

Mihail CALALB

TERMODINAMICĂ ȘI
FIZICĂ STATISTICĂ

Chișinău, 2022

CZU: 536.7+531.19(075)
C 13

Mihail Calalb

Termodinamică și fizică statistică

Aprobat la Ședința Senatului Universității de Stat din Tiraspol din 16.11.2021.

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII DIN REPUBLICA MOLDOVA

Calalb, Mihail.

Termodinamică și fizică statistică / Mihail Calalb ; Universitatea de Stat din Tiraspol. – Chișinău : S. n., 2022 (Tipografia UST). – 69 p. : fig., tab.

Cerințe de sistem: PDF Reader.

ISBN 978-9975-76-400-1 (PDF).

536.7+531.19(075)

C 13

Recenzenți: Vasile Tronciu, dr. hab. în științe fizico – matematice, prof. univ.,
prorector UTM.

Florentin Palade, dr. hab. în științe fizico – matematice, prof. univ.,
prorector USM.

© Universitatea de Stat din Tiraspol

Tipografia Universității de Stat din Tiraspol

Cuprins

Cuvânt înainte.....	7
PARTEA I Termodinamica sistemelor în stare de echilibru.....	9
Cap. 1 Axiomele termodinamicii	
§ 1 Obiectul de studiu al termodinamicii	
1.1 Sisteme termodinamice.....	10
1.2 Parametri termodinamici.....	10
1.3 Starea de echilibru termodinamic.....	11
1.4 Ecuația de stare.....	11
1.5 Definirea sistemului termodinamic.....	12
1.6 Lucrul sistemului termodinamic.....	13
1.7 Ecuația calorică.....	14
1.8 Procese termodinamice.....	14
Întrebări de control.....	16
§ 2 Principiile termodinamicii	
2.1 Principiul I al termodinamicii.....	16
2.2 Principiul II al termodinamicii.....	17
2.3 Principiul III al termodinamicii.....	19
2.4 Comentarii la principiile termodinamicii.....	20
Întrebări de control.....	22
Cap. 2 Potențiale Termodinamice	
§ 3 Potențiale termodinamice de speța I	
3.1 Definițiile potențialelor termodinamice de speța I.....	23
3.2 Principiile I și II ale termodinamicii în limbajul potențialelor termodinamice.....	23
3.3 Sensul fizic al potențialelor termodinamice de speța I.....	25
3.4 Formule de calcul pentru capacitatea termică.....	26
Întrebări de control.....	26
§ 4 Potențiale termodinamice de speța II și III	
4.1 Potențiale termodinamice de speța a II.....	27
4.2 Potențialul omega.....	27
4.3 Potențialele termodinamice de speța a III.....	28
Întrebări de control.....	29
§ 5 Proprietăți critice ale potențialelor termodinamice	
5.1 Condiția existenței stării de echilibru.....	30
5.2 Stabilitatea sistemului la acțiune mecanică.....	31
5.3 Stabilitatea sistemului la acțiune termică.....	32
5.4 Echilibrul fazic.....	32
5.5 Regula fazelor Gibbs.....	33
5.6 Diagrame de fază.....	34
Întrebări de control.....	35

§ 6	Radiația electromagnetică de echilibru	
6.1	Presiunea exercitată de radiația electromagnetică de echilibru	36
6.2	Legea Stefan – Boltzmann pentru radiația corpului absolut negru	37
6.3	Consecințe din legea Stefan – Boltzmann	38
	Întrebări de control	39

Cap. 3 Tranziții de fază

§7	Tranziții de fază de speța I	
7.1	Definiția tranzițiilor de fază de speța I	40
7.2	Exemple de tranziții de fază de speța I	40
7.3	Ecuția Clayperon – Clausius și sensul ei fizic	41
7.4	Regula Maxwell și sensul ei fizic	42
	Întrebări de control	43
§ 8	Tranziții de fază de speța a II	
8.1	Definiția tranzițiilor de fază de speța a II	43
8.2	Exemple de tranziții de fază de speța II	43
8.3	Sistemul de ecuații Erenfest și sensul lui fizic	43
	Întrebări de control	44

Partea II FIZICĂ STATISTICĂ

Cap. 4 Principiile de bază ale mecanicii statistice. Distribuțiile Gibbs

§ 9	Particularitățile teoriei microscopice și distribuția microcanonică	
9.1	Noțiune de stare microscopică și spațiu fazic	46
9.2	Teorema Liouville despre mișcarea sistemului în spațiul fazic și consecințe din ea	47
9.3	Distribuția microcanonică Gibbs	48
9.4	Relația dintre greutatea statistică și entropia sistemului	49
	Întrebări de control	50
§ 10	Distribuția canonică	
10.1	Distribuția canonică Gibbs	50
10.2	Calcularea funcției de distribuție și a caracteristicilor energetice ale sistemului	51
10.3	Schema de rezolvare a problemelor la fizica statistică	52
10.4	Formule pentru funcția de distribuție pentru diferite tipuri de sisteme	52
	Întrebări de control	53
§ 11	Mecanica statistică a sistemelor clasice	
11.1	Distribuția canonică și integrala statistică în cazul clasic	53
11.2	Distribuția Maxwell	53
11.3	Distribuția Maxwell – Boltzmann pentru gazul clasic ideal	54
11.4	Integrala statistică pentru gazul clasic ideal	54
	Întrebări de control	55

Cap. 5 Sisteme ideale în mecanica statistică

§ 12	Statisticile cuantice	
12.1	Numere de completare.....	56
12.2	Principiul de excluziune Pauli.....	56
12.3	Teorema Pauli.....	57
12.4	Distribuția Bose – Einstein. Gazul ideal Bose.....	57
12.5	Distribuția Fermi – Dirac. Gazul ideal Fermi.....	58
12.6	Distribuția Boltzmann. Gazul clasic ideal.....	58
	Întrebări de control.....	58
§ 13	Gazul ideal poliatomic	
13.1	Modelul sistemelor de gaze ideale poliatomice.....	59
13.2	Teorema despre echipartiția energiei după gradele de libertate.....	59
13.3	Calcularea aportului rotației moleculelor gazului ideal poliatomic, la energia internă și capacitatea termică a sistemului.....	60
13.4	Calcularea aportului oscilației atomilor din moleculele gazului ideal poliatomic la energia internă și capacitatea termică a sistemului.....	61
	Întrebări de control.....	63
Cap. 6 Sisteme termodinamice de oscilatori independenți		
§ 14	Capacitatea termică a corpurilor solide	
14.1	Teoria calitativă a capacității termice a corpurilor solide.....	64
14.2	Modelul Einstein al capacității termice a corpurilor solide.....	64
14.3	Modelul Debye al capacității termice a corpurilor solide.....	65
	Întrebări de control.....	66
§ 15	Calcularea capacității termice a corpului solid	
15.1	Legea clasică a echipartiției energiei după gradele de libertate.....	67
15.2	Capacitatea termică specifică.....	68
	Întrebări de control.....	69

Cuvânt înainte

Manualul de față reflectă structura cursului de prelegeri „Termodinamică și fizică statistică” ținut de autor pe parcursul mai multor ani în cadrul Facultății „Fizică, matematică și tehnologii informaționale” a Universității de Stat Tiraspol și care e destinat studenților de la toate specialitățile de fizică (științe ale educației). Acest curs este predat în semestrul de toamnă al anului IV, conține 20 prelegeri și 20 seminare, și încheie ciclul de bază de cursuri de fizică teoretică. Înainte de „Termodinamică și fizică statistică” se citesc cursurile: „Mecanică teoretică”, „Electrodinamică și teoria relativității restrânse”, „Mecanică cuantică”. Toate aceste cursuri fiind obligatorii pentru formarea inițială atât a profesorilor de fizică, cât și a fizicienilor.

După cum rezultă chiar din denumirea lui, cursul este alcătuit din două părți distincte: partea I – termodinamica sistemelor în stare de echilibru și partea II – fizică statistică. Deși aceste părți se deosebesc ca metodă de examinare (metoda macroscopică și metoda microscopică) și chiar ca aparat matematic folosit, ele studiază aceleași sisteme (statistice sau, altfel spus, termodinamice). Ca volum, aceste părți sunt aproximativ egale. În prima parte a cursului se pune accentul pe înțelegerea noțiunilor de sistem termodinamic, stare termodinamică, proces termodinamic. Este alocat timp suficient pentru înțelegerea profundă a principiilor termodinamicii. În acest scop sunt date mai multe formulări pentru principiile I, II și III ale termodinamicii. Deși matematica aplicată în prima parte a cursului este destul de simplă, se acordă o mare atenție evidențierii sensului analitic al caracterului potențial al funcțiilor energiei interne și entropiei ca funcții de stare. Aici e diferența calitativă dintre cursul de fizică generală „Fizică moleculară” și acest curs de fizică teoretică, care încheie formarea inițială a viitorilor profesori de fizică.

Metoda termodinamică este folosită și la studierea potențialelor termodinamice ca funcții caracteristice ale sistemului termodinamic. Este arătat că toate potențialele termodinamice de speța întâi sunt mărimi energetice și, în funcție de tipul sistemului, pentru descrierea stării sistemului se folosește un anumit potențial termodinamic. Menționăm că studierea proprietăților critice ale potențialelor termodinamice consolidează înțelegerea sensului fizic al entropiei și principiului doi al termodinamicii. Aici e vorba și despre stilul recurent de expunere a materialului când în capitolul II se consolidează aceea ce s-a studiat în capitolul I, iar în cap. III – ce s-a studiat în cap. II, etc.

Capitolele dedicate potențialelor termodinamice nu sunt plasate întâmplător în mijlocul primei părți a cursului de termodinamică și fizică statistică. În primul rând, potențialele termodinamice se mai numesc și funcții caracteristice. Adică dacă cunoaștem funcția unui potențial termodinamic, luând derivata acestei funcții după volum putem afla presiunea în sistem, derivata după temperatură ne dă entropia sistemului, iar derivata după numărul de particule ne conduce la potențialul chimic. În al doilea rând, putem folosi în calitate de potențiale termodinamice și mărimi fizice non-energetice, cum ar fi entropia sau chiar presiunea. Deoarece cunoscând presiunea din ecuația de stare putem să calculăm și ceilalți parametri macroscopici ai sistemului. În aceasta constă, de fapt, esența metodei termodinamice. Un cititor exigent din punct de vedere matematic ar spune că metoda termodinamică nu aduce informație suplimentară despre sistem, că avem mai mult o jonglare cu formule. Și ar avea dreptate. Dar din punct de vedere al fizicii, plusvaloarea metodei termodinamice constă în faptul că dacă știm un potențial termodinamic, atunci putem spune că știm totul despre acest sistem. Mai mult ca atât, oricărui fizician nu-i strică să aibă o anumită dibăcie în jonglarea cu formule. În acest sens, cursul de față contribuie la formarea culturii matematice și a competențelor – cheie a studenților de la specialitățile menționate mai sus.

În capitolul doi al primei părți este inclus și un paragraf dedicat radiației electromagnetice de echilibru sau corpului absolut negru, unde sunt deduse legile care doar se postulează în cursul de fizică generală: legea Stefan – Boltzmann, legea lui Wien, formula Rayleigh – Jeans, legea lui Planck. Este arătat că folosind aceeași metoda termodinamică putem obține toate aceste legi una din alta. Astfel, această abordare contribuie la încheierea unui concept științific solid despre lume a studenților – fizicieni.

Partea a doua a cursului este consacrată fizicii statistice a sistemelor ce se află în stare echilibru. Mai întâi se introduc noțiunile de stare microscopică și spațiu fazic și se studiază teorema Liouville despre mișcarea sistemului în spațiul fazic. Apoi se deduc distribuțiile microcanonică și canonică. Ca un suport pentru seminar, este dată schema generală de rezolvare a problemelor de fizică statistică. Sunt deduse distribuțiile Maxwell și Maxwell – Boltzmann, iar ca aplicație practică este prezentată calcularea integralei statistice pentru gazul clasic ideal. De asemenea, se studiază statisticile Bose – Einstein și Fermi – Dirac, teorema Pauli și principiul de excluziune. Ca o generalizare a cunoștințelor anterioare din mecanica cuantică este analizat modelul gazului ideal poliatomic și aportul mișcărilor interioare la energia internă și capacitatea termică a sistemului. Cursul se încheie cu analiza teoriilor Debye și Einstein a capacității termice a corpului solid.

Considerăm că expunerea succintă, uneori chiar telegrafică, a materialului va contribui la o mai bună asimilare și înțelegere a lui de către studenți. Deoarece supraîncărcarea studenților cu material didactic, fie el cât de valoros, nu se reflectă neapărat într-o reușită academică mai bună. Astfel, am ales dozajul optim între volumul materialului și efortul cognitiv al studenților, așa încât acesta din urmă să nu fie descurajat total.

În încheiere trebuie să subliniem că scopul final al școlii este formarea la majoritatea absolută a populației a concepției științifice despre lume. Dar pentru aceasta e necesar ca și profesorii să aibă o viziune profund științifică asupra lucrurilor și fenomenelor. O astfel de viziune poate fi formată doar în cadrul studierii fizicii teoretice. Astfel, pentru un viitor profesor de fizică sau, mai nou, de științe, cursurile de fizică teoretică trebuie să aibă un caracter obligatoriu. Iar scoaterea în opțional a fizicii teoretice va reduce drastic profesionalismul profesorului de fizică.

Partea I
TERMODINAMICA
SISTEMELOR ÎN STARE DE ECHILIBRU

Cap. 1 Axiomele termodinamicii

§ 1 Obiectul de studiu al termodinamicii

1.1 Sisteme termodinamice

Sistemele termodinamice sunt sisteme cu un număr mare de particule, care interacționează între ele și cu câmpurile exterioare. Un număr mare înseamnă că numărul N de particule în sistem este de ordinul *numărul lui Avogadro* $N \sim N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, care ne arată câte particule se conțin într-un mol de substanță. Subliniem că un mol de orice substanță conține același număr de particule – numărul lui Avogadro. Dacă notăm prin ν – cantitatea de substanță din sistem, adică numărul de moli, atunci pentru N putem scrie:

$$N = \nu N_A \quad (1.1)$$

Pentru N există atât limita de jos, cât și limita de sus. Limita de jos ne arată de la câte particule se manifestă proprietățile statistice ale sistemului. E clar, că cu cât este mai mare numărul de particule, cu atât proprietățile statistice se manifestă mai evident. Adică un sistem alcătuit dintr-o mie de particule mai repede va atinge starea de echilibru decât în sistem compus doar din zece particule. Astfel, pentru ca un sistem să fie considerat termodinamic cantitatea de substanță $\nu = N/N_A$ trebuie să fie finită (adică nu infinit de mică).

Limita de sus pentru N este legată de faptul că ν nu trebuie să fie infinit de mare. Cu alte cuvinte, dimensiunile unui sistem termodinamic sunt comensurabile cu dimensiunile laboratorului sau a cercetătorului. Deci, sistemele termodinamice nu sunt infinit de mari și legile termodinamicii nu pot fi aplicate la sisteme infinit de mari, de exemplu tot Universul. Aceasta ar conduce la concluzii greșite. Deci putem spune că pentru un sistem termodinamic cantitatea de substanță ν este un număr finit (nici infinit de mic, nici infinit de mare).

1.2 Parametri termodinamici

Starea sistemului termodinamic se descrie cu ajutorul *parametrilor termodinamici*. Există parametri termodinamici cunoscuți din mecanică, cum ar fi presiunea P în sistem și volumul V al sistemului, dar și parametri care nu au analog în mecanică, cum ar fi temperatura T . În Sistemul internațional de unități, SI, temperatura se măsoară în kelvini $[T] = K$, iar în cadrul acestui curs vom nota temperatura sistemului prin θ adică o vom reprezenta în unități energetice:

$$\theta = k_B T \quad (1.2)$$

unde k_B este constanta Boltzmann, $k_B = 1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Astfel, pentru unitățile de măsură a temperaturii putem scrie $[\theta] = J$ sau $[\theta] = eV$.

Parametrii termodinamici care depind de mărimea sistemului se numesc *parametri aditivi* sau *parametri extensivi*. De exemplu, dacă un sistem termodinamic este compus din două părți 1 și 2, atunci pentru parametrii extensivi putem scrie:

$$\text{numărul de particule în sistem} \quad N = N_1 + N_2$$

$$\text{volumul sistemului} \quad V = V_1 + V_2$$

$$\text{masa sistemului} \quad m = m_1 + m_2$$

$$\text{energia sistemului} \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$$

Există și parametri termodinamici care nu depind de mărimea sistemului. Aceștia se numesc *parametri intensivi*. De exemplu:

$$\text{presiunea în sistem} \quad P = P_1 = P_2$$

$$\text{temperatura sistemului} \quad T = T_1 = T_2$$

$$\text{densitatea sistemului omogen} \quad \rho = \rho_1 = \rho_2$$

$$\text{volumul specific} \quad v = \frac{V}{N} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2}$$

În general, toate mărimile specifice, adică care revin la o particulă, la un mol sau la o unitate de volum, sunt parametri intensivi.

1.3 Starea de echilibru termodinamic

Definiție Dacă valoarea parametrilor macroscopici nu variază în timp și în sistem nu există fluxuri de orice fel atunci sistemul se află în *stare de echilibru termodinamic*.

În această definiție am folosit noțiunea de parametri macroscopici adică parametri ce pot fi măsuțați cu instrumente macroscopice: volumul V , presiunea P , temperatura θ . Pentru starea de echilibru termodinamic este valabil așa-numitul

Principiul zero al termodinamicii Orice sistem termodinamic număidecât va ajunge de la sine cu timpul în starea de echilibru termodinamic dacă condițiile exterioare sunt fixe.

Principiul zero este valabil și obligatoriu doar pentru sisteme termodinamice. Pentru sisteme mecanice însă, principiul zero nu este obligatoriu, deși există sisteme mecanice pentru care principiul zero are loc. De exemplu un pendul care efectuează oscilații amortizate. Timpul în care sistemul ajunge în starea de echilibru se numește timp de relaxare τ . Pentru un sistem mecanic compus din N particule, $\tau \sim 10^N$ s. Astfel, dacă vom examina un sistem format dintr-un mol de substanță drept un sistem mecanic, atunci un astfel de sistem va atinge starea de echilibru termodinamic în timpul $\tau \approx 10^{NA}$ s, ceea ce este mult mai mult decât vârsta Universului. Din acest exemplu se vede clar diferența calitativă (cauzată de acțiunea legițăților statistice) între sistemele mecanice și cele termodinamice.

Subliniem că starea de echilibru termodinamic nu anulează mișcarea termică haotică a particulelor, ea este o stare activă în cadrul căreia valoarea parametrilor termodinamici fluctuează în vecinătatea unei careva valori medii.

1.4 Ecuația de stare

Starea de echilibru termodinamic este tranzitivă. Dacă în matematică tranzitivitatea înseamnă că din $a = b$ și $b = c$ rezultă $a = c$, atunci în termodinamică tranzitivitatea poate fi explicată în felul următor.

Fie că avem trei sisteme termodinamice 1, 2 și 3 și toate se află în stare de echilibru termodinamic. Atunci dacă contactul termic între sistemele 1 și 2 nu le scoate din stările lor de echilibru, iar contactul termic între 2 și 3 tot nu le scoate din stările lor de echilibru, atunci și contactul termic între 1 și 3 nu le va scoate din starea lor de echilibru termodinamic. Aici de fapt am formulat *principiul tranzitivității stării de echilibru termodinamic*.

Acest principiu poate fi îmbrăcat într-o formă matematică. De exemplu, din faptul că sistemul 1 este în echilibru cu sistemul 2 putem scrie:

$$\begin{aligned} \varphi_1(P_1, V_1) &= \varphi_2(P_2, V_2) \\ \varphi_2(P_2, V_2) &= \varphi_3(P_3, V_3) \end{aligned} \quad (1.3)$$

Din (1.3) rezultă că funcțiile φ nu depind de argumentele lor și toate sunt egale cu o constantă. Amintim din cursul de analiză matematică că dacă două funcții de variabile diferite sunt egale între ele, atunci aceste funcții sunt egale cu una și aceeași constantă. În acest caz, constanta dată este chiar temperatura θ a sistemului. Cu alte cuvinte, temperatura este măsura echilibrului termic. Reieșind din acest raționament, putem scrie:

$$\varphi(P, V) = \text{const} = \theta \quad (1.4)$$

Dacă trecem θ în partea stângă a ecuației (1.4), atunci această parte își va schimba forma ei, adică nu vom mai avea funcția φ , dar o altă funcție f , de exemplu:

$$f(P, V, \theta) = 0 \quad (1.5)$$

Exprimând variabila P prin celelalte variabile, din (1.5) obținem:

$$P = P(\theta, V) \quad (1.6)$$

Ecuațiile (1.5) și (1.6) sunt denumite *ecuația de stare*, adică ecuațiile care descriu relația între parametrii sistemului, când acesta se află în stare de echilibru termodinamic. Din (1.5) rezultă că:

- orice relație între parametrii sistemului poate fi considerată drept ecuație de stare
- dacă cunoaștem câțiva parametri, atunci folosind ecuația de stare putem să găsim și ceilalți parametri termodinamici
- ecuația de stare se poate scrie doar pentru sisteme care se află în starea de echilibru termodinamic.

1.5 Definirea sistemului termodinamic

Examinăm cele mai importante tipuri de sisteme termodinamice.

a) *Sistem izolat în mod adiabatic* sau sistem cu pereți adiabatici care nu permit variația volumului V al sistemului, numărului de particule N , energiei \mathcal{E} a sistemului, adică energia tuturor particulelor din interiorul sistemului. De asemenea, pereții adiabatici nu permit nici variația câmpurilor exterioare a , ce pătrund prin pereții sistemului. Un exemplu de câmp exterior poate fi presiunea P . Astfel, pentru sistemul adiabatic avem următorul set de parametri termodinamici constanți $\{V, N, \mathcal{E}, a\}$. Observăm că toți acești parametri se întâlnesc și în mecanică, iar parametri strict termodinamici, cum ar fi temperatura, nu avem în cazul sistemului adiabatic.



Fig. 1.1 Sistem adiabatic

b) *Sistem în termostat*. Spre deosebire de sistemul adiabatic, pereții sistemului din termostat conduc căldura. De fapt aici avem două sisteme care se află în echilibru termodinamic, adică au aceeași temperatură: sistemul propriu-zis cu temperatura θ și termostatul din jurul sistemului cu temperatura $\theta_t = \theta$. În acest caz setul de parametri care descriu starea sistemului din termostat va fi $\{\theta, V, a, N\}$.

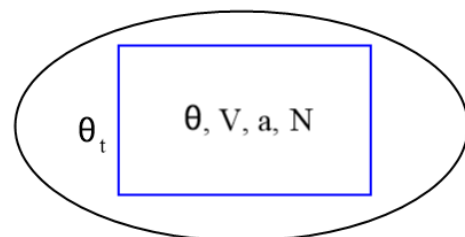


Fig. 1.2 Sistem în termostat

c) *Sistem izolat cu pereți imaginari*. De acum numărul de particule N nu va mai fi constant, în schimb va fi constantă energia ce revine unei particule, pe care o vom nota prin μ . Iar pereții imaginari, ca și în cazul pereților termic conductibili, vor permite egalarea temperaturii θ a sistemului dat cu temperatura

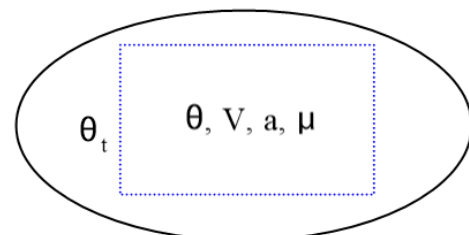


Fig. 1.3 Sistem cu pereți imaginari

sistemului exterior θ_t . Deci în acest caz setul de parametri termodinamici constanți va fi $\{\theta, V, a, \mu\}$.

d) Sistem cu un perete mobil sau sistem cu piston. Pistonul, care poate circula liber, are funcția egalării presiunii între mediul exterior și sistem. Deci, pe lângă temperatura θ , și presiunea P din interiorul sistemului este egală cu presiunea termostatului $P = P_t$. Astfel starea sistemului cu piston este descrisă de setul de parametri $\{\theta, P, a, N\}$.

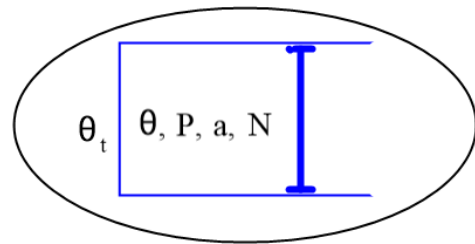


Fig. 1.4 Sistem cu piston

Observăm că în toate cazurile este prezent parametrul a , care descrie influența câmpului exterior. Dar un parametru termodinamic, care descrie de exemplu atracția gravitațională este presiunea (vezi formula barometrică ce descrie variația presiunii odată cu înălțimea). Cum s-a subliniat în p. 1.1, sistemele termodinamice au dimensiuni comensurabile cu dimensiunile laboratorului, adică de câțiva metri. Deci, deseori putem omite parametrul a din seturile de parametri de mai sus, deoarece presiunea variază puțin la variația altitudinii cu un metru. Propunem cititorului să evalueze cu cât se micșorează presiunea la creșterea altitudinii cu un metru.

