

UNIVERSITATEA "C.I. PARHON"

FACULTATEA DE MATEMATICI SI FIZICA

CURS DE FIZICA STATISTICA SI
MECANICA CUANTICA.

II. Mecanică statistică și
introducere în teoria cuantică veche.

de Prof. Serban Titeica

FACULTA
BIBLIOTECĂ

București
1951

prin cele două principii ale termodinamicii :

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T}, \quad \delta U = \delta L + \delta Q, \quad (4)$$

sau, eliminând pe δQ ,

$$\delta S = \frac{\delta U - \delta L}{T}, \quad (5)$$

unde T este temperatura absolută a sistemului.

Dacă în relația (5) înlocuim pe δL cu valoarea sa (1), obținem

$$\delta S = \frac{\delta U - \sum F_i \delta \lambda_i}{T} \quad (6)$$

Această ecuație trebuie să fie identică cu ecuația (3), deci identificând coeficienții diferențialelor variabilelor independente se capătă

$$\left[\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial \lambda_i} = - \frac{F_i}{T} \right] \quad (7)$$

Din cunoașterea ecuației caracteristice (2) se poate obține prin derivare atât temperatura sistemului, cât și forțele generalizate care acționează asupra lui în starea considerată. Prin aceasta datele comportării termodinamice a sistemului sînt perfect definite.

Dezavantajul ecuației caracteristice (2) constă în faptul că în ea figurează entropia ca mărime primitivă, iar temperatura ca mărime derivată definită prin prima ecuație (7). Dar entropia nu este o mărime direct accesibilă experienței, pe când temperatura este în general foarte ușor de determinat. De aceea e preferabil să se lucreze cu alte ecuații caracteristice, în care temperatura figurează ca mărime primitivă. O astfel de ecuație se obține exprimând energia liberă F în funcție de temperatura T și de parametrii exteriori $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$:

$$F = U - TS = \psi(T, \lambda_1, \dots, \lambda_n) \quad (8)$$

Consecințele asupra comportării termodinamice a sistemului

C a p i t o l u l I

PRINCIPIILE MECANICII STATISTICE

§ 1.- Recapitularea noțiunilor termodinamice. - Câte două principii fundamentale ale termodinamicii ne învață modul cum putem deduce toate proprietățile termice ale unui sistem din cunoașterea unei singure relații între mărimile care caracterizează starea sistemului. Această relație se numește "ecuație caracteristică termică a sistemului" și poate avea diferite forme, după alegerea mărimilor de stare considerate ca primitive.

Forma care rezultă cel mai direct din principiul al doilea al termodinamicii este aceea în care entropia S este exprimată în funcție de energia U și de un număr de parametri $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$; acești parametri caracterizează situația sistemului considerat în raport cu lumea exterioară și prin variația lor se poate exercita asupra sistemului un lucru mecanic $\delta\mathcal{L}$ de forma

$$\delta\mathcal{L} = \sum F_i \delta\lambda_i \quad (1)$$

coeficienții F_i din această expresiune se numesc "forțele generalizate" care se exercită asupra sistemului. În special, dacă sistemul e un fluid, volumul V este un astfel de parametru, iar lucrul mecanic corespunzător este $-p\delta V$, deci $-p$ (unde p înseamnă presiunea fluidului) este forța generalizată corespunzătoare volumului.

Ecuația caracteristică se scrie atunci

$$S = f(U, \lambda_1, \dots, \lambda_n) \quad (2)$$

Prin diferențierea totală a acestei relații se obține

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial U} \delta U + \sum \frac{\partial S}{\partial \lambda_i} \delta \lambda_i \quad (3)$$

Sensul fizic al derivatelor parțiale care figurează în această egalitate se obține folosind relațiile prin care sunt ex-

Din identificarea celor două expresii ale diferențialei totale rezultă

$$\frac{\partial G_1}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial G_1}{\partial F_1} = -\lambda_1, \quad \frac{\partial G_1}{\partial \lambda_i} = F_i \quad (i=2, \dots, n) \quad (12)$$

În același mod se pot introduce ca mărimi primitive oricare alte forțe generalizate. Ecuațiile caracteristice astfel obținute nu prezintă interes pentru considerațiile care urmează, așa încât nu vom insista asupra lor.

Din moment ce proprietățile termodinamice ale unui sistem sunt conținute în ecuația sa caracteristică, se pune problema de a determina această ecuație. Principiile termodinamicii nu ne permit să rezolvăm această problemă. Tot ceea ce putem face, pe baza acestor principii, este de a indica ce anume date experimentale sunt necesare pentru a determina pe cale empirică o astfel de ecuație. Această constatare fundamentală pune în evidență caracterul incomplet al termodinamicii. Pentru a trata o problemă termodinamică concretă, avem nevoie de un număr de date pe care termodinamica trebuie să le împrumute din altă parte. Dar, până la proba contrară, această "altă parte" nu poate fi decât experiența; în adevăr, orice ecuație caracteristică conține una dintre cele două mărimi fundamentale tipice termodinamice, adică entropia și temperatura. Aceste mărimi nu sunt definite decât în cadrul termodinamicii; nici unul dintre celelalte capitole ale fizicii teoretice, studiate până acum, nu permit să se definească aceste mărimi. Un exemplu tipic al acestei situații este rezultatul cercetărilor expuse în capitolul precedent : pe cale termodinamică nu se poate determina complet distribuția spectrală a energiei radiante, ci rămâne necunoscută o funcțiune de raportul

$$\frac{\nu}{T}$$

§2.- Postulatele fundamentale ale mecanicii statistice.

O indicație asupra direcției în care trebuie căutată soluția dificultății de care ne-am lovit mai sus ne e dată de teoria cinetică a gazelor. În această teorie se admite că un gaz e constituit dintr'un număr foarte mare de molecule care se agită desordonat în interiorul recipientului în care e conținut gazul. Starea de echilibru termodinamic este numai aparent o stare invariabilă în timp ; de fapt, ceea ce nu variază în timp sunt proprietățile mijlocii ale sistemului de molecule. Deasemenea, ceea ce în termodinamică se numește energia

se deduce, ca și în cazul precedent, prin diferențierea acestei relații și folosirea ecuațiilor (4) care conțin formularea principiilor termodinamicii:

$$\begin{aligned}\delta F &= \delta U - T \delta S - S \delta T = \delta U - \delta Q - S \delta T \\ &= \delta \mathcal{L} - S \delta T = \sum F_i \delta \lambda_i - S \delta T = \sum \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} \delta \lambda_i + \frac{\partial F}{\partial T} \delta T.\end{aligned}$$

Prin identificarea celor două expresii ale diferențialei totale căpătăm

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_i} = F_i, \quad -\frac{\partial F}{\partial T} = S, \quad (9)$$

deci putem afla imediat forțele generalizate care acționează asupra sistemului cât și entropia lui. Energia U se obține prin relația

$$U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T}, \quad (10)$$

care nu este altceva decât ecuația lui Gibbs - Helmholtz. Se mai pot obține alte ecuații caracteristice considerând una sau mai multe forțe generalizate F_i ca mărimi primitive, iar parametrii respectivi λ_i ca mărimi derivate. De exemplu, putem exprima potențialul termodinamic $G_1 = F - F_1 \lambda_1$ în funcție de temperatură, forța F_1 și parametrii $\lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n$.

$$G_1 = F - F_1 \lambda_1 = \Psi(T, F_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n) \quad (11)$$

Prin diferențiere se obține

$$\begin{aligned}\delta G_1 &= \frac{\partial G_1}{\partial T} \delta T + \frac{\partial G_1}{\partial F_1} \delta F_1 + \sum_{i=2}^n \frac{\partial G_1}{\partial \lambda_i} \delta \lambda_i = \delta F - F_1 \delta \lambda_1 - \lambda_1 \delta F_1 \\ &= \delta \mathcal{L} - S \delta T - F_1 \delta \lambda_1 - \lambda_1 \delta F_1 = \sum_{i=1}^n F_i \delta \lambda_i - F_1 \delta \lambda_1 - \lambda_1 \delta F_1 - S \delta T \\ &= \sum_{i=2}^n F_i \delta \lambda_i - \lambda_1 \delta F_1 - S \delta T.\end{aligned}$$

funcțiune $L(q, \dot{q})$, care depinde atât de coordonatele generalizate q , cât și de vitezele $\dot{q}$ și, eventual, de timp. Ecuațiile diferențiale ale mișcării sistemului sunt ecuațiile lui Lagrange.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (13)$$

O mișcare e perfect determinată dacă se dau condițiile inițiale, adică valorile q care le iau, la un moment inițial dat t_0 , atât coordonatele q cât și vitezele $\dot{q}$. Pentru descrierea mișcării se poate folosi un limbaj geometric, admitând că variabilele q sunt coordonatele unui punct într'un spațiu cu n dimensiuni, numit "spațiul configurațiilor" sistemului. Mișcarea este cunoscută dacă se știe modul cum se deplasează punctul reprezentativ în spațiul configurațiilor. O mișcare e perfect determinată, dacă se cunoaște atât

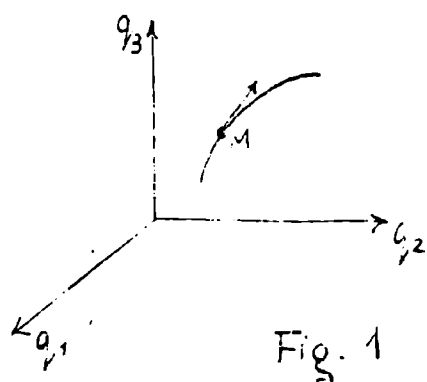


Fig. 1

punctul reprezentativ M la momentul inițial t_0 , cât și "vectorul viteză", de componente $\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n$ la acest moment.

O altă metodă folosită în mecanica analitică este metoda ecuațiilor canonice. Ea este echivalentă din punct de vedere matematic cu metoda ecuațiilor lui Lagrange, dar

prezintă însemnate avantaje pentru problemele mecanicii statistice. În această metodă, "starea" mecanică a sistemului este definită nu prin variabilele de poziție q și prin vitezele $\dot{q}$, ci prin variabilele de poziție q și prin impulsurile generalizate $p_1, \dots, p_n$. Acestea din urmă sunt definite prin relațiile

$$p_i = \frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}_i} \quad (i=1, \dots, n) \quad (14)$$

Introducând "funcțiunea hamiltoniană" H , definită prin

$$H = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - L \quad (15)$$

și presupunând că în această funcțiune s'au înlocuit vitezele $\dot{q}$ prin impulsurile p , date de (14), ecuațiile diferențiale ale miș-

internă a gazului nu e altceva decât energia cinetică de agitație a moleculelor. Pe baza acestui model simplu, teoria cinetică ne permite să deducem pe cale teoretică toate proprietățile termodinamice ale gazului.

Ideile fundamentale precum și metodele teoriei cinetice a gazelor pot fi generalizate astfel încât, cu ajutorul lor, orice sistem termodinamic să devină accesibil unui studiu teoretic. În capitolul de față vom expune această generalizare, care poartă numele de "mecanica statistică". Ne vom ocupa în special de sistemele constituite numai din materii trecerea la cazul în care sistemul conține și radiație nu prezintă dificultăți principale. Vom admite deci că un astfel de sistem e constituit dintr'un număr mare de particule materiale în continuă agitație, agitația fiind datorită atât inerției particulelor, cât și eventualelor forțe care acționează fie între diferitele particule, sau între fiecare particulă și lumea înconjurătoare. Vom admite deasemenea că întreaga energie a sistemului este energie mecanică, atât cinetică cât și potențială. Pentru ca modelul nostru să fie în concordanță cu cerințele principiului întâi al termodinamicii, vom admite că toate forțele, atât cele interioare, cât și cele exterioare, sunt conservative. În adevăr, în termodinamică există unor forțe neconservative care au efect transformarea energiei mecanice în alte forme de energie; în ipoteza noastră, însă, orice energie este de fapt o energie mecanică, deci e natural să postulăm conservarea ei, deci existența numai a forțelor conservative.

Pentru a descrie comportarea mecanică a unui astfel de sistem, ne vom folosi de acele metode ale mecanicii raționale, în care proprietățile fundamentale discutate mai sus apar în evidență, fără ca totuși să fie nevoie de a preciza exact structura sistemului; acestea sunt metodele mecanicii analitice. În mecanica analitică, proprietățile cinematice ale sistemului sunt descrise printr'un număr de variabile $q_1, q_2, \dots, q_n$, numite coordonatele generalizate (de poziție) ale lui Lagrange. Numărul n se numește "numărul de grade de libertate" ale sistemului. A cunoaște mișcarea sistemului înseamnă a cunoaște modul cum coordonatele q depind de timp. Pentru aceasta, e necesar să se cunoască proprietățile dinamice ale sistemului, definite în mecanica analitică printr'o singură

dat t va fi reprezentată printr'un punct de coordonate $p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n$, într'un spațiu cu $2n$ dimensiuni, numit "spațiul fazelor" sistemului; mișcarea sistemului e cunoscută dacă știm cum se deplasează acest punct în spațiul fazelor. Observăm că o mișcare e perfect determinată dacă se dă numai punctul reprezentativ M la momentul inițial t_0 ; "viteza" în spațiul fazelor, adică vectorul de componente $\dot{p}_1, \dots, \dot{p}_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n$, e perfect determinată în fiecare

punct prin ecuațiile canonice (16), prin urmare nu constituie o dată independentă de poziția în spațiul fazelor. Această constatare e traducerea în limbaj geometric a faptului că sunt necesare $2n$ date inițiale pentru determinarea unei mișcări.

