn = Nf(z) dz \quad (6.43)$$

Să observăm că raportul

$$dP = \frac{dn}{N} = f(z)dz \quad (6.44)$$

reprezintă fracțiunea de molecule care sunt plasate la înălțimea z într-un strat de grosime dz , dar, în același timp reprezintă și probabilitatea ca o moleculă din cele N ale sistemului studiat să fie plasată la înălțimea z (sau, cu alte cuvinte, să aibă energia potențială $U=mgz$). În acest context, observăm că funcția de distribuție $f(z)$ exprimată din (6.44) sub forma

$$f(z) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dz} = \frac{dP}{dz} \quad (6.45)$$

reprezintă fracțiunea din numărul total de molecule plasate la înălțimea z într-un interval de valori egal cu unitatea, în jurul valorii z , sau reprezintă probabilitatea de prezență a oricărei molecule în elementul de interval egal cu unitatea în jurul valorii z a înălțimii.

Să observăm că folosind relația lui Boltzmann (6.32) putem exprima numărul de molecule de aer din stratul de grosime dz aflat la înălțimea z

$$dn = ndz = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \quad (6.46)$$

Dorim să eliminăm din (6.46) concentrația moleculelor de la sol, n_0 , și să o înlocuim cu numărul total de molecule conținute în coloana atmosferică infinită cu secțiunea egală cu unitatea, N . Pentru aceasta observăm că N se obține însumând numerele de molecule dn corespunzătoare tuturor straturilor dz în care am împărțit atmosfera terestră adică calculând integrala

$$N = \int_0^{\infty} dn = \int_0^{\infty} n \cdot dz = \int_0^{\infty} n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = n_0 \frac{kT}{mg} \quad (6.47)$$

de unde

$$n_0 = \frac{mgN}{kT} \quad (6.48)$$

Cu aceasta relația (6.46) devine

$$dn = -\frac{mg}{kT} N e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \quad (6.49)$$

Prin compararea relațiilor (6.43) și (6.49) putem identifica expresia funcției de distribuție a moleculelor de gaz în raport cu înălțimea z (sau cu valoarea energiei potențiale U)

$$f(z) = -\frac{mg}{kT} e^{-\frac{mgz}{kT}} = Ce^{-\frac{mgz}{kT}} = Ce^{-\frac{U}{kT}} \quad (6.50)$$

numită **funcția de distribuție Boltzmann**.

Funcția de distribuție pentru un sistem termodinamic este un element fundamental pentru studierea sistemului. Astfel, cunoscând funcția de distribuție putem calcula valoarea medie a oricărei mărimi fizice caracteristice sistemului (folosind relația (6.39)) precum și probabilitatea unui eveniment caracteristic sistemului (folosind relația (6.45)). Reamintim faptul că, așa cum am arătat anterior (6.44), funcția de distribuție Boltzmann (ca oricare altă funcție de distribuție) trebuie să satisfacă condiția de normare

$$\int_0^{\infty} f(z) dz = 1 \quad (6.51)$$

care exprimă faptul că *dacă particula sistemului termodinamic studiat există, ea va fi cu siguranță localizată undeva în Univers, în intervalul de altitudine de la zero la infinit.*

Deoarece $U = mgz$ reprezintă energia potențială a particulei în câmpul gravitațional presupus uniform, atunci relația (6.44) se poate scrie

$$dP = \frac{mg}{kT} e^{-\frac{U}{kT}} dz = \frac{1}{kT} e^{-\frac{U}{kT}} dU \quad (6.52)$$

ceea ce reprezintă probabilitatea ca o moleculă oarecare a sistemului termodinamic studiat să aibă energia potențială gravitațională cuprinsă în intervalul $(U, U+dU)$.

Cunoscând curba de distribuție a unui anume tip de evenimente întâmplătoare legate de sistemul termodinamic studiat, se poate prezice numărul de evenimente într-un anumit intervalul valorilor posibile ale cantității întâmplătoare. Subliniem faptul că, cu cât numărul total de evenimente este mai mare, cu atât predicția este mai precisă. În sistemele cu un mare număr de molecule într-un volum de materie foarte mic, toate presupunerile statistice despre comportamentul moleculelor sunt făcute cu o acuratețe mare.

6.5 Distribuția moleculelor după viteză

În cele ce urmează vom studia distribuția moleculelor unui gaz în funcție de viteza lor. Astfel, dorim să stabilim probabilitatea ca viteza unei molecule oarecare să satisfacă simultan condițiile

- componenta v_x a vitezei să se plaseze în intervalul v_x, v_x+dv_x ;
- componenta v_y a vitezei să se plaseze în intervalul v_y, v_y+dv_y ;
- componenta v_z a vitezei să aparțină intervalului v_z, v_z+dv_z .

Valorile componentelor v_x, v_y, v_z sunt independente, astfel că probabilitatea ca viteza moleculei să satisfacă simultan aceste trei condiții reprezintă probabilitatea unui eveniment compus din trei evenimente independente și va fi egală, așa cum s-a arătat în paragraful anterior, cu produsul probabilităților acestor evenimente. Fie probabilitățile celor trei evenimente menționate descrise de relațiile

$$\begin{aligned}
dP_x &= f(v_x)dv_x \\
dP_y &= f(v_y)dv_y \\
dP_z &= f(v_z)dv_z
\end{aligned}
\tag{6.53}$$

Probabilitatea ca viteza unei molecule din volum să aibă simultan componentele în intervalul $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$ va fi egală cu produsul $dP_x dP_y dP_z$

$$\begin{aligned}
dP &= dP_x dP_y dP_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z \\
dP &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z
\end{aligned}
\tag{6.54}$$

numită **legea lui Maxwell a distribuției moleculelor după modulul vitezelor**.