1.6 Lucrul sistemului termodinamic

Lucrul sistemului termodinamic este lucrul sistemului împotriva forțelor exterioare, care mențin o anumită valoare a parametrilor termodinamici ai sistemului. Fie un sistem termodinamic care se află în termostat (cazul b din p. 1.5), adică starea sistemului e descrisă de setul de parametri $\{\theta, V, a, N\}$. Lucrul sistemului este de fapt cantitatea de energie transmisă de sistem corpurilor exterioare atunci când variază parametrii macroscopici ai sistemului. Dacă notăm prin dL lucrul sistemului, atunci se consideră că în cazul când sistemul efectuează un lucru asupra forțelor exterioare avem $dL > 0$ și $dL < 0$ – când asupra sistemului forțele exterioare efectuează un lucru, adică $dL_{ext} = -dL$. În cazul când lucrul sistemului este legat de variația volumului lui, dL poate fi scris în forma:

$$dL = PdV \quad (1.7)$$

Cum s-a menționat, variația presiunii reflectă acțiunea câmpului gravitațional exterior. În caz general, pentru diferite câmpuri exterioare (electrice sau magnetice), putem scrie:

$$dL = A da, \quad (1.8)$$

unde A sunt forțele exterioare, iar a – acei parametri macroscopici ai sistemului, care variază sub acțiunea forțelor exterioare. Subliniem că în (1.7) dL este lucrul efectuat la o variație infinit de mică dV a volumului sistemului. Pentru o variație finită a volumului trebuie să luăm integrala de la (1.7) și vom obține lucrul finit:

$$\Delta L = \int_1^2 dL = \int_{V_1}^{V_2} p(\theta, V) dV \quad (1.9)$$

Deci, pentru calcularea lucrului sistemului la variația volumului trebuie să cunoaștem ecuația de stare scrisă în forma $P = P(\theta, V)$. Din fig. 1.6 se vede că lucrul este egal numeric cu aria figurii de sub graficul funcției $p(\theta, V)$.

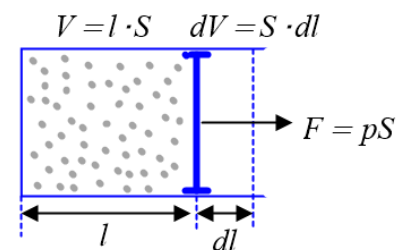


Fig. 1.5 Lucrul sistemului

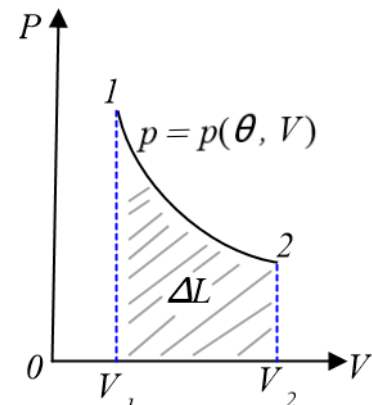


Fig. 1.6 Lucrul finit al sistemului

Din (1.9) rezultă că, de fapt, din punct de vedere matematic lucrul elementar nu este diferențiala totală în variabilele $\{\theta, V, a, N\}$, dar mărimea finită δL , și atunci lucrul va fi definit ca

$$\delta L = PdV \quad (1.10).$$

1.7 Ecuția calorică

Acțiunea termică a sistemului poate avea loc doar dacă pereții sistemului conduc căldura (vezi cazurile b, c, d din p. 1.6). Amintim că pereții adiabatici (cazul a p. 1.6.) nu permit schimb de căldură între sistem și mediul exterior. Fie că avem un sistem închis, adică numărul de particule a sistemului $N = const$, iar pereții sistemului conduc căldura. Fie că sistemul primește cantitatea de căldură δQ . E clar că diferite sisteme răspund diferit la acțiunea termică asupra lor, unele se încălzesc (răcesc) mai mult, altele – mai puțin. Mărimea fizică care descrie răspunsul sistemului la acțiunea termică asupra lui (încălzire sau răcire) este capacitatea termică C . Prin definiție

$$C = \frac{\delta Q}{d\theta} \quad (1.11).$$

Capacitatea termică nu depinde doar de parametrii sistemului, dar și de modul cum este transmisă căldura, adică de tipul procesului termodinamic. De exemplu, putem avea un proces de încălzire a sistemului la presiune constantă (fără capac) sau la volum constant (cu capac). Deci putem scrie:

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_p \\ C_V &= \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_V \end{aligned} \quad (1.12)$$

În caz general, avem ecuația calorică în forma:

$$C_{V,a,N} = \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_{V,a,N} \quad (1.13).$$

Menționăm că orice expresie care conține derivata după temperatură $\frac{d}{d\theta}$ poate fi considerată drept ecuație calorică. Din raționamentele de până acum e clar că ecuația de stare se folosește atunci când e necesar să descriem starea sistemului, iar ecuația calorică se folosește pentru a descrie un proces termodinamic.

1.8 Procese termodinamice

Termodinamica nu-i o teorie generală și universală, adică ea nu se aplică asupra oricărui tip de sisteme sau procese. Referitor la sisteme, subliniem încă o dată că termodinamica studiază doar sisteme termodinamice (vezi p. 1.1). În ce privește procesele, termodinamica examinează doar procese *cvasistatice*, adică procese infinit de lente, alcătuite dintr-o infinitate de stări succesive de echilibru, ce se deosebesc infinit de puțin între ele. Deci, în cadrul procesului cvasistatic parametrii sistemului variază infinit de lent, astfel încât orice stare intermediară din cadrul procesului cvasistatic este o stare de echilibru termodinamic. Deoarece orice stare intermediară este o stare de echilibru, ea este indiferentă față de direcția procesului. Adică procesele cvasistatice sunt procese reversibile. Majoritatea absolută a proceselor din natură sunt procese ireversibile, cum ar fi, de exemplu, căderea picăturilor de ploaie. Astfel pentru ca un proces să fie considerat cvasistatic, e necesar ca parametrii sistemului să varieze vizibil într-un interval de timp mult mai mare decât timpul de relaxare ($\Delta t \gg \tau$). Un exemplu de timp de relaxare poate fi timpul până când în sistem se stabilește o presiune sau o temperatură de echilibru, sau se omogenizează concentrația sau densitatea particulelor. Pentru un corp solid,

timpul de relaxare τ este timpul până când tot corpul se va evapora (evaporarea cristalului în vid va avea loc până când în jurul cristalului nu vom avea vapori saturați), care ar putea fi mult mai mare decât vârsta civilizației umane, de exemplu. Din acest exemplu e clar că procesele reale nu sunt procese quasistatice, deoarece procesele reale au loc cu o viteză finită, nu sunt infinit de lente. De aici rezultă că dacă examinăm un proces real ca pe unul termodinamic, sau unul infinit de lent, vom obține o anumită eroare sau discrepanță între teorie și experiment. Să vedem care este mărimea acestei erori pe baza exemplului de dilatare a gazului ce se află într-un cilindru dotat cu un piston.

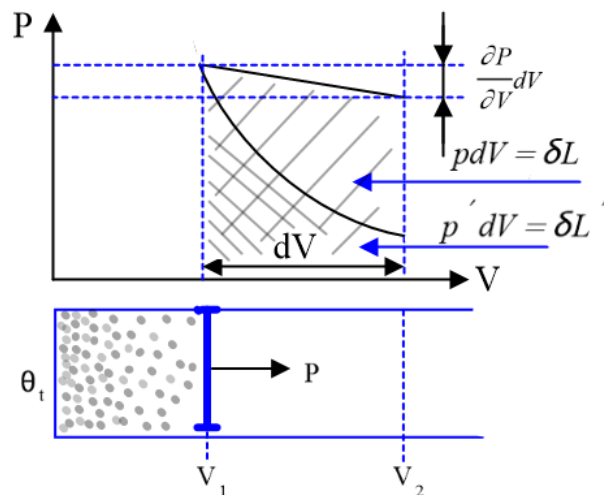


Fig. 1.7 Dilatarea cvasistatică și reală a gazului

În cazul când mișcăm pistonul infinit de lent, adică avem o dilatare cvasistatică, în toate punctele din interiorul cilindrului se menține una și aceeași temperatură θ , egală cu temperatura termostatului din exterior, ($\theta = \theta_t$), și una și aceeași presiune, inclusiv presiunea p a gazului asupra pistonului. Astfel, lucrul efectuat de gaz la dilatarea cvasistatică va fi, conform (1.10), este egal cu:

$$\Delta L = \int_{V_1}^{V_2} p(\theta, V, N) dV = p \Delta V \quad (1.14)$$

În cazul unui proces real, care se desfășoară cu o anumită viteză finită, presiunea din interiorul cilindrului nu reușește să se egaleze în toate punctele, și imediat sub piston presiunea e mai mică decât în celelalte puncte ale cilindrului. Avem o zonă mai rarefiată cu presiunea $p' < p$. Deci pentru lucrul efectuat de gaz la o dilatare reală putem scrie:

$$\Delta L' = \int_{V_1}^{V_2} p'(\theta, V, N) dV = p' \Delta V < \Delta L \quad (1.15)$$

În acest mod am demonstrat:

Principiul fenomenologic al lucrului maximal – la tranziția sistemului termodinamic din starea 1 în starea 2 sistemul va efectua un lucru maximal doar dacă această tranziție este una cvasistatică:

$$\Delta L'_{real} < \Delta L_{cs} \quad (1.16)$$

În cazul comprimării reale (sau rapide) presiunea de sub piston va fi mai mare decât în celelalte puncte ale cilindrului ($p'_{compr} > p$) și, pentru lucrul efectuat asupra sistemului la comprimarea lui, vom putea scrie:

$$\Delta L'_{real} > \Delta L_{cs} \quad (1.17)$$

Un principiu similar putem obține și pentru transmiterea de căldură. Examinăm un proces de încălzire cvasistatică a sistemului, când sistemul se mișcă infinit de lent de-a lungul unei surse de căldură, temperatura căreia crește de la θ până la $\theta + d\theta$. Dacă mișcarea sistemului de-a supra sursei de căldură este infinit de lentă, atunci sistemul va prelua o cantitate maximală de căldură, deoarece toate regiunile sistemului vor reuși să preia toată căldura transmisă sistemului. Dacă, însă mișcarea are o anumită viteză, sistemul nu va reuși să preia toată cantitatea de căldură. Astfel putem scrie:

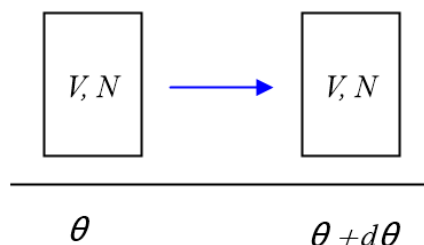


Fig. 1.8 Schema încălzirii sistemului

$$\delta Q'_{real} < \delta Q_{cs} \quad (1.18)$$

Inegalitatea (1.18) exprimă

Principiul fenomenologic al căldurii maxime – în cadrul unui proces cvasistaționar (termodinamic) se transmite a cantitate de căldură δQ_{cs} mai mare decât în cazul unui proces real $\delta Q'_{real}$.

În acest punct am formulat două principii fenomenologice, adică principii care nu se deduc teoretic dar rezultă din experiență și observații asupra naturii.

În concluzie, subliniem că procesele termodinamice sunt procese cvasistatice, adică ce se desfășoară cu o viteză infinit de mică, iar durata proceselor termodinamice dt trebuie să fie mult mai mare decât timpul de relaxare τ .

Întrebări de control

1. Ce înțelegeți prin sistem termodinamic? Care sisteme pot fi considerate termodinamice?
2. Care e sensul fizic al numărului lui Avogadro?
3. Care e sensul fizic al constantei Boltzmann?
4. Oferiți câteva exemple de parametri termodinamici intensivi și parametri extensivi.
5. Dați definiția stării de echilibru termodinamic?
6. Ce înțelegeți prin parametri termodinamici macroscopici/
7. Formulați principiul zero al termodinamicii.
8. Ce înțelegeți prin timp de relaxare?
9. Ce înțelegeți prin timp ecuație de stare? În ce cazuri se utilizează ecuația de stare? Oferiți câteva exemple de ecuații de stare/
10. Ce înțelegeți prin sistem adiabatic?
11. Ce seturi de parametri termodinamici caracterizează starea sistemelor adiabatic, în termostat, izolat imaginar și a sistemului cu piston?
12. Cum se definește lucrul efectuat de sistem împotriva forțelor exterioare?
13. Dați o definiție a capacității termice. Scrieți ecuația calorică.
14. Ce înțelegeți prin procese termodinamice?
15. Formulați principiile fenomenologice ale lucrului și căldurii maxime.

§ 2 Principiile termodinamicii

2.1 Principiul I al termodinamicii

Principiul I al termodinamicii exprimă legea conservării și transformării energiei în cea mai generală formă a ei, luând în considerare orice formă de mișcare a materiei. Drept primul principiu al termodinamicii poate fi considerată afirmația despre imposibilitatea construirii unui *perpetuum mobile de speța I*, adică a unui dispozitiv care, prin reproducerea stării sale inițiale, ar efectua un o lucru util fără a cheltui energie.

Din punct de vedere matematic, primul principiu al termodinamicii este echivalent cu afirmația despre caracterul univoc al funcției energiei interne $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\theta, V, N, a)$, adică funcția $\mathcal{E}(\theta, V, N, a)$ are caracter potențial – variația energiei interne \mathcal{E} a sistemului la trecerea lui din starea inițială (1) în starea finală (2) depinde doar de aceste două stări, și nu depinde de modul cum a ajuns sistemul din (1) în (2) (vezi Fig. 2.1). Astfel, funcția energiei interne are aceeași proprietate ca și energia potențială, valoarea căreia nu depinde

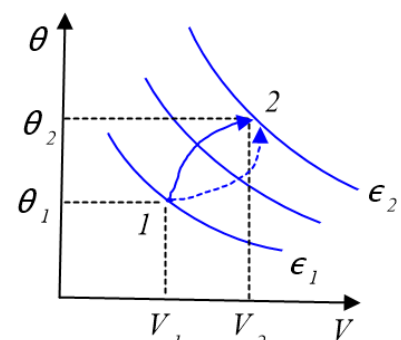


Fig. 2.1 Liniile echipotențiale ale energiei interne

de modul cum a ajuns corpul în starea dată (de exemplu, un student a urcat pe scări, iar altul – cu ascensorul). Într-un spațiu bidimensional, de exemplu (θ, V) , mulțimea stărilor sistemului cu aceeași valoare a energiei interne \mathcal{E} formează o linie echipotențială (Fig. 2.1), iar într-un spațiu tridimensional, de exemplu (p, θ, V) , formează o suprafață echipotențială.

Fie că sistemul trece din starea (1) în starea (2), care e situată foarte aproape de (1), adică putem scrie că $V_2 - V_1 = dV$, $\theta_2 - \theta_1 = d\theta$, $\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = d\mathcal{E}$, etc. Formulăm acum principiul I al termodinamicii pentru tranziția sistemului termodinamic dintr-o stare inițială într-o stare infinit de apropiată:

Variația infinit de mică a energiei interne $d\mathcal{E}$ a sistemului termodinamic are loc pe contul:

- absorbției cantității de căldură δQ
- efectuării lucrului δL de către sistem
- variației numărului de particule în sistem dN (dacă sistemul e deschis).

$$d\mathcal{E} = \delta Q - \delta L + \mu dN \quad (2.1)$$

Din (2.1) rezultă sensul fizic al potențialului chimic μ – energia adusă de o particulă în cadrul unui astfel de proces când nu se efectuează un lucru și nu se transmite căldură:

$$\mu = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\delta Q=0, \delta L=0} \quad (2.2)$$

Așadar, caracterul potențial al energiei interne stă la baza și este identic cu principiul I al termodinamicii, deoarece din definiția de mai sus rezultă că energia internă a sistemului poate fi schimbată prin trei moduri diferite: transmitere de căldură, efectuarea lucrului, variația numărului de particule. Subliniem un lucru important. Indicii de jos de la toate derivatele parțiale pe care le vom scrie arată care parametri termodinamici sunt constanți.

Din înscrierea $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\theta, V, N)$ rezultă că funcția energiei interne este o funcție de mai multe variabile. Luăm diferențiala totală de la această funcție:

$$d\mathcal{E} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{V,N} d\theta + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta,N} dV + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\theta,V} dN \quad (2.3)$$

În (2.1) ținem cont că $\delta Q = pdV$ și îl exprimăm pe δQ :

$$\delta Q = d\mathcal{E} + pdV - \mu dN \quad (2.4)$$

Înlocuim valoarea lui $d\mathcal{E}$ din (2.3) în (2.4) și obținem expresia diferențială pentru cantitatea de căldură transmisă sistemului:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{V,N} d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta,N} + p \right] dV + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\theta,V} - \mu \right] dN \quad (2.5)$$

Dacă în (2.5) considerăm $V, N = const$, adică $dV = 0, dN = 0$, atunci obținem:

$\delta Q = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{V,N} d\theta$ sau $\left(\frac{\delta Q}{\delta \theta} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{V,N}$. Dar, $\left(\frac{\delta Q}{\delta \theta} \right)_{V,N}$ este definiția capacității termice $C_{V,N}$ (vezi 1.11). Deci, putem scrie:

$$C_{V,N} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{V,N} \text{ sau } (d\mathcal{E})_{V,N} = C_{V,N} d\theta \quad (2.6)$$

2.2 Principiul II al termodinamicii

Al doilea principiu al termodinamicii este cunoscut și ca legea despre entropie. La sfârșitul acestui paragraf vom examina o serie de formulări pentru principiul II, iar aici prezentăm formularea dată în 1865 de către fizicianul german Rudolf Clausius, care introduce noțiunea de *entropie*:

Pentru orice sistem termodinamic, care se află în stare de echilibru, există o funcție univocă de stare termodinamică $S(\theta, V, N)$, numită entropie, astfel încât diferențiala ei totală

$$dS = \frac{1}{\theta} \delta Q \quad (2.7)$$

întotdeauna are un factor integrator egal cu temperatura inversă $1/\theta$.

Din (2.7) rezultă mai multe lucruri.

În primul rând, așa cum energia $\mathcal{E}(\theta, V, N)$ și căldura δQ sunt mărimi aditive, adică $\mathcal{E}(\theta, V, N) = N\epsilon(\theta, V)$, și entropia este o mărime aditivă: $S(\theta, V, N) = Ns(\theta, V)$.

În al doilea rând, din (2.7) rezultă că $\delta Q = \theta dS$, sau, integrând această expresie, obținem pentru efectul termic al unui proces termodinamic:

$$\Delta Q = \int \theta dS \quad (2.8)$$

Observăm că formula (2.8) este asemănătoare cu (1.9). Deci, tot așa cum lucrul efectuat de sistem este egal numeric cu aria figurii de sub diagrama $p - V$, așa și căldura este egală cu aria suprafeței de sub diagrama $\theta - S$ (vezi Fig. 2.2).

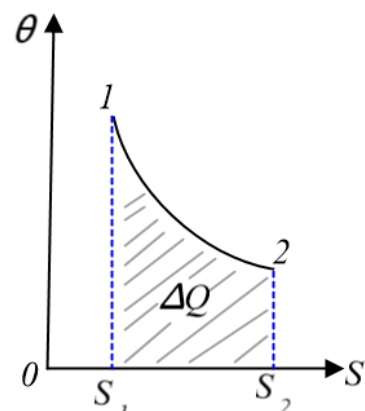


Fig. 2.2 Sensul fizic, al ariei figurii de sub diagrama $\theta - S$.

În al treilea rând, entropia S devine un parametru al sistemului, de rând cu astfel de parametri ca p, V, θ, μ, N . Adică așa cum folosim perechea de parametri $p - V$ pentru descrierea unui proces în cadrul căruia se efectuează un lucru, tot așa folosim perechea $\theta - S$ pentru a descrie transmiterea de căldură.

Acum scriem diferențiala totală de la funcția entropiei $S(\theta, V, N)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{V,N} d\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\theta,V} dN \quad (2.9)$$

Înlocuim expresia (2.5) pentru δQ în expresia (2.7) pentru principiul II al termodinamicii și obținem:

$$dS = \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta}\right)_{V,N} d\theta + \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V}\right)_{\theta,N} + p \right] dV + \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N}\right)_{\theta,V} - \mu \right] dN \quad (2.10)$$

Din egalitatea (2.9) cu (2.10) rezultă că sunt egali și coeficienții de pe lângă $d\theta, dV, dN$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{V,N} &= \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta,N} &= \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V}\right)_{\theta,N} + p \right] \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\theta,V} &= \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N}\right)_{\theta,V} - \mu \right] \end{aligned} \quad (2.11)$$

În prima egalitate din (2.11) avem derivata entropiei după temperatură $\frac{\partial S}{\partial \theta}$, în a doua egalitate – derivata entropiei după volum $\frac{\partial S}{\partial V}$. Dacă în prima egalitate din (2.11) vom lua încă o dată derivata după volum, iar în a doua egalitate – derivata după temperatură, atunci părțile stângi ale egalităților din (2.11) vor deveni egale, deci și părțile drepte vor fi egale între ele:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta}\right)_{V,N} \right) = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V}\right)_{\theta,N} + p \right] \right)$$

$$\frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial V \partial \theta} = -\frac{1}{\theta^2} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta, N} + p \right] + \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \theta \partial V} + \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V, N}.$$

Așa cum funcția $\mathcal{E}(\theta, V, N)$ este una potențială, schimbarea ordinii derivării după variabilele θ și V nu schimbă rezultatul final, adică $\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial V \partial \theta} = \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \theta \partial V}$, putem scrie:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta, N} + p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V, N} \quad (2.12)$$

Analizăm acum expresia (2.12).

În primul rând, termenul II din partea stângă este ecuația de stare $p = p(\theta, V, N)$, iar termenul din partea dreaptă este o formă a ecuației calorice, deoarece conține derivata după temperatură $\frac{\partial}{\partial \theta}$. Deci putem afirma că prima derivată a energiei interne după volum se exprimă prin ecuația de stare și ecuația calorică.

În al doilea rând, în aceeași ecuație sunt prezente și ecuația de stare și ecuația calorică. Acest lucru este posibil deoarece derivatele de ordinul doi de la funcția energiei interne sunt egale între ele. Cu alte cuvinte, reieșind din caracterul potențial al funcției energiei interne am ajuns la compatibilitatea între ecuația de stare și ecuația calorică.

În al treilea rând, în (2.12) este prezentă presiunea p – un parametru care reflectă și acțiunea câmpului gravitațional asupra sistemului (așa cum presiunea variază odată cu altitudinea). Deci, dacă introducem un parametru A , care să reflecte acțiunea câmpurilor exterioare asupra sistemului, atunci (2.12) poate fi scrisă într-o formă generală:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta, N} + A = \theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta} \right)_{\theta, V, N} \quad (2.12A)$$

În al patrulea rând, dacă integrăm (2.12) obținem că energia internă \mathcal{E} a sistemului este definită cu precizia unei constante:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(\theta, V) + \mathcal{E}_0 \quad (2.13).$$

Același lucru se întâmplă și în mecanică cu energia potențială unde, în dependență de condițiile problemei, alegem nivelul cu energia zero. Anume din această cauză se spune că energia internă are caracter potențial. Caracterul potențial nu este inerent doar energiei interne. Este o proprietate de bază și a entropiei. Folosind doar aparatul matematic al termodinamicii nu putem calcula valoarea energiei interne sau a entropiei sistemului într-o stare sau alta. Putem calcula doar variația acestor mărimi la trecerea dintr-o stare în alta. Adică în termodinamică putem scrie doar atât:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}(\theta, V, N) + \text{const} \\ S &= S(\theta, V, N) + \text{const} \end{aligned} \quad (2.14).$$

2.3 Principiul III al termodinamicii

Principiul III al termodinamicii care se referă la comportarea entropiei în vecinătatea lui zero absolut a fost formulat în 1906 de către chimistul german Walther Hermann Nernst și este cunoscut ca *teorema Nernst* sau *postulatul Nernst*. În formularea lui Max Planck sună astfel:

La temperaturi care tind către zero absolut, entropia oricărui corp tinde către zero.

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} S(\theta, V, N) = 0 \quad (2.15)$$

Astfel, constanta din (2.14) este definită și, prin aceasta, principiul III al termodinamicii determină condițiile de frontieră necesare pentru a rezolva ecuațiile diferențiale de tipul (2.12). În aceasta constă legătura între principiul II și principiul III ale termodinamicii.

Prezentăm și formularea lui Nernst a principiului III:

Orice proces termodinamic, care se desfășoară la o temperatură fixă θ infinit de apropiată de zero absolut ($\theta \rightarrow 0$), nu este însoțit de variația entropiei ($\Delta S = 0$).

Adică la zero absolut izoterma coincide cu adiabata.

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \Delta S(\theta, V, N) = 0 \quad (2.16)$$

Deseori Nernst evita folosirea noțiunii de entropie. Prezentăm o astfel de formulare a teoremei Nernst, care dezvăluie sensul fizic al principiului III.

Este imposibil prin orice modalitate de atins zero absolut ($\theta = 0$) printr-un număr finit de pași.

2.4 Comentarii la principiile termodinamicii

Principiul I

- Principiul I este expresia legii conservării și transformării energiei. Dar mult timp nu a fost deloc evident că energia nu poate să apară din nimic. Erau numeroase încercările de a fenta natura și a construi un motor veșnic. Odată cu formularea principiului I, toate proiectele de perpetuum mobile sunt scoase în afara legilor fizicii.

- Principiul I stă la baza stabilirii echivalentului mecanic al căldurii. De exemplu, dacă avem o transformare ciclică, atunci variația energiei interne a sistemului $\Delta E = 0$ și din primul principiu al termodinamicii (2.1) obținem $\Delta L = \Delta Q$ – expresia ce stă la baza stabilirii echivalentului mecanic al căldurii $1Kcal = 427 Kgf\cdot m$ – cantitatea de lucru mecanic necesară pentru a produce o unitate de căldură.