Până acum nu am făcut altceva decât să recapitulăm metodele mecanicii analitice, și încă nu se vede cum putem introduce noțiunile termodinamice fundamentale în cadrul acestei mecanici. Constatarea de bază, prin care această introducere devine posibilă, rezultă din ipoteza noastră că sistemul mecanic este constituit dintr'un număr enorm de mare de particule, deci că este un sistem cu un număr enorm de mare de grade de libertate. Chiar dacă structura lui mecanică e perfect cunoscută, pentru a-i determina mișcarea e nevoie să se cunoască datele inițiale, deci valoarea numerică a unui număr imens de parametri. Din contra, termodinamica specifică "starea" unui sistem dând valoarea numerică a unui număr mic de mărimi; cunoașterea acestui număr mic de date este însă insuficientă pentru a determina "starea" sistemului în sensul mecanic al cuvântului. Există un număr enorm de stări mecanice distincte care sunt toate compatibile cu una și aceeași stare termodinamică. Modelele mecanice, de care ne vom servi pentru a explica comportarea sistemelor termodinamice, sunt deci sisteme mecanice incomplet definite.

§ 3.- Colectiv virtual. Distribuția în spațiul fazelor.

Probabilități. Din discuția precedentă rezultă că existe multe puncte în spațiul fazelor, reprezentând stări mecanice diferite compatibi-

scrie în forma canonică

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i=1, \dots, n) \quad (16)$$

Un sistem mecanic este definit din punct de vedere cinematic prin variabilele canonice q și p , iar din punct de vedere dinamic prin cunoașterea funcției hamiltoniene H , exprimată cu ajutorul acestor variabile canonice și, eventual, al timpului. O mișcare a sistemului este perfect definită dacă se dau valorile inițiale, la timpul t_0 , ale variabilelor canonice q și p .

Un prim avantaj al formei canonice (16) pentru nevoile mecanicii statistice rezultă din semnificația fizică a funcției H : se știe că ea reprezintă energia mecanică totală a sistemului. Principiul conservării energiei mecanice se verifică imediat pe forma canonică (16) dacă H nu depinde explicit de timp, atunci

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i = \sum_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} = 0,$$

deci $H = \text{const.}$ În termodinamică nu se studiază însă numai sisteme izolate, fără interacțiuni cu exteriorul. Energia unui sistem neizolat nu e constantă, variația ei fiind egală cu suma algebrică a lucrului mecanic și a căldurii primite din exterior. Pentru a putea studia astfel de procese în mecanica statistică, vom admite că funcțiunea hamiltoniană H a sistemului nu depinde explicit de timp, dar că depinde, în afară de coordonatele canonice p și q ale sistemului, de un număr r de parametri "exteriori" $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r$ prin care e descrisă interacțiunea dintre sistem și lumea exterioară. Atâta timp cât acești parametri sunt constanți, energia sistemului rămâne și ea constantă. Printr-o variație a acestor parametri putem furniza sistemului un lucru mecanic și deci îl putem varia energetic.

Pentru descrierea mișcării sistemului vom folosi și în acest caz un limbaj geometric, care ne va fi de mare folos în dezvoltările ulterioare ale teoriei. "Starea" mecanică la un moment

rei ce puncte reprezentative conținute în acea regiune. În special, integrala întinsă la tot spațiul fazelor are valoarea N , egală cu numărul total al elementelor colectivului virtual

$$\int_{\Omega} \rho(p, q) \cdot dV = N. \quad (17)$$

O altă funcțiune importantă, prin care se poate caracteriza distribuția colectivului virtual în spațiul fazelor, poate fi definită considerând fracțiunea $\frac{\Delta N}{N}$ din numărul total N de puncte, a acelor puncte care sunt conținute în elementul de volum ΔV . Această fracțiune se numește "probabilitatea pentru ca punctul reprezentativ să se găsească în elementul de volum ΔV ". Dacă ne reamintim faptul că punctele colectivului virtual reprezintă stări mecanice posibile pentru sistemul considerat, definiția probabilității mai poate fi formulată și în modul următor: probabilitatea unui "eveniment" este egală cu raportul dintre numărul posibilităților favorabile realizării "evenimentului" și numărul total de posibilități; în cazul nostru "evenimentul" constă în aceea că punctul reprezentativ al stării mecanice se găsește în elementul de volum ΔV din spațiul fazelor. Formulată astfel, definiția probabilității coincide cu definiția elementară obișnuită din calculul probabilităților.

Există o relație simplă între probabilitate și densitatea ρ a unei distribuții. E suficient să înlocuim numărătorul ΔN prin valoarea $\rho \Delta V$ ca să obținem pentru probabilitate expresia

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\rho}{N} \cdot \Delta V.$$

Câtul dintre probabilitatea elementară $\frac{\Delta N}{N}$ și întinderea elementului de volum ΔV se numește "densitatea probabilității" și se notează cu P :

$$P(p, q) = \frac{\Delta N}{N} \cdot \frac{1}{\Delta V} = \frac{\rho(p, q)}{N} \quad (18)$$

Probabilitatea elementară are atunci valoarea $P \cdot \Delta V$, iar probabilitatea pentru ca starea mecanică a sistemului să fie reprezentată printr-un punct situat într-o regiune V care are a spa-

le cu o singură stare termodinamică perfect definită. Sistemul real, într'o anumită experiență, va fi reprezentat prin unul din aceste puncte, dar nu știm prin care anume. Se poate foarte bine întâmpla ca, repetând experiența, deci aducând sistemul din nou în aceeași stare termodinamică, starea mecanică să fie alta decât în prima experiență.

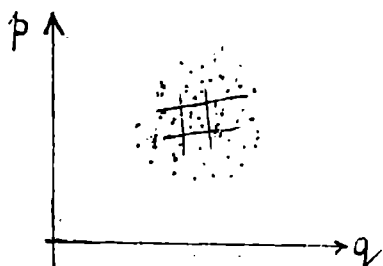


Fig. 2

Pentru a ține seamă de toate aceste posibilități, este nevoie să lucrăm cu toate dintr'o dată, deși într'o anumită experiență numai una dintre ele e realizată. Totalitatea tuturor stărilor mecanice compatibile cu o stare termodinamică dată se numește un "colectiv virtual" de stări mecanice. Adjectivul "virtual" precizează că nu toate sunt realizate într'o anumită experiență; stările reprezintă numai posibilități de realizare.

Pentru a caracteriza distribuția în spațiul fazelor a punctelor reprezentative ale unui colectiv virtual oarecare, vom folosi densitatea acestei distribuții, care se definește în modul următor : în vecinătatea fiecărui punct din spațiul fazelor se construiește un element de volum și se formează raportul $\frac{\Delta N}{\Delta V}$ dintre numărul ΔN al punctelor reprezentative conținute în acest element și întinderea ΔV a elementului. Elementul trebuie să fie destul de mare pentru a conține încă un număr mare de puncte reprezentative, dar totuși destul de mic pentru ca orice porțiune a sa, de întindere $\Delta V'$ și conținând un număr $\Delta N'$ de puncte, să conducă la un raport $\frac{\Delta N'}{\Delta V'}$ practic egal cu raportul $\frac{\Delta N}{\Delta V}$ corespunzător elementului inițial. Atunci acest raport se numește densitatea $\rho(p_1, \dots, q_n)$ în punctul considerat, a distribuției colectivului. Ea este o funcțiune uniformă de variabilele canonice p, q , luând numai valori positive sau valoarea zero, și este integrabilă, valcarea integralei

$$\int_V \rho(p, q) \cdot dV = \int_V dN,$$

întinsă pe o regiune V din spațiul fazelor, fiind egală cu numă-

valoarea mijlocie căutată. Pe cale teoretică, această valoare mijlocie se poate calcula dacă se cunoaște distribuția în spațiul fazelor a colectivului virtual care reprezintă toate stările mecanice posibile ale sistemului, compatibile cu starea termodinamică dată. Pentru aceasta, se împarte spațiul fazelor în elemente de volum foarte puține comune, și astfel încât reunirea acestor elemente să umplă întreg spațiul. Elementele trebuie presupuse destul de mici pentru ca în interiorul unui element funcțiunea să păstreze o valoare numerică practic constantă. Se înmulțește această valoare cu numărul ΔN de "posibilități" corespunzătoare elementului de volum considerat, se însumează pentru toate elementele de volum, și se divide cu numărul total N de posibilități; valoarea medie căutată, pe care o vom nota cu $\bar{f}$, se poate scrie deci

$$(20) \quad \bar{f} = \frac{\int_{\infty} f \cdot \Delta N}{N} = \frac{1}{N} \int_{\infty} f(p, q) \cdot P(p, q) \cdot dV.$$

Mai comod se exprimă această valoare medie dacă se folosește definiția (18) a densității probabilității

$$\bar{f} = \int_{\infty} f(p, q) \cdot P(p, q) \cdot dV. \quad (21)$$

Problema centrală a mecanicii statistice este de a determina densitatea probabilității P a unui colectiv virtual astfel încât valorile medii calculate cu ajutorul formulei (21) să coincidă cu valorile medii definite prin procedeul experimental descris mai sus.

Din formula (21) rezultă imediat câteva consecințe importante; întâi, constatăm că valoarea medie a unei mărimi care nu depinde de starea mecanică a sistemului e egală cu valoarea constantă a acestei mărimi; în adevăr, dacă f e constant el poate fi scos ca factor în afara integralei (21) și se obține, folosind relația (19)

$$\bar{f} = f \cdot \int_{\infty} P dV = f.$$

ului fazelor e dată de integrala

$$\int_{\nu} P. dV$$

În special, dacă regiunea coincide cu întreg spațiul fazelor, obținem o probabilitate egală cu 1 :

$$\int_{\infty} P. dV = 1 ; \quad (19)$$

Aastă relație e echivalentă cu (17) în baza definiției (18).

§ 4. - Valori mijlocii. Să considerăm o anumită mărime mecanică a sistemului considerat, cum ar fi spre exemplu masa, energia, momentul cantității de mișcare, etc. O astfel de mărime are în general o valoare numerică care poate depinde de starea mecanică a sistemului, deci e o funcțiune $f(p, q)$ de variabilele canonice p și q care precizează această stare. Pentru anumite mărimi, cum ar fi masa, valoarea numerică e independentă de starea sistemului, deci f se reduce la o constantă. Dacă se dă numai starea termodinamică a sistemului, starea mecanică nu e bine definită, ci poate fi reprezentată printr'unul dintre punctele unui anumit colectiv virtual. Rezultă de aici că nici valoarea numerică a mărimii $f(p, q)$ nu e a priori bine definită în general. Evident că într-o anumită experiență se va obține un anumit rezultat bine definit, făcând o măsurătoare a mărimii f . Dar repetând experiența în aceeași condiții termodinamice, deci aducând din nou sistemul în aceeași stare termodinamică ca în cazul primei experienței, s'ar putea foarte bine ca sistemul să se găsească într-o altă stare mecanică, careia să-i corespundă altă valoare numerică pentru mărimea f . Starea termodinamică considerată nu determină deci valoarea numerică a mărimii f ; se zice că această mărime suferă fluctuații. Se poate totuși defini o valoare mijlocie a mărimii f , care e perfect determinată prin starea termodinamică. Din punct de vedere experimental, această valoare mijlocie se capătă repetând experiența de un număr foarte mare de ori, și măsurând valoarea numerică a mărimii în fiecare experiență; media aritmetică a valorilor obținute este

Împrăștierea statistică e o mărime pozitivă sau cel puțin nulă. Dacă e nulă, se spune că mărimea respectivă nu fluctuează. Ra-
dica pătrată a fluctuației se numește abaterea pătratică mijlo-
cie) absolută a mărimii f și se notează cu Δf :

$$\Delta f = \sqrt{(f - \bar{f})^2} \quad ; \quad (23)$$

ea este o mărime având aceleași dimensiuni ca și mărimea f . Cătu
fără dimensiuni $\frac{\Delta f}{\bar{f}}$ se numește abaterea relativă a mărimii
 f .