Într-un „spațiu al vitezelor”, în care coordonatele sunt componentele vitezei, mărimea dP reprezintă probabilitatea ca o moleculă oarecare să aibă varful vectorului vitează într-un element infinitesimal de „volum” dv_x, dv_y, dv_z , aflat în vecinătatea punctului de coordonate (v_x, v_y, v_z) . Caracterul haotic al agitației termice face ca direcția vitezei să fie lipsită de relevanță, toate direcțiile fiind egal probabile. Este deci mai util să calculăm numărul de particule care au mărimea modulului vitezei cuprinsă în intervalul v și $v+dv$, indiferent de orientarea vitezei acestora. Elementul de volum din spațiul modulului vitezelor va fi un strat sferic cu raza cuprinsă între v și $v+dv$, având valoarea $4\pi v^2 dv$, astfel că

$$dP = \frac{dn}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv
\tag{6.55}$$

de unde rezultă că

$$dn = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv
\tag{6.56}$$

Expresia funcției de distribuție va fi

$$f(v) = \frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2
\tag{6.57}$$

Aceasta este **funcția de distribuție a lui Maxwell**. Ea trebuie să verifice condiția de normare. În expresia (6.57) raportul $\frac{dn}{n}$ reprezintă concentrația de molecule a căror viteze se plasează în intervalul $(v, v + dv)$.

În figura 6.3 am reprezentat distribuția vitezelor moleculelor, adică curba $f = f(v)$. Pentru $v = 0$ și $v \rightarrow \infty$ numărul de molecule tinde să fie egal cu zero.

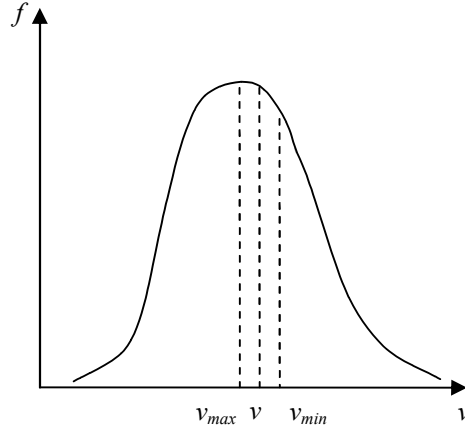


Fig.6.3 Funcția de distribuția a vitezei moleculelor

După cum se poate observa în fig.6.2, curba $f = f(v)$ are un maxim a cărui localizare o vom determina impunând condiția ca derivata funcției în raport cu viteza să se anuleze

$$\frac{dn}{dv} = \frac{d}{dv} \left(e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 \right) = 0 \quad (6.58)$$

de unde se obține

$$v_M = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (6.59)$$

Relația (6.59) ne dă valoarea vitezei pentru care funcția de distribuție devine maximă, deci viteza majorității moleculelor din sistem. Această viteză este numită *viteza cea mai probabilă* a moleculelor unui gaz. Viteza medie a moleculelor gazului se obține cu relația

$$v = \sqrt{v_{medie}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} > v_M \quad (6.60)$$

și este mai mare decât viteza cea mai probabilă a moleculelor (vezi fig.6.3). Numărul de molecule cu viteze apropiate de v_M este de 1,1 ori mai mare decât numărul de molecule cu viteze apropiate de v ; de 1,9 ori mai mare decât al moleculelor cu viteze apropiate de $0.5v_M$ și de 5 ori mai mare decât cel al moleculelor cu viteze apropiate de $2v_M$.

Energia cinetică E_c a unei molecule este

$$E_c = \frac{mv^2}{2} \quad (6.61)$$

Prin diferențierea acestei expresii se obține

$$dE_c = mv dv \quad (6.62)$$

astfel că relația (6.54) se poate scrie

$$dP = \text{const.} \cdot e^{-\frac{E_c}{k_B T}} \sqrt{E_c} dE_c \quad (6.63)$$

Aceasta relație reprezintă probabilitatea ca particula să aibă energia cinetică cuprinsă în intervalul $(E_c, E_c + dE_c)$.

Să notăm faptul că la deducerea formulei lui Maxwell referitoare la distribuția moleculelor după modulul vitezei nu s-a ținut seama de ciocnirile dintre molecule. Ori

tocmai ciocnirile între molecule guvernează forma funcției de distribuție $f(v)$. Astfel, să presupunem că gazul se află inițial într-o stare în care moleculele au viteze egale în modul. Ciocnirile dintre molecule vor scoate gazul din această stare și valorile modulelor vitezelor nu vor mai fi egale. Ca rezultat al unei ciocniri, una din cele două molecule ce se ciocnesc va dobândi o viteză mai mare, iar cealaltă se va mișca mai lent. Astfel vor decurge evenimentele până la stabilirea unei stări de echilibru în care moleculele vor dobândi viteze diferite distribuite în modul conform relației (6.63).

În concluzie, în starea de echilibru la o temperatură dată a gazului, mișcarea moleculelor este absolut haotică iar vitezele moleculelor sunt conform distribuției Maxwell. Temperatura este stabilită de energia cinetică medie a mișcărilor dezordonate și nu de mișcarea dirijată a moleculelor indiferent de direcția acestora. Astfel, vânturile cele mai violente pot fi calde sau pot fi reci depinzând nu de violența lor caracterizată de viteza mare a mișcării dirijate, ci de mișcările dezordonate ale moleculelor antrenate în mișcarea dirijată.

Analog se poate obține funcția de distribuție a particulelor după energia lor totală, $E_c + E_p$, numită **funcția de distribuția Maxwell - Boltzmann**.