- Esența principiului I al termodinamicii se vede din formularea dată în 1850 de către Rudolf Clausius pentru procese termodinamice ciclice: ”În toate cazurile când agentul termic produce un lucru, cantitatea de căldură consumată este proporțională cu lucrul efectuat; și invers, cheltuirea unei cantități de lucru conduce la producerea aceleiași cantități de căldură”.

Principiul II

Prezentăm câteva formulări echivalente ale principiului II al termodinamicii.

- Pentru prima dată principiul II al termodinamicii a fost formulat de către ilustrul savant francez Sadi Carnot în 1824: ”Dacă nu există diferență de temperatură, atunci căldura nu poate fi transformată în lucru”, sau ”Randamentul η al mașinii termice depinde doar de temperatura încălzitorului θ_1 și a răcitorului θ_2 și nu depinde de natura corpului de lucru $\eta = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}$ ”

(Fig. 2.3). Din această formulare rezultă că principiul II stabilește condițiile în care are loc transformarea căldurii în lucru.

- Formularea fizicianului și matematicianului german Rudolf Clausius: ”Căldura de la sine nu poate trece de la un corp mai rece la un corp mai cald”. Din această formulare rezultă că principiul II stabilește direcția de desfășurare a proceselor termodinamice.

- Postulatul savantului britanic William Thomson, sau Lordul Kelvin, în formularea lui Max Planck: ”Este imposibil de construit o mașină ce funcționează periodic, și a cărei activitate

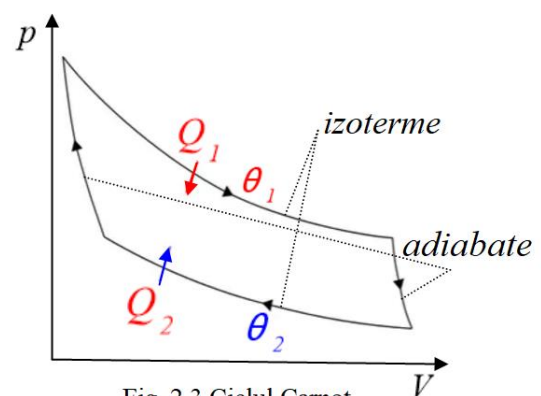


Fig. 2.3 Ciclul Carnot

se reduce la ridicarea greutății și la răcirea rezervorului de căldură”. Această formulare ne arată că e imposibil de construit un motor veșnic care ar transforma la nesfârșit căldura în lucru fără schimbări în sistem.

- O formulare echivalentă cu cea a lui W. Thomson este formularea lui Wilhelm Ostwald: ”Este imposibil de construit un perpetuum mobile de speța a II”. De aici rezultă că lucrul mecanic poate fi transformat integral în căldură, dar inversul nu-i posibil. Nimeni, cu excepția *demonului lui Maxwell*, nu poate ocoli legea entropiei sau principiul II al termodinamicii. Invităm cititorul să se documenteze suplimentar și în mod independent pe subiectul entropiei, principiului II și a demonului lui Maxwell.

- Formularea matematicianului german de origine greacă Constantin Caratheodory: ”În vecinătatea oricărei stări termodinamice de echilibru întotdeauna există astfel de stări în care nu se poate trece prin intermediul unui proces adiabatic”. Deoarece acest principiu mai este cunoscut ca principiul inaccesibilității adiabatice, astfel de stări se numesc *stări inaccesibile în mod adiabatic*. Mulțimea stărilor adiabatic inaccesibile, cărora le corespunde una și aceeași valoare a entropiei S , formează o suprafață echipotențială în spațiul tridimensional (p, V, θ) (vezi Fig. 2.4). Astfel de stări mai pot fi denumite *izoentropice*.

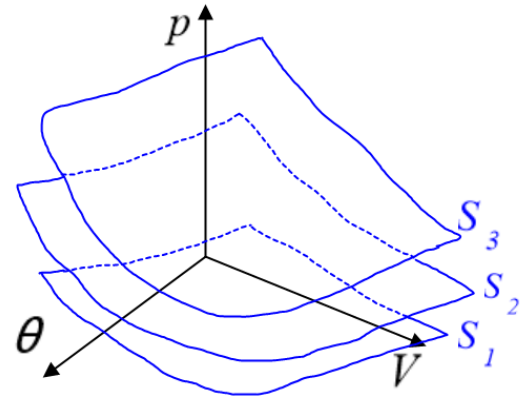


Fig. 2.4 Suprafețe izoentropice, formate din stări accesibile în mod adiabatic.

Principiul III

- Orice proces termodinamic, care se desfășoară la o temperatură fixă θ infinit de apropiată de zero absolut ($\theta \rightarrow 0$), nu este însoțit de variația entropiei, adică este un proces *izoentropic*. Adică la zero absolut izoterma ($\theta = const$) coincide cu adiabata ($S = const$).

- Dacă aplicăm principiul III la definiția capacității termice $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta}\right)_V$ și ținem cont că $\partial Q = \theta \partial S$ (vezi (2.7)), atunci obținem că $\lim_{\theta \rightarrow 0} C_V = 0$.

- Din principiul III rezultă și *imposibilitatea atingerii lui zero absolut* pe cale adiabatică. Demonstrarea veridicității acestei afirmații se face prin reducere la absurd (vezi Fig. 2.5). Fie că sistemul se află în starea de pe izoterma (1) cu temperatura $\theta \neq 0$. Presupunem că sistemul poate trece din starea (1) în starea (2) cu temperatura $\theta = 0$ printr-un proces adiabatic descris de adiabata S_1 . Conform principiului III al termodinamicii, dacă $\theta = 0$ atunci izoterma coincide cu adiabata. Astfel am obținut un lucru imposibil – în punctul (2) se intersectă două adiabate: adiabata S_1 și adiabata care coincide cu izoterma (2). Deci, presupunerea că putem atinge zero absolut pe cale adiabatică este greșită. Putem doar să ne apropiem asimptotic de starea cu temperatura $\theta = 0$. Putem adăuga că, din punct de vedere matematic, izotermele și adiabatele trebuie privite ca linii echipotențiale. Tot așa cum două linii echipotențiale nu se intersectă, așa și două adiabate nu se intersectă.

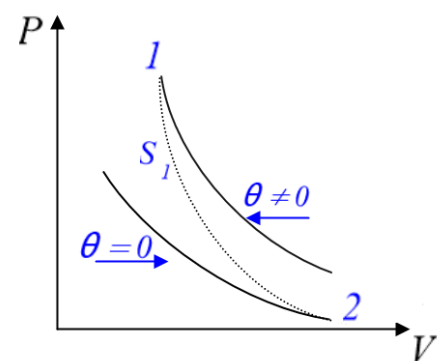


Fig. 2.5 Demonstrarea imposibilității atingerii lui zero absolut pe cale adiabatică.

Întrebări de control

1. Formulați principiul I al termodinamicii.
2. Ce înțelegeți prin perpetuum mobile?
3. Explicați caracterul potențial al funcției energiei interne.
4. Prin ce modalități putem varia energia internă a sistemului?
5. Scrieți definiția potențialului chimic. Care este sensul fizic al potențialului chimic?
6. Oferiți exemple de funcții de stare.
7. Scrieți expresia diferențială pentru cantitatea de căldură transmisă sistemului.
8. Scrieți definiția capacității termice.
9. Formulați principiul II al termodinamicii în varianta lui Rudolf Clausius. Ce stabilește această formulare?
10. Ce înțelegeți prin perpetuum mobile de speța a II?
11. Ce înțelegeți prin faptul că entropia este o mărime fizică aditivă?
12. Scrieți formula pentru efectul termic în cadrul procesului termodinamic. Care este sensul matematic al acestei expresii?
13. Scrieți expresia pentru diferențiala totală a funcției entropiei.
14. Demonstrați compatibilitatea între ecuația de stare și ecuația calorică. Ce principiu fizic stă la baza acestei demonstrări?
15. De ce în termodinamică energia și entropia se determină cu precizia unei constante?
16. Formulați principiul III al termodinamicii în varianta lui Max Planck.
17. Formulați principiul III al termodinamicii în varianta lui Sadi Carnot. Ce stabilește această teoremă?
18. Formulați principiul III al termodinamicii în varianta lui William Thomson.
19. Formulați principiul III al termodinamicii în varianta lui Wilhelm Ostwald.
20. Explicați cu ce se ocupă demonul lui Maxwell?
21. Formulați principiul III al termodinamicii în varianta lui Constantin Caratheodory.
22. Ce formează împreună toate stările cărora le corespunde una și aceeași valoare a entropiei?
23. Demonstrați imposibilitatea atingerii lui zero absolut pe cale adiabatică.

Cap. 2 Potențiale Termodinamice

§ 3 Potențiale termodinamice de speța I

3.1 Definițiile potențialelor termodinamice de speța I. Potențialele termodinamice sunt niște funcții univoce de stare termodinamică derivatele parțiale ale cărora determină proprietățile sistemului termodinamic. Din această cauză potențialele termodinamice se mai numesc și *funcții caracteristice*. Astfel, cunoașterea unui potențial termodinamic este echivalentă cu soluționarea oricărei probleme legată de sistemul termodinamic aflat în stare de echilibru adică ne permite să aflăm orice parametru al sistemului.

Din grupa I de potențiale termodinamice fac parte următoarele funcții de stare:

a) **Energia internă** $\mathcal{E} = \mathcal{E}(S, V, N)$ (3.1)

b) **Energia liberă**, sau **potențialul Helmholtz** $F = \mathcal{E} - \theta S$ (3.2)

c) **Potențialul termodinamic Gibbs** $G = F + PV$ (3.3)

d) **Entalpia** $H = \mathcal{E} + PV$ (3.4)

După cum rezultă din definițiile (3.1 – 3.4), potențialele termodinamice de speța I au dimensiunea energiei – sunt niște mărimi fizice energetice.

$$[\mathcal{E}] = [F] = [G] = [H] = J = eV \quad (3.5)$$

Mai mult decât atât, în paragraful 2 am vorbit despre caracterul potențial al energiei interne. Deci, reieșind din (3.1 – 3.4), potențialele termodinamice de asemenea au caracter potențial. Dar, pentru a evita această tautologie, spunem că funcțiile caracteristice ale sistemului termodinamic au caracter potențial.

3.2 Principiile I și II ale termodinamicii în limbajul potențialelor termodinamice.

Amintim că expresia pentru diferențiala totală $d\mathcal{E}$ a energiei interne, conform principiului I al termodinamicii (vezi paragraful 2) are forma:

$$d\mathcal{E} = dQ - PdV + \mu dN, \quad (3.6)$$

iar expresia pentru principiul II în cazul proceselor reversibile sau termodinamice are forma:

$$dQ = \theta dS. \quad (3.7)$$

Astfel, din (3.6) și (3.7) obținem expresia pentru diferențiala totală $d\mathcal{E}$ a energiei interne, care conține principiile I și II ale termodinamicii:

$$d\mathcal{E} = \theta dS - PdV + \mu dN. \quad (3.8)$$

După cum putem observa din (3.8), energia internă \mathcal{E} este o funcție de variabilele S, V, N (vezi 3.1). Acum, folosind definiția (3.2), calculăm diferențiala totală de la funcția energiei libere F :

$$dF = d(\mathcal{E} - \theta S) = d\mathcal{E} - \theta dS - Sd\theta$$

Aici ținem cont de (3.8) și obținem

Expresia pentru principiile I și II ale termodinamicii în limbajul energiei libere F

$$dF = -PdV - Sd\theta + \mu dN. \quad (3.9)$$

În mod similar, din definiția (3.3) a potențialului termodinamic obținem:

$$dG = d(F + PV) = dF + PdV + VdP.$$

Ținând cont aici de (3.9) obținem

Expresia pentru principiile I și II în limbajul potențialului termodinamic G

$$dG = -Sd\theta + VdP + \mu dN. \quad (3.10)$$

Analog, pentru entalpia H obținem o expresie asemănătoare:

$$dH = \theta dS + VdP + \mu dN \quad (3.11)$$

Expresiile (3.8 – 3.11) demonstrează că potențialele termodinamice într-adevăr sunt funcții caracteristice. De exemplu, din (3.8) rezultă că știind funcția energiei interne $\mathcal{E}(S, V, N)$ putem calcula o serie de parametri termodinamici:

Temperatura $\theta = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial S}\right)_{V,N}$

(pentru aceasta am considerat în (3.8) că $V, N = const$, adică $dV = 0$ și $dN = 0$)

Presiunea $P = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (3.12 a)$

Potențialul chimic $\mu = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N}\right)_{S,V}$

În același mod, cunoscând funcția energiei libere $F(V, \theta, N)$, din (3.9) putem calcula:

Presiunea $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,N}$

Entropia $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_{V,N} \quad (3.12 b)$

Potențialul chimic $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\theta,V}$

Iar din expresia (3.10) pentru funcția potențialului termodinamic $G(\theta, P, N)$ obținem:

Volumul $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{\theta,N}$

Entropia $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{P,N} \quad (3.12 c)$

Potențialul chimic $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\theta,P}$

Din expresia (3.11) pentru funcția entalpiei $H(S, P, N)$ avem:

Temperatura $\theta = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N}$

Volumul $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} \quad (3.12 d)$

Potențialul chimic $\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}$

Analizând formulele (3.12) putem trage concluzia că presiunea întotdeauna va fi derivată după volum a unui careva potențial termodinamic $P = \frac{\partial \Pi}{\partial V}$, volumul – derivată după presiune $V = \frac{\partial \Pi}{\partial P}$, iar temperatura – derivată după entropie $\theta = \frac{\partial \Pi}{\partial S}$.

Din expresiile (3.8 – 3.11) obținem că funcțiile potențialelor termodinamice pot fi reprezentate în forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}(S, V, N) & F &= F(V, \theta, N) \\ G &= G(\theta, P, N) & H &= H(S, P, N) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Deoarece toate funcțiile din (3.13) sunt funcții de stare, adică cu ajutorul lor putem determina starea sau parametrii sistemului, aceste expresii se mai numesc *ecuații canonice de stare*.

3.3 Sensul fizic al potențialelor termodinamice de speța I

Sensul fizic al energiei interne

- Energia internă este suma energiei particulelor sistemului
- Energia internă este o funcție de stare, deoarece ea depinde numai de parametrii de stare a sistemului $\mathcal{E} = \mathcal{E}(S, V, N)$.
- Într-un sistem închis, variația energiei interne este egală cu căldura transmisă sistemului și lucrul mecanic efectuat asupra sistemului $d\mathcal{E} = dQ - PdV$.

Sensul fizic al energiei libere

Dacă scriem definiția energiei libere (3.2) în forma $\mathcal{E} = F + \theta S$ deja putem trage o primă concluzie că energia liberă este o formă a energiei interne. Termenul θS purtând denumirea de *energie latentă a sistemului*; putem afirma că energia internă este compusă din energia liberă și energia latentă. Energia latentă mai poartă denumirea și de energie legată, adică energia ce nu poate fi luată de la sistem.

Din expresia (3.9) rezultă că $-(dF)_{\theta,N} = PdV$. Deci un sistem închis ($N = \text{const}$) efectuează un lucru împotriva forțelor exterioare în cadrul unui proces izotermic ($\theta = \text{const}$) pe contul micșorării energiei libere. Astfel, anume datorită existenței energiei latente nu putem transforma toată energia internă a sistemului în lucru, și invers. Adică nu putem construi un motor veșnic.

- Energia liberă este acea parte a energiei interne a sistemului închis care se transformă în lucru în cadrul unui proces izotermic.

Sensul fizic al potențialului Gibbs

Din expresia (3.10) pentru diferențiala potențialului Gibbs $dG = -Sd\theta + VdP + \mu dN$ obținem că $(dG)_{\theta,P} = \mu dN$. Adică potențialul Gibbs este energia adusă în sistem de noi particule dN , în cadrul unui proces ce se desfășoară la presiune și temperatură constante. Potențialul Gibbs poate fi asociat potențialului chimic $\mu = \frac{\partial G}{\partial N}$.

- Potențialul Gibbs variază pe contul schimbării numărului de particule la presiune și temperatură constante.

Sensul fizic al entalpiei

Aplicând același raționament și la entalpie, din expresia (3.11) $dH = \theta dS + VdP + \mu dN$ obținem: $(dH)_{P,N} = \theta dS$. Așa cum conform principiului II, $\theta dS = dQ$, obținem

- Entalpia este cantitatea de căldură transmisă sistemului în cadrul unui proces izobar.

3.4 Formule de calcul pentru capacitatea termică

Vom reieși din definiția capacității termice $C_k = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta}\right)_K$.

Aplicând aici principiul II pentru procese termodinamice, $dS = \frac{1}{\theta} dQ$, obținem

$$C_k = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_K$$

Amintim că indicele K se referă la tipul procesului, $K = P$ – avem proces izobar, $K = V$ – proces izocor. Deci, pentru $K = P$ putem scrie $C_P = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_P$. Aplicăm în această formulă (3.12 c) $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{P,N}$ și obținem pentru C_P :

$$C_P = -\theta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2}\right)_P \quad (3.14 a)$$

Înlocuind în definiția capacității termice $C_k = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta}\right)_K$ faptul că $(dH)_{P,N} = \theta dS = dQ$, avem:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_P \quad (3.14 b)$$

Pentru C_V obținem în mod similar încă două formule.

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta}\right)_V = \{(dQ)_V = d\mathcal{E}\} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta}\right)_V \quad (3.14 c)$$

$$C_V = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_V = \left\{S = -\left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_{V,N}\right\} = C_V = -\theta \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2}\right)_V \quad (3.14 d)$$

Întrebări de control

1. De ce potențialele termodinamice se mai numesc și funcții caracteristice?
2. Scrieți definițiile potențialelor termodinamice de speța I.
3. În ce unități se măsoară potențialele termodinamice?
4. Cum putem găsi parametrii termodinamici știind potențialele termodinamice? Oferiți un exemplu concret.
5. Care este sensul fizic al energiei interne, energiei libere, căldurii latente, entalpiei, potențialului Gibbs?
6. Scrieți câte două formule de calcul pentru C_P și C_V .
7. Scrieți ecuațiile canonice de stare.

§ 4 Potențiale termodinamice de speța II și III

4.1 Potențiale termodinamice de speța a II. Amintim în primul rând că toate potențialele termodinamice de speța I sunt funcții de numărul de particule N (vezi 3.13)

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \mathcal{E}(S, V, N) & F &= F(V, \theta, N) \\ G &= G(\theta, P, N) & H &= H(S, P, N)\end{aligned}$$

Acum considerăm Π un careva potențial termodinamic de speța I. Iar un potențial termodinamic de speța II îl definim ca

$$\tilde{\Pi} = \Pi - \mu N. \quad (4.1)$$

Astfel, prin relația (4.1) orice potențial termodinamic de speța I are un corespondent sau un analog în grupa a II de potențiale termodinamice. De exemplu, pentru diferențiala energiei interne, din (3.8) și (4.1), avem:

$$d\tilde{\mathcal{E}} = d(\mathcal{E} - \mu N) = d\mathcal{E} - \mu dN - Nd\mu = \theta dS - PdV - Nd\mu \quad (4.2)$$

În mod similar, pentru corespondentul energiei libere $\tilde{F} = F - \mu N$ obținem $\tilde{F}(\theta, V, \mu)$. Aici trebuie să menționăm că potențialul \tilde{F} este cunoscut în fizică cu denumirea de *potențialul omega* Ω . Deci potențialul omega se definește ca

$$\tilde{\Omega} = F - \mu N \quad (4.3)$$

Ținând cont de (3.9), diferențiala totală de la funcția potențialului Ω are forma:

$$d\Omega = d(\Omega - \mu N) = d\Omega - \mu dN - Nd\mu = -Sd\theta - PdV - Nd\mu \quad (4.4)$$

Urmând aceeași logică, putem scrie atât definițiile cât și diferențialele totale ale corespondenților potențialului termodinamic Gibbs G și a entalpiei H în grupa a II de potențiale:

$$\begin{aligned}\tilde{G} &= G - \mu N & d\tilde{G} &= -Sd\theta + VdP - Nd\mu \\ \tilde{H} &= H - \mu N & d\tilde{H} &= \theta dS + VdP - Nd\mu\end{aligned} \quad (4.5)$$

După cum rezultă din (4.2), (4.4) și (4.5), potențialele termodinamice de speța a II deja nu mai sunt funcții de variabila N , dar de potențialul chimic μ .

$$\tilde{\mathcal{E}}(S, V, \mu) \quad (4.6 \text{ a})$$

$$\Omega(\theta, V, \mu) \quad (4.6 \text{ b})$$

$$\tilde{G}(\theta, P, \mu) \quad (4.6 \text{ c})$$

$$\tilde{H}(S, P, \mu) \quad (4.6 \text{ d})$$

4.2 Potențialul omega. Potențialul omega Ω mai este cunoscut cu denumirile de *potențialul termodinamic mare* sau *potențialul Landau*. Ω se definește ca:

$$\Omega = F - \mu N = \mathcal{E} - \theta S - \mu N \quad (4.7)$$

Aici F – energia liberă, \mathcal{E} – energia internă, μ – potențialul chimic, θ – temperatura sistemului, măsurată în K , S – entropia, N – numărul de particule în sistem. Din expresia (4.4) pentru diferențiala totală a potențialului omega $d\Omega = -Sd\theta - PdV - Nd\mu$ rezultă că potențialul omega este o funcție de variabilele θ, V, μ adică $\Omega(\theta, V, \mu)$.

Aşa cum numărul N de particule în sistem nu mai este un parametru al sistemului (ca în cazul potențialelor din I grupă), potențialul omega Ω se folosește la descrierea sistemelor cu număr variabil de particule adică deschise, sau sisteme izolate cu un perete imaginar.

Din expresia $d\Omega = -Sd\theta - PdV - Nd\mu$ rezultă că dacă cunoaștem funcția $\Omega(\theta, V, \mu)$ a potențialului omega atunci putem calcula următorii parametri ai sistemului:

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\theta}\right)_{V,\mu} \quad P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\theta,\mu} \quad N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{\theta,V} \quad (4.8)$$

Aşa cum funcția $\Omega(\theta, V, \mu)$ are caracter potențial, ceea ce înseamnă că, matematic vorbind, ordinea derivării nu schimbă rezultatul final, din (4.8) obținem o serie de expresii te tipul:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial\theta}\right)_{V,\mu} \quad (4.9)$$

Deoarece potențialul omega deja nu mai depinde de numărul de particule N , în calitate de parametru aditiv, care determină parametrii macroscopici ai sistemului, vom folosi volumul V . Într-adevăr, din aceste trei variabile θ, V, μ doar volumul V este o mărime fizică extensivă (care depinde de mărimea sistemului). Astfel, reieșind din acest raționament, putem scrie:

$$\Omega(\theta, V, \mu) = V\omega(\theta, v, \mu) \quad (4.10)$$

aici $\omega = \frac{\Omega}{V}$ este potențialul omega specific, care revine la o unitate de volum a sistemului. Din (4.10) rezultă că:

$$\omega = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\theta,\mu} = \{(4.8)\} = -P \quad (4.11)$$

Înlocuind (4.11) în (4.10), obținem pentru potențialul omega:

$$\Omega = -PV \quad (4.12)$$

Într-adevăr, pe de altă parte, dacă ținem cont că potențialul termodinamic $G = \mu N$ (vezi sensul fizic al potențialului termodinamic Gibbs), obținem pentru potențialul omega:

$$\Omega = F - \mu N = F - G = F - (F + PV) = -PV.$$

4.3 Potențialele termodinamice de speța a III. Subliniem că potențialele de speța I și II sunt toate mărimi energetice, iar proprietatea lor principală este aceea de funcții caracteristice. Adică cunoașterea funcțiilor potențialelor termodinamice de speța I și II ne permite să calculăm o serie întreagă de parametri ai sistemului, adică să caracterizăm sistemul. Vezi în acest sens formulele (3.12) pentru potențialele de speța I și (4.8) pentru potențialul omega. Prin extensie, orice mărime fizică, nu neapărat energetică, cunoașterea căreia ne permite să calculăm parametrii sistemului poate fi considerată drept potențial termodinamic.

Să luăm, de exemplu, entropia S . Conform principiului II al termodinamicii pentru procese reversibile $dS = \frac{1}{\theta}dQ$ și, ținând cont de principiul I $dQ = d\mathcal{E} + PdV - \mu dN$, avem:

$$dS = \frac{1}{\theta}d\mathcal{E} + \frac{P}{\theta}dV - \frac{\mu}{\theta}dN \quad (4.13)$$

Din (4.13) rezultă că dacă cunoaștem funcția $S(\mathcal{E}, V, N)$, atunci putem calcula următorii parametri:

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}\right)_{V,N} \quad \frac{P}{\theta} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\mathcal{E},N} \quad \frac{\mu}{\theta} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\mathcal{E},V} \quad (4.14)$$

Faptul că se cunoaște entropia S înseamnă de fapt că starea sistemului e definită de parcă el s-ar afla într-un vas cu pereți adiabatici, care nu permit schimb de căldură cu mediul exterior $dQ = 0$, adică și $dS = 0$, sau $S = \text{const}$.

Din prima egalitate (4.14) rezultă $\theta = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial S}\right)_{V,N}$, adică $\mathcal{E}(V, N, \theta)$. Iar din a treia egalitate obținem $\mu = \mu(\theta, V, N)$. Din a doua egalitate (4.14) rezultă că $P = P(\theta, V, N)$, dar această expresie este chiar ecuația de stare.

Deci, cunoașterea unui potențial de speța a III, cum ar fi entropia, ne dă posibilitatea să scriem ecuația de stare, adică să caracterizăm sistemul.