Să analizăm în ce condițiuni o mărime f nu fluctuează
adică în ce condițiuni avem

$$\int (f - \bar{f})^2 \cdot P \cdot dV = 0.$$

Deoarece funcțiunea de integrat $(f - \bar{f})^2 \cdot P$ nu poate lua niciodată
valori negative, integrala nu e nulă decât dacă această funcțiune e
nulă în toate punctele spațiului fazelor. Factorul P însă nu
poate fi peste tot nul, căci în aceste condiții nu ar putea fi sa-
tisfăcută condiția de normare (19) pentru probabilitate. Deci

factorul $(f - \bar{f})^2$ trebuie să fie nul în toate punctele în care
 P e diferit de zero. Un caz simplu este realizat dacă f este
constant, și deci coincide peste tot cu valoarea lui mijlocie $\bar{f}$.
Atunci mărimea constantă f nu fluctuează oricare ar fi distribuția
colectivului virtual, definită prin densitatea P a probabilită-
ții. Dacă f e, însă, o mărime neconstantă, $f - \bar{f}$ nu e identic
nul, deci P trebuie să se anuleze în toate punctele spațiului
fazelor în care f diferă de $\bar{f}$, sau, exprimat altfel, P nu
poate fi diferit de zero decât în punctele în care $f(p, q) = \bar{f}$.
Locul punctelor din spațiul fazelor, care satisfac aceste egalități
este o "suprafață" cu $2n-1$ dimensiuni, anume o anumită suprafe-
ță din familia suprafețelor $f(p, q) = \text{const.}$ Prin urmare, pentru
ca mărimea variabilă $f(p, q)$ să nu fluctueze, e necesar și sufi-
cient ca punctele reprezentative ale colectivului virtual să fie
situate toate în vecinătatea unei anumite suprafețe dealungul căreia
 f este constant. Suficiența acestei condiții e clară a priori:
dacă pentru toate stările mecanice posibile în colectivul dat, măr-

Apoi se constată că valoarea medie a sumei a două mărimi f și g e egală cu suma valorilor medii :

$$\overline{f+g} = \int (f+g) \cdot P \, dV = \int f \cdot P \, dV + \int g \cdot P \, dV = \bar{f} + \bar{g}$$

Mai general, valoarea medie a unei combinații lineare cu coeficienți constanți a unor mărimi $f_1, f_2, \dots$ este egală cu aceeași combinație a valorilor medii respective :

$$\begin{aligned} \overline{c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots} &= \int (c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots) \cdot P \, dV = c_1 \int f_1 \cdot P \, dV + c_2 \int f_2 \cdot P \, dV \\ &= c_1 \bar{f}_1 + c_2 \bar{f}_2 + \dots \end{aligned}$$

În schimb, valoarea medie a produsului a două mărimi nu în general egală cu produsul valorilor medii

$$\overline{fg} \neq \bar{f} \cdot \bar{g}$$

În anumite cazuri particulare, totuși, egalitatea poate fi satisfăcută. Un exemplu simplu este acela în care unul din factori se reduce la o constantă.

Am atras mai sus atenția asupra faptului că, în general, marile mecanice f suferă fluctuații, adică valorile numerice ale unei astfel de mărimi, în starea termodinamică considerată, nu coincid între ele, deci nici cu valoarea medie a mărimii. Ca măsură cantitativă pentru aceste fluctuații se folosește așa numita dispersie statistică, definită prin media pătratului diferenței între mărimea considerată și valoarea ei medie :

$$\begin{aligned} \overline{(f - \bar{f})^2} &= \int (f - \bar{f})^2 \cdot P \, dV = \int (f^2 - 2f\bar{f} + \bar{f}^2) \cdot P \, dV \\ &= \int f^2 \cdot P \, dV - 2\bar{f} \int f \cdot P \, dV + \bar{f}^2 \int P \, dV = \\ &= \bar{f}^2 - 2\bar{f}\bar{f} + \bar{f}^2 = \bar{f}^2 - \bar{f}^2 \end{aligned} \quad (22)$$

unde $X_1, \dots, X_n$ sunt respectiv egale cu $-\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, -\frac{\partial H}{\partial q_n}$ iar $X_{n+1}, \dots, X_{2n}$ respectiv egale cu $\frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_n}$. Punctul M' reprezentând starea sistemului la momentul $t+dt$ va avea coordonatele

$$x_i + dx_i = x_i + X_i(x) \cdot dt \quad (25)$$

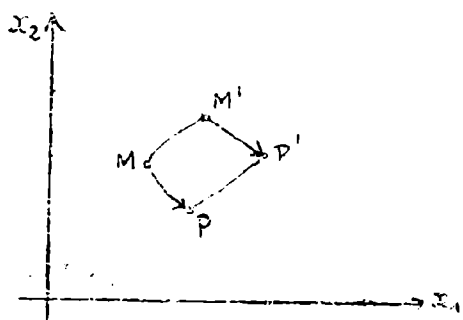


Fig. 4

Să considerăm o altă stare inițială P a sistemului la momentul t , vecină cu starea M . Coordonatele punctului reprezentativ sunt

$$x_i + \Delta x_i,$$

unde Δx_i pot fi interpretate ca fiind componentele "vectorului" $2n$ -dimensional $\vec{MP}$. După scurgerea timpului dt , punctul reprezentativ va ocupa poziția P' , de coordonate

$$x_i + \Delta x_i + d(x_i + \Delta x_i) = x_i + \Delta x_i + X_i(x + \Delta x) \cdot dt \quad (26)$$

Scăzând din aceste valori coordonatele (25) ale punctului M' obținem componentele vectorului $\vec{M'P'}$:

$$x_i + \Delta x_i + X_i(x + \Delta x) \cdot dt - x_i - X_i(x) \cdot dt = \Delta x_i + [X_i(x + \Delta x) - X_i(x)] \cdot dt.$$

Dacă presupunem că vectorul $\vec{MP}$ e infinitesimal, deci cantitățile Δx_i sunt infinit mici, putem înlocui diferența din paranteză $[]$ prin diferențiala respectivă. Componentele Δx_i ale vectorului $\vec{M'P'}$ devin atunci

$$\Delta' x_i = \Delta x_i + dt \cdot \sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial X_i}{\partial x_k} \cdot \Delta x_k \quad (27)$$

Să considerăm acum $2n$ vectori inițiali $\vec{MP}_1, \vec{MP}_2, \dots, \vec{MP}_{2n}$, situați dealungul muchiilor unui paralelipiped elementar Δ din spațiul fazelor. După scurgerea timpului dt vom obține $2n$ vectori $\vec{M'P'_1}, \dots, \vec{M'P'_{2n}}$. Paralelipipedul construit asupra acestor vectori ca muchii este domeniul Δ' corespunzând dome-

rimea are una și aceeași valoare, evident că mărimea nu fluctuează. Faptul că condiția este și necesară arată că alegerea împărțirii statistice ca măsură pentru fluctuații este o alegere bună

§ 5.- Evoluția în timp a unei distribuții - În paragrafele precedente am studiat distribuția la un moment dat a punctelor reprezentative ale unui colectiv virtual de stări mecanice. Dacă ținem seamă de scurgerea timpului, punctele reprezentative se deplasează în spațiul fazelor, conform legilor mecanice condensate în ecuațiile canonice (16). Această deplasare atrage după sine o modificare a distribuției. Atât densitatea ρ a punctelor, cât și densitatea ρ a probabilității, sunt deci în general funcțiuni

de timp. Ne propunem să găsim legea după care se face evoluția în timp a acestor măriri. Instrumentul de lucru în această cercetare îl constituie teorema lui Liouville care se enunță în modul următor:

Se consideră un domeniu $\tilde{D}$ în spațiul fazelor. Fiecare punct M al acestui domeniu este considerat ca stare mecanică inițială, la tim-

pul t a sistemului. Se urmărește mișcarea punctului reprezentativ al sistemului, și se fixează poziția M' pe care el o are la momentul t' . Totalitatea punctelor M' , corespunzând tuturor pozițiilor lui M în domeniul $\tilde{D}$, formează un domeniu $\tilde{D}'$. Atunci volumul lui $\tilde{D}'$ e egal cu volumul lui $\tilde{D}$.

Pentru a demonstra teorema lui Liouville, e suficient să ne mărginim la cazul când atât domeniul $\tilde{D}$ are un volum infinitesimal ΔV , cât și intervalul de timp $t' - t$ este infinitesimal, egal cu dt . Enunțul general rezultă apoi prin integrare.

Fie deci $p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n$ coordonatele canonice ale punctului M . Pentru simplificarea scrisului, vom nota aceste coordonate cu $x_1, \dots, x_n, x_{n+1}, \dots, x_{2n}$ iar ecuațiile canonice le vom scrie sub forma

$$\frac{dx_i}{dt} = \dot{x}_i = X_i \quad (i=1, \dots, 2n) \quad (24)$$

cu

$$\frac{\partial X_1}{\partial x_i} dt, \frac{\partial X_2}{\partial x_i} dt, \dots, 1 + \frac{\partial X_i}{\partial x_i} dt, \dots, \frac{\partial X_{2n}}{\partial x_i} dt.$$

Pentru a afla volumul $\Delta V'$ al paralelipipedului L' , vom forma determinantul componentelor (29). Scoțând de pe fiecare linie factorul comun Δx respectiv, obținem

$$\Delta V' = \Delta x_1 \cdot \Delta x_2 \cdot \Delta x_{2n} \begin{vmatrix} 1 + \frac{\partial X_1}{\partial x_1} dt & \frac{\partial X_2}{\partial x_1} dt & \dots & \frac{\partial X_{2n}}{\partial x_1} dt \\ \frac{\partial X_1}{\partial x_2} dt & 1 + \frac{\partial X_2}{\partial x_2} dt & \dots & \frac{\partial X_{2n}}{\partial x_2} dt \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial X_1}{\partial x_{2n}} dt & \frac{\partial X_2}{\partial x_{2n}} dt & \dots & 1 + \frac{\partial X_{2n}}{\partial x_{2n}} dt \end{vmatrix}$$

Din dezvoltarea acestui determinant se vor păstra numai termenii de ordinul întâi în dt . Astfel de termeni se obțin numai din produsul elementelor situate de-a lungul diagonalei principale; în adevăr, orice alt termen conține produsul a cel puțin două elemente situate în afara diagonalei principale, deci conține cel puțin factorul dt^2 . Produsul elementelor din diagonala principală, redus la termenii de ordinul întâi în dt , se scrie

$$1 + \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \frac{\partial X_2}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial X_{2n}}{\partial x_{2n}} \right) dt.$$

Volumul $\Delta V'$ e dat deci de expresia

$$\Delta V' = \Delta V \left[1 + dt \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial X_i}{\partial x_i} \right]$$

El e egal cu volumul ΔV , oricare ar fi poziția punctului inițial M , dacă "divergența" $\sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial X_i}{\partial x_i}$ e identic nulă. Dar în cazul special, în care X_i reprezintă membrii ai ecuațiilor canonice, această condiție e satisfăcută; în adevăr,

niului Δ . In adevăr, oricărui punct P din domeniul Δ îi corespunde un vector $\vec{MP}$. Dacă descompunem acest vector după muchiile paralelipipedului Δ , putem scrie

$$\vec{MP} = \sum_{i=1}^{2n} c_i \cdot \vec{MP}_i,$$

unde constantele c_i au valori cuprinse între 0 și 1. După scurgerea timpului dt , vectorul $\vec{MP}$ va avea poziția $\vec{M'P'}$. Deseorece relațiile (27) care leagă componentele la timpul $t+dt$ de componentele la timpul t sunt relații lineare față de componentele Δx_i , rezultă că

$$\vec{M'P'} = \sum_{i=1}^{2n} c_i \cdot \vec{M'P'_i},$$

deci punctul P' , reprezentând starea la timpul $t+dt$ a sistemului care la timpul t se găsea în starea P , este un punct aparținând paralelipipedului Δ . Teorema lui Liouville e demonstrată dacă arătăm că paralelipipedele Δ și Δ' au același volum. Se știe că volumul unui paralelipiped construit pe $2n$ vectori este egal cu determinantul componentelor acestor vectori. Ne putem simplifica și mai mult demonstrația, dacă presupunem că vectorii $\vec{MP}_1, \dots$ sunt paraleli cu axele, $\vec{MP}_i$ fiind paralel cu axa Ox_i . Componentele lui sunt atunci

$$0, 0, \dots, 0, \Delta x_i, 0, \dots, 0, \quad (28)$$

componenta diferită de zero ocupând locul $n+i$. Volumul ΔV al paralelipipedului Δ e atunci $\Delta x_1 \Delta x_2 \dots \Delta x_n$. Vectorul $\vec{M'P'}$ are atunci, conform relațiilor (27) și valorilor (28), componentele

$$\frac{\partial X_1}{\partial x_1} \Delta x_1 dt, \frac{\partial X_2}{\partial x_1} \Delta x_1 dt, \dots, \frac{\partial X_{i-1}}{\partial x_1} \Delta x_1 dt, \Delta x_i + \frac{\partial X_i}{\partial x_1} \Delta x_1 dt, \dots, \frac{\partial X_{i+1}}{\partial x_1} \Delta x_1 dt, \dots, \frac{\partial X_{2n}}{\partial x_1} \Delta x_1 dt, \quad (29)$$

componenta subliniată ocupând locul $n+i$. Se vede că toate aceste componente au factorul comun Δx_1 , înmulțit respectiv

aceu, înlocuind diferența prin diferențială și simplificând cu factorul dt :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \sum_1^n \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} + \sum_1^n \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} = 0 \quad (31)$$

Aceasta este legea căutată, de care ascultă variația în timp a distribuției unui colectiv. Prin împărțirea ambilor membri cu numărul constant N al punctelor reprezentative se obține o lege analogă pentru variația în timp a densității probabilității :

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} - \sum_1^n \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} + \sum_1^n \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} = 0 \quad (31')$$

§ 6.- Echilibrul statistic. În termodinamică, stările care prezintă importanța cea mai mare sunt stările de echilibru termodinamic. Ele sunt definite prin aceea că mărimile care caracterizează starea nu mai variază în timp. Echilibrul termodinamic are deci un caracter static. În mecanica statistică nu putem caracteriza starea corespunzătoare prin cerința ca mărimile mecanice să nu mai varieze în timp. Exemplul elementar al teoriei cinetice arată că moleculele unui gaz în stare de echilibru termodinamic nu sunt în repaus, ci își variază neîncetat poziția și viteza. Vom admite că starea de echilibru termodinamic trebuie caracterizată din punctul de vedere al mecanicii statistice prin condiția ca valorile medii ale tuturor mărimilor mecanice să nu mai varieze în timp. Valorile individuale ale acestor mărimi pot varia în principiu arbitrar de mult. Să examinăm ce consecințe are această condiție pentru densitatea probabilității. Din definiția valorii medii rezultă că

$$\overline{f}(t) = \int_{\infty} f(p, q) \cdot \mathcal{P}(t, p, q) \cdot dU$$

Pentru ca $\overline{f}$ să nu depindă de timp, oricare ar fi mărimea f , e necesar și suficient ca $\mathcal{P}$ să nu depindă explicit de timp, prin urmare trebuie ca valcarea acestei densități într'un punct oarecare al spațiului fazelor să fie aceeași oricare ar fi momentul considerat t . 0

avem în acest caz

$$\sum_1^{2n} \frac{\partial X_i}{\partial x_i} = \sum_1^n \frac{\partial}{\partial p_i} \left(-\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) + \sum_1^n \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \equiv 0 ,$$

căci fiecare termen din prima sumă e anulat de termenul corespunzător din a doua sumă. Teorema lui

Liouville e deci demonstrată.

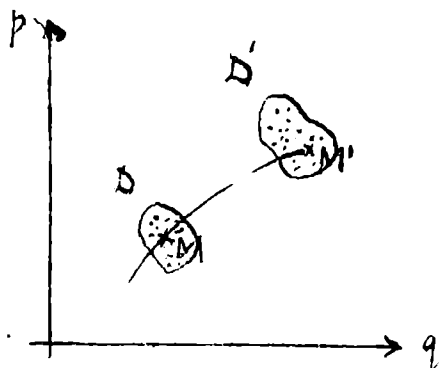


Fig. 5

Pe baza teoremei lui Liouville putem determina variația în timp a densității ρ . Vom considera pentru aceasta un punct oarecare M din spațiul fazelor ca reprezentând starea sistemului la momentul t , și vom considera în vecinătatea a-

cestui punct un domeniu Δ , de volum ΔV suficient de mic pentru ca raportul $\frac{\Delta N}{\Delta V}$ să reprezinte densitatea ρ în punctul

M a unui anumit colectiv virtual. Fie M' poziția punctului reprezentativ al sistemului la momentul t' , Δ' domeniul ocupat la momentul t' de toate punctele care la momentul t se aflau în Δ . Evident că punctele reprezentative ale colectivului fac parte din aceste puncte, și că numărul lor ΔN nu variază în timp. Densitatea la momentul t' în punctul M' este deci egală cu $\frac{\Delta N}{\Delta V'}$. Conform teoremei lui Liouville, $\Delta V' = \Delta V$, deci densitatea ρ în punctul M' la momentul t' e egală cu densitatea în M la momentul t :

$$\rho(t', p', \dots, q') = \rho(t, p, \dots, q) \quad (30)$$

Este mai comod să se folosească această egalitate sub formă diferențială, presupunând că $t' = t + dt$. Atunci

$$p'_i = p_i - \frac{\partial H}{\partial q_i} dt, \quad q'_i = q_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} dt$$

și egalitatea se scrie

$$\rho\left(t+dt, p - \frac{\partial H}{\partial q} dt, q + \frac{\partial H}{\partial p} dt\right) - \rho(t, p, q) = 0 ,$$

tății este deci o astfel de integrală primă, dar e o integrală primă care mai trebuie să satisfacă următoarelor condiții : 1°. ea nu poate lua niciodată valori negative, 2° ea este o funcțiune uniformă de poziție în spațiul fazelor

§ 7.- Ergodicitatea. Condițiile enunțate mai sus nu sunt suficiente pentru a explica proprietățile termodinamice pe baza mecanicii statistice. Pentru a ne da seama de natura condiției suplimentare care trebuie impusă sistemului mecanic, să începem prin a examina relația care există între integralele prime ale mișcării și traiectoria în spațiul fazelor a punctului reprezentativ al stării sistemului. În această cercetare vom folosi faptul că funcțiunea hamiltoniană nu depinde explicit decât de coordonatele canonice p și q și de parametrii exteriori λ . Dacă presupunem că aceștia sunt constanți, deci că sistemul e supus unor condiții exterioare fixe, atunci timpul nu apare explicit în partea dreaptă a ecuațiilor canonice, ci el figurează numai sub formă diferențială în partea stângă a acestor ecuații. Eliminând pe dt obținem sistemul de ecuații

$$\frac{dq_1}{\frac{\partial H}{\partial p_1}} = \frac{dq_2}{\frac{\partial H}{\partial p_2}} = \dots = \frac{dp_1}{-\frac{\partial H}{\partial q_1}} = \dots = \frac{dp_n}{-\frac{\partial H}{\partial q_n}}, \quad (34)$$

în care timpul nu mai figurează de loc. Integrala acestor ecuații determină traiectoria punctului în spațiul fazelor, dar nu și modul cum această traiectorie e parcursă în timp. Funcțiunea H nu e identic constantă (adică independentă de toate variabilele p și q), deci nu toate derivatele $\frac{\partial H}{\partial p}$ sau $\frac{\partial H}{\partial q}$ sunt identic nule. Presupunând deci că, în vecinătatea unui anumit punct de coordonate canonice (p^0, q^0) din spațiul fazelor, $\frac{\partial H}{\partial p_i}$ spre exemplu ar fi diferit de zero, sistemul (34) se poate scrie

$$\frac{dq_2}{dq_1} = \frac{\frac{\partial H}{\partial p_2}}{\frac{\partial H}{\partial p_1}}, \dots, \frac{dq_n}{dq_1} = \frac{\frac{\partial H}{\partial p_n}}{\frac{\partial H}{\partial p_1}}, \frac{dp_1}{dq_1} = -\frac{\frac{\partial H}{\partial q_1}}{\frac{\partial H}{\partial p_1}}, \dots, \frac{dp_n}{dq_1} = -\frac{\frac{\partial H}{\partial q_n}}{\frac{\partial H}{\partial p_1}}, \quad (34')$$

concluzie analoagă se poate trage și pentru densitatea ρ a punctelor reprezentative. Repetăm, aceasta nu înseamnă că punctele nu se mai mișcă în spațiul fazelor; o astfel de afirmație ar fi în general în contradicție cu legile mecanicii. Tot ceea ce afirmăm este că,

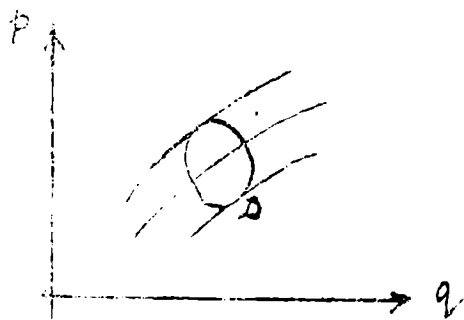


Fig. 6.

în deplasarea lor, tot atâtea puncte părăsesc într-un anumit interval de timp o anumită regiune D a spațiului fazelor câte pătrund în această regiune în același interval de timp, astfel încât numărul de puncte reprezentative din această regiune rămâne constant. Echilibrul statistic, care are drept scop de a

reprezenta echilibrul termodinamic, nu e un echilibru static, ci un regim staționar de deplasare a colectivului virtual în spațiul fazelor.

Condiția de echilibru statistic se traduce analitic prin condiția $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ în toate punctele spațiului fazelor. Folosind ecuația (31') condiția se poate scrie

$$\sum_i^n \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \sum_i^n \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} = 0 \quad (32)$$

Această ecuație are o semnificație mecanică importantă : ea afirmă că funcțiunea ρ este o integrală primă a ecuațiilor canonice. În adevăr, o integrală primă e definită ca fiind o funcțiune $F(p, q)$ care păstrează o valoare constantă atunci când p și q variază în timp în conformitate cu legile mișcării. O astfel de integrală primă satisface deci condiția

$$\frac{dF}{dt} = \sum_i \frac{\partial F}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_i \frac{\partial F}{\partial p_i} \dot{p}_i = \sum_i \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \sum_i \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} = 0 \quad (33)$$

identică cu condiția (32) pentru ρ . Condiția (33) se mai poate formula și în modul următor : funcțiunea F are o valoare numerică constantă dealungul fiecărei traiectorii din spațiul fazelor, care reprezintă o mișcare a sistemului, dar această valoare poate varia de la traiectorie la traiectorie. Densitatea ρ a probabili-

toate integralele prime independente de timp, deci și densitatea probabilității $\mathcal{P}$, care este o astfel de integrală.

Reciproc, să presupunem că am cunoaște o integrală primă independentă de timp, fie $F(p, q)$. Această funcțiune este constantă de-a lungul fiecărei traiectorii. Să considerăm traiectoria care trece prin punctul p^0, q^0 . Atunci în orice alt punct al acestei traiectorii, F are aceeași valoare ca în p^0, q^0 : $F(p, q) = F(p^0, q^0)$. Notând cu K valoarea constantă $F(p^0, q^0)$, să considerăm locul tuturor punctelor care satisfac condiției

$$F(p, q) = K. \quad (37)$$

Acest loc este o suprafață cu $2n-1$ dimensiuni în spațiul fazelor, sau, cu o restricție al cărui rost se va vedea imediat, el e o porțiune de suprafață în vecinătatea punctului p^0, q^0 . Prin urmare, traiectoria e o curbă aparținând acestei suprafețe.

Dacă cunoaștem două integrale prime independente $F_1(p, q)$, și $F_2(p, q)$, printr-un raționament analog se poate arăta că orice traiectorie aparține atât suprafeței $F_1 = K_1$ cât și suprafeței $F_2 = K_2$, deci intersecției acestor suprafețe, care e o varietate cu $2n-2$ dimensiuni. Cunoașterea a $2n-1$ integrale prime independente $F_1, \dots, F_{2n-1}$ ne definește perfect traiectoria în vecinătatea unui punct, ca intersecția cu o dimensiune a suprafețelor

$$F_1 = K_1, \dots, F_{2n-1} = K_{2n-1} \quad (38)$$

În adevăr, aceste ecuații pot fi rezolvate spre exemplu în raport cu $q_2, \dots, p_n$, exprimând astfel aceste coordonate în funcțiune de q_1 și de constantele K . Observăm că aceste constante nu trebuie să coincidă numai decât cu valorile inițiale

$q_1^0, \dots, p_n^0$ deci $F_1, \dots, F_{2n-1}$ nu trebuie numai decât să coincidă cu funcțiunile notate la fel în (36). Din contra, o integrală primă cunoscută este însăși funcțiunea hamiltoniană H așa cum s-a arătat în § 2. Valoarea ei numerică va fi notată cu W . E necesar să se mai cunoască $2n-2$ alte integrale independente între ele și independente de H pentru a determina traiectoria.

Stările mecanice prin care trece sistemul în evoluția sa

care am luat pe q_1 ca variabilă independentă. Putem integra acest sistem, determinând pe $q_2, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$ în funcție de q_1 , cu condițiile inițiale ca funcțiunile $q_2, \dots, p_n$ să reducă la $q_2^0, \dots, p_n^0$ când q_1 se reduce la q_1^0 :

$$\begin{aligned} q_j &= q_j(q_1, q_2^0, \dots, p_n^0) & (j=2, 3, \dots, n) \\ p_i &= p_i(q_1, q_2^0, \dots, p_n^0) & (i=1, 2, 3, \dots, n) \end{aligned} \quad (35)$$

Aceste ecuații, când q_1 variază, reprezintă acea traiectorie, care trece prin punctul $q_1^0, \dots, q_n^0, p_1^0, \dots, p_n^0$.

În vecinătatea acestui punct, ecuațiile (35) pot fi rezoluate în raport cu cele $2n-1$ constante $q_2^0, \dots, p_n^0$ obținând fel $2n-1$ funcțiuni de p și q care rămân constante dealungul traiectoriei:

$$q_2^0 = F_1(p, q), \quad q_3^0 = F_2(p, q), \quad \dots, \quad p_n^0 = F_{2n-1}(p, q). \quad (36)$$

Aceste funcțiuni nu sunt altceva decât $2n-1$ integrale ale sistemului independente între ele și independente de timp ale ecuațiilor canonice. Faptul că ele sunt independente între ele rezultă din aceea că constantele $q_2^0, \dots, p_n^0$ pot lua valori numerice arbitrare; faptul că ele sunt integrale ale sistemului canonic rezultă din aceea că diferențiala lor totală e nulă:

$$dF_i = \sum_{k=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial q_k} dq_k + \sum_{k=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial p_k} dp_k = 0 \quad (i=1, 2, \dots, 2n-1).$$

Înlocuind pe dq_k și dp_k cu valorile proporționale $\frac{\partial H}{\partial p_k}$ și $-\frac{\partial H}{\partial q_k}$ din (34), se constată că F_i satisface ecuației $\frac{dF_i}{dt} = 0$. Orice altă integrală primă e o funcțiune de $F_1, \dots, F_{2n-1}$; devăr, o astfel de integrală primă e constantă dealungul fiecărei traiectorii; aceasta înseamnă că ea nu depinde de punctul ales pe traiectorie, ci numai de constantele $q_2^0, \dots, p_n^0$ care caracterizează întreaga traiectorie, deci de $F_1, \dots, F_{2n-1}$. Cunoașterea traiectoriilor, definite prin ecuații de tipul (35), determină deci

ecuația $F(p, q) = K$ nu mai reprezintă o suprafață netedă decât în oimătatea imediată a fiecărui punct. Dacă urmărim această suprafață în totalitatea ei ea are o infinitate de cute, astfel încât intersecția ei cu suprafața $H(p, q) = W$ să poată satisface cerinței de ergodicitate. Condiția poate fi formulată deci și în modul următor : un sistem este ergodic, dacă orice altă integrală primă afară de energie, e infinit de multiformă.