Cu același succes cum am folosit entropia S în calitate de potențial termodinamic, putem folosi chiar un parametru termodinamic, de exemplu presiunea P . Într-adevăr, nu există mai bună modalitate de a caracteriza sistemul termodinamic, decât cunoașterea ecuației de stare $P = P(\theta, V, N)$.

Din (4.14) rezultă că și temperatura θ și potențialul chimic μ pot fi utilizate în calitate de potențiale termodinamice.

Întrebări de control

1. Scrieți definiția potențialelor de speța a II.
2. Scrieți definiția potențialului omega.
3. Care e sensul fizic al potențialului omega?
4. Oferiți exemple de potențiale de speța a III.
5. Cu ce este echivalentă cunoașterea entropiei?
6. Scrieți două formule care să demonstreze că potențialele termodinamice de speța a III pot fi considerate drept funcții caracteristice.

Cap. 2 Potențiale Termodinamice

§ 5 Proprietăți critice ale potențialelor termodinamice

5.1 Condiția existenței stării de echilibru Examinăm o variație infinit de mică a unui sistem termodinamic din starea (1) în starea (2) astfel încât toți parametrii sistemului să varieze cu o mărime infinit de mică $dX = X_2 - X_1$. Adică pentru energia sistemului vom avea $E_2 = E_1 + dE$, pentru temperatură $\theta_2 = \theta_1 + d\theta$, pentru volum $V_2 = V_1 + dV$, pentru numărul de particule $N_2 = N_1 + dN$, etc. În cazul când procesul (1) \rightarrow (2) este unul cuazi-static, adică termodinamic sau unul infinit de lent, atunci conform principiilor termodinamice I și II putem scrie

$$\theta dS = dQ = dE + pdV - \mu dN \quad (5.1)$$

În cazul unui proces real, după cum deja s-a menționat în Cap.1, $dQ' < dQ$ – (principiul căldurii maxime) și $pdV' < pdV$ – (principiul lucrului maximal), și astfel pentru un proces real expresia diferențială (5.1), care descrie principiile I și II ale termodinamicii, va avea forma:

$$\theta dS > dE + pdV - \mu dN \quad (5.2)$$

a) Acum să examinăm ce se întâmplă în cazul unui proces ce se desfășoară într-un sistem izolat adiabatic. Dacă sistemul este izolat atunci nu se schimbă numărul de particule $dN = 0$, considerând că pereții sistemului sunt rigizi, avem și $dV = 0$. În cadrul unui proces adiabatic nu are loc schimb de căldură $dQ = 0$. Deci și $dE = 0$. Ținând cont de aceste condiții în (5.2) obținem pentru procesele din sistemele adiabatic:

$$\theta dS > 0 \text{ sau } dS > 0 \quad (5.3)$$

Din (5.3) putem trage concluzia că

Toate procesele dintr-un sistem adiabatic se desfășoară în direcția creșterii entropiei S , până în momentul când sistemul nu va ajunge în starea de echilibru, când entropia este maximală $S_{max} = S_{echilibru}(E, V, N)$.

Așa cum $df = 0$ este condiția existenței punctului critic (maximum sau minimum) pentru funcția $f(x; y)$, în cazul funcției entropiei S putem scrie:

$$dS = 0 \text{ este condiția existenței echilibrului într-un sistem adiabatic.} \quad (5.4)$$

Din raționamentele de mai sus rezultă că entropia într-un sistem adiabatic este o funcție crescătoare și graficul entropiei ca funcție de timp ar trebui să arate ca în figura alăturată. Adică avem un echilibru instabil

$$d^2S < 0 \quad (5.5)$$

În concluzie, putem spune că

Procesele dintr-un sistem adiabatic se desfășoară în direcția creșterii entropiei S , $dS > 0$, până când sistemul atinge starea de echilibru, descrisă de condiția $dS = 0$, iar acest echilibru este instabil $d^2S < 0$.

b) Pentru un proces care se desfășoară în termostat vom avea

$$d\theta = 0, dV = 0, dN = 0 (*)$$

Ținând cont de (*) în (5.2) obținem $dF < 0$. Urmând raționamentul din punctul anterior, putem afirma

Procesele dintr-un sistem în termostat se desfășoară în direcția descreșterii energiei libere F , $dF < 0$, până când sistemul atinge starea de echilibru, descrisă de condiția $dF = 0$, iar acest echilibru este unul stabil $d^2F > 0$.

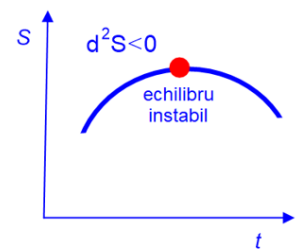


Fig. 5.1 Entropia într-un sistem adiabatic

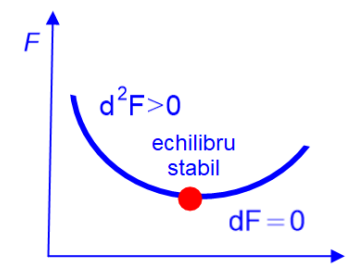


Fig. 5.2 Energia liberă în termostat

c) Pentru un proces care se desfășoară într-un sistem izolat imaginar vom avea

$$d\theta = 0, dV = 0, d\mu = 0 (**)$$

Ținând cont de (**) în (5.2) avem

$$\begin{aligned} \theta dS &> dE - \mu dN \\ dE - \mu dN - \theta dS &< 0 \\ d(E - \theta S - \mu N) &< 0; d(F - \mu N) < 0; d\Omega < 0 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Sensul fizic al inegalității (5.6) $d\Omega < 0$ este că

Procesele dintr-un sistem izolat imaginar se desfășoară în direcția descreșterii potențialului omega Ω , $d\Omega < 0$, până când sistemul atinge starea de echilibru, descrisă de condiția $d\Omega = 0$, iar acest echilibru este unul stabil $d^2\Omega > 0$.

d) În cazul sistemului cu volum variabil, dotat cu un piston, de exemplu, vom avea:

$$d\theta = 0, dp = 0, dN = 0 (***)$$

Înlocuind (***) în (5.2) obținem

$$\begin{aligned} \theta dS &> dE + p dV \\ dE - \theta dS + p dV &< 0; dE - \theta dS - S d\theta + p dV + V dp < 0 \\ d(E - \theta S + pV) &< 0; d(F + pV) < 0; dG < 0 \end{aligned} \quad (5.7)$$

Adică echilibrul într-un sistem cu piston este atins atunci când potențialul Gibbs devine minimal. Analog cazurilor anterioare putem afirma că procesele dintr-un sistem cu presiune constantă se desfășoară în direcția descreșterii potențialului Gibbs G , $dG < 0$, până când sistemul atinge starea de echilibru, descrisă de condiția $dG = 0$, iar acest echilibru este unul stabil $d^2G > 0$.

În concluzie, dacă notăm prin Π un potențial termodinamic atunci:

$d\Pi > 0$ arată că procesul se desfășoară în direcția creșterii lui Π

$d\Pi < 0$ – în direcția descreșterii lui Π

$d\Pi = 0$ este condiția existenței stării de echilibru

$d^2\Pi > 0$ – este un echilibru stabil

$d^2\Pi < 0$ – este un echilibru instabil.

5.2 Stabilitatea sistemului la acțiune mecanică

Putem acționa mecanic asupra unui sistem doar dacă volumul lui poate varia ($dL = p dV$, $dL \neq 0$; $dV \neq 0$). Aceasta e posibil în cazul sistemului dotat cu un piston. Conform p. 5.1 d, pentru ca un astfel de sistem să fie în stare de echilibru trebuie să se îndeplinească condiția $dG = 0$.

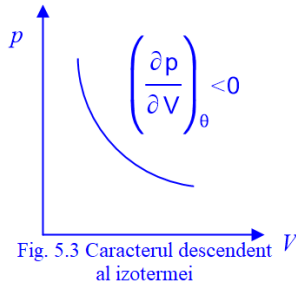
$$dG = d(F + pV) = dF + p dV + V dp \{p = const; dp = 0\}$$

$$dF + p dV = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,p} dV + p dV = \left(p + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,p}\right) dV = 0 \{dV \neq 0\}$$

$$\left(p + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,p}\right) = 0 \rightarrow p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,p} \quad (5.8)$$

Observăm că așa cum (5.8) este scrisă pentru starea de echilibru și ea identică cu (3.12b), toate formulele din paragraful §3 sunt valabile doar pentru cazul când sistemul se află în stare de echilibru. Atunci când descompunem funcția G a potențialului Gibbs în șirul Taylor după mărimea mică dV obținem:

$$\Delta G = dG + d^2G + \dots = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,p} dV + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{\theta,p} dV^2 + \dots$$



$$d^2G = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{\theta,p} dV^2 > 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{\theta} > 0 \rightarrow \{5.8\} \rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta} < 0 \text{ condiția stabilității sistemului la acțiune mecanică (5.9)}$$

Examinăm sensul fizic al inegalității (5.9). În primul rând indicele θ ne spune că (5.9) se referă la un proces izotermic $\theta = const$. În al doilea rând, din (5.9) rezultă că funcția $p = p(V)$ este descrescătoare. Dar graficul funcției $p = p(V)$ este o izotermă. Astfel rezultă că

Toate izotermele trebuie să aibă un caracter descendent sau descrescător.

Amintim acum despre izotermele van der Waals ale gazului real, descrise de ecuația $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B \theta$ și reprezentate în Figura 5.4. În conformitate cu (5.9) trebuie să spunem că sectoarele ascendente, unde $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$, ale izotermelor van der Waals nu descriu stări stabile.

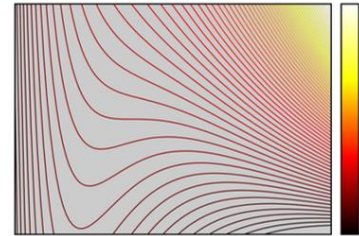


Fig. 5.4 Izotermele van der Waals.

5.3 Stabilitatea sistemului la acțiune termică Dacă vom examina un sistem cu $\theta, V, N = const$ atunci starea de echilibru a acestui sistem este descrisă de egalitatea $dF = 0$.

$$dF = d(E - \theta S) = -\theta dS + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\theta,V} dS = 0$$

$$\theta = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\theta,V}$$

Această expresie este identică (3.12a), deci și (3.12) se referă la starea de echilibru. Analog p.

$$5.2 \text{ obținem că } d^2F = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \partial S^2 > 0 \text{ sau } \left(\frac{\partial \theta}{\partial S}\right)_V > 0 \rightarrow \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial Q}\right)_V > 0 \rightarrow \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta}\right)_V > 0$$

$$c_V > 0 \quad \text{condiția stabilității sistemului la acțiune termică (5.10)}$$

Întra-adevăr, pentru ca un sistem să fie stabil la acțiune termică (încălzire sau răcire) el trebuie să aibă capacitate termică pozitivă. Cu cât capacitatea termică este mai mare cu atât sistemul este mai inert, sau mai greu poate fi scos din starea de echilibru. Trebuie să subliniem că procese cu capacitate termică negativă există. Pentru aceasta e necesar ca lucrul efectuat la încălzirea gazului dL să fie mai mare decât căldura transmisă dQ .

5.4 Echilibrul fazic Vom examina un sistem alcătuit dintr-o singură substanță (componentă), care se află simultan în două faze. Și vom considera că aceste faze sunt distincte sau separate în spațiu. De exemplu, lichid și de-asupra vaporii acestui lichid. Adică avem un

sistem gaz – lichid așa cum este reprezentat în Figura 5.5 Sistem bifazic. Subliniem că temperatura și presiunea sunt aceleași în tot sistemul, $\theta, p = const$. Sistemul este închis, deci și pentru numărul total de particule în sistem N putem spune că $N = N_1 + N_2 = const$. Condiția existenței stării de echilibru într-un sistem dotat cu piston, conform p. 5.1 d are forma $dG = 0$. Dacă ținem cont de sensul fizic al potențialului termodinamic $G = \mu N$, pentru acest sistem bi-fazic putem scrie următorul sistem de ecuații:

$$\begin{cases} (dG)_{\theta,p,N} = d(\mu_1(\theta, p)N_1 + \mu_2(\theta, p)N_2) = 0 \\ dN = d(N_1 + N_2) = 0 \end{cases} \quad (5.11)$$

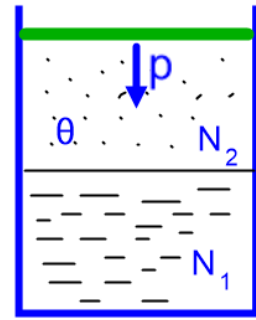


Fig. 5.5 Sistem bifazic

Din a doua ecuație a sistemului (5.11) rezultă că $dN_1 = -dN_2$. Înlocuind aceasta în prima ecuație obținem $\mu_1(\theta, p)dN_1 + \mu_2(\theta, p)dN_2 = 0$ sau $\mu_1(\theta, p)dN_1 - \mu_2(\theta, p)dN_1 = 0$. De unde rezultă:

$$\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p) \text{ condiția existenței echilibrului între fazele sistemului} \quad (5.12)$$

Egalitatea potențialelor chimice ale fazelor sistemului este criteriul general de existență a echilibrului între aceste faze.

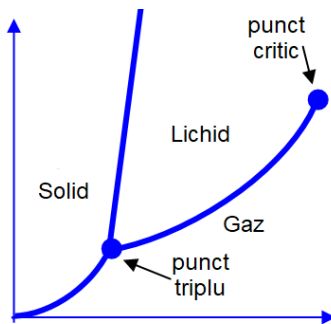


Fig. 5.6 Diagramă de fază

Subliniem că în partea stângă și în partea dreaptă din (5.12) avem expresii care conțin variabilele θ și p și care nu conțin explicit potențialul chimic μ . Astfel condiția echilibrului fazic $\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p)$ întotdeauna poate fi adusă la o funcție de forma $p = p(\theta)$. Graficul funcției $p = p(\theta)$ se numește *curba echilibrului fazic*, iar punctele de pe această curbă corespund stărilor când fazele sistemului se află în echilibru între ele (vezi Figura 5.6 Diagramă de fază). Din această cauză curba echilibrului fazic mai poate fi numită și *curba coexistenței fazelor*.

Dacă este cunoscută funcția potențialului chimic pentru ambele faze $\mu_1(\theta, p)$ și $\mu_2(\theta, p)$ și ținem cont că $d\mu = -s d\theta + v dp$ (vezi (3.10)), atunci pentru volumele specifice ale fazelor curate putem scrie:

$$v_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_\theta, v_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_\theta \quad (5.13)$$

Expresiile (5.13) ne arată cum depind între ei volumul v , presiunea p și temperatura θ a fazei. Adică (5.13) sunt echivalente cu ecuațiile de stare. Deci, cunoașterea funcției potențialului chimic al fazei $\mu = \mu(\theta; p)$ este echivalentă cu cunoașterea ecuației de stare $p = p(\theta; v)$. Astfel, din curba echilibrului fazic $p = p(\theta)$ am obținut două linii $p = p(v_1)$ și $p = p(v_2)$, care determină hotarul stării bifazice.

5.5 Regula fazelor Gibbs Fie un sistem alcătuit din k componente (substanțe), care se află toate simultan în n faze. Pentru o careva componentă i ($i = \overline{1, k}$) putem scrie condițiile echilibrului între fazele ei într-o formă similară cu relația (5.12):

$$\begin{aligned} \mu_1^i(\theta, p) &= \mu_2^i(\theta, p) \\ \mu_1^i(\theta, p) &= \mu_3^i(\theta, p) \\ &\dots \dots \\ \mu_1^i(\theta, p) &= \mu_n^i(\theta, p) \end{aligned} \quad (5.14)$$

În (5.14) avem $n - 1$ ecuații, care descriu echilibrul între faza 1 cu celelalte faze. Dacă vom lua toate cele k componente, vom obține $k(n - 1)$ ecuații, ce vor descrie condiția existenței echilibrului între fazele tuturor componentelor.

Starea sistemului examinat este caracterizată de parametrii θ, p și $(k - 1)$ volume relative a componentelor pentru fiecare din cele n faze, adică de $2 + n(k - 1)$ parametri (vezi (5.15)).

$$\frac{v_j^{(1)}}{v_j^{(2)}}; \frac{v_j^{(1)}}{v_j^{(3)}}; \dots; \frac{v_j^{(1)}}{v_j^{(n)}} \quad (5.15)$$

Aici ($j = \overline{1, k}$), adică avem $n(k - 1)$ volume relative pentru fazele tuturor substanțelor din sistem. Considerând că o ecuație impune o legătură între parametrii sistemului, pentru a afla numărul parametrilor independenți din numărul total de parametri $2 + n(k - 1)$ trebuie să scădem numărul ecuațiilor $k(n - 1)$. (Prin analogie, din doi parametri x și y , legați printr-o ecuație $y = y(x)$, unul este independent – x , iar altul este dependent – y .)

Notând prin f numărul parametrilor independenți sau liberi, obținem că

$$f = 2 + n(k - 1) - k(n - 1) = 2 + k - n \quad (5.16)$$

Astfel putem formula regula fazelor sau teorema fazelor Gibbs: starea unui sistem compus din k substanțe, fiecare din care se află în n faze, este descrisă de $f = 2 + k - n$ parametri independenți, numiți și **grade de libertate a sistemului termodinamic**.

5.6 Diagrame de fază Dacă avem un sistem dintr-o singură substanță ($k = 1$), și ea se află în două faze ($n = 2$) (de exemplu, un pahar de apă cu cubulețe de gheață) atunci conform regulii fazelor $f = 2 + k - n = 1$. Adică avem un sistem cu un singur grad de libertate. Deci putem considera că sistemul se mișcă pe o linie, care nu este decât curba echilibrului fazic de pe diagrama fazelor (vezi Fig. 5.7).

În cazul când avem o substanță ($k = 1$), care se află în trei faze ($n = 3$), atunci sistemul nu va avea nici un grad de libertate $f = 2 + k - n = 0$. Acest lucru corespunde **punctului triplu** de pe diagrama fazelor (vezi Fig. 5.7).

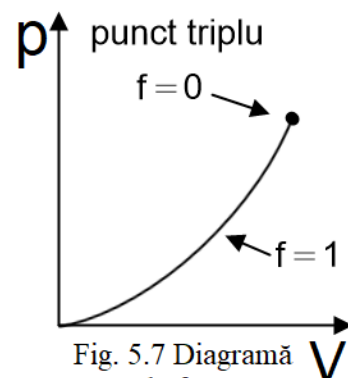


Fig. 5.7 Diagramă de fază

Dacă însă avem două substanțe ($k = 2$), care se află în două faze ($n = 2$), atunci numărul gradelor de libertate al sistemului va fi egal cu doi ($f = 2$), ceea ce corespunde mișcării într-o regiune a planului. O margine a regiunii corespunde curbei echilibrului fazic pentru I substanță, cealaltă margine – pentru a II substanță (vezi Fig. 5.8). Punctelor din interiorul regiunii le corespund diferite concentrații ale substanțelor I și II. De exemplu, concentrația substanței II crește în direcția de la curba echilibrului fazic I spre curba II, deci pe această direcție avem un gradient de concentrație.

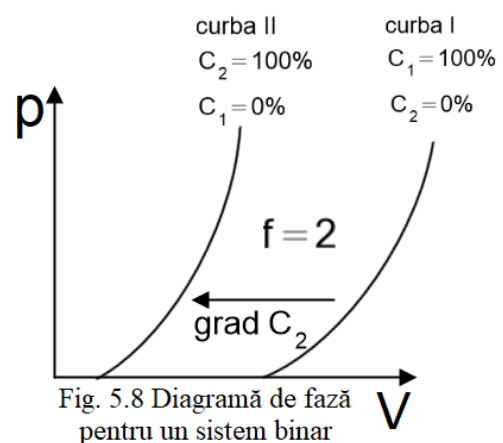


Fig. 5.8 Diagramă de fază pentru un sistem binar

Întrebări de control

1. În ce direcție se desfășoară procesele dintr-un sistem adiabatic?
2. Scrieți condiția generală a existenței stării de echilibru în sistem? Scrieți această condiție pentru un sistem: adiabatic, în termostat, izolat imaginar, aflat la presiune constantă.
3. Care sunt expresiile matematice pentru echilibrul stabil și cel instabil?
4. Scrieți condiția existenței echilibrului sistemului la acțiune mecanică asupra lui. Care e sensul ei fizic? Reprezentați grafic această condiție.
5. Scrieți condiția existenței echilibrului sistemului la acțiune termică asupra lui. Care e sensul fizic al acestei expresii?
6. Ce înțelegeți prin termenul de «fază»?
7. Scrieți condiția existenței echilibrului între faze.
8. Reprezentați grafic și analizați condiția existenței echilibrului între faze.
9. Ce înțelegeți prin punct triplu și prin punct critic?
10. Scrieți regula fazelor Gibbs.
11. Construiți diagramele fazice posibile pentru sisteme compuse din două și trei faze.

§ 6 Radiația electromagnetică de echilibru

6.1 Presiunea exercitată de radiația electromagnetică de echilibru Fie un sistem care este o cavitate cu volumul V , unde nu este nici un gaz și care conține numai unde electrodinamice plane – fotoni. Pereții cavității au aceeași temperatură θ ca și restul sistemului, adică avem un sistem în stare de echilibru. Examinăm acum acțiunea mecanică a radiației electromagnetice de echilibru din interiorul cavității asupra pereților ei. Notăm prin $n_\omega d\omega$ – concentrația fotonilor (adică numărul lor într-un cm^3) care au frecvențele în diapazonul $(\omega; \omega + d\omega)$. Așa cum acest sistem este unul izotrop, în unghiul solid $d\Omega$ în direcția $(\theta; \varphi)$ zboară N fotoni:

$$N = \frac{n_\omega d\omega}{4\pi} d\Omega = \frac{n_\omega d\omega}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \quad (6.1)$$

Amintim cititorului că un unghi solid complet are 4π steradiani, adică $\frac{n_\omega d\omega}{4\pi}$ este numărul fotonilor dintr-un unghi solid elementar și cu frecvențele în diapazonul $(\omega; \omega + d\omega)$.

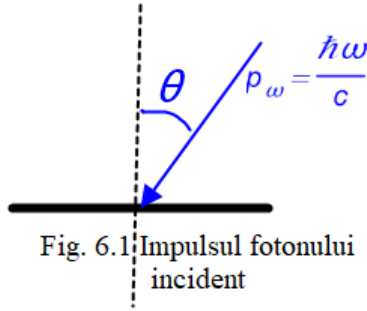


Fig. 6.1 Impulsul fotonului incident

Impulsul unui foton cu frecvența ω este $p_\omega = \frac{h\omega}{c}$, iar proiecția impulsului pe normală este

$$(p_\omega)_n = \frac{h\omega}{c} \cos\theta \quad (6.2)$$

Proiecția impulsului a N fotoni va fi

$$N(p_\omega)_n = \frac{h\omega}{c} \cos\theta \frac{n_\omega d\omega}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \quad (6.3)$$

Într-o secundă, pe o unitate de suprafață ($1cm^2$) a peretelui, impulsul incident ce vine din direcția $(\theta; \varphi)$ va fi:

$$[dp_\omega(\theta; \varphi)]_{incident} = \frac{h\omega}{c} \cos\theta c \cos\theta \frac{n_\omega d\omega}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \quad (6.4)$$

Așa cum sistemul este în stare de echilibru, adică ciocnirea fotonilor cu pereții este absolut elastică, peretele va obține un impuls dublu față de impulsul incident:

$$dp_\omega(\theta; \varphi) = 2[dp_\omega(\theta; \varphi)]_{incident} \quad (6.5)$$

Pentru a găsi presiunea exercitată asupra peretelui de către fotonii ce zboară din toate direcțiile trebuie să integrăm (6.5) conform limitelor de integrare $0 < \theta < \pi/2$, $0 < \varphi < 2\pi$.

$$\begin{aligned} dp_\omega &= \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \left[2 \frac{h\omega}{c} \cos\theta c \cos\theta \frac{n_\omega d\omega}{4\pi} \sin\theta \right] d\theta d\varphi = \\ &= \int_0^{\pi/2} \left[2 h\omega \cos^2\theta \frac{n_\omega d\omega}{4\pi} \sin\theta d\varphi \right] d\theta 2\pi = \int_0^{\pi/2} h\omega \cos^2\theta n_\omega d\omega \sin\theta d\theta \\ &= \{ \sin\theta d\theta = -d(\cos\theta) \} = -h\omega n_\omega d\omega \frac{\cos^3\theta}{3} \Big|_0^{\pi/2} = \frac{1}{3} h\omega n_\omega d\omega \quad (6.6) \end{aligned}$$

Notăm prin $\rho_\omega(\theta)$ – **densitatea spectrală a energiei radiației electromagnetice de echilibru** (aici θ este temperatura radiației):

$$\rho_\omega(\theta) = h\omega n_\omega \quad (6.7)$$

Astfel obținem că presiunea exercitată asupra peretelui de către radiația cu frecvența din diapazonul $(\omega; \omega + d\omega)$ este:

$$dp_\omega = \frac{1}{3} \rho_\omega(\theta) \quad (6.8)$$

Dacă vom integra (6.8) după toate frecvențele ω posibile adică $0 < \omega < \infty$, atunci vom obține:

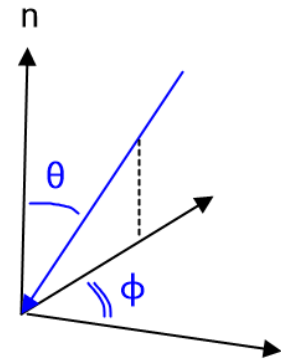


Fig. 6.2 Unghiurile θ și Φ , care determină unghiul solid.

$$p = \frac{1}{3} \int_0^\infty \rho_\omega(\theta) d\omega \quad (6.9)$$

Integrala din (6.9) este *densitatea energiei radiației electromagnetice de echilibru* $u(\theta)$:

$$u(\theta) = \int_0^\infty \rho_\omega(\theta) d\omega \quad (6.10)$$

În final putem afirma că

Acțiunea radiației electromagnetice de echilibru asupra pereților sistemului are un caracter de presiune: este normală la suprafață și este aceeași în orice punct și este egală numeric cu o treime din densitatea energiei acestei radiații.

$$p = \frac{1}{3} u(\theta) = \frac{1}{3} \frac{E}{V} \quad (6.11)$$

6.2 Legea Stefan – Boltzmann pentru radiația corpului absolut negru

Din relația (6.11) rezultă că $E = V u(\theta) = E(\theta; V)$. Conform principiului II al termodinamicii $dS = \frac{1}{\theta} dQ$, unde S este entropia sistemului. Pentru funcția de stare a entropiei unui sistem închis ($N = \text{const}$) putem scrie $S(\theta; V)$. Diferențiala totală de la funcția entropiei S este:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta dV.$$

Pe de altă parte, ținând cont de principiile I și II ale termodinamicii putem scrie:

$$dS = \frac{1}{\theta} dQ = \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\theta + p\right] dV$$

Egalând părțile stângi ale acestor expresii obținem:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_V = \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_V \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta = \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\theta + p\right] \quad (6.12)$$

Așa cum funcția entropiei $S(\theta; V)$ are un caracter potențial așa ca și energia, deoarece entropia poate fi considerată un potențial termodinamic (vezi potențialele termodinamice de speța a III), ordinea derivării nu schimbă rezultatul. Astfel, în prima egalitate din (6.12) luăm a doua derivată după volumul V , iar în a doua egalitate – după temperatura θ , și egalăm rezultatele acestor operații:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right) &= \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial \theta}, \quad \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = -\frac{1}{\theta^2} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\theta + p\right] + \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial V} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial p}{\partial \theta} \\ \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial \theta} &= -\frac{1}{\theta^2} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\theta + p\right] + \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial V} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial p}{\partial \theta} \\ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\theta + p &= \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} \quad (6.13) \end{aligned}$$

Subliniem că în expresia (6.13) sunt prezente atât ecuația de stare $p = p(\theta; V)$, cât și ecuația calorică (termenul care conține $\frac{\partial}{\partial \theta}$). Adică, reieșind din principiile I și II, am demonstrat pe parcurs compatibilitatea ecuațiilor de stare și calorică (una descrie starea sistemului, alta se referă la procesele termodinamice).