Un exemplu simplu de curbă care trece oricât de aproape vrem de orice punct al unei regiuni plane e dat de curba lui Lissajou cu raport irațional între frecvențe :

$$x = A \sin \omega_1 t, \quad y = B \sin \omega_2 t$$

$$\left(\frac{\omega_2}{\omega_1} = \text{irațional} \right)$$

Ea trece oricât de aproape vrem de orice punct x_0, y_0 al dreptunghiului figura alăturată, deci pentru care avem

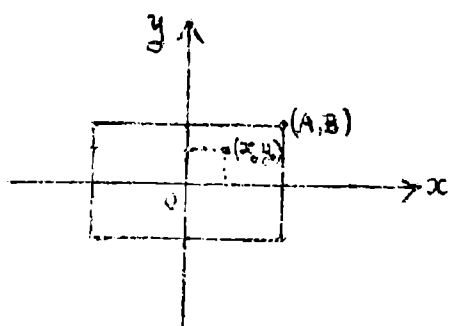


Fig. 7

$$-A < x_0 < +A, \quad -B < y_0 < B$$

În adevăr, ecuația

$$x_0 = A \sin \omega_1 t$$

are o infinitate de rădăcini în t . Dacă t_0 e una dintre ele, celelalte sunt :

$$t_0 + \frac{2\pi}{\omega_1} n, \quad -t_0 + \frac{(2n+1)\pi}{\omega_1} \quad (n = \text{întreg pozitiv, negativ sau nul}).$$

Valorile corespunzătoare ale lui y sunt deci

$$y = B \sin\left(\omega_2 t_0 + \frac{\omega_2}{\omega_1} \pi 2n\right), \quad y = B \sin\left(-\omega_2 t_0 + \frac{\omega_2}{\omega_1} \pi (2n+1)\right)$$

Reprezentând unghiurile $\omega_2 t_0 + \frac{\omega_2}{\omega_1} \pi 2n$ pe cercul trigonometric, se obține o linie frântă regulată înscrisă în acest dar din cauza iraționalității raportului $\frac{\omega_2}{\omega_1}$, această linie nu se închide niciodată, deci nu formează un poligon, nici conve nici stelat, cu un număr finit de laturi. Vârfulurile acestei linii

epind deci de valoarea W a energiei sale și de alte $2n-2$ constante K . Deasemenea, densitatea probabilității la echilibru statistic depinde de energie și de alte $2n-2$ integrale prime. Această concluzie e în contradicție aparentă cu un postulat fundamental al termodinamicii, care cere ca starea de echilibru termodynamic, atunci când condițiile exterioare sunt fixate, să depindă numai de energie.

Contradicția se rezolvă prin condiția suplimentară de care am vorbit la începutul acestui paragraf, și care are ca scop de a determina, într'un anumit mod, o traiectorie în totalitatea și numai prin valoarea constantă W a integralei prime H , adică a energiei. Această condiție poartă numele de "condiția de ergodicitate" a sistemului mecanic, și se formulează în modul următor:

Un sistem mecanic e un sistem ergodic, dacă oricare traiectorie a sa în spațiul fazelor care se află sigur pe o anumită suprafață de energie constantă $H = W$, trece oricât de aproape vrem de orice punct al acestei suprafețe.

(De fapt, se poate admite, și chiar e necesar să se admită existența unor traiectorii excepționale, care să nu satisfacă condiția de mai sus; aceste traiectorii excepționale trebuie însă să fie puține la număr; nu insistăm asupra acestui punct, deoarece definiția "numărului" traiectoriilor de un anumit tip cere mijloace matematice care depășesc cadrul acestui curs).

Condiția de ergodicitate pare în primul moment contradicție. În adevăr, fie $F(p, q)$ o integrală primă diferită de integrala H a energiei. O anumită traiectorie va fi conținută nu numai într-o anumită suprafață $H(p, q) = W$ ci și în suprafața $F(p, q) = K$, deci în intersecția lor. Dar există sigur puncte pe suprafața $H(p, q) = W$ care nu aparțin suprafeței $F(p, q) = K$, deci prin care traiectoria nu poate trece. Această concluzie e adevărată, dar condiția de ergodicitate cere numai ca traiectoria să treacă oricât de aproape vrem de orice punct de pe suprafața

. Condiția poate fi satisfăcută dacă ecuația $F(p, q) = K$, în care considerăm $2n-1$ dintre coordonatele canonice p și q ca date iar pe cea care rămâne ca necunoscută, admite o infinitate de rădăcini. Funcțiunea deci nu trebuie să fie uniformă, ba chiar trebuie să fie infinit de multiformă. Atunci

"micro - canonică", și poate servi la determinarea comportării termodinamice a unui sistem (ergodic) dat. În adăvăr, cu ajutorul ei se poate afla ecuația caracteristică a sistemului în forma (2). Deoarece însă ecuația caracteristică sub forma (8) e mai comodă pentru aplicații, vom începe discuția cu o distribuție care conduce direct la această formă a ecuației caracteristice, deci ne permite să definim direct temperatura unui sistem pe baza mecanicii statistice; prin prima metodă am fi ajuns direct la o definiție statistică a entropiei.

În termodinamică se definește întâi o scară empirică a temperaturilor prin următoarele condițiuni :

1°. Două sisteme în echilibru termodinamic cu temperaturi egale, dacă aducându-le în contact termic, adică dându-le posibilitatea de a schimba energia între ele, dar fără schimb de lucru mecanic sau de masă materiale, ele ating o stare finală de echilibru comun, în care proprietățile lor sunt identice cu cele pe care le-au avut înainte de contactul termic.

2°. Dintre două sisteme A și B , care izolate sunt fiecare în echilibru termodinamic, se zice că A are o temperatură mai înaltă decât B dacă, aducând sistemele în contact termic, în stare finală de echilibru comun sistemul A are o energie mai mică decât înainte de contactul termic.

Odată stabilită o asemenea scară empirică a temperaturilor se poate formula principiul al doilea al termodinamicii, ajungând spre exemplu la concluzia că randamentul unui ciclu Carnot reversibil depinde numai de temperaturile (empirice) ale celor două termostate între care funcționează sistemul care descrie ciclul. Apoi, pe baza principiului al doilea, se poate da definiția scării termodinamice a temperaturilor. Pentru scopul mecanicii statistice cea mai simplă definiție a temperaturii termodinamice e următoarea: temperatura termodinamică este acea funcțiune pozitivă T de temperatură empirică, care este un numitor integrant al expresiei diferențiale a căldurii primite într-o transformare infinitesimală reversibilă; deci astfel înșă $\frac{dQ_{rev}}{T}$ devine o diferențială totală exactă. Prin această condiție, temperatura termodinamică e definită până la un factor constant arbitrar, care depinde de alegerea unităților. Acest factor e determinat spre exemplu prin con-

Între se aşază oricât de aproape vrem de orice punct de pe cercul
igonometric, deci sinusul arcului respectiv ia valori oricât de
replate vrem de orice valoare cuprinsă între -1 şi $+1$; ordonata
 y ia valori oricât de apropiate vrem de orice valoare vrem cu-
rînd între $-B$ şi $+B$, deci şi de

Condiţia de ergodicitate nu e deci contradictorie. Ea
e totuşi artificială, şi aleasă special pentru nevoile mecanicii
statistice. Această aparenţă se datoreşte faptului că aici analizăm
între sistemele simple care sunt studiate în mecanica elementară
sunt ergodice. Cercetările recente au arătat că, din contra, ergo-
dicitatea e regula generală şi că numai sistemele extreme de simple,
sau cele care au fost simplificate prin idealizări care de obicei
corespund condiţiilor fizice reale, nu sunt ergodice.

Săi vom admite, în cele ce urmează, că sistemele de care
ocupăm sunt ergodice. Din această condiţie rezultă imediat că
densitatea ρ a probabilităţii, care e o integrală primă unifor-
mă (vezi condiţia 2^o la sfârşitul § precedent), nu poate fi inde-
pendentă de energie, căci prin ipoteza ergodicităţii existenţa unor
altfel de integrale e exclusă. Rezultă deci că ρ este o func-
ţiune uniformă de integrala H :

$$\rho = f(H) \quad ; \quad (39)$$

că această funcţiune nu poate lua valori negative. Prin condiţie
fundamentală a ergodicităţii, posibilităţile de alegere a distri-
buciei colectivului virtual care reprezintă, în mecanica statistică,
starea de echilibru termodinamic, au fost deci mult restrânse.

§ 8.- Distribuţia canonică. Pentru a determina complet
distribuţia unui colectiv în echilibru statistic, trebuie determi-
na explicit funcţiunea f din ec (39). O condiţie, care se pre-
zintă în mod natural, şi care permite să se facă această determina-
re este de a presupune că energia totală a sistemului (în condiţii
exterioare date), are o valoare dată W . Presupunem deci
că energia nu fluctuează. Din discuţia făcută la sfârşitul § 4 re-
zultă că ρ e diferit de zero numai în vecinătatea suprafeţei
 $H(p, q) = W$. Această distribuţie se numeşte distribuţia

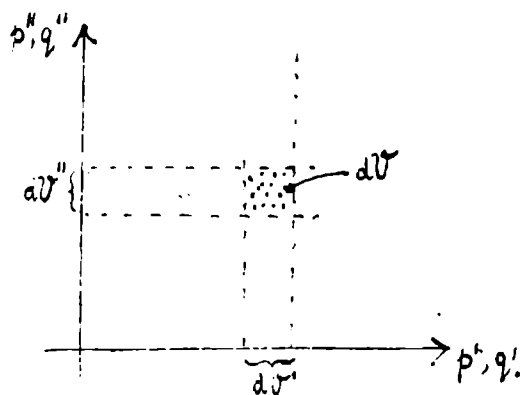


Fig. 8.

de volum din spațiile sistemelor A și B. Dacă $\Delta N'$ e numărul de puncte reprezentative ale stărilor lui A în elementul dV' , iar $\Delta N''$ numărul corespunzător pentru sistemul B, numărul de puncte reprezentative pentru stările sistemului total în elementul dV este egal cu produsul dintre $\Delta N'$ și $\Delta N''$.

$$\Delta N = \Delta N' \cdot \Delta N''$$

De asemenea, numărul punctelor reprezentative N în tot spațiul fazelor este

$$N = N' \cdot N'',$$

unde N' este numărul tuturor stărilor posibile ale sistemului A iar N'' este numărul corespunzător pentru sistemul B. Din aceste constatări rezultă pentru densitatea distribuției totale ρ expresia

$$\rho = \frac{\Delta N}{dV} = \frac{\Delta N'}{dV'} \cdot \frac{\Delta N''}{dV''} = \rho' \cdot \rho'',$$

și, prin împărțire cu numărul total N , o relație analoagă pentru densitățile probabilităților

$$\mathcal{P} = \frac{\rho}{N} = \frac{\rho'}{N'} \cdot \frac{\rho''}{N''} = \mathcal{P}' \cdot \mathcal{P}'', \quad (41)$$

(Această relație nu e decât un caz particular al teoremei probabilităților compuse din teoria generală a probabilităților).

Pentru deducția relației (41) nu am folosit decât descrierea cinematică a sistemului total. Din ea nu se pot trage, însă, decât dacă cunoaștem și proprietățile sale dinamice. În termodinamică se admite totdeauna (cu foarte rare excepții), că energia unui sistem alcătuit prin contopirea a două sisteme A și B e egală cu suma energiilor acestora. Dacă în mecanica statistică facem aceeași presupunere, aceasta înseamnă că funcțiunea hamil-

ia ca diferența de temperatură dintre punctul de fierbere și
punctul de solidificare al apei (ambele sub presiune normală) să
fie de 100 unități. Scara astfel definită e scara absolută sau
scara Kelvin.