Acum luăm derivata după volum de la funcția energiei interne $E = V u(\theta)$ și obținem:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\theta = u \quad (6.14)$$

Din (6.11) $p = \frac{1}{3} u(\theta)$ obținem:

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{1}{3} \frac{\partial u}{\partial \theta} \quad (6.15)$$

Înlocuind (6.14), (6.11) și (6.15) în (6.13) obținem:

$$\frac{4}{3} u = \frac{1}{3} \frac{\partial u}{\partial \theta}$$

Separăm variabilele u și θ și obținem:

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{d\theta}{\theta} \quad (6.16)$$

Integrând ambele părți ale egalității (6.16) avem:

$$\begin{aligned} \ln u &= 4 \ln \theta + \ln C \\ u &= \sigma \theta^4 \end{aligned} \quad (6.17)$$

În (6.17) σ este o constantă de integrare, numită constanta Stefan – Boltzmann, care nu poate fi calculată prin metodele termodinamicii. Acest lucru îl vom face în partea a II a cursului – Fizica statistică.

Astfel am obținut legea Stefan – Boltzmann: *densitatea energiei emise de o unitate de suprafață a corpului absolut negru este direct proporțională cu temperatura suprafeței radiante la puterea a patra.*

Legea Stefan – Boltzmann a fost descoperită experimental în 1879 de către fizicianul austriac de origine slovenă Joseph Stefan, iar în 1886 a fost fundamentată teoretic de către discipolul său Ludwig Boltzmann.

Reieșind din această legitate și măsurând fluxul de energie de la Soare, J. Stefan a determinat în 1888 temperatura suprafeței Soarelui și a obținut o valoare de 5700 K (datele de azi fiind de 5778 K). De asemenea, și temperatura altor stele poate fi evaluată cu ajutorul legii Stefan – Boltzmann.

6.3 Consecințe din legea Stefan – Boltzmann

Consecința 1 Capacitatea termică a radiației termice de echilibru

Conform definiției capacității termice, avem $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta}\right)_V = \frac{\partial E}{\partial \theta}$. Ținând cont de faptul că $E = V u(\theta)$, obținem că $C_V = V \frac{\partial u}{\partial \theta}$. Înlocuind aici (6.17) $u = \sigma \theta^4$, obținem:

$$C_V = 4V\sigma\theta^3 \quad (6.18)$$

Capacitatea termică a sistemului la volum constant C_V este direct proporțională cu temperatura θ a sistemului la puterea a treia.

Consecința 2 Entropia radiației termice de echilibru

Așa cum $C_V = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_V$, obținem că $dS = \frac{C_V}{\theta} d\theta$.

Integrând această expresie, și ținând cont de (6.18), obținem pentru entropia S :

$$S = 4V\sigma \int_0^\theta \theta^2 d\theta = \frac{4}{3}V\sigma\theta^3 \quad (6.19)$$

Adică entropia radiației termice de echilibru are același caracter cubic ca și capacitatea termică.

Consecința 3 Potențialul termodinamic al radiației termice de echilibru

Amintim definiția potențialului termodinamic $G = F + pV$. Înlocuind $F = E - \theta S$, și ținând cont de (6.19), (6.11) și (6.16) obținem:

$$G = V \left(u - \frac{4}{3}\sigma\theta^4 + \frac{4}{3}\sigma\theta^4 \right) = V(u - \sigma\theta^4) = 0 \quad (6.20)$$

$G = 0$ este ecuația canonică pentru potențialul Gibbs al radiației termice de echilibru.

Consecința 4 Potențialul chimic al radiației termice de echilibru

Așa cum relația între potențialul chimic μ și potențialul Gibbs G este $\mu = G/N$, unde N – numărul de particule în sistem, din faptul că $G = 0$ obținem automat că și $\mu = 0$ în cazul radiației termice (sau electromagnetice) de echilibru.

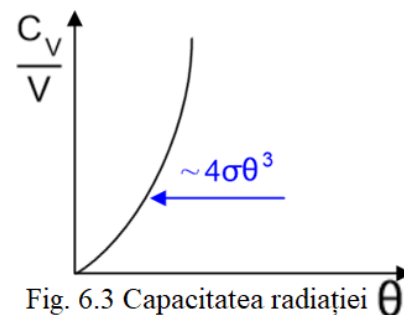


Fig. 6.3 Capacitatea radiației termice de echilibru.

Subliniem că știind comportarea potențialului Gibbs G , a entropiei S , a capacității termice C_V , putem deduce ușor și formulele de calcul pentru celelalte potențiale termodinamice: energia liberă F , entalpia H , potențialul omega Ω . De asemenea putem ușor calcula capacitatea termică la presiune constantă C_p și indicele adiabatei γ .

Consecința 5 *Legea de deplasare Wien*

Dacă în definiția (6.10) a densității energiei radiației electromagnetice de echilibru vom ține cont de legea Stefan – Boltzmann (6.14), atunci din condiția existenței punctului critic pentru funcția $\rho_\omega(\theta)$, vom obține că mărimea $h\omega_{max}/\theta$ este o constantă. Astfel, putem scrie:

$$\omega_{max} = C\theta \quad (6.21)$$

Ținând cont că $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, obținem legea de deplasare Wien:

$$\lambda_{max} = \frac{c}{\alpha} \frac{h}{\theta} \quad (6.22)$$

unde λ_{max} este lungimea de undă a radiației celei mai intense, c – viteza luminii, h – constanta lui Planck, $\alpha = 4,965114 \dots$ și se numește constanta de deplasare Wien. Din (6.22) rezultă legea de deplasare Wien:

Odată cu creșterea temperaturii, maximum densității spectrale a energiei radiației corpului absolut negru se deplasează în direcția micșorării lungimii de undă.

Subliniem că legea Wien, fiind formulată în 1896 cu mult timp înainte de introducerea de către Planck a conceptului de cuante, descrie bine radiația termică în regiunea undelor scurte dar întâmpină dificultăți în regiunea undelor lungi (frecvențelor joase). Problema aceasta este soluționată de formula lui Planck pentru radiația termică valabilă pentru tot spectrul (vezi partea a II a acestui curs).

Întrebări de control

1. Cu ce este egal impulsul unui foton care are frecvența ω ?
2. Ce înțelegeți prin densitatea spectrală a energiei radiației electromagnetice de echilibru?
3. Cu ce este egală densitatea energiei radiației electromagnetice de echilibru?
4. Deduceți și formulați legea Stefan – Boltzmann.
5. Cum depinde de temperatură capacitatea termică a radiației electromagnetice de echilibru?
6. Formulați legea de deplasare Wien.

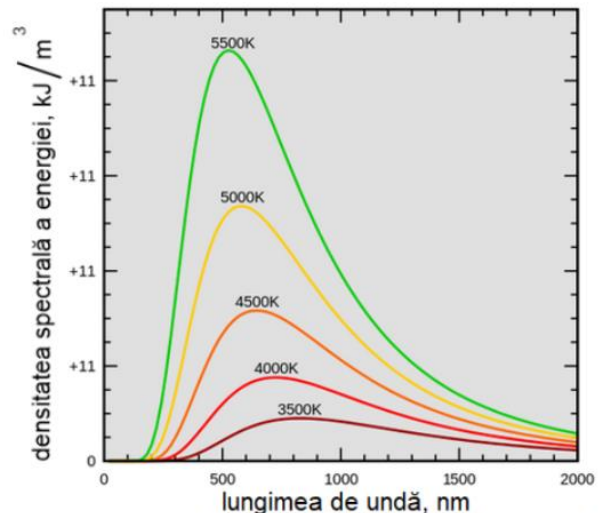


Fig. 6.4 Dependența de lungimea de undă a densității spectrale a energiei radiației corpului absolut negru.

Cap. 3 Tranziții de fază

§7 Tranziții de fază de speța I

7.1 Definiția tranzițiilor de fază de speța I

Definiție Se consideră tranziții de fază de speța I, tranzițiile în cadrul cărora derivatele de ordinul întâi ale funcției potențialului chimic $\mu(\theta; p)$ suferă un salt, adică au valori diferite pentru diferite faze în punctele unde se respectă condiția $\mu_1(\theta; p) = \mu_2(\theta; p)$.

Așa cum $\mu = G/N$ (unde G – potențialul Gibbs, iar N – numărul de particule în sistem), reieșind din formulele (3.12c) putem scrie:

$$\frac{\partial \mu}{\partial \theta} = -s(\theta; p), \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = v(\theta; p) \quad (7.1)$$

Ținând cont de această definiție, obținem:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial \theta} \neq \frac{\partial \mu_2}{\partial \theta} \rightarrow s_1(\theta; p) \neq s_2(\theta; p) \quad (7.2)$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \rightarrow v_1(\theta; p) \neq v_2(\theta; p) \quad (7.3)$$

Din (7.2) și (7.3) rezultă că

În cadrul tranziției de fază de speța I entropia s și volumul specific v suferă un salt ($v_1 \neq v_2, s_1 \neq s_2$).

Reieșind din principiul II al termodinamicii $dQ = \frac{1}{\theta} dS$, putem scrie definiția căldurii latente a tranziției de fază

$$q_{12} = \theta \Delta s = \theta(s_2 - s_1) \quad (7.4)$$

Aplicând (7.2) în (7.4) obținem:

$$q_{12} = \theta \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \theta} - \frac{\partial \mu_2}{\partial \theta} \right) = q_{21} \neq 0 \quad (7.5)$$

Sensul fizic al expresiei $q_{12} \neq 0$ este că

Tranzițiile de fază de speța I sunt însoțite de degajare sau de absorbție de căldură ($q_{12} \neq 0$).

Astfel, criteriile distinctive pentru o tranziție de fază de speța I sunt:

- Egalitatea potențialelor chimice ale fazelor $\mu_1 = \mu_2$
- Variația volumelor fazelor $v_1 \neq v_2$
- Variația entropiei fazelor $s_1 \neq s_2$
- Prezența căldurii latente a tranziției fazice $q_{12} \neq 0$.

7.2 Exemple de tranziții de fază de speța I

Așa cum pentru materie sunt posibile patru stări de agregare sau faze: solidă, lichidă, gazoasă și plasmă, putem construi următorul tabel cu toate tranzițiile de fază de speța I posibile

		În faza			
		Solid	Lichid	Gaz	Plasmă
Din faza	Solid		Topire	Sublimare	
	Lichid	Închegare		Evaporare	
	Gaz	Depunere	Condensare		Ionizare
	Plasmă			Recombinare	

Menționăm că acest tabel corelează cu exemplul unei diagrame de fază din Fig. 5.6. Astfel, căldura latentă a tranziției de fază poate fi căldura specifică de topire, evaporare, condensare, etc. Cu alte cuvinte, în cadrul unei tranziții de fază de speța I un sistem absoarbe sau degajă o cantitate importantă de căldură (așa cum $q_{12} \neq 0$). Subliniem, că în timpul tranziției de fază de speța I temperatura θ rămâne constantă. De exemplu, temperatura amestecului de apă și gheață nu crește până ce nu se topește toată gheața. Sau apa în timpul fierberii nu se transformă direct în vapori, dar mai întâi formează un amestec de apă și bule cu vapori de apă.

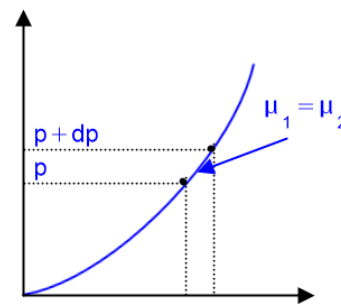


Fig. 7.1 Curba θ $\theta + d\theta$ echilibrului fazic

7.3 Ecuația Clayperon – Clausius și sensul ei fizic

Examinăm acum pe curba echilibrului fazic din Fig. 7.1 două puncte înfinit de apropiate cu coordonatele $(p; \theta)$ și $(p + dp; \theta + d\theta)$. Așa cum aceste puncte se află pe curba echilibrului fazic, pentru ele (ca și pentru orice alte puncte de pe această curbă) se îndeplinește condiția echilibrului de fază $\mu_1(\theta; p) = \mu_2(\theta; p)$. Dacă funcțiile potențialelor chimice μ ale fazelor sunt egale, atunci vor fi egale între ele și diferențialele totale ale acestor funcții:

$$d\mu_1(\theta; p) = d\mu_2(\theta; p) \quad (7.6)$$

Unde

$$d\mu_1(\theta; p) = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_\theta dp$$

$$d\mu_2(\theta; p) = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_\theta dp$$

Aplicăm aici (7.1) și obținem:

$$d\mu_1(\theta; p) = -s_1 d\theta + v_1 dp$$

$$d\mu_2(\theta; p) = -s_2 d\theta + v_2 dp$$

Dacă părțile stângi sunt egale (vezi 7.6), atunci și părțile drepte sunt egale între ele:

$$-s_1 d\theta + v_1 dp = -s_2 d\theta + v_2 dp$$

$$(s_2 - s_1)d\theta = (v_2 - v_1)dp$$

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

Aplicând aici $q_{12} = \theta(s_2 - s_1)$ (7.4), obținem:

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{q_{12}}{\theta(v_2 - v_1)} \quad \text{Ecuația Clapeyron – Clausius} \quad (7.7)$$

Soluția ecuației Clapeyron – Clausius este funcția $p = p(\theta)$, graficul căreia este curba echilibrului sau coexistenței fazelor. Reieșind din sensul geometric al derivatei, $\frac{dp}{d\theta}$ este înclinația tangentei la curba echilibrului fazic (vezi Fig. 7.2).

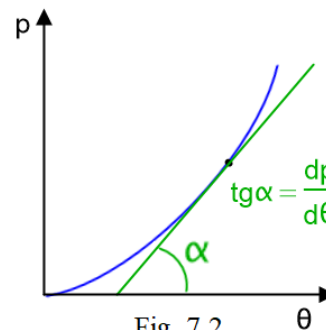


Fig. 7.2

Examinăm acum un proces de vaporizare ($1 \text{ lichid} \rightarrow 2 \text{ vapori}$). În acest caz toți factorii din partea dreaptă a ecuației Clapeyron – Clausius sunt pozitivi. Într-adevăr, dacă în calitate de căldura latentă q_{12} a tranziției de fază vom lua căldura specifică de vaporizare λ , atunci a transforma lichidul în vapori trebuie să-i comunicăm o cantitate de căldură, deci $\lambda >$

0. Pentru aceeași masă, vaporii ocupă un volum mai mare decât lichidul, adică $v_2 > v_1$. Temperatura θ fiind întotdeauna pozitivă, din (7.7) obținem că

$$\frac{dp}{d\theta} > 0 \quad (7.8)$$

Din (7.8) putem trage o concluzie importantă:

Pentru majoritatea substanțelor, curbele echilibrului fazic sunt crescătoare.

Mai mult decât atât, din (7.8) rezultă că la creșterea presiunii ($dp > 0$), crește și temperatura tranziției de fază ($d\theta > 0$). Aceasta se întâmplă la majoritatea substanțelor. Excepție fac apa și bismutul, deoarece densitatea lor în stare solidă este mai mică decât în stare lichidă, astfel obținem $v_2 - v_1 < 0$ și, implicit $\frac{dp}{d\theta} < 0$.

7.4 Regula Maxwell și sensul ei fizic

Considerăm acum un sistem bifazic gaz – lichid, care se află la o temperatură mai mică decât temperatura critică $\theta < \theta_c$. Izoterma Van der Waals pentru un astfel de sistem conține un sector AB cu pantă descendentă în partea dreaptă, ce corespunde stării gazoase, un sector similar DC în partea dreaptă, ce corespunde stării lichide, și un sector rectiliniu CB , care descrie starea bifazică gaz – lichid. Presiunea ce corespunde sectorului rectiliniu CB se numește *presiunea de saturație*, când gazul se află în echilibru cu lichidul său, adică numărul moleculelor care se evaporă din lichid este egal cu numărul moleculelor care se condensează. Din izotermă se vede că există un interval întreg de presiuni în care poate fi dusă dreapta CB . Din acest interval trebuie să alegem doar una, anume presiunea de saturație. Cea mai mare din aceste presiuni va determina volumul specific al fazei lichide v_l , iar cea mai mică presiune posibilă – volumul specific al fazei gazoase v_g . Așa cum avem stare de echilibru fazic gaz – lichid, putem scrie condiția echilibrului fazic – egalitatea potențialelor chimice ale fazelor:

$$\mu_l(\theta; p) = \mu_g(\theta; p)$$

Din expresia (3.3) $G = F + PV$ și din definiția potențialului chimic $\mu = \frac{\partial G}{\partial N}$ (vezi § 3) obținem:

$$\mu = f + pv \quad (7.9)$$

Aici f – energia liberă specifică, v – volumul specific. Astfel pentru ambele faze putem scrie:

$$f(\theta, v_l) + pv_l = f(\theta, v_g) + pv_g$$

$$p(v_g - v_l) = f(\theta, v_l) - f(\theta, v_g)$$

$$p(v_g - v_l) = -[f(\theta, v_g) - f(\theta, v_l)] = -f(\theta; v)|_{v_l}^{v_g} = - \int_{v_l}^{v_g} \frac{\partial f}{\partial v} dv = \int_{v_l}^{v_g} pdv$$

$$p(v_g - v_l) = \int_{v_l}^{v_g} pdv \quad (7.10)$$

Expresia (7.10) este regula Maxwell, cu ajutorul căreia se determină presiunea de saturație în sistemul bifazic gaz – lichid.

Regula Maxwell Dreapta $p = p_{sat}(\theta)$, ce corespunde presiunii vaporilor saturați la o temperatură mai mică decât cea critică ($\theta < \theta_c$) și care descrie pe diagrama $p - v$ stări bifazice gaz - lichid, trebuie construită față de izoterma respectivă astfel încât ariile regiunilor delimitate de această dreaptă și izotermă să fie egale între ele, deoarece doar în acest caz aria figurii de sub izotermă este egală cu aria dreptunghiului format de dreptele $p = p_{sat}$, $v = v_l$ și $v = v_g$

Întrebări de control

1. Formulați definiția tranzițiilor de fază de speța I.
2. Care este definiția căldurii latente a tranziției de fază?
3. Care sunt criteriile distinctive ale tranzițiilor de fază de speța I?
4. Ce se întâmplă cu entropia sistemului la tranzițiile de fază de speța I?
5. Oferiți exemple de tranziții de fază de speța I?
6. Ce înțelegeți prin curba echilibrului fazic?
7. Deduceți ecuația Clapeyron – Clausius. Care este sensul ei fizic?
8. Formulați regula Maxwell. Ce determinăm cu ajutorul acestei reguli?

§ 8 Tranziții de fază de speța a II

8.1 Definiția tranzițiilor de fază de speța a II

Definiție Se consideră tranziții de fază de speța a II tranzițiile în cadrul cărora se respectă condiția echilibrului între faze și derivatele de ordinul întâi ale funcției potențialului chimic $\mu(\theta; p)$ nu suferă un salt.

Astfel, pentru tranzițiile de fază de speța a II putem scrie:

$$\begin{aligned}\mu_1(\theta; p) &= \mu_2(\theta; p) \text{ sau } \Delta\mu(\theta; p) = \mu_2(\theta; p) - \mu_1(\theta; p) = 0 \\ \frac{\partial\mu_1}{\partial\theta} &= \frac{\partial\mu_2}{\partial\theta} \text{ sau } \frac{\partial\Delta\mu}{\partial\theta} = 0 \\ \frac{\partial\mu_1}{\partial p} &= \frac{\partial\mu_2}{\partial p} \text{ sau } \frac{\partial\Delta\mu}{\partial p} = 0\end{aligned}\quad (8.1)$$

Consecințe din definiție

Ținând cont de faptul că $\frac{\partial\mu}{\partial p} = v$ și $\frac{\partial\mu}{\partial\theta} = -s$, din (8.1) obținem că

- În cadrul tranzițiilor de speța II nu se schimbă volumul specific al fazelor: $v_1 = v_2$ sau $\Delta v = 0$
- În cadrul tranzițiilor de speța II nu se schimbă entropia: $s_1 = s_2$ sau $\Delta s = 0$.
- Tranzițiile de fază de speța II nu sunt însoțite de degajare sau absorbție de căldură $q_{12} = \theta\Delta s = 0$, dar se schimbă capacitatea termică a sistemului.

8.2 Exemple de tranziții de fază de speța II

Tranzițiile de fază de speța a II sunt legate de schimbări de tipul ordine – dezordine în sistem. Cum ar fi tranzițiile:

- paramagnetic – feromagnetic,
- paramagnetic – antiferomagnetic,
- metalelor și aliajelor din stare normală în stare supraconductibilă,
- heliului lichid din stare normală în stare suprafluidă.

Astfel de tranziții de fază se mai numesc *continui*, ele au loc la o anumită temperatură, denumită temperatură critică T_c , cum ar fi temperatura Curie în cazul tranziției feromagnetic - paramagnetic, iar gradul de ordine dezordine în sistem este descris cu ajutorul parametrului de ordine.

8.3 Sistemul de ecuații Erenfest și sensul lui fizic

Examinăm pe curba echilibrului fazic $p = p(\theta)$ două puncte infinit de apropiate $(p; \theta)$ și $(p + dp; \theta + d\theta)$. Așa cum pentru orice punct de pe această curbă se respectă condițiile din (8.1) $\frac{\partial\Delta\mu}{\partial\theta} = 0$ și $\frac{\partial\Delta\mu}{\partial p} = 0$, atunci pentru diferențialele totale ale acestor funcții vom avea:

$$\begin{aligned}d\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial\theta}\right) &= \frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta^2}d\theta + \frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta\partial p}dp = 0 \\ d\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial p}\right) &= \frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta\partial p}d\theta + \frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial p^2}dp = 0\end{aligned}\quad (8.2)$$

Sistemul (8.2) este un sistem omogen de ecuații față de $d\theta$ și dp . Calculăm coeficienții de pe lângă aceste variabile:

$$\frac{\partial^2 \Delta\mu}{\partial \theta^2} = -\frac{\partial \Delta s}{\partial \theta} = -\left(\frac{\partial s_2}{\partial \theta} - \frac{\partial s_1}{\partial \theta}\right) = -\left(\frac{c_{p2}}{\theta} - \frac{c_{p1}}{\theta}\right) = -\frac{\Delta c_p}{\theta} \quad (8.3)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta\mu}{\partial \theta \partial p} = \frac{\partial \Delta v}{\partial \theta} = \frac{\partial v_2}{\partial \theta} - \frac{\partial v_1}{\partial \theta} = \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \quad (8.4)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta\mu}{\partial p^2} = \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta \quad (8.5)$$

Înlocuim (8.3 – 8.5) în (8.2) și obținem sistemul:

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta c_p}{\theta} d\theta + \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p dp &= 0 \\ \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta dp &= 0 \end{aligned} \quad (8.6)$$

Astfel de sisteme au soluții atunci și numai atunci când determinantul format din coeficienți este nul. Adică:

$$\begin{vmatrix} -\frac{\Delta c_p}{\theta} & \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \\ \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p & \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta \end{vmatrix} = 0 \quad (8.7)$$

Din (8.7) obținem prima din sistemul de ecuații Erenfest (8.8), iar din prima ecuație din (8.6) obținem a doua ecuație din acest sistem:

$$\begin{cases} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta \Delta c_p + \theta \left[\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p\right]^2 = 0 \\ \frac{dp}{d\theta} = \frac{\Delta c_p}{\theta \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p} \end{cases} \quad (8.8)$$

Cu ajutorul sistemului de ecuații Erenfest caracterizăm comportarea saltului coeficienților $\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p$ și $\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta$ în cadrul tranzițiilor de fază de speța a II, cât și saltul capacității termice Δc_p . Astfel, sistemul de ecuații Erenfest este analogul ecuației Clapeyron – Clausius pentru tranzițiile de fază de speța a II.

O remarcă importantă referitor la comportarea capacității termice c_p . Una din tranzițiile de fază de speța a II enumerate mai sus, anume trecerea heliului lichid din stare normală în stare suprafluidă, se mai numește tranziție de fază de tipul λ deoarece graficul dependenței capacității termice c_p de temperatură se aseamănă cu litera grecească λ . Temperatura tranziției de fază în acest caz este $T_\lambda = 2,19 \text{ K}$.

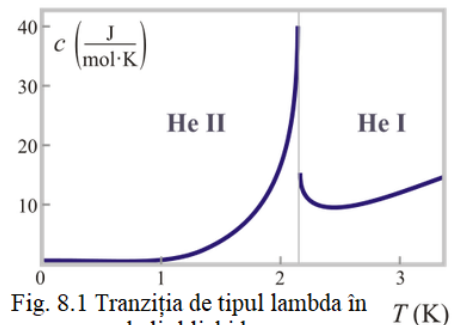


Fig. 8.1 Tranziția de tipul lambda în heliul lichid.

Întrebări de control

1. Formulați definiția tranzițiilor de fază de speța II.
2. Care sunt criteriile distinctive ale tranzițiilor de fază de speța II?
3. Oferiți câteva exemple de tranziții de fază de speța II.
4. Ce se întâmplă cu capacitatea termică la tranziția de fază de tipul λ ?

Partea II

FIZICA STATISTICĂ

Cap. 4 Principiile de bază ale mecanicii statistice. Distribuțiile Gibbs

§ 9 Particularitățile teoriei microscopice și distribuția microcanonică

9.1 Noțiune de stare microscopică și spațiu fazic

La baza metodei termodinamice, sau metodei macroscopice, aplicate în prima parte a acestui curs, stă faptul că știind unii parametri termodinamici macroscopici putem să găsim ceilalți parametri macroscopici și energia sistemului în diferite forme ale ei. Pentru aceasta e necesar să scriem ecuația de stare a sistemului.

La baza fizicii statistice stă metoda microscopică de definire a sistemului alcătuit din N corpuri, care constă din două momente principale:

- 1 Se consideră că se cunosc toți parametrii macroscopici ai sistemului, adică se știu condițiile exterioare în care se află sistemul.
- 2 Se consideră că se cunosc toți parametrii microscopici ai sistemului: masa și structura atomilor sau moleculelor, sarcinile și spinii particulelor, modul de interacțiune al particulelor între ele și cu câmpurile exterioare.

Astfel starea sistemului se descrie cu ajutorul Hamiltonianului, compus din energia cinetică și energia potențială a sistemului:

$$H = K + U = K + U_{ext} + H_1 = H_0 + H_1 \quad (9.1)$$

aici K este suma energiilor cinetice a tuturor particulelor sistemului, U_{ext} – energia potențială de interacțiune a particulelor sistemului cu câmpurile exterioare, H_1 – energia potențială de interacțiune între particulele sistemului, $H_0 = K + U_{ext}$ este Hamiltonianul sistemului ideal.

De exemplu:

- pentru energia cinetică K putem scrie $K = K(p_1, p_2, \dots, p_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}$
- pentru energia potențială $U_{ext} = \sum_{i=1}^N U_i$
- pentru particule încărcate $U_i = e_i \varphi_i$, unde e_i este sarcina particulei i , iar φ_i – potențialul electrostatic în acel punct al câmpului unde se află particula.

Potențialul U_i include și potențialul pereților sistemului. Vom considera că:

$$U_{pereți}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{dacă } \vec{r} \in \text{Volumului sistemului} \\ +\infty & \text{dacă } \vec{r} \notin \text{Volumului sistemului} \end{cases}$$

Fie că H_1 este Hamiltonianul sistemului care ia în considerare interacțiunea între particule. H_1 depinde de proiecțiile impulsului p_x, p_y, p_z și proiecțiile r_x, r_y, r_z ale razei – vectoare ale fiecărei din cele N particule. Astfel H_1 este o funcție de $6N$ coordonate: $H = H(p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x}, \dots, r_{Nz})$. Pentru simplitate notăm toate proiecțiile impulsurilor ale tuturor particulelor prin p – impulsul generalizat, iar proiecțiile tuturor razelor – vectoare – prin q – coordonata generalizată.

Un set de valori instantanee ale mărimilor $(p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x}, \dots, r_{Nz})$ determină o stare microscopică.

E clar că unei stări macroscopice definite de parametrii (p, v, θ) îi corespund mai multe stări microscopice, numărul cărora este proporțional cu numărul de permutări pentru $6N$ coordonate, adică $\sim (6N)!$. Evoluția stării sistemului se descrie cu ajutorul coordonatelor generalizate p și q .

Spațiul format din $3N$ proiecții ale impulsului și $3N$ coordonate ale particulelor sistemului se numește *spațiu fazic*.

Deci, unei stări microscopice a sistemului îi corespunde un punct în spațiul fazic cu coordonatele (p, q) , iar schimbarea stării sistemului e descrisă de traiectoria fazică. Traiectoriile fazice ale diferitor sisteme nu se intersectează, aceasta ar însemna că două sisteme diferite într-un moment dat coincid.

Amintim din cursul de mecanică teoretică relațiile între impulsul p și coordonata q a particulei – ecuațiile canonice Hamilton (9.2). Aceste ecuații descriu evoluția stării microscopice.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p(t) &= -\frac{\partial}{\partial q} H(p, q, t) \\ \frac{d}{dt} q(t) &= \frac{\partial}{\partial p} H(p, q, t) \end{aligned} \quad (9.2)$$

9.2 Teorema Liouville despre mișcarea sistemului în spațiul fazic și consecințe din ea

Din mecanica cuantică este cunoscut că starea k a sistemului este definită dacă se știe funcția de undă $\psi_k(q, t)$. Probabilitatea că sistemul are coordonatele $(q, q + dq)$ se notează prin $\psi_k^* \psi_k dq$. Iar condiția de normare pentru funcția de undă are forma $\int \psi_k^* \psi_k dq = 1$.

Acum fiecărei funcții de undă ψ_k , care descrie starea microscopice k a sistemului îi punem în corespondență mărimea ω_k – probabilitatea că sistemul se află în starea k , denumită *distribuția probabilității*. De exemplu, valoarea medie a unei mărimi fizice observabile F se determină cu ajutorul lui ω_k :

$$\bar{F} = \sum_k \omega_k (\psi_k^* \hat{F} \psi_k) = \sum_k \omega_k F_k \quad (9.3)$$

Problema principală din fizica statistică este de a determina anume distribuția $\omega_k(t, x)$. Aici, pentru simplitatea înșcrierii, prin x am notat (q, p) . Funcția $\omega(t, x)$ satisface ecuației continuității (vezi cursul de Electrodinamică):

$$\frac{\partial \omega(t, x)}{\partial t} + \text{div} (\dot{x} \omega(t, x)) = 0 \quad (9.4)$$

$$\text{Unde } \text{div} (\dot{x} \omega(t, x)) = \sum \left(\frac{\partial}{\partial q} (\dot{q} \omega) + \frac{\partial}{\partial p} (\dot{p} \omega) \right) = \sum \left(\frac{\partial}{\partial q} \left(\omega \frac{\partial H}{\partial q} \right) - \frac{\partial}{\partial p} \left(\omega \frac{\partial H}{\partial p} \right) \right) \quad (9.5)$$

Din (9.4) și (9.5) obținem:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \sum \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \omega}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \omega}{\partial q} \quad (9.6)$$

Așa cum termenul din partea dreaptă a ecuației (9.6) este cunoscut ca parantezele Poisson:

$$\sum \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \omega}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \omega}{\partial q} = \{H, \omega\} \quad (9.7)$$

obținem:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \{H, \omega\} \quad (9.8)$$

Din (9.8) rezultă că dacă sistemul se află în echilibru, adică $\omega = \text{const}$ sau $\frac{\partial \omega}{\partial t} = 0$, atunci și parantezele Poisson $\{H, \omega\} = 0$.

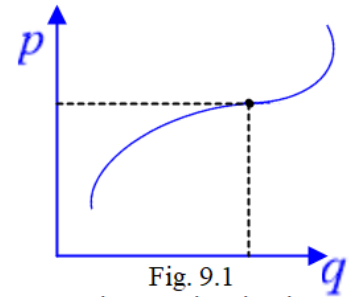


Fig. 9.1
Stare microscopice și traiectorie în spațiul fazic

Din faptul că $\frac{\partial \omega}{\partial t} = 0$, obținem din ecuația continuității (9.4) că $div(\dot{x}\omega(t, x)) = 0$. Ținând cont de sensul fizic al divergenței putem să formulăm teorema Liouville despre mișcarea sistemului macroscopic în spațiul fazic:

Mișcarea sistemului macroscopic în spațiul fazic este de așa natură încât el se comportă ca un lichid necomprimabil, adică volumul sistemului este constant.

Consecințe din teorema Liouville în cazul unui sistem macroscopic aflat în stare de echilibru

- 1 Divergența de la funcția de distribuție ω după stările sistemului cu un număr constant de particule este egală cu zero $div \omega(t, x) = 0$.
- 2 Funcția de distribuție a unui astfel de sistem este o mărime constantă $\omega = const$.
- 3 Parantezele clasice Poisson sunt egale cu zero $\{H, \omega\} = 0$.

9.3 Distribuția microcanonică Gibbs

Definim starea macroscopică a sistemului cu ajutorul parametrilor E – energia sistemului și $x = (V, p, N)$. Considerăm că energia sistemului poate lua doar valori discrete. Atunci o valoare arbitrară a energiei E va fi cuprinsă în stratul energetic δE sau $E_n \leq E < E_{n+1}$. Menționăm că $\delta E \ll dE$. Într-adevăr, reieșind din principiul de nedeterminare Heisenberg se poate de scris că:

$$\delta E \sim \frac{p}{m} \Delta p \sim \frac{\sqrt{Em}}{m} \Delta p \sim \sqrt{\frac{E}{m}} \frac{\pi h}{L} \sim \frac{1}{L} \sim N^{-\frac{1}{3}}$$

Așa cum pentru un sistem macroscopic N este de ordinul numărului lui Avogadro, înțelegem că $\delta E \rightarrow 0$. Pentru descrierea stratului energetic δE folosim funcția delta Kronecker $\Delta(\xi)$ unde $\xi = E - E_n$:

$$\Delta(\xi) = \begin{cases} 1 & \text{dacă } |\xi| < \delta E \\ 0 & \text{dacă } |\xi| > \delta E \end{cases} \quad (9.9)$$

Definim acum greutatea statistică a unei stări macroscopice de echilibru a sistemului:

$$\Gamma(E, x) = \sum_n \Delta(E - E_n) \quad (9.10)$$

În (9.10) se face sumarea după toate nivelele energetice n posibile. Așa cum greutatea statistică este suma tuturor funcțiilor Δ , rezultă că greutatea statistică ia doar valori întregi, discrete, tot așa ca și numărul de particule N .

E clar că nu există stări microscopice prioritare. Deci toate stările microscopice ce corespund unei stări macroscopice de echilibru se realizează cu aceeași probabilitate, adică pentru probabilitatea ω_n putem scrie *distribuția microcanonică Gibbs*:

$$\omega_n(E, x) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E, x)} & E \in \delta E \\ 0 & E \notin \delta E \end{cases} = \frac{\Delta(E - E_n)}{\Gamma} \quad (9.11)$$

Sensul fizic al distribuției microcanonice Gibbs

Afirmația despre echiprobabilitatea realizării stărilor microscopice ce corespund unei stări macroscopice este o axiomă a mecanicii statistice și reprezintă sensul fizic al distribuției microcanonice Gibbs introduse în 1902 de savantul american Josiah Willard Gibbs în lucrarea sa «Mecanica statistică. Principiile raționale ale termodinamicii».

Axioma despre echiprobabilitatea stărilor microscopice ce corespund unei stări macroscopice de echilibru, împreună cu alte două axiome (una din mecanica cuantică – despre stări macroscopice,

funcții de undă, nivele energetice și alta din termodinamică – despre sisteme termodinamice, parametri termodinamici, principiile termodinamicii) stă la baza fizicii teoretice.

9.4 Relația dintre greutatea statistică și entropia sistemului

Fie o careva funcție de stare $S(E, V, N)$ așa încât relația între această funcție și greutatea statistică este:

$$S(E, V, N) = \ln \Gamma(E, V, N) \quad (9.12)$$

Calculăm diferențiala totală de la funcția $S(E, V, N)$:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN = \{S = \ln \Gamma\} = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N} dN \quad (9.13)$$

Acum calculăm separat fiecare termen din (9.13)

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} = \{(9.10)\} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \sum_n \Delta(E - E_n) = \frac{1}{\Gamma} \sum_n \frac{\partial}{\partial E} \Delta(E - E_n) \quad (*)$$

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial V} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial V} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial V} = \frac{1}{\Gamma} \sum_n \frac{\partial}{\partial E} \Delta(E - E_n) \frac{\partial E}{\partial V} = \left\{ \frac{\partial E}{\partial V} = p_n \right\} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} [\Gamma \times p] = p \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} + \frac{\partial p}{\partial E}$$

Așa cum Γ este greutatea statistică a sistemului, iar $\Gamma \sim N!$, primul termen din relația de mai sus este mult mai mare decât al doilea, și astfel putem scrie:

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial V} \approx p \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \quad (**)$$

$$\text{În mod similar, considerând } \frac{\partial E}{\partial N} = -\mu_n \text{ și } \sum_n \mu_n = \mu \text{ obținem că } \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N} \approx -\mu \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \quad (***)$$

Înlocuind (* - ***) în (9.13) obținem:

$$dS = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} [dE + p dV - \mu dN] \quad (9.14)$$

Dar conform principiului I al termodinamicii paranteza pătrată din (9.14) nu este altceva decât cantitatea de căldură dQ transmisă sistemului:

$$dQ = dE + p dV - \mu dN$$

$$\text{și (9.14) poate fi scrisă în forma } dS = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} dQ \quad (9.15)$$

Așa cum S este o funcție de stare, conform principiului II al termodinamicii, factorul $\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E}$ trebuie să fie o mărime inversă temperaturii sistemului:

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} = \frac{1}{\theta} \quad (9.16)$$

Astfel, în final am obținut că

$$dS = \frac{1}{\theta} dQ \quad (9.17)$$

Adică funcția S considerată inițial este entropia sistemului, iar din expresia (9.15) putem scrie:

$$S = \ln \Gamma + Const \quad (9.18)$$

Constanta din (9.18) nu depinde de energie, volum sau numărul de particule, și ea este entropia sistemului la zero absolut $C = S(\theta \rightarrow 0) = S_0$. Deci, relația între entropia S a sistemului și greutatea lui statistică Γ este:

$$S = \ln \Gamma + S_0 \quad (9.19)$$

Relația (9.19) demonstrează că entropia sistemului, ca și energia potențială sau orice alt potențial termodinamic, se poate determina cu precizia unei constante (ulterior, în cadrul acestui curs, constanta dată va fi determinată precis). Adică mai mult sens fizic are variația entropiei la trecerea sistemului dintr-o stare în alta decât valoarea entropiei într-o anumită stare a sistemului.

Întrebări de control

1. Care sunt termenii ce alcătuiesc un Hamiltonian?
2. Ce înțelegeți prin stare microscopică?
3. Care e relația dintre o stare macroscopică și o stare microscopică corespunzătoare?
4. Ce înțelegeți prin spațiu fazic?
5. Scrieți relațiile între impulsul p și coordonata q a particulei.
6. Care este sensul fizic al funcției de distribuție $\omega_k(t, x)$?
7. Scrieți ecuația continuității pentru funcția de distribuție $\omega_k(t, x)$.
8. Formulați teorema Liouville și consecințele din ea.
9. Ce valori poate lua funcția delta Kronecker?
10. Scrieți definiția greutateii statistice. Care este sensul fizic al greutateii statistice a sistemului?
11. Scrieți relația între entropie și greutatea statistică a sistemului. Ce concluzie putem trage din această relație?

§ 10 Distribuția canonică

10.1 Distribuția canonică Gibbs

În paragraful precedent s-a definit funcția de distribuție $\omega_n(E, V, N)$. Adică ω_n ca funcție de energia internă E . În realitate, e mai greu de măsurat energia internă decât volumul sau temperatura sistemului. Din această cauză funcția de distribuție ar trebui să aibă forma $\omega_n(\theta, V, N)$. Vom obține acest lucru în acest paragraf.

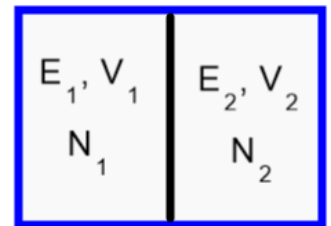


Fig. 10.1

Considerăm acum un sistem adiabatic despărțit printr-un perete în două părți astfel încât particulele nu pot trece dintr-o parte în alta (Fig. 10.1). Astfel, pentru energia E a sistemului, nivelele energetice E_n , funcția de distribuție ω_n și greutatea statistică $\Gamma(E)$ putem scrie:

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 \\ E_n &= E_{n_1} + E_{n_2} \\ \omega_n(E) &= \omega_{n_1}(E_1) \times \omega_{n_2}(E_2) \\ \Gamma(E) &= \Gamma(E_1) \times \Gamma(E_2) \end{aligned} \quad (10.1)$$

În ultimele două relații din (10.1) s-a ținut cont de faptul că probabilitatea unui eveniment format din două evenimente independente este egală cu produsul probabilităților. Astfel, delta funcția poate fi reprezentată în forma:

$$\Delta(E - E_n) = \Delta(E_1 - E_{n_1} + E_2 - E_{n_2}) = \Delta(E_1 - E_{n_1}) \Delta(E_2 - E_{n_2}) \quad (10.2)$$

Expresia (10.2) este una de forma $f(x_1 + x_2)$. Derivând această funcție de două variabile mai întâi după x_1 pe urmă după x_2 obținem:

$$\begin{aligned} f'(x_1 + x_2) &= f'(x_1) \times f(x_2) \\ f'(x_1 + x_2) &= f(x_1) \times f'(x_2) \end{aligned} \quad (10.3)$$

Acum dacă părțile stângi ale egalităților (10.3) sunt egale, atunci sunt egale între ele și părțile drepte. Deci, după separarea variabilelor putem scrie:

$$\frac{f'(x_1)}{f(x_1)} = \frac{f'(x_2)}{f(x_2)} \quad (10.4)$$

Subliniem că în partea stângă a expresiei (10.4) avem o funcție de variabila x_1 , iar în partea dreaptă – una de altă variabilă x_2 . Astfel am obținut că două funcții de două variabile diferite sunt egale între ele. Acest lucru e posibil doar dacă ambele funcții sunt egale cu una și aceeași constantă. Notăm această constantă prin β . Adică avem:

$$\frac{f'(x)}{f(x)} = \beta \text{ sau } \frac{1}{f} \times \frac{df}{dx} = \beta \rightarrow \frac{df}{f} = \beta dx \rightarrow \ln f = \beta x \rightarrow f(x) = e^{\beta x} \quad (10.5)$$

Înlocuind $\Delta \rightarrow f$ și $(E - E_n) \rightarrow x$ obținem că funcția delta are forma:

$$\Delta(E - E_n) = \exp\{\beta(E - E_n)\} \quad (10.6)$$

Substituind (10.6) în definiția greutății statistice Γ obținem:

$$\Gamma = \sum_n \Delta(E - E_n) = \sum_n \exp\{\beta(E - E_n)\} = e^{\beta E} \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (10.7)$$

Factorul $\sum_n e^{-\beta E_n}$ din (10.7) este cunoscut ca *suma statistică* $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ (10.8)

Astfel, ținând cont de definiția sumei statistice Z , formula pentru greutatea statistică va avea forma:

$$\Gamma = e^{\beta E} Z \quad (10.9)$$

Înlocuim (10.9) în relația dintre entropie și greutatea statistică și avem:

$$S = \ln \Gamma = \ln e^{\beta E} + \ln Z = \beta E + \ln Z$$

De unde rezultă că $\beta = \frac{\partial S}{\partial E}$. Dar conform primei formule din (3.12 a) $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\theta}$. Cu alte cuvinte, constanta β este temperatura inversă a sistemului:

$$\beta = \frac{1}{\theta} \quad (10.10)$$

Deci, dacă ținem cont de (10.10) avem:

- Pentru funcția delta $\Delta(E - E_n) = \exp\left\{\frac{(E - E_n)}{\theta}\right\}$ (10.11)

- Pentru suma statistică $Z = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\}$ (10.12)

- Pentru greutatea statistică $\Gamma = \exp\left\{\frac{E}{\theta}\right\} Z$ (10.13)

- Pentru entropie $S = \frac{E}{\theta} + \ln Z$ (10.14)

10.2 Calcularea funcției de distribuție și a caracteristicilor energetice ale sistemului

Să calculăm acum energia liberă F a sistemului:

$$F = E - \theta S = E - \theta \left(\frac{E}{\theta} + \ln Z \right) = -\theta \ln Z \quad (10.15)$$

Ținând cont de formulele deduse până acum funcția de distribuție va avea forma:

$$\omega_n = \frac{\Delta(E-E_n)}{\Gamma} = \frac{e^{\frac{E-E_n}{\theta}}}{e^S} = e^{\frac{E}{\theta}-S} \times e^{-\frac{E_n}{\theta}} = e^{\frac{E-\theta S}{\theta}} \times e^{-\frac{E_n}{\theta}} = e^{\frac{F-E_n}{\theta}} \quad (10.16)$$

Din faptul că $F = -\theta \ln Z$ obținem $-\frac{F}{\theta} = \ln Z$ sau $Z = e^{-\frac{F}{\theta}}$ (10.17)

Înlocuind (10.17) în (10.16) obținem încă două formule pentru funcția de distribuție:

$$\omega_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{\theta}}}{Z} \quad (10.18)$$

$$\omega_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{\theta}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}}} \quad (10.19)$$

Deci, formulele (10.16), (10.18) și (10.19) definesc distribuția canonică Gibbs sau funcția de distribuție.

10.3 Schema de rezolvare a problemelor la fizica statistică

În primul rând calculăm suma statistică a sistemului $Z(\theta, V, N) = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\}$.

Știind funcția $Z(\theta, V, N)$, putem calcula și celelalte caracteristici:

- Energia liberă $F = -\theta \ln Z$
- Presiunea (sau ecuația de stare) $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$
- Entropia $S = -\frac{\partial F}{\partial \theta}$
- Energia internă $E = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}$ (10.20)
- Capacitatea termică $c_V = \frac{\partial E}{\partial \theta}$
- Funcția de distribuție $\omega_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{\theta}}}{Z}$
- Valorile medii ale mărimilor fizice dinamice (care depind de coordonată și/sau impuls)
 $\bar{F} = \int \psi_k^* \hat{F} \psi_k dq$ (10.21)

10.4 Formule pentru funcția de distribuție pentru diferite tipuri de sisteme

1 Sistem adiabatic $\omega_n(E, x) = \frac{\Delta(E-E_n)}{\Gamma}, \Gamma = \sum_n \Delta(E - E_n), S = \ln \Gamma.$

2 Sistem în termostat $\omega_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{\theta}}}{Z}, Z = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\}, F = -\theta \ln Z.$

3 Sistem cu pereți imaginari

- distribuția canonică mare $\omega_{N_n} = \frac{1}{\xi} \times \exp\left(-\frac{E_n - \mu N}{\theta}\right)$ (10.21)

- suma statistică mare $\xi = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n - \mu N}{\theta}\right\}$ (10.22)

- potențialul omega $\Omega = -\theta \ln \xi$ (10.23)

4 Sistem cu piston

- distribuția statistică Gibbs $\omega_{V_n} = \frac{1}{Z_G} \times \exp\left(-\frac{E_n + pV}{\theta}\right)$ (10.24)

- suma statistică Gibbs $Z_G = \sum_{V_n} \exp\left\{-\frac{E_n + pV}{\theta}\right\}$ (10.25)

- potențialul Gibbs $G = -\theta \ln Z_G$ (01.26)

Întrebări de control

- 1 Scrieți câteva formule echivalente pentru distribuția canonică Gibbs sau funcția de distribuție ω_n .
- 2 Cum se definește suma statistică Z ?
- 3 Cum putem defini energia liberă cu ajutorul sumei statistice?
- 4 Reieșind din cunoașterea sumei statistice, scrieți formulele de calcul pentru energia internă, presiune, entropie, capacitatea termică.
- 5 Cum se calculează mediile mărimilor fizice dinamice?