Definițiile termodinamicii pot fi ușor transpuse în mecani-
că statistică. Să considerăm două sisteme A și B (ambele er-
gice), primul fiind descris prin variabilele canonice $p_1', \dots, q_n'$
și funcționa hamiltoniană $H'(p', q', \lambda')$, iar cel de al doilea
prin variabilele canonice $p_1'', \dots, q_m''$ și funcționa hamiltoniană
 $H''(p'', q'', \lambda'')$. Vom presupune că la început aceste siste-
me sunt izolate și că fiecare e în stare de echilibru termic. Așa
cum rezultă din paragrafele precedente, aceste stări sunt descrise
prin colective virtuale staționare; astfel din condiția de ergodici-
tate rezultă deasemenea că densitățile probabilităților acestor
colective sunt funcțiuni de energiile corespunzătoare:

$$\mathcal{P}' = f_1(H'(p', q')) \quad , \quad \mathcal{P}'' = f_2(H''(p'', q'')) \quad (40)$$

Să considerăm acum sistemul total, format din împreuna-
rea celor două sisteme A și B . Din punct de vedere cinema-
tic, acest sistem este descris prin totalitatea variabilelor cano-
nice $p_1', \dots, q_n', p_1'', \dots, q_m''$, deci spațiul fazelor respectiv are $2n+2m$
dimensiuni. Să presupunem că, prin împreunarea celor două sisteme,
starea fiecăruia în parte nu s'a schimbat, deci, în limbaj termo-
dinamic, să presupunem că ele au avut aceeași temperatură. Aceasta
înseamnă că și după împreunare probabilitatea pentru ca punctul
respectiv al sistemului A să se găsească în elementul de volum
 dV' rămâne $\mathcal{P}' dV'$ iar probabilitatea ca punctul reprezenta-
tiv al sistemului B să se găsească în elementul dV'' rămâne
 $\mathcal{P}'' dV''$. Să determinăm probabilitatea pentru ca punctul represen-
tativ al sistemului total să se găsească într'un element de volum
 dV din spațiul fazelor cu $2n+2m$ dimensiuni. Pentru aceasta,
dejauns să constatăm că un punct în acest spațiu este perfect
definit prin coordonatele sale $p_1', \dots, q_n', p_1'', \dots, q_m''$ deci prin poziția
metelor reprezentative ale sistemelor A și B , fiecare în
spațiul fazelor respectiv și deasemenea, elementul de volum
 $dV = dp_1' \dots dq_n' dp_1'' \dots dq_m'' = dV' \cdot dV''$, deci e egal cu produsul elementelor

tală :

$$f(H' + H'') = f_1(H') \cdot f_2(H'') , \quad (45)$$

care trebuie să fie satisfăcută oricare ar fi valorile numerice ale energiilor H' și H'' . Tratănd deci aceste mărimi ca pe niște variabile independente, putem deriva logaritmic ec (45) în raport cu H' :

$$\frac{f'(H' + H'')}{f(H' + H'')} = \frac{f'_1(H')}{f_1(H')} . \quad (46)$$

Deoarece membrul al doilea al acestei egalități nu depinde de H' , trebuie ca și membrul întâi să nu depindă de această variabilă. Dar aceasta nu e posibil decât dacă el se reduce la o constantă. Prin urmare, notând această constantă cu C , avem

$$\frac{f'(H' + H'')}{f(H' + H'')} = C$$

deci, din (46), și $\frac{f'_1(H')}{f_1(H')} = C$; prin derivarea logaritmică a ecuației (45) în raport cu H'' se obține și egalitatea

$$\frac{f'_2(H'')}{f_2(H'')} = C .$$

Toate aceste ecuații se integrează imediat și conduc la următoarele expresii pentru funcțiunile f_1 , f_2 , f :

$$f(H) = f(H' + H'') = A \cdot e^{CH} = A \cdot e^{C(H' + H'')} , \quad f_1(H') = A' \cdot e^{CH'} , \quad f_2(H'') = A'' \cdot e^{CH''} . \quad (47)$$

Pentru ca ecuația (45) să fie verificată, trebuie ca $A = A' A''$.

Concluzia considerațiilor noastre e deci următoarea : pentru a putea defini în mecanica statistică egalitatea temperaturilor a două sisteme prin procedeele obișnuite ale termodinamicii, e necesar ca densitatea probabilității pentru aceste sisteme să fie de un tip cu totul special, anume să depindă exponențial de energia sistemului. De altfel, condiția empirică de egalitate care ca factorul energiei la exponent să fie același pentru ambele sisteme. Acest

toniană a sistemului total e egală cu suma funcțiilor hamiltoniene ale sistemelor parțiale :

$$H(p_1', \dots, q_m'') = H'(p_1', \dots, q_n') + H''(p_1'', \dots, q_m''). \quad (42)$$

Făcând această presupunere, sistemul total nu e ergodic, căci fiecare dintre funcțiile H' și H'' rămân integrale ale sistemului total, așa cum se verifică imediat. Acesta ar avea deci două integrale prime uniforme în loc de una singură, cum cere condiția de ergodicitate. În limbaj termodinamic se poate spune că sistemele sunt în contact, dar separate printr'un perete adiabatic; schimbul de energie între ele e imposibil, deci și realizarea unei stări comune de echilibru. Pentru a putea realiza un schimb de energie între cele două sisteme, trebuie să admitem că funcționează hamiltoniană totală H e de forma

$$H = H' + H'' + \mathcal{H}(p_1', \dots, q_m'') \quad (43)$$

unde termenul $\mathcal{H}(p_1', \dots, q_m'')$ reprezintă o energie de interacțiune între cele două sisteme; el e o astfel de funcțiune de toate coordonatele canonice $p_1', q_1'; p_1'', q_1''$, încât sistemul total să devină ergodic. Acest efect calitativ al termenului de interacție e extrem de important, căci el ne garantează instalarea unei stări de echilibru comun pentru cele două sisteme în contact. Totuși, pentru a fi de acord cu ipotezele obișnuite din termodinamică, vom admite că efectul lui cantitativ e neglijabil, deci că valoarea numerică a energiei totale e practic egală cu suma valorilor numerice a energiilor H' și H'' ale energiilor parțiale; valoarea numerică a lui $\mathcal{H}$ e deci presupusă foarte mică față de valorile celorlalți termeni ai sumei (42). În aceste condițiuni densitatea $\mathcal{P}$ a probabilității pentru sistemul total devine o funcțiune numai de energia H a acestui sistem, deci de suma $H' + H''$:

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}(H) = \mathcal{P}(H' + H''). \quad (44)$$

Introducând atât această expresie, cât și expresiile (40) în relația (41) se obține următoarea ecuație funcțională fundamen-

vom studia direct relația dintre β și temperatura termodinamică.

§ 9.- Analogiile termodinamice. Expresia (48) pentru densitatea probabilității unui colectiv virtual distribuit canonic arată că energia stărilor unui astfel de colectiv suferă fluctuații. In adevăr, funcțiunea P nu satisface condiția de a fi diferită de zero numai în vecinătatea unei anumite valori numerice a energiei. Acest rezultat pare în contradicție cu termodinamica, deoarece în această disciplină se admite că energia unui sistem, pentru care $\lambda_1, \dots, \lambda_r$ și T sunt dați, are o valoare perfect definită. Într'un capitol ulterior, vom arăta, însă, că fluctuațiile energiei sunt extrem de mici pentru toate sistemele cu un număr mare de grade de libertate; ele pot fi deci neglijate în acest caz, care corespunde sistemelor macroscopice cărora li se poate aplica termodinamica. Atunci energia termodinamică U coincide cu valoarea medie a energiei calculată cu ajutorul distribuției canonice :

$$U = \bar{H} = \frac{1}{Z} \int H(p, q, \lambda) \cdot e^{-\beta H(p, q, \lambda)} \cdot dV. \quad (50)$$

Deasemenea, forța generalizată, care se opune unei variații a parametrului exterior λ_i are mărimea $\frac{\partial H}{\partial \lambda_i}$, care fluctuează și ea. Forța F_i în sensul termodinamic e deci valoarea mijlocie a acestei mărimi :

$$F_i = \overline{\frac{\partial H}{\partial \lambda_i}} = \frac{1}{Z} \int \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \cdot e^{-\beta H} \cdot dV \quad (51)$$

Lucrul mecanic reversibil, primit de sistem în urma unei variații a parametrilor λ , se obține deci înlocuind în expresia (1) valorile (51) pe care le au forțele în cazul echilibrului. Presupunem deci că variația acestor parametri e atât de lentă, încât în tot timpul ei echilibrul statistic se menține. Rezultă deci că

$$\delta L = \sum F_i \cdot \delta \lambda_i = \frac{1}{Z} \int \sum_i \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \cdot \delta \lambda_i \cdot e^{-\beta H} \cdot dV. \quad (52)$$

factor, joacă deci rolul unei scări empirice a temperaturii : numai când distribuțiile celor două sisteme au acelaș factor la exponent, starea de echilibru realizată în urma contopirii celor două sisteme nu modifică distribuția acestora.

O distribuție de tipul special (47) se numește o "distribuție canonică" a colectivului virtual al stărilor mecanice posibile pentru un sistem în echilibru statistic. Ea depinde numai aparent de două constante arbitrare A și C . În adevăr, factorul din fața exponențialei e determinat de condiția de normare a probabilității (19) :

$$A \int_{\infty} e^{CH} \cdot dV = 1.$$

Această condiție mai arată că constanta C trebuie să fie negativă, pentru ca exponențiala să descrească atunci când energia tinde către infinit. Punând în evidență semnul, se notează de obicei $-C = \beta$, unde β este o mărime esențial pozitivă, care joacă tot așa de bine rolul unei scări empirice a temperaturilor. O distribuție canonică este deci de forma :

$$\mathcal{P}(p, q, \lambda, \beta) = \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta, \lambda)} \cdot e^{-\beta H(p, q, \lambda)}, \quad (48)$$

unde $\mathcal{Z}$ este definit prin condiția de normare (19), deci e dat de relația :

$$\mathcal{Z}(\beta, \lambda) = \int_{\infty} e^{-\beta H(p, q, \lambda)} \cdot dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n. \quad (49)$$

El depinde în mod evident de temperatura empirică β și de parametrii exteriori $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, care figurează în expresia funcțiunii hamiltoniene.

Ar trebui acum să analizăm dacă valori mai mari ale parametrului β corespund unor temperaturi mai înalte sau mai joase. Deoarece însă analiza schimbului de energie între sisteme distribuite canonic cu valori diferite ale lui β prezintă dificultăți

teriori λ_i și parametrul canonic β :

$$\beta \cdot \delta Q = \delta(\log Z + U\beta) \quad (57)$$

Acest parametru, care depinde numai de scara empirică a temperaturilor, e un factor integrant al căldurii primite într-o transformare reversibilă infinitesimală; inversul lui, $\frac{1}{\beta}$, e atunci un numitor integrant, deci, conform celor expuse în paragraful precedent, definește până la un factor temperatura termodinamică :

$$\frac{1}{\beta} = k T \quad , \quad (58)$$

unde factorul de proporționalitate k e o constantă universală, care poartă numele de "constantă lui Boltzmann". Într-un capitol ulterior, vom arăta că

$$k = \frac{R}{N} \quad , \quad (59)$$

unde R e constanta gazelor perfecte, iar N e numărul lui Avogadro. Dimensiunile lui k sunt (energie) $\times$ (temperatură)⁻¹ și în unități obișnuite au valoarea numerică foarte mică :

$$k = 1,37 \cdot 10^{-16} \text{ ergi / grad} \quad (60)$$

Pe notația (58), relația (57) se scrie

$$\frac{\delta Q}{kT} = \delta \left(\log Z + \frac{U}{kT} \right) ,$$

și ea constituie o demonstrație pe baza mecanicii statistice, a principiului al doilea al termodinamicii, cel puțin în forma lui restrânsă la transformări cuasi-statice. În același timp, din ea se poate deduce expresia entropiei, cărei

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T} = \delta \left(k \cdot \log Z + \frac{U}{T} \right) ;$$

Vom defini căldura reversibilă primită de sistem în cursul transformării infinitezimale prin a doua relație (4), astfel încât principiul întâi al termodinamicii să fie satisfăcut :

$$\delta Q = \delta U - \delta L \quad (53)$$

Calculul acestei cantități de căldură se simplifică mult dacă ținem seamă de relațiile care există între energia U și forțele F_i pe de o parte, și derivatele parțiale ale funcției Z pe de alta. Derivând ecuația (49) în raport cu β , apoi cu λ_i se obține

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \int H \cdot e^{-\beta H} \cdot dV = - Z \cdot \overline{H} = - Z \cdot U \quad (54)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} = - \beta \int \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \cdot e^{-\beta H} \cdot dV = - \beta Z \cdot \overline{F_i} \quad (55)$$

sau, prin împărțirea ambilor membri cu Z ,

$$\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = - U, \quad \frac{\partial \log Z}{\partial \lambda_i} = - \beta \overline{F_i} \quad (56)$$

Din aceste relații rezultă, pentru diferențiala totală a funcției $\log Z$:

$$\begin{aligned} \delta(\log Z) &= - U \cdot \delta\beta - \beta \cdot \sum F_i \cdot \delta\lambda_i = - U \delta\beta - \beta \delta U + \beta (\delta U - \sum F_i \delta\lambda_i) \\ &= - \delta(U\beta) + \beta \delta Q \end{aligned}$$

În definitiv, constatăm că produsul $\beta \cdot \delta Q$ e o diferențială totală exactă a unei funcții care depinde de starea de echilibru statistic a sistemului, stare definită prin parametrii ex-

$$S = -k \int_{\infty}^{\infty} P \log P \, dV, \quad (65)$$

În care caracterul canonic al distribuției nu mai apare explicit. Deoarece această relație poate servi pentru a defini entropia oricărei distribuții, chiar spre exemplu în cazul unei distribuții nestacionare. Vom folosi această definiție în studiul distribuției micro-canonic.

§ 10.- Legea echipartitiei energiei. Următoarea consecință a legii canonice de distribuție prezintă interes în multe aplicații practice: valoarea mijlocie a unui produs de forma $p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}$ sau $q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}$ este sau nulă, dacă funcțiunea hamiltoniană H nu depinde de variabila p_i sau q_i , sau are valoarea kT . Pentru a demonstra această propoziție, să notăm cele $2n$ variabile canonice cu notația uniformă $x_1, x_2, \dots, x_n$. Atunci avem prin definiție

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_i}} = \frac{1}{Z} \int_{\infty}^{\infty} x_i \cdot \frac{\partial H}{\partial x_i} \cdot e^{-\frac{H}{kT}} \cdot dx_1 \dots dx_{2n} \quad (i=1, \dots, n).$$

Observând că

$$\frac{\partial H}{\partial x_i} \cdot e^{-\frac{H}{kT}} = -kT \cdot \frac{\partial e^{-\frac{H}{kT}}}{\partial x_i},$$

putem scrie

$$\overline{x_i \cdot \frac{\partial H}{\partial x_i}} = -\frac{kT}{Z} \int_{\infty}^{\infty} x_i \cdot \frac{\partial e^{-\frac{H}{kT}}}{\partial x_i} \cdot dx_1 \dots dx_{2n}.$$

Luând la o parte cazul simplu când H nu depinde de x_i , vom efectua integrala multiplă integrând întâi asupra variabilei x_i :

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_i}} = -\frac{kT}{Z} \int dx_1 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_{2n} \int_{-\infty}^{\infty} x_i \frac{\partial e^{-\frac{H}{kT}}}{\partial x_i} dx_i. \quad (66)$$

neglijând constanta aditivă arbitrară, entropia are expresia

$$S = k \cdot \log Z + \frac{U}{T} \quad (61)$$

În folosind această expresie pentru a găsi semnificația fizică a funcției Z :

$$\log Z = \frac{TS - U}{kT} = - \frac{F}{kT} \quad (62)$$

unde F e energia liberă (8) a sistemului . Relația (49) ia forma

$$Z(T, \lambda) = \int_{\infty} e^{-\frac{H(p, q, \lambda)}{kT}} \cdot dV = e^{-\frac{F(T, \lambda)}{kT}} \quad (63)$$

care e fundamentală pentru aplicațiile mecanicii statistice. Cu ajutorul acestei relații, dacă cunoaștem structura atomică a unui sistem și forțele care se exercită între atomi sau între sistem și lumea înconjurătoare, cunoașterea conținută în funcțiunea H , atunci putem determina energia liberă a sistemului, deci toate proprietățile stărilor sale de echilibru termodinamic. În acest mod mecanica statistică ne permite să umplem golul lăsat de termodinamică.

Expresia (48) a densității probabilității P , pentru o distribuție canonică la temperatură absolută T , ia acum forma

$$P(p, q, T, \lambda) = \frac{1}{Z(T, \lambda)} \cdot e^{-\frac{H(p, q, \lambda)}{kT}} = e^{-\frac{F(T, \lambda)}{kT}} \cdot e^{-\frac{H(p, q, \lambda)}{kT}} \quad (64)$$

Logaritmând ambii membri ai acestei egalități, apoi luând valorile mijlocii, se obține

$$\overline{\log P} = \frac{F(T, \lambda) - \overline{H(p, q, \lambda)}}{kT} = \frac{F - U}{kT} = - \frac{S}{k}$$

Folosind definiția (21) a valorii medii, se poate scoate din această egalitate următoarea expresie pentru entropie :

a contribuției unui grad de libertate la energia potențială medie a sistemului, dacă variabila de poziție q apare numai într'un termen aditiv de gradul al II-lea în expresia acestei energii.

§ 12.- Distribuția microcanonică. Am văzut mai sus, că pentru un sistem al cărui colectiv virtual e distribuit canonic, energia e o mărime care suferă fluctuații. Într'un capitol ulterior vom arăta că aceste fluctuații sunt foarte mici pentru sisteme cu un număr mare de grade de libertate. Totuși ele sunt perfect determinate de către structura mecanică a sistemului și de temperatura lui, deci nu pot fi făcute arbitrar de mici.

Distribuția microcanonică este o distribuție staționară astfel încât fluctuația ΔW a energiei e arbitrar de mică. La

limită vom putea presupune că

ΔW tinde către zero. Nu vom

presupune de la început că $\Delta W = 0$ pentru a nu fi nevoiți să introducem funcțiuni de distribuție singulare.

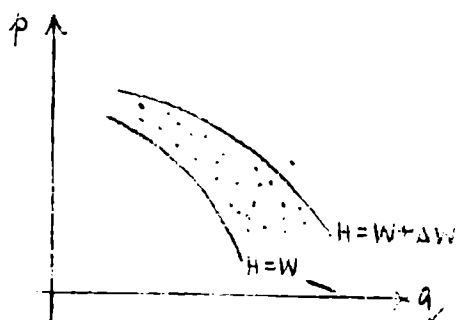


Fig. 9.

Să considerăm în spațiul fazelor suprafețele definite prin ecuațiile $H(p, q) = W$ și $H(p, q) = W + \Delta W$; regiunea din spațiul fazelor cuprinsă între aceste două suprafețe

este locul punctelor reprezentative ale unor stări ale sistemului, pentru care energia are o valoare numerică cuprinsă între W și $W + \Delta W$. Conform unei discuții făcute într'un paragraf anterior, energia are fluctuații de ordinul de mărime ΔW dacă densitatea $\mathcal{P}$ a probabilității e diferită de zero numai în această regiune. Sistemul fiind presupus ergodic, distribuția e staționară numai dacă $\mathcal{P}$ are aceeași valoare în toate punctele care corespund unei aceleiași valori a energiei. Cum toate punctele din regiunea considerată au practic aceeași valoare a energiei, rezultă că $\mathcal{P}$ poate fi considerat constant în această regiune. Funcțiunea $\mathcal{P}$ e deci definită în mod următor : $\mathcal{P} = 0$ în afara regiunii punctate din figură, iar $\mathcal{P} = C > 0$ în toate punctele regiunii. Constanta C se determină prin condiția de normare (19) :

Integrala simplă asupra variabilei x_i se poate calcula în părți :

$$\int_{-\infty}^{\infty} x_i \frac{\partial e^{-\frac{H}{kT}}}{\partial x_i} dx_i = x_i \cdot e^{-\frac{H}{kT}} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{H}{kT}} dx_i \quad (67)$$

Întrucât H tinde către $+\infty$ când oricare dintre variabilele x_i , care figurează explicit în expresia ei, tinde către $\pm\infty$; adevăr, în cazul contrar, integrala care definește pe Z în ecuația (63) ar fi divergentă, și termodinamica n'ar fi aplicabilă sistemului considerat (vom reveni asupra acestei condiții când discutăm distribuția micro-canonică). Rezultă că partea integrală membrului al doilea al egalității (67) e nulă. Atunci (66) devine

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_i}} = \frac{kT}{Z} \int e^{-\frac{H}{kT}} dn_1 \dots dn_{2n} = kT. \quad (68)$$

Teorema enunțată e demonstrată. Ea poartă numele de teorema echilibrului energiei pentru motivul următor : să presupunem că p_i ar reprezenta componenta cartesiană a impulsului uneia dintre particulele constitutive ale sistemului. Dacă m este masa acestei particule, atunci variabila p_i figurează în funcțiunea hamiltoniană H numai printr'un termen aditiv de forma

$$\frac{1}{2m} p_i^2, \text{ prin urmare } \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{m} p_i, \text{ deci } \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \overline{\frac{1}{m} p_i^2} = kT.$$

Valoarea mijlocie a contribuției gradului de libertate n^{le} al sistemului la energia cinetică medie este

$$\overline{\frac{p_i^2}{2m}} = \frac{1}{2} kT \quad 69$$

Este deci independentă de masa particulei respective. Energia cinetică este egal repartizată pe toate gradele de libertate ale sistemului. O concluzie analogă se poate trage pentru valoarea medie

Înlocuind pe C cu valoarea lui, $\frac{1}{\Delta V}$, putem să

$$S = -k \cdot \log \frac{1}{\Delta V} = k \cdot \log \Delta V \quad (7)$$

Aceasta este celebra relație a lui Boltzmann între entropia și logaritmul probabilității, măsurate prin volumul în spațiul fazei. Aparent, după această formulă, entropia nu depinde numai de valoarea W a energiei și de valoarea parametrilor exteriori λ , și de mărimea ΔW arbitrară a fluctuației energiei. În formula (71) nu-l putem face pe ΔW să tindă către zero, căci și ΔV ar tinde către zero. Dar, entropia fiind ^{definită} numai până la constantă aditivă arbitrară, putem adăuga o astfel de constantă membrului al doilea al ecuației (71), scriind:

$$S = k \cdot \log \Delta V - k \cdot \log \Delta W = k \cdot \log \frac{\Delta V}{\Delta W}$$

În această expresie putem face să tindă ΔW către o valoare bine determinată, funcție numai de W și de parametrii exteriori λ :

$$\lim \frac{\Delta V}{\Delta W} = \varphi(W, \lambda_1, \dots, \lambda_r)$$

Această funcțiune poate fi calculată și în modul următor: se determină volumul V al regiunii din spațiul fazelor conținută în interiorul suprafeței $H=W$.

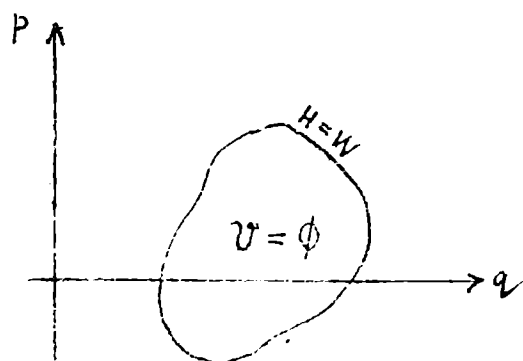


Fig. 10.

$$V = \int_{H \leq W} dV$$

Acest volum depinde de forma acestei suprafețe, deci de parametrii W și λ care fixează această formă

$$V = \phi(W, \lambda_1, \dots, \lambda_r)$$

$$\int_{\infty}^{\infty} P dV = C \int_{W \leq H \leq W + \Delta W} dV = 1. \quad (70)$$

Integrala din membrul intermediar al egalității precedente reprezintă volumul ΔV al regiunii din spațiul fazelor cuprinsă între suprafețele $H = W$ și $H = W + \Delta W$. Pentru ca egalitatea (70) să aibă un sens, e deci necesar ca acest volum să fie finit. Condiția este satisfăcută dacă suprafețele considerate nu au pânze care se întind la infinit în spațiul fazelor. Dacă această condiție nu e satisfăcută, mecanica statistică, și de altfel nici termodinamica nu e aplicabilă sistemului considerat. Un exemplu simplu de astfel de sistem e un gaz perfect care nu e închis într'un recipient cu pereți impenetrabili pentru moleculele gazului. Moleculele se împrăștiu în tot universul, și, sistemul nu atinge niciodată nici un fel de stare de echilibru. Aceiași condiție a fost întâlnită în cazul distribuției canonice; dacă ea nu e satisfăcută, integrale (63) care definește energia liberă e divergentă, și atât mecanica statistică, cât și termodinamica, nu sunt aplicabile sistemului.

Presupunem deci că condiția e satisfăcută și ΔV e finit. Atunci ecuația (70) ne dă $C = \frac{1}{\Delta V}$. Probabilitatea pentru ca sistemul să aibă punctul reprezentativ în elementul de volum

$$dV = dp_1 \dots dq_n \quad \text{este deci:}$$

$$P dV = \begin{cases} 0 & \text{când elementul e în afara regiunii dintre suprafețe,} \\ C dV = \frac{1}{\Delta V} dV & \text{când elementul aparține regiunii.} \end{cases}$$

Ea e deci proporțională cu întinderea elementului de volum dV .

Entropia sistemului se definește cu ajutorul relației generale (65) :

$$S = -k \int_{\infty}^{\infty} P \log P \cdot dV = -k C \cdot \log C \int_{W \leq H \leq W + \Delta W} dV = -k C \log C \cdot \Delta V$$

cu o fluctuație arbitrar de mică ΔW_0 . Singurele puncte din spațiul fazelor total pentru care densitatea probabilității e diferită de zero sunt acelea care satisfac inegalităților

$$W_0 \leq H(p, q) + H'(p', q') \leq W_0 + \Delta W_0. \quad (77)$$

Într-o dată echilibrul sistemului total este atins, probabilitatea ca punctul să se găsească în elementul de volum $dp_1 \dots dq'_m$ din această regiune este

$$C \cdot dp_1 \dots dq_n dp'_1 \dots dq'_m \quad (78)$$

Dacă ne preocupăm numai de sistemul parțial A și dorim să aflăm probabilitatea ca el să se afle în elementul de volum $dp_1 \dots dq_n$ din spațiul său de fază, trebuie să integrăm expresia (78) pentru toate valorile permise ale variabilelor

$$p'_1 \dots q'_m \quad C dp_1 \dots dq_n \int dp'_1 \dots dq'_m. \quad (79)$$

Valorile permise sunt date de inegalitățile (77), care, presupunând pe p, q dați, devin următoarele inegalități pentru

$$p' \text{ și } q' : \quad W_0 - H(p, q) \leq H'(p', q') \leq W_0 + \Delta W_0 - H(p, q).$$

Atunci integralele din (79) se scrie, presupunând pe ΔW_0 foarte mic

$$\int_{W_0 - H \leq H' \leq W_0 + \Delta W_0 - H} dp'_1 \dots dq'_m = \varphi'(W_0 - H) \cdot \Delta W_0,$$

unde φ' este funcțiunea definită de (73) pentru sistemul parțial B . Probabilitatea (79) are deci forma

$$\text{const} \cdot \varphi'(W_0 - H(p, q)) dp_1 \dots dq_n,$$

unde constanta este $C \cdot \Delta W_0$. O formă mai comodă se obține dacă se exprimă φ' cu ajutorul entropiei S' a sistemului B , folosind relația (75); probabilitatea ca sistemul parțial A să se găsească în elementul de volum $dp_1 \dots dq_n$ din spațiul său al fazelor este

$$\text{const} \cdot e^{\frac{1}{k} S'(W_0 - H(p, q))} \cdot dp_1 \dots dq_n$$

unde avem evident

$$\lim \frac{\Delta \psi}{\Delta W} = \frac{\partial \phi}{\partial W} = \varphi(W, \lambda_1, \dots, \lambda_r) \quad (74)$$

derivata parțială fiind calculată menținând constante parametrii λ .

Entropia se scrie deci

$$S = k \cdot \log \varphi(W, \lambda) \quad (75)$$

Tinând seama de faptul că W e valoarea energiei sistemului, deci coincide cu mărimea notată U în termodinamică, relația (75) reprezintă ecuația caracteristică a sistemului scrisă sub forma (2)

Intr'un studiu sistematic al distribuției micro-canonice, trebuie să se arate că entropia distribuției, definită prin relația (75), are toate proprietățile entropiei definite în termodinamică, așa cum în cazul distribuției canonice am dovedit că temperatura definită statistic are toate proprietățile temperaturii termodinamice. Nu vom întreprinde acest studiu, ci ne vom mărgini la constatarea că rezultatele termodinamice deduse din relația (75) coincid practic, pentru sistemele cu un număr mare de grade de libertate, cu rezultatele deduse din relația (63) bazată pe distribuție canonică. Acest lucru se datorește faptului, pe care îl vom demonstra ulterior, că pentru astfel de sisteme fluctuația energiei distribuției canonice e neglijabil de mică, deci sistemul e practic micro-canonice.

Avantajul lipsei complete de fluctuații, care stă la baza distribuției micro-canonice, dispare de altfel dacă studiem interacțiunea între mai multe sisteme. În adevăr, pentru astfel de sisteme dacă între ele există contact termic, numai energia sistemului total fluctuează, pe când energia fiecărui sistem parțial suferă fluctuații. Să considerăm în special cazul a două sisteme A și B, primul definit prin variabilele canonice $p_1, \dots, q_n$ și funcțiunea hamiltoniană $H(p, q)$, al doilea prin variabilele $p'_1, \dots, q'_m$ și funcțiunea hamiltoniană $H'(p', q')$. Sistemul total va avea funcțiunea hamiltoniană

$$H_0 = H(p, q) + H'(p', q') \quad (76)$$

neglijând termenul de interacțiune, necesar pentru a permite schimbul de energie între A și B și deci pentru a garanta ergodicitatea sistemului total, dar presupus foarte mic în valoare numerică. Să presupunem că valoarea numerică a energiei sistemului total este W_0 .

de libertate. Temperatura este cea dată de termostatul cu care sistemul e în contact, și ea apare la exponentul distribuției canonice pe care o atinge sistemul după instalarea echilibrului statistic. Pentru un astfel de sistem însă fluctuațiile energiei sunt mari, așa încât nu mai putem vorbi de proprietățile termodinamice ale sistemului în momentul când contactul termic cu termostatul ar înceta.

§ 12.- Procese ireversibile. În paragrafele precedente ne-am ocupat în special de stările de echilibru termodinamic, interpretate în mecanica statistică prin stările de echilibru statistic al unui colectiv virtual. Transformările pe care le-am considerat erau toate transformări cuasi-statice, adică familii continue de stări de echilibru. Pentru toate aceste stări și transformări am reușit să dăm definiția statistică a mărimilor termodinamice, să arătăm că aceste mărimi satisfac principiilor termodinamice și să completăm ceea ce termodinamica nu poate da, anume ecuațiile caracteristice pentru sistemele ale căror microstructură e cunoscută.

Termodinamica are însă un domeniu de aplicații mai întins decât acela mărginit numai la stările de echilibru și la transformările reversibile. Pe baza principiilor ei se poate determina direcția în care evoluează o stare de disechilibru, sau o stare de echilibru împiedicat dacă se ridică piedicile. Evoluția aceasta este totdeauna un proces ireversibil, și starea finală atinsă este o stare de echilibru. Spre exemplu, termodinamica ne permite să afirmăm că pentru un sistem izolat de lumea exterioară, direcțiunea evoluției este aceea care corespunde unei creșteri a entropiei. Procesul invers nu se petrece niciodată fără schimburi cu lumea învecinată. Și în acest tip de probleme, ca și în problemele de echilibru, principiile termodinamicii prezintă o lacună: ele nu precizează de loc viteza cu care se face evoluția ireversibilă a sistemului în direcția stabilirii echilibrului final. În principiile termodinamicii timpul nu intervine decât prin ordinea de succesiune a evenimentelor, dar nu și prin durata lor.

Pentru a se substitui complet termodinamicii, deci pentru a regăsi pe cale deductivă toate rezultatele acesteia și a completa toate lacunele ei, mecanica statistică trebuie să creeze metode pentru tratarea problemelor de evoluție ireversibilă a

Densitatea probabilității pentru acest sistem parțial este deci

$$P(p, q) = \text{const.} \cdot e^{\frac{1}{k} S'(W_0 - H(p, q))} ; \quad (80)$$

ea nu prezintă o distribuție micro-canonică, deoarece nu e diferită de zero numai în vecinătatea unei suprafețe $H = \text{const.}$. Prin urmare, deși energia sistemului total nu fluctuează, distribuția ei pe cele două sisteme parțiale fluctuează: în starea de echilibru statistic, avem încontinuu schimb de energie între cele două sisteme parțiale, și numai valoarea medie a energiilor lor e constantă.

Un caz deosebit de interesant este acela în care sistemul B funcționează ca termostat pentru sistemul A . Aceasta înseamnă că energia lui mijlocie e foarte mare față de energia sistemului A , astfel încât pierderile sau câștigurile de energie datorite fluctuațiilor nu îi schimbă în mod esențial starea. Prin urmare, din energia totală W_0 , sistemul A primește numai o fracțiune mică, iar energia sistemului B coincide practic cu energia totală W_0 . Atunci $H(p, q) \ll W_0$ și la exponentul expresiei (80) putem dezvolta în serie după puterile lui H , păstrând numai termenul de gradul întâi

$$S'(W_0 - H) \approx S'(W_0) - \frac{\partial S'}{\partial W_0} \cdot H.$$

Tinând seama de ecuația termodinamică (7), $\frac{\partial S'}{\partial W_0}$ este egal cu inversul temperaturii absolute T a termostatului B . În acest caz, înlocuind factorul $e^{\frac{1}{k} S'(W_0)}$ în constantă, densitatea probabilității P pentru sistemul A în contact cu termostatul B capătă forma

$$P(p, q) = \text{const.} \cdot e^{-\frac{H(p, q)}{kT}} , \quad (81)$$

care nu e altceva decât legea de distribuție canonică. Aceasta constatare conduce la o interpretare intuitivă a existenței fluctuațiilor energiei pentru un sistem distribuit canonic. Un astfel de sistem este un sistem cărui i se definește temperatura prin contact termic cu un termostat de temperatură T . Din cauza schimbului statistic de energie între sistem și termostat, schimb care se datorește contactului termic, energia sistemului nu este bine definită, ci fluctuează. Distribuția sistemului este o distribuție canonică. Avantajul acestui mod de a privi distribuția canonică este acela de a ne permite o definiție a temperaturii chiar pentru sistemele cu un număr mic de grade

și impuls la ciocnirile dintre moleculele sale. Se știe din teoria cinetică elementară a gazelor, că fenomenele de transport, cum sunt conducibilitatea (transport de energie), viscozitatea (transport de impuls), difuzia (transport de masă), care sunt toate procese ireversibile, deci intră în categoria celor discutate în acest paragraf, nu pot fi tratate fără un studiu prealabil mai mult sau mai puțin amănunțit al ciocnirilor dintre molecule. Discuția acestor probleme nu poate face obiectul unui capitol de mecanică statistică generală, în care sunt expuse rezultate valabile pentru toate sistemele cărora li se aplică termodinamica, ci unor capitole speciale.

Nu vom încheia însă acest capitol fără a da demonstrația statistică simplă a unei forme particulare a enunțului principiului al doilea în cazul stărilor de dezechilibru. Vom arăta anume că entropia unui sistem izolat are valoarea maximă atunci când sistemul e în echilibru (statistic); după cum am spus, demonstrația faptului că sistemul evoluează către această valoare maximă depășește cadrul prezentului curs.

~~De~~ Deci dată o distribuție oarecare (nestaționară) a colectivului virtual în spațiul fazelor. Condițiile exterioare fiind constante, fiecare punct reprezentativ se mișcă pe o traiectorie conținută într-o anumită

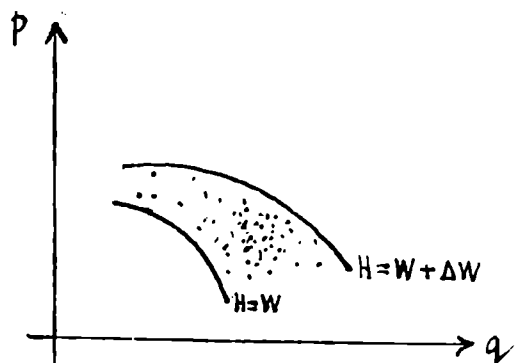


Fig. 11.

suprafață $H = \text{const.}$ Deci toate punctele colectivului, care la momentul considerat se găsesc în regiunea cuprinsă între suprafețele $H = W$ și $H = W + \Delta W$ rămân în tot cursul evoluției în interiorul acestei regiuni. E deci suficient să studiem distribuția a-

cestor puncte și să o comparăm cu distribuția de echilibru, care, după cum știm, e distribuția microcanonică respectivă, adică distribuția cu densitate constantă a probabilității.

Fie deci, în domeniul cuprins între cele două suprafețe, deci definit prin inegalitățile

$$W \leq H \leq W + \Delta W ,$$

sistemelor care nu se află într-o stare de echilibru statistic. E necesar să se arate pe de o parte, că această evoluție se face în direcția dată de principiile termodinamicii, iar, pe de altă parte, să ^{se} determine viteza cu care se face această evoluție.

La prima categorie de probleme, mecanica statistică poate da un răspuns tot atât de general ca și cel conținut în principiile termodinamicii. Se poate arăta, pe baza proprietății de ergodicitate, că un sistem care nu se află în echilibru evoluează în direcția indicată de termodinamică. Demonstrația care mijloace împrumut de la analizezi funcțiilor discontinu de variabilă reală, care depășește cadrul unui curs elementar de fizică teoretică, așa încât ea nu poate fi expusă aici. Totuși, dată fiind importanța principală a chestiunii, vom spune câteva cuvinte despre modul cum mecanica statistică interpretează inversibilitatea unei evoluții. În adevăr, evoluția sistemului considerat se face în conformitate cu legile mecanicii, iar acestea nu prezintă nici un caracter de inversibilitate. Pare deci absurd ca inversibilitatea termodinamică să poată fi interpretată pe baza reversibilității mecanice. Absurditatea este evitată dacă se admite că nu totdeauna sistemul evoluează în direcția prezisă de termodinamică, deci că pot exista evoluții în contradicție cu principiul al doilea. Se arată însă că aceste evoluții sunt extrem de puțin probabile, iar că evoluțiile conforme cu principiul al doilea sunt cu mult cele mai probabile. Ca și în cazul stărilor de echilibru, principiul al doilea nu mai are o valabilitate absolută, aplicabilă cu certitudine în fiecare caz individual, ci numai o valabilitate statistică. Pentru sistemele cu multe grade de libertate, abaterile de la media statistică sunt extrem de puțin probabile.

Cât despre a doua categorie de probleme, cele care privesc determinarea vitezei cu care evoluează sistemul, nu ne putem aștepta ca din studiul lor să se poată deduce legi cu caracter general. În adevăr, viteza de evoluție depinde în mod esențial de unele caracteristici mecanice ale sistemului, care garantează ergodicitatea lui. Aceste caracteristici depind foarte sensibil de structura mecanică a sistemului, așa încât fiecare caz particular trebuie tratat aparte. Spre exemplu, pentru un gaz aceste caracteristici sunt date de legile după care se face schimbul de energie

regiuni, avem

$$\int P \log P \, dV \geq (1 + \log a) \int P \, dV - a \int dV = 1 + \log a - a \cdot \Delta V,$$

egalitatea fiind valabilă numai dacă $P \equiv a$. Făcând $a = \frac{1}{\Delta V}$, inegalitatea se poate scrie

$$\int P \log P \, dV \geq \log \frac{1}{\Delta V} = -\log \Delta V.$$

Înmulțind ambii membri ai acestei inegalități cu $-k$, ceea ce schimbă sensul inegalității, obținem

$$-k \int P \log P \, dV = S \leq k \cdot \log \Delta V,$$

egalitatea având loc numai pentru $P \equiv \frac{1}{\Delta V}$. Rezultatul enunțat e conținut în această inegalitate. În adevăr, $P \equiv \frac{1}{\Delta V}$ e distribuția care corespunde stării de echilibru (distribuție microcanonică), iar $k \log \Delta V$ e entropia corespunzătoare (vezi (71)). Prin urmare starea de echilibru a sistemului izolat e caracterizată prin aceea că entropia are valoarea maximă compatibilă cu energia sistemului și condițiile exterioare date.

§ 13.- Metoda combinatorică în mecanica statistică.

Multe dintre sistemele mecanice, care sunt întâlnite în aplicațiile mecanicii statistice, au o structură deosebit de simplă. Ele sunt constituite dintr'un număr N , în general foarte mare, de subsisteme identice. Se mai presupune deasemenea că energiile de interacțiune între aceste subsisteme sunt sau foarte slabe atât cât este necesar pentru a garanta ergodicitatea sistemului total, sau eventual nule, rămânând ca ergodicitatea să fie realizată prin contactul cu un termostat. Pentru studiul statistic al unor

o distribuție oarecare $\mathcal{P}$ care nu satisface altor condiții decât $\mathcal{P} > 0$ și

$$\int_{W \leq H \leq W + \Delta W} \mathcal{P} dV = 1 .$$

Fig. 5 entropia respectivă, definită prin relația (65)

$$S = -k \int_{W \leq H \leq W + \Delta W} \mathcal{P} \cdot \log \mathcal{P} dV .$$

Să considerăm funcțiunea $y = x \cdot \log x$ definită pentru $x \geq 0$. Derivatele acestei funcțiuni sunt