§ 11 Mecanica statistică a sistemelor clasice

11.1 Distribuția canonică și integrala statistică în cazul clasic

În cazul clasic, suma după nivelele energetice n din definiția sumei statistice Z este înlocuită cu integrala după spațiul fazic:

$$\sum_n \rightarrow \frac{1}{N!} \int d\Gamma \quad (11.1)$$

aici $N!$ – este numărul permutărilor a N particule, adică este proporțional cu numărul stărilor microscopice ce corespund unei stări macroscopice de echilibru, iar $d\Gamma$ este element al spațiului fazic:

$$d\Gamma = \frac{\gamma^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N \quad (11.2),$$

γ – gradul de degenerare în sistem, care depinde de natura particulelor sistemului. Astfel, ținând cont de (11.1) și (11.2) în (10.12), obținem pentru suma statistică:

$$Z = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\} \rightarrow \frac{1}{N!} \frac{\gamma^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int \exp\left\{-\frac{H(p,q)}{\theta}\right\} dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N \quad (11.3).$$

Aplicând aceleași transformări și la funcția de distribuție, obținem:

$$\omega_{pq}(\theta, V, N) dpdq = \exp\left\{-\frac{H(p,q)}{\theta}\right\} d\Gamma / \int \exp\left\{-\frac{H(p,q)}{\theta}\right\} d\Gamma \quad (11.4)$$

sau
$$\omega_{pq}(\theta, V, N) dpdq = \exp\left\{-\frac{F-H}{\theta}\right\} \frac{d\Gamma}{N!} \quad (11.5)$$

11.2 Distribuția Maxwell

Distribuția Maxwell se referă la sisteme clasice, care se descriu de Hamiltonianul:

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U(q_i) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \Phi(q_i; q_j) \quad (11.6)$$

Primul termen din (11.6) descrie energia cinetică a particulelor sistemului, al doilea – energia de interacțiune a particulelor cu câmpurile exterioare (gravitațional, electric sau magnetic), iar al treilea descrie interacțiunea între particulele sistemului și poartă denumirea de potențialul interacțiunii pare (se examinează interacțiunea tuturor perechilor posibile de particule).

Dacă ținem cont de (11.6) în (11.4), în dependență de faptul cum reprezentăm energia cinetică, obținem:

Distribuția Maxwell a particulelor sistemului după impuls și după viteză :

$$\omega(p) = \frac{e^{-p^2/2m\theta}}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \quad (11.7)$$

$$\omega(v) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2\theta}} \quad (11.8)$$

Deci, distribuția Maxwell se obține atunci când în definiția funcției de distribuție ω_{pq} integrarea o efectuăm după impuls sau după viteză.

11.3 Distribuția Maxwell – Boltzmann pentru gazul clasic ideal

În acest caz se neglijează cu interacțiunea între particule și potențialul Φ al interacțiunii între ele devine nul. Astfel Hamiltonianul sistemului are forma:

$$H = H_0 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(q_i) \right] \quad (11.9),$$

iar distribuția Maxwell – Boltzmann după impulsul și coordonata tuturor particulelor va fi:

$$\omega(p, q) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \frac{\exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta} - \frac{U(q)}{\theta}\right\}}{\int \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta} - \frac{U(q)}{\theta}\right\} d\Gamma} \quad (11.10)$$

În concluzie, dacă în definiția funcției de distribuție (11.4) integrarea se efectuează după impuls atunci obținem distribuția Maxwell, iar dacă după coordonată – distribuția Boltzmann sau formula barometrică:

$$\omega(q) = \frac{\exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta}\right\}}{\int \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\theta} - \frac{U(q)}{\theta}\right\} d\Gamma} \quad (11.11)$$

11.4 Integrala statistică pentru gazul clasic ideal

În cazul când pentru potențialul interacțiunii pare avem $\Phi(q_i; q_j) = 0$ integrala statistică pentru gazul clasic ideal are forma:

$$\begin{aligned} Z_{cl} &= \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \int \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m\theta}\right\} \frac{dp_i}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int \exp\left\{-\frac{U(q_i)}{\theta}\right\} dq_i = \\ &= \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} dp \right]^N \left[\int e^{-\frac{U(q)}{\theta}} dq \right]^N = \\ &= \frac{1}{N!} \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} V \right]^N \left[\frac{1}{V} \int e^{-\frac{U(q)}{\theta}} dq \right]^N = \left\{ N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \right\} = \\ &= \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} e \frac{V}{N} \right]^N \left[\frac{1}{V} \int e^{-\frac{U(q)}{\theta}} dq \right]^N = \left\{ \frac{V}{N} = v; U = 0 \right\} = \\ &= \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} v e \right]^N \left[\frac{1}{V} \int dq \right]^N = \left\{ \int_{(V)} dq = V \right\} \Rightarrow \\ Z_{cl} &= \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} v e \right]^N \quad (11.12) \end{aligned}$$

Reieșind din (11.12), conform schemei din paragraful precedent, din (11.12) putem calcula:

- Energia liberă $F = -\theta \ln Z = -N\theta \ln \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} v e \right] \quad (11.13)$

- Entropia $s(\theta, v) = \frac{S}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial \theta} = \frac{3}{2} \theta + \ln v + s_0 \quad (11.14)$

Astfel, aici am calculat constanta s_0 – entropia sistemului la zero absolut (vezi formula (9.19)). Formula (11.14) este cunoscută în fizică ca formula sau *ecuația Sackur – Tetrode*.

- Presiunea $p(\theta, v) = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial v} = \frac{\theta}{v}$ sau $pv = \theta$ – ecuația de stare a gazului ideal.
- Energia internă $\varepsilon = \frac{E}{N} = \frac{1}{N} \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln Z_{cl} = \frac{3}{2} \theta \quad (11.15)$

Așa cum aici nu luăm în considerare configurația sau forma atomilor sau particulelor sistemului, adică le interpretăm ca puncte materiale cu trei grade de libertate, din (11.15) rezultă

Legea clasică a echipartiției energiei moleculelor gazului ideal după gradele de libertate– Fiecărui grad libertate a moleculei îi corespunde energia $\theta/2$ sau $k_B T/2$.

Astfel, într-un caz general, energia unei molecule cu f grade de libertate va fi $\varepsilon = f \frac{\theta}{2}$.

- Capacitatea termică specifică $c_v = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \frac{3}{2}$ sau, mai general $c_v = f/2$ (11.16)

Menționăm că formulele deduse în acest punct al paragrafului sunt valabile pentru temperaturi θ mult mai mari decât temperatura de degenerare θ_0 :

$$\theta \gg \theta_0 \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (11.17)$$

Întrebări de control

1. Scrieți formulele pentru suma statistică și funcția de distribuție în cazul clasic.
2. Când se obține distribuția Maxwell?
3. Când se obține distribuția Boltzmann?
4. Cu ce este egală integrala statistică pentru gazul clasic ideal?
5. Formulați legea clasică a echipartiției energiei moleculelor gazului ideal.

§ 12 Statisticile cuantice

12.1 Numere de completare

După cum se cunoaște din cursul de mecanică cuantică, starea particulei este descrisă de un set de numere cuantice (n – numărul cuantic principal, l – numărul cuantic orbital, m – numărul cuantic magnetic și s – spinul particulei). Vom nota prin p acest set de numere cuantice și-l vom numi impulsul particulei. Acum fie că avem un sistem format din N particule. Fiecare particulă are un anumit impuls p . Notăm prin N_p numărul particulelor care au același impuls p . N_p se numește *numărul de completare*. E clar că dacă vom aduna toate numerele de completare N_p posibile vom obține numărul total de particule în sistem N . Deci, reieșind din acest raționament, putem scrie *condiția de normare pentru numerele de completare*:

$$\sum_p N_p = N \quad (12.1)$$

Iar energia tuturor particulelor sistemului va fi:

$$E = \sum_p E_p N_p \quad (12.2)$$

Astfel, dacă vom ține cont de (12.1) și (12.2) în definiția sumei statistice (10.12) și sumei canonice mari (10.22) vom obține:

$$Z(\theta, V, N) = \sum_{N_p} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_p E_p N_p \right\} \quad (12.3)$$

$$\xi(\theta, V, \mu) = \sum_{N_{p_1}} \exp \left\{ -\frac{E_{p_1} - \mu}{\theta} N_{p_1} \right\} \sum_{N_{p_2}} \exp \left\{ -\frac{E_{p_2} - \mu}{\theta} N_{p_2} \right\} \dots = \prod_p \xi_p \quad (12.4),$$

unde
$$\xi_p = \sum_{N_p} \exp \left\{ -\frac{E_p - \mu}{\theta} N_p \right\} \quad (12.5).$$

Conform rezultatelor § 10, pentru potențialul Ω obținem formula de calcul în termenii numerelor de completare:

$$\Omega = -\theta \ln \xi = -\theta \sum_p \ln \xi_p \quad (12.6),$$

iar pentru corespondentul energie interne în grupa a II de potențiale termodinamice vom avea:

$$\tilde{E} = E - \mu N = \theta^2 \frac{\partial \ln \xi}{\partial \theta} \quad (12.7)$$

În concluzie, cercetarea sistemului ideal se va efectua după următoarea schemă:

1. Se calculează suma canonică mare ξ_p .
2. Se calculează *valoarea medie* n_p a numerelor de completare după formula:

$$n_p = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_p \quad (12.8).$$

Numărul mediu de completare n_p se supune condiției de normare: $\sum_p n_p = N$ (12.9)

3. Se calculează energia E a sistemului după formula: $E = \sum_p E_p n_p$ (12.10)
4. Se calculează energia liberă F după formula: $F = \Omega + \mu N = \Omega + \mu \sum_p n_p$ (12.11)

Amintim că aici μ este potențialul chimic.

12.2 Principiul de excluziune Pauli

Operatorul principal în mecanica cuantică și în fizica statistică este Hamiltonianul H . Proprietatea principală a lui H este că el nu reacționează la permutarea particulelor. Adică, dacă P_{ij} este operatorul schimbării cu locul a particulelor i și j , atunci putem scrie:

$$P_{ij}H = HP_{ij} \text{ sau } P_{ij}H - HP_{ij} = 0 \quad (12.12)$$

Operatorul Hamilton este prezent și în ecuația Schrödinger:

$$H\psi = E_n\psi \quad (12.13)$$

Aționăm asupra ecuației Schrödinger cu operatorul P_{12} din stânga și din dreapta:

$$P_{12}H\psi = HP_{12}\psi$$

$$P_{12}E_n\psi = E_nP_{12}\psi$$

Dar, așa cum $P_{12}H\psi = P_{12}E_n\psi$, obținem că $HP_{12}\psi = E_nP_{12}\psi$ (12.14)

Din (12.13) și (12.14) rezultă că funcțiile ψ și $\psi' = P_{12}\psi$ satisfac una și aceeași ecuație Schrödinger. Adică descriu una și aceeași stare a sistemului. Deci ψ și ψ' se deosebesc doar printr-un careva factor λ :

$$\psi' = P_{12}\psi = \lambda\psi \quad (12.15)$$

Dacă asupra expresiei (12.15) acționăm încă o dată cu operatorul permutării particulelor P_{12} , adică revenim la starea inițială, în partea stângă vom avea $P_{12}P_{12}\psi = \psi$, iar în partea dreaptă vom obține $\lambda^2\psi = \psi$. Deci, rezultă că $\lambda^2 = 1$, sau $\lambda = \pm 1$. Sensul fizic al acestui rezultat este că operatorul permutării particulelor P_{12} are doar două valori proprii: $\lambda = +1$ și $\lambda = -1$, alte posibilități nu există. Astfel,

Starea sistemului din N particule se descrie de funcții de undă simetrice față de permutarea particulelor $P_{ij}\psi = \psi_s$, când $\lambda = +1$, sau de funcții de undă antisimetrice $P_{ij}\psi = \psi_a$, când $\lambda = -1$, și alte posibilități mixte nu există.

În cazul când avem funcții de undă simetrice ψ_s spunem că avem sisteme de tipul Bose (după numele fizicianului de origine indiană Satyendra Nath Bose), iar particulele se numesc bosoni. Astfel de sisteme se descriu de statistica Bose – Einstein. Valorile admisibile pentru numerele de completare în cazul bosonilor sunt $N_p = \overline{0, N}$. Deci, pentru bosoni nu există restricții asupra numerelor de completare. Aceasta înseamnă că

În aceeași stare cuantică se pot afla oricât de mulți bosoni.

În cazul când avem funcții de undă antisimetrice ψ_a spunem că avem sisteme de tipul Fermi (după numele fizicianului italian Enrico Fermi – creatorul primului reactor nuclear, și «arhitectul bombei atomice»), iar particulele se numesc fermioni. Astfel de sisteme se descriu de statistica Fermi – Dirac. În cazul fermionilor numerele de completare N_p pot lua doar valorile 0 sau 1. Adică funcția de undă antisimetrică ψ_a nu are două argumente identice. De aici rezultă

Principiul de excluziune Pauli: doi fermioni nu se pot afla în aceeași stare cuantică (determinată de același set de numere cuantice n, l, m, s).

În concluzie, pe același nivel energetic se poate afla ori un număr nelimitat de bosoni, ori un singur fermion. Pentru ca doi fermioni să se afle pe același nivel energetic ei trebuie să se deosebească măcar printr-un număr cuantic, de exemplu prin spin.

12.3 Teorema Pauli

Există teorema Pauli, formulată în 1940 de fizicianul austriac Wolfgang Pauli, care face legătura între spinul particulei și tipul statisticii.

Sistemele alcătuite din particule cu spin semiîntreg $\pm \frac{1}{2}\hbar, \pm \frac{3}{2}\hbar, \dots$, adică din fermioni, se descriu de funcții de undă antisimetrice ψ_a , iar sistemele alcătuite din particule cu spin întreg $0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \dots$, adică din bosoni, sunt descrise de funcții de undă simetrice ψ_s .

De exemplu: particule care au spinul $\sigma = 0$ sunt: π – mezonii, bosonul Higgs, atomii și nucleele de He^4 ; particule care au spinul $\sigma = \hbar/2$ sunt: electronul, protonul, neutronul, cuarcii, neutrino, atomii și nucleele de He^3 ; particule care au spinul $\sigma = \hbar$ sunt fotonul, gluonul (responsabil de interacțiunea puternică), bosonii W și Z (responsabili de interacțiunea slabă); particule care au spinul $\sigma = 3\hbar/2$ sunt Ω – barionii.

12.4 Distribuția Bose – Einstein. Gazul ideal Bose

Conform teoremei Pauli pentru bosoni numerele de completare pot lua valorile $N_p = 0, 1, 2, 3, \dots$. Ținem cont de acest lucru în definiția (12.5) a sumei canonice ξ_p :

$$\xi_p = \sum_{N_p=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{E_p - \mu}{\theta} N_p\right\} = e^{-\frac{E_p - \mu}{\theta} 0} + e^{-\frac{E_p - \mu}{\theta} 1} + e^{-\frac{E_p - \mu}{\theta} 2} + \dots \quad (12.16)$$

Expresia (12.16) este suma progresiei geometrice $S = \frac{b_1}{1-q}$ cu rația $q < 1$. Așa cum $b_1 = 1$, iar $q = e^{-\frac{E_p - \mu}{\theta}}$, obținem că suma canonică mare în cazul bosonilor are forma:

$$\xi_p = \frac{1}{1 - e^{-\frac{E_p - \mu}{\theta}}} \quad (12.17)$$

Valoarea medie n_p a numerelor de completare pentru bosoni va fi (vezi 12.8):

$$n_p = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_p = -\theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 - e^{-\frac{E_p - \mu}{\theta}} \right) =$$

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{E_p - \mu}{\theta}} - 1} \quad \text{Distribuția Bose – Einstein} \quad (12.18)$$

Ulterior, folosind formulele (12.10) și (12.11) vom putea calcula energia internă E și energia liberă F a unui sistem alcătuit din bosoni.

12.5 Distribuția Fermi – Dirac. Gazul ideal Fermi

În acest caz numerele de completare pot lua doar valorile $N_p = 0$ și 1 . Ținem cont de aceasta în definiția sumei canonice mari ξ_p și obținem:

$$\sum_{N_p=0}^1 \exp \left\{ -\frac{E_p - \mu}{\theta} N_p \right\} = 1 + e^{-\frac{E_p - \mu}{\theta}} \quad (12.19)$$

Iar valoarea medie n_p a numerelor de completare pentru fermioni va fi:

$$n_p = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_p = \frac{1}{e^{\frac{E_p - \mu}{\theta}} + 1} \quad \text{Distribuția Fermi – Dirac} \quad (12.20)$$

Observăm că distribuțiile cuantice se deosebesc prin semnul din fața unității de la numitor. Semnul « $-$ » în cazul distribuției Bose – Einstein și « $+$ » în cazul Fermi – Dirac.

12.6 Distribuția Boltzmann. Gazul clasic ideal

Este un caz – limită când $e^{-\frac{E_p - \mu}{\theta}} \ll 1$. Această condiție este echivalentă cu condiția (11.7) $\theta \gg \theta_0 \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$. Ținând cont de această condiție în expresiile (12.18) și/sau (12.20), le putem descompune după mărimea mică $e^{-\frac{E_p - \mu}{\theta}}$:

$$n_p = e^{\frac{\mu - E_p}{\theta}} \frac{1}{1 \pm e^{\frac{\mu - E_p}{\theta}}} = e^{\frac{\mu - E_p}{\theta}} \left[1 \pm e^{\frac{\mu - E_p}{\theta}} + \left(e^{\frac{\mu - E_p}{\theta}} \right)^2 \pm \dots \right] \approx e^{\frac{\mu}{\theta}} \times e^{-\frac{E_p}{\theta}} \quad (12.21)$$

De exemplu, pentru numărul total de particule în sistem N putem scrie:

$$N = \sum_p n_p = e^{\frac{\mu}{\theta}} \sum_p e^{-\frac{E_p}{\theta}} \pm \left(e^{\frac{\mu}{\theta}} \right)^2 \sum_p e^{-2\frac{E_p}{\theta}} + \dots \quad (12.22)$$

Dacă notăm printr-un $I(\theta) = \frac{1}{N} \sum_p e^{-\frac{E_p}{\theta}}$, atunci toată problema se reduce la determinarea lui $I(\theta)$.

Întrebări de control

1. Ce înțelegeți prin numere de completare? Care este condiția de normare pentru numerele de completare?
2. Definiția suma canonică cu ajutorul numerelor de completare.
3. Scrieți formula de calcul pentru valoarea medie a numerelor de completare.
4. Ce sunt bosonii? Dar fermionii?
5. Câți bosoni se pot afla în aceeași stare cuantică? Dar fermioni?
6. Formulați principiul de excluziune Pauli.
7. Formulați teorema Pauli.
8. Scrieți expresia matematică pentru valoarea medie a numerelor de completare în cazul distribuțiilor cuantice Bose – Einstein și Fermi – Dirac.

§ 13 Gazul ideal poliatomic

13.1 Modelul sistemelor de gaze ideale poliatomice

Examinăm acum un gaz moleculele cărui sunt formate din mai mulți atomi, adică un gaz poliatomic. Când avem un gaz monoatomic atomii lui pot fi considerați drept puncte materiale, care au trei grade de libertate ce corespund mișcării de translație de-a lungul coordonatelor X, Y, Z . Moleculele poliatomice posedă o anumită configurație și deja nu mai pot fi considerate puncte materiale. Astfel, pe lângă mișcarea de translație suntem obligați să luăm în calcul și rotația moleculei, oscilațiile atomilor în cadrul moleculei, chiar și excitațiile electronice (adică tranziția electronilor de pe un nivel energetic pe altul). Adică, pe lângă mișcarea de translație, avem o serie de *mișcări interioare*, iar Hamiltonianul sistemului va putea fi reprezentat în forma:

$$H = \frac{p^2}{2m} + H_{int}, \text{ unde } H_{int} = H_{rot} + H_{osc} + H_{el} \quad (13.1)$$

În mod similar, pentru funcția de undă vom avea:

$$\psi_{int} = \psi_{rot}\psi_{osc}\psi_{el} \quad (13.2)$$

$$\text{Pentru energia internă } E = E_k = E_{lm} + E_n + E_{el} \quad (13.3)$$

Dacă ținem cont de (13.3) în definiția sumei statistice Z obținem:

$$Z_{int} = \sum_k e^{-\frac{E_k}{\theta}} = \sum_{l,m} e^{-\frac{E_{lm}}{\theta}} \sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} \sum_{el} e^{-\frac{E_{el}}{\theta}} \quad (13.4)$$

$$\text{aici } \sum_{l,m} e^{-\frac{E_{lm}}{\theta}} = Z_{rot}, \sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} = Z_{osc}, \sum_{el} e^{-\frac{E_{el}}{\theta}} = Z_{el} \quad (13.5)$$

Pentru energia liberă specifică f vom avea:

$$f = \frac{F}{N} = f_0 + f_{rot} + f_{osc} + f_{el} \quad (13.6)$$

aici f_0 este cea parte a energiei libere ce provine de la mișcarea de translație a moleculei poliatomice.

Pentru energia internă specifică ε putem scrie:

$$\varepsilon = \frac{3}{2}\theta + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{osc} + \varepsilon_{el} \quad (13.7)$$

Iar pentru capacitatea termică c_v :

$$c_v = \frac{3}{2} + c_{rot} + c_{osc} + c_{el} \quad (13.8)$$

Amintim din cursul de mecanică cuantică că:

$$E_{lm} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, +l \quad (13.9)$$

unde I este momentul de inerție a moleculei.

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \quad (13.10)$$

E_n este energia unei oscilații armonice cu frecvența ω de-a lungul axei de simetrie a moleculei, adică molecula este văzută ca un oscilator armonic.

13.2 Teorema despre echipartiția energiei după gradele de libertate

În §11 deja s-a formulat legea clasică a echipartiției energiei moleculelor gazului ideal după gradele de libertate conform căreia unui grad de libertate îi corespunde energia $\theta/2$, sau în termenii cursului de fizică moleculară - $k_B T/2$. Deseori această afirmație este interpretată ca o teoremă:

Energia moleculei gazului ideal este egală cu $f \frac{\theta}{2}$, unde f este numărul gradelor de libertate ale moleculei.

O moleculă monoatomică are trei grade libertate ($f = 3$), care corespund mișcării de translație în spațiul tridimensional. La moleculele poliatomice la această valoare a lui f se adaugă și gradele de libertate ce corespund mișcărilor interioare (rotația moleculei, oscilația atomilor, excitațiile electronice – vezi 13.6)

13.3 Calcularea aportului rotației moleculelor gazului ideal poliatomic la energia internă și capacitatea termică a sistemului

Conform schemei de rezolvare a problemelor din fizica statistică (vezi p. 10.4) mai întâi va trebui să calculăm suma statistică a sistemului, iar ulterior, folosind relația (10.20) vom calcula energia internă. Vom nota prin Z_{rot} aportul rotației moleculei la suma statistică. Înlocuind (13.9) în (13.5) obținem:

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1) \right\} =$$

$$= \left\{ \sum_{lm=-l}^{m=+l} = 2l+1 \right\} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1) \right\} \quad (13.11)$$

Din (13.11) rezultă că valoarea lui Z_{rot} depinde de temperatura sistemului θ , sau de valoarea parametrului $\frac{\hbar^2}{I\theta}$. Astfel, suntem obligați să examinăm două cazuri – limită: cazul temperaturilor joase și cel al temperaturilor înalte.

a) Cazul temperaturilor joase $\theta \ll \hbar^2/I$. Din această inegalitate rezultă că $\exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{I\theta} \right\} \ll 1$. Ținem cont de aceasta în (13.11) și obținem:

$$Z_{rot} = 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}} + 5e^{-3\frac{\hbar^2}{I\theta}} + \dots \quad (13.12)$$

Notăm \hbar^2/I prin Δ și $3 = \omega_1$; $5 = \omega_2$; ... și Z_{rot} ia forma:

$$Z_{rot} = 1 + \omega_1 e^{-\frac{\Delta}{\theta}} + \omega_2 e^{-3\frac{\Delta}{\theta}} \quad (13.13)$$

În (13.13) avem o expresie de tipul $1+x$ unde $x \ll 1$. Pentru astfel de cazuri putem scrie $\ln(1+x) \approx x$. Deci $\ln Z_{rot} \approx \omega_1 e^{-\frac{\Delta}{\theta}}$. Înlocuim aceasta în (10.20) $\varepsilon = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}$ și avem:

$$\varepsilon_{rot} = \theta^2 \frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial \theta} = \omega_1 \Delta e^{-\frac{\Delta}{\theta}} + \dots = 3 \frac{\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}} \quad (13.14)$$

Așa cum exponenta din (13.14) tinde către zero, rezultă că și ε_{rot} tinde către zero. Astfel,

În cazul temperaturilor joase putem neglija cu aportul rotației moleculei gazului la energia ei internă.

Pentru aportul rotației moleculei la capacitatea termică c_{rot} în cazul temperaturilor joase obținem că el de asemenea tinde către zero, în virtutea relației $c_{rot} = \frac{\partial \varepsilon_{rot}}{\partial \theta}$. O expresie mai precisă poate fi obținută derivând (13.14):

$$c_{rot} = 3 \left[\frac{\hbar^2}{I\theta} \right]^2 \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{I\theta} \right\} + \dots \quad (13.15)$$

b) Cazul temperaturilor înalte $\theta \gg \hbar^2/I$.

Aplicăm în (13.11) formula Euler – Maclaurin:

$$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) = \int_0^{\infty} f(l) dl + \frac{f(0)}{2} + \frac{1}{12} f'(0) - \frac{1}{720} f'''(0) \quad (13.16)$$

unde $f(l) = (2l+1) \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1) \right\}$.

Pentru primul termen din (13.16) obținem:

$$\int_0^{\infty} f(l) dl = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1)} (2l+1) dl = \left\{ \begin{array}{l} y = l^2 + l \\ dy = (2l+1) dl \end{array} \right\} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} y} dy =$$

$$= \frac{2I\theta}{\hbar^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} y} d\left(\frac{\hbar^2}{2I\theta} y\right) = \frac{2I\theta}{\hbar^2} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{2I\theta}{\hbar^2} [-e^{-x}]_0^{\infty} = \frac{2I\theta}{\hbar^2} [0+1] = \frac{2I\theta}{\hbar^2} \quad (13.17)$$

$$\text{Pentru al doilea termen din (13.16) avem } f(0) = e^0 = 1 \quad (13.18)$$

$$\text{Pentru al treilea termen din (13.16) avem: } f'(0) = 2 - \frac{\hbar^2}{2I\theta} \quad (13.19)$$

$$\text{Pentru al patrulea termen din (13.16) avem: } f'''(0) = -12 \frac{\hbar^2}{2I\theta} \quad (13.20)$$

Înlocuind (13.17 – 13.20) în (13.16) obținem pentru aportul în cazul temperaturilor înalte a rotației moleculelor gazului la suma statistică, energia internă și capacitatea termică:

$$Z_{rot} \left(\frac{\hbar^2}{I\theta} \right) = \frac{2I\theta}{\hbar^2} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2I\theta} - \frac{1}{6} \frac{\hbar^2}{2I\theta} + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar^2}{2I\theta} \right)^2 + \dots \right] = \frac{2I\theta}{\hbar^2} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{2I\theta} + \dots \right] \quad (13.21)$$

$$\ln Z_{rot} = \ln \frac{2I\theta}{\hbar^2} + \ln \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{2I\theta} + \dots \right] \approx \ln \frac{2I\theta}{\hbar^2} + \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{2I\theta} \quad (13.22)$$

$$\varepsilon_{rot} = \theta^2 \frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial \theta} \approx \theta - \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{2I} \approx \theta \quad (13.23)$$

$$c_{rot} = \frac{\partial \varepsilon_{rot}}{\partial \theta} \approx 1 \quad (13.24)$$

Deci, rotația moleculelor are un aport la energia internă $\varepsilon_{rot} = \theta$, adică echivalent cu două grade de libertate ($f_{rot} = 2$), dacă luăm în considerare teorema despre echipartiția energiei moleculei gazului după gradele de libertate (fiecărui grad de libertate îi corespunde energia $\theta/2$). Aceste două grade de libertate corespund rotației moleculei în jurul axelor ei de simetrie. Astfel, în total, o moleculă bi-atomică are cinci grade de libertate: trei grade provin de la mișcarea de translație și două – de la rotația moleculei. Adică pentru energia moleculei bi-atomice putem scrie:

$$\varepsilon = \frac{5}{2} \theta = \frac{5}{2} k_B T \quad (13.25)$$

Aplicând (13.25) în definiția capacității termice, obținem:

$$c = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \frac{5}{2} \text{ sau } c = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{5}{2} k_B \quad (13.26)$$

Pentru un mol de gaz bi-atomic capacitatea termică molară va fi:

$$C_v = c N_A = \frac{5}{2} k_B N_A = \frac{5}{2} R \quad (13.27)$$

Reieșind din ecuația Mayer $C_p = C_v + R$, obținem $C_p = \frac{7}{2} R$ (13.28)

Acum trebuie să lămurim ce înțelegem prin temperaturi înalte $\theta \gg \hbar^2/I$. Pentru aceasta notăm $\hbar^2/I = \theta_{rot}$. E clar că valoarea θ_{rot} depinde de momentul de inerție al moleculei, adică de configurația ei. Datele experimentale pentru o serie de gaze sunt prezentate în Tab. 13.1

Gazul	H_2	HCl	N_2	CO	NO	O_2	Cl_2
$\theta_{rot} = \hbar^2/I, K$	170,8	30,6	5,72	5,54	4,94	4,18	0,71

Din aceste date rezultă că la temperatura camerei când se respectă relația $\theta \gg \theta_{rot}$ trebuie de luat în considerare rotația moleculei, adică de adăugat două grade libertate în cazul moleculelor bi-atomice și trei grade – în cazul moleculelor tri-atomice (deoarece ele au trei axe de simetrie).

13.4 Calcularea aportului oscilației atomilor din moleculele gazului ideal poliatomic la energia internă și capacitatea termică a sistemului

Fie o moleculă bi-atomică cu masele atomilor m_1 și m_2 . O astfel de moleculă poate fi privită ca un oscilator armonic cu masa redusă $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, frecvența oscilațiilor ω și amplitudinea oscilațiilor x . Hamiltonianul sistemului va avea forma: $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$. Iar nivelele energetice ale oscilatorului armonic, după cum se cunoaște din cursul de mecanică cuantică, sunt $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ (vezi 13.10). Înlocuind valoarea lui E_n în definiția sumei statistice, obținem:

$$Z_{osc} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{\hbar\omega}{\theta} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta} n} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} \left[1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}} + \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}} \right)^2 + \dots \right]$$

Aici avem o progresie geometrică descrescătoare cu primul termen $b_1 = 1$, rația $q = e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}} < 1$ și suma $S = \frac{b_1}{1-q}$. Deci, pentru suma statistică Z_{osc} putem scrie:

$$Z_{osc} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}} \quad (13.29)$$

Iar pentru aportul oscilației atomilor la energia internă avem:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{osc} &= \theta^2 \frac{\partial \ln Z_{osc}}{\partial \theta} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left[-\frac{\hbar\omega}{2\theta} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}} \right) \right] = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}} = \\ \varepsilon_{osc} &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \quad (13.30)\end{aligned}$$

Primul termen din (13.30) este cunoscut ca *energia oscilațiilor nule* (adică la 0 K). E clar că valoarea expresiilor (13.29) și (13.30) depinde mult de temperatura θ . Deci, și aici vom examina două cazuri – limită.

a) Cazul temperaturilor joase când $\theta \ll \hbar\omega$, limita cuantică $\frac{\hbar\omega}{\theta} \gg 1$, $e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} \gg 1$,

$$\varepsilon_{osc} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \approx \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}} + \dots \quad (13.31)$$

$$c_{osc} \approx \left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}} \quad (13.32)$$

În cazul temperaturilor joase capacitatea termică de oscilație tinde exponențial către zero.

b) Cazul temperaturilor înalte $\theta \gg \hbar\omega$. Aici iarăși folosim formula Euler – Maclaurin (13.16) și obținem pentru suma statistică:

$$\begin{aligned}Z_{osc} &= e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}n} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} \left[\int_0^{\infty} f(n)dn + \frac{f(0)}{2} + \frac{1}{12}f''(0) + \dots \right] = \\ &= e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} \left[\int_0^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}n} dn + \frac{1}{2} - \frac{1}{12} \frac{\hbar\omega}{\theta} e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}} + \dots \right] = \\ &= e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} \left[\frac{\theta}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} - \frac{1}{12} \frac{\hbar\omega}{\theta} + \dots \right] = \frac{\theta}{\hbar\omega} \left[e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} + \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{\theta} e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} - \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} + \dots \right] = \\ &\quad \lim_{\frac{\hbar\omega}{2\theta} \rightarrow 0} e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} = 1 \\ Z_{osc} &= \frac{\theta}{\hbar\omega} [1 + \dots] \quad (13.33)\end{aligned}$$

Așa cum $\frac{\hbar\omega}{\theta} \ll 1$, în (13.30) descompunem exponenta după mărimea mică x , $e^x = x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \dots$ și obținem:

$$\varepsilon_{osc} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\frac{\hbar\omega}{\theta} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{\theta} + \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 + \dots \right]} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\theta}{1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{\theta} + \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 + \dots} \quad (13.34)$$

Din (13.34) rezultă că, pe lângă energia oscilațiilor nule $\frac{\hbar\omega}{2}$, aportul oscilațiilor atomilor este echivalent cu două grade de libertate. Pentru aportul oscilațiilor atomilor la capacitatea termică din (13.34) obținem:

$$c_{osc} = \frac{\partial \varepsilon_{osc}}{\partial \theta} = 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 \approx 1 \quad (13.35)$$

E clar că oscilațiile atomilor în cadrul moleculei trebuie luate în considerare la temperaturi mult mai mari decât $\theta_{osc} = \hbar\omega$. În Tabelul 13.2 sunt prezentate θ_{osc} pentru câteva gaze.

Gazul	H_2	D_2	HCl	N_2	CO	NO	O_2	Cl_2
θ_{osc} , K	6215	4394	4227	3374	3103	2719	2256	808

Din acest tabel e clar că la temperatura camerei $T \approx 300 K$ putem neglija cu aportul oscilației atomilor la energia internă și capacitatea termică. Dacă comparăm datele din Tab. 13.1 și Tab 13.2 observăm că θ_{osc} este de cca 10^2 ori mai mare decât θ_{rot} . Este de așteptat că θ_{el} să fie și ele de cca o sută ori mai mari decât θ_{osc} , adică de ordinul $10^5 K$. Dar la astfel de temperaturi majoritatea moleculelor poliatomice disociază.

Întrebări de control

1. Ce înțelegeți prin mișcări interioare?
2. Care este energia unei oscilații armonice cu frecvența ω ?
3. Formulați teorema despre echipartiția energiei moleculei după gradele de libertate.
4. Care este aportul rotației moleculei la energia internă și capacitatea termică în cazul temperaturilor joase?
5. Care este aportul rotației moleculei la energia internă și capacitatea termică în cazul temperaturilor înalte?
6. Scrieți formula de calcul pentru suma statistică în cazul oscilației atomilor?
7. Care este aportul oscilației atomilor la energia internă și capacitatea termică în cazul temperaturilor joase?
8. Care este aportul oscilației atomilor la energia internă și capacitatea termică în cazul temperaturilor înalte?

Cap. 6 Sisteme termodinamice de oscilatori independenți

§ 14 Capacitatea termică a corpurilor solide

14.1 Teoria calitativă a capacității termice a corpurilor solide

Corpul solid este un colectiv compus din N atomi, ce interacționează puternic între ei. Astfel corpul solid poate fi privit ca o moleculă din N atomi cu foarte multe grade de libertate, care stau la baza mișcării termice din interiorul corpului solid.

Examinăm un model simplu a corpului solid, care presupune că:

- Rețeaua cristalină este fără defecte, adică în fiecare nod al rețelei cristaline se află câte un atom.
- Se examinează numai oscilații armonice ale atomilor din nodurile rețelei cristaline, adică amplitudinea oscilațiilor x este mult mai mică decât constanta d a rețelei cristaline $x \ll d$, sau cel puțin $x \approx 0,1 d$.
- Fiecărui atom îi atribuim 3 oscilații independente una de alta (sau normale). Adică avem o mulțime $\{\omega\}$ formată din $3N$ frecvențe.

Astfel energia internă a corpului solid va fi suma energiei a $3N$ oscilatori:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2}\right), \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (14.1)$$

iar suma statistică a sistemului – produsul sumelor statistice a oscilatorilor independenți:

$$Z = \prod_{\omega=\omega_1}^{\omega=3N} z_{\omega}, \quad z_{\omega} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}} \quad (14.2)$$

$$F = -\theta \ln Z = -\theta \sum_{\omega} z_{\omega} = \sum_{\omega} \frac{\hbar\omega}{2} + \theta \sum_{\omega} \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}) \quad (14.3)$$

Pentru a calcula valoarea concretă a energiei interne e necesar ca în aceste formule să trecem de la sumarea după frecvențele $\{\omega\}$ la integrarea după spațiul fazic:

$$E = \int \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \right) d\Gamma \quad (14.4)$$

În concluzie, pentru a soluționa problema capacității termice a corpului solid este necesar să definim elementul $d\Gamma$ a spațiului fazic sau modul cum sunt distribuite frecvențele $\{\omega\}$.

14.2 Modelul Einstein al capacității termice a corpurilor solide

Einstein a presupus că toate nodurile rețelei cristaline oscilează cu una și aceeași frecvență ω_E , adică $d\Gamma$ are forma:

$$d\Gamma = 3N \delta(\omega - \omega_E) \text{ unde } \delta = \begin{cases} 1 & \text{dacă } \omega = \omega_E \\ 0 & \text{dacă } \omega \neq \omega_E \end{cases} \quad (14.5)$$

În acest caz formula pentru energia internă E se obține ușor din (14.4) și (14.5):

$$E = 3N \left(\frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{\theta}} - 1} \right) \quad (14.6)$$

Aplicăm la (14.6) definiția capacității termice și obținem:

$$c_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\{T_E/T\}}{[\exp\{T_E/T\} - 1]^2} \quad \text{unde } \frac{\hbar\omega_E}{k_B} = T_E \quad (14.7)$$

Pentru (14.7) examinăm două cazuri – limită:

a) Cazul temperaturilor joase $T \ll T_E$. Aici putem neglija cu unitatea de la numitorul din (14.7), iar rezultatul obținut nu corespunde datelor experimentale pentru capacitatea termică, doar că $c_V \rightarrow 0$ la $\theta \rightarrow 0$.

b) Cazul temperaturilor înalte $T \gg T_E$ sau $k_B T \gg \hbar\omega_E$ iar exponenta poate fi descompusă $\exp\{T_E/T\} \approx 1 + \frac{T_E}{T} + \dots$. Ținem cont de acest lucru în (14.7) și obținem:

$$c_V \approx 3R \quad (14.8)$$

Acest rezultat este cunoscut în fizică ca *legea Dulong – Petit* și deja este mai aproape de datele experimentale și poate fi interpretat că fiecare atom din nodurile rețelei cristaline are 6

grade de libertate (3 grade se referă la proiecțiile impulsului p_x, p_y, p_z , adică la energia cinetică, iar alte 3 – la proiecțiile coordonatei, adică la energia potențială).

Subliniem că expresia (14.8) este scrisă pentru un mol de corp solid. Capacitatea termică specifică, care revine la o moleculă, va fi $c_V \approx 3k_B$.

În concluzie:

Modelul Einstein a capacității termice a corpului solid corespunde satisfăcător cu datele experimentale doar la temperaturi înalte și anume capacitatea termică molară este $c_V \approx 3R$.

14.3 Modelul Debye al capacității termice a corpurilor solide

În realitate nu putem considera independente una de alta oscilațiile atomilor din nodurile rețelei cristaline, deoarece abaterea unui nod de la poziția sa de echilibru este resimțită de nodurile vecine. Din această cauză modelul Einstein nu corespunde datelor experimentale în cazul temperaturilor joase.

Deci avem o superpoziție a oscilațiilor individuale ale atomilor, care rezultă într-o undă care se propagă de-a lungul cristalului. Dacă lungimea de undă λ a acestor oscilații este mult mai mare decât constanta rețelei cristaline ($\lambda \gg d$), atunci spunem că avem unde acustice – fononi. Pentru fiecare frecvență ω avem o oscilație longitudinală și două transversale. Astfel, pentru densitatea oscilațiilor putem scrie:

$$\frac{1}{V} d\Gamma(\omega) = 2 \frac{\omega^2 d\omega}{c_{\perp}^3 2\pi^2} + \frac{\omega^2 d\omega}{c_{\parallel}^3 2\pi^2} \quad (14.10)$$

Notăm prin c viteza medie a propagării fononilor $\frac{3}{c^3} = \frac{2}{c_{\perp}^3} + \frac{1}{c_{\parallel}^3}$, și atunci obținem că numărul oscilațiilor $3N$ este definit ca:

$$3N = \int d\Gamma(\omega) = \int_0^{\omega_{max}} V \frac{3\omega^2 d\omega}{c^3 2\pi^2} = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \frac{\omega_{max}^3}{3}, \quad (14.11)$$

aici $\omega_{max} = \omega_D$ – frecvența Debye, sau frecvența Debye de tăiere a integralelor (după numele lui Peter Debye, fizician și chimist american de origine olandeză, laureat al Premiului Nobel la chimie în 1936). Astfel,

esența modelului propus de Debye este că atomii din nodurile rețelei cristaline efectuează oscilații cu toate frecvențele posibile: de la zero până la o frecvență maximă ω_{max} numită și frecvența Debye ω_D .

Deci pentru $d\Gamma(\omega)$ putem scrie:

$$d\Gamma(\omega) = \begin{cases} \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} = \frac{9N}{\omega_{max}^3} \omega^2 d\omega & \text{dacă } \omega < \omega_{max} \\ 0 & \text{dacă } \omega > \omega_{max} \end{cases} \quad (14.12)$$

Putem calcula folosind (14.11) lungimea de undă Debye:

$$\lambda_{min} = \frac{2\pi c}{\omega_{max}} = \left(\frac{4}{3}\pi \frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \sim d \quad (14.13)$$

Adică tăierea Debye este echivalentă cu cerința să nu existe fononi cu lungimea de undă mai mică decât distanța d între atomi. Adică

Modelul Debye este fezabil în regiunea undelor lungi $\lambda \gg d$ sau $\omega < \omega_D$.

- 1 Cazul temperaturilor joase $T \ll T_D$ sau $\theta \ll \hbar\omega_D$, adică $\exp\left\{-\frac{\theta_D}{\theta}\right\} \ll 1$.

În acest caz al doilea termen din (14.6) poate fi reprezentat într-o formă generală:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{e^x - 1} dx = \Gamma(n)\xi(n) = \left| \begin{array}{l} n = 4 \\ \Gamma(4) = 3! \\ \xi(4) = \frac{\pi^4}{90} \end{array} \right| = \frac{\pi^4}{15} \quad (14.14)$$

$$E = E_0 + 3 \frac{\pi^4}{15} R \frac{T^4}{T_D^3} \quad (14.15)$$

$$c_V = 12 \frac{\pi^4}{15} R \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \quad (14.16)$$

Astfel,

spre deosebire de modelul Einstein, unde capacitatea termică depinde exponențial de temperatură în cazul temperaturilor joase, la modelul Debye capacitatea termică $c_V \sim T^3$.

2 Cazul temperaturilor înalte $T \gg T_D$ sau $\theta \gg \hbar\omega_D = \theta_D$.

Vom ține cont de acest lucru în al doilea termen din formula pentru energia internă specifică:

$$\varepsilon = \frac{E}{N} \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \right) \frac{9\omega^2}{\omega_{max}^3} d\omega = \dots = \frac{9}{8}\theta_D + 9 \frac{\theta^4}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{\theta}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (14.17)$$

Aici notăm $3 \frac{\theta^3}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{\theta}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$ prin funcția Debye $D(\frac{\theta_D}{\theta})$, care se transformă rapid în unu, și obținem:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 3\theta \text{ sau pentru un mol } \varepsilon = \varepsilon_0 + 3RT \quad (14.18)$$

De aici obținem că

modelul Debye pentru capacitatea termică a unui mol de orice corp solid la temperaturi înalte ne dă un rezultat conform datelor experimentale:

$$c_V = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = 3R \quad \text{legea Dulong – Petit} \quad (14.19)$$

Trebuie să subliniem încă o dată că acest rezultat este o consecință directă a teoremei despre echipartiția energiei moleculei după gradele de libertate. De asemenea, de aici rezultă că putem neglija cu aportul fononilor la capacitatea termică a corpului solid.

Întrebări de control

- 1 Ce înțelegeți prin oscilații armonice ale atomilor din nodurile rețelei cristaline?
- 2 Care este presupunerea lui Einstein referitor la oscilațiile atomilor din nodurile rețelei cristaline?
- 3 Care este rezultatul modelului Einstein pentru cazul temperaturilor joase?
- 4 Care este rezultatul modelului Einstein pentru cazul temperaturilor înalte?
- 5 Formulați legea Dulong – Petit?
- 6 Ce înțelegeți prin fononi?
- 7 Care este presupunerea lui Debye referitor la oscilațiile atomilor din nodurile rețelei cristaline?
- 8 Ce înțelegeți prin frecvența de tăiere?
- 9 Care este rezultatul modelului Debye pentru cazul temperaturilor joase?
- 10 Care este rezultatul modelului Debye pentru cazul temperaturilor înalte?

§ 15 Calcularea capacității termice a corpului solid

15.1 Legea clasică a echipartiției energiei după gradele de libertate

Vom calcula energia internă a corpului solid reieșind din distribuția canonică Gibbs. Fie $d\omega$ este probabilitatea că particula se află în starea cu energia ε :

$$d\omega = \frac{\exp\{-\varepsilon/k_B T\} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\int \exp\{-\varepsilon/k_B T\} dp_x dp_y dp_z dx dy dz} \quad (15.1)$$

Atunci valoarea medie a energiei particulei $\bar{\varepsilon}$ va fi:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int \varepsilon \exp\{-\varepsilon/k_B T\} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\int \exp\{-\varepsilon/k_B T\} dp_x dp_y dp_z dx dy dz} \quad (15.2)$$

Energia particulei ε este compusă din energia cinetică și energia potențială. Pentru energia cinetică putem scrie:

$$\varepsilon_{cin} = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (15.3),$$

iar pentru a calcula energia potențială ε_{pot} examinăm fiecare particulă ca un oscilator armonic ce efectuează oscilații sub acțiunea forței $F = -DX$, unde mărimea D depinde de structura corpului solid dat și semnul « - » arată că forța F acționează în direcția opusă deplasării X .

$$\varepsilon_{pot} = -\int F dX = D \left(\int_0^x x dx + \int_0^y y dy + \int_0^z z dz \right) = \frac{D}{2} (x^2 + y^2 + z^2) \quad (15.4)$$

Dacă introducem coordonatele generalizate: $x_1 = x$; $x_2 = y$; $x_3 = z$; $x_4 = p_x$; $x_5 = p_y$; $x_6 = p_z$, atunci energia totală a unei particule va fi $\varepsilon = \sum_{i=1}^6 a_i x_i^2$, iar pentru un mol vom avea:

$$U = N_A \frac{\int \sum_{i=1}^6 a_i x_i^2 \exp\{-\sum_{i=1}^6 a_i x_i^2 / k_B T\} dx_1 \dots dx_6}{\int \exp\{-\sum_{i=1}^6 a_i x_i^2 / k_B T\} dx_1 \dots dx_6} \quad (15.5)$$

Notăm numitorul din (15.5) prin J și numărătorul – prin I . Adică:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{a_1 x_1^2}{k_B T}\right\} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{a_6 x_6^2}{k_B T}\right\} dx_6 \quad (15.6)$$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} a_1 x_1^2 \exp\left\{-\frac{a_1 x_1^2 + \dots + a_6 x_6^2}{k_B T}\right\} dx_1 \dots dx_6 + \dots \int_{-\infty}^{+\infty} a_6 x_6^2 \exp\left\{-\frac{a_1 x_1^2 + \dots + a_6 x_6^2}{k_B T}\right\} dx_1 \dots dx_6 \quad (15.7)$$

$$\frac{I}{J} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} a_1 x_1^2 \exp\left\{-\frac{a_1 x_1^2}{k_B T}\right\} dx_1}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{a_1 x_1^2}{k_B T}\right\} dx_1} + \dots + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} a_6 x_6^2 \exp\left\{-\frac{a_6 x_6^2}{k_B T}\right\} dx_6}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{a_6 x_6^2}{k_B T}\right\} dx_6} \quad (15.8)$$

$$\frac{I}{J} = 6 \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} a x^2 \exp\left\{-\frac{a x^2}{k_B T}\right\} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{a x^2}{k_B T}\right\} dx} \quad (15.9)$$

În (15.9) trecem la o altă variabilă $y = \frac{a}{k_B T} x^2$, folosim definiția funcției gamma $\Gamma(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} dx$ și obținem:

$$\frac{I}{J} = 6 \frac{a(a/k_B T)^{-3/2} \Gamma(3/2)}{(a/k_B T)^{-1/2} \Gamma(1/2)} = 6 k_B T \frac{(2!/2^2)\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}} = 3 k_B T \quad (15.10)$$

(15.10) este de fapt energia unei particule, iar pentru energia internă U a unui mol trebuie să înmulțim această mărime cu N_A și vom avea:

$$U = N_A \frac{I}{J} = 3 k_B N_A T = 3RT \quad (15.11)$$

Astfel, din (15.11) rezultă deja cunoscuta lege Dulong – Petit pentru capacitatea termică a unui mol de corp solid:

$$c_V = 3R \quad (15.12)$$

Subliniem că cifra 6 din aceste formule nu este altceva decât numărul coordonatelor generalizate, adică numărul gradelor de libertate a particulei. Deci, (15.10) este și legea clasică a echipartiției energiei moleculei după gradele de libertate dacă o scriem în forma:

$$\varepsilon = f \frac{k_B T}{2} \quad \text{unde } f = 6 \quad (15.13)$$

15.2 Capacitatea termică specifică

Un rezultat important al punctului precedent din acest paragraf este că toate corpurile solide au aceeași capacitate termică molară. Adică un mol de orice corp solid are capacitatea termică egală cu $3R$. Tot așa și energia internă a unui mol de orice corp solid este egală cu $3RT$.

Iar pentru a calcula capacitatea termică sau energia internă a unei cantități de substanță va trebui să înmulțim aceste rezultate cu numărul de moli $\nu = m/\mu$. Astfel vom obține:

- Pentru capacitatea termică $C = 3R m/\mu$ (15.14)

- Pentru energia internă $U = 3RT m/\mu$ (15.15)

De aici, dacă împărțim la masa m , putem obține și formulele pentru capacitatea termică specifică și energia internă specifică (pentru o unitate de masă):

- Pentru capacitatea termică specifică $c = 3R/\mu$ (15.16)

- Pentru energia internă $U = 3RT/\mu$ (15.16)

Întrebări de control

1. Scrieți formulele de calcul pentru capacitatea termică, capacitatea termică molară și capacitatea termică specifică a corpului solid.
2. Scrieți formulele de calcul pentru energia internă, energia internă a unui mol și energia internă specifică a corpului solid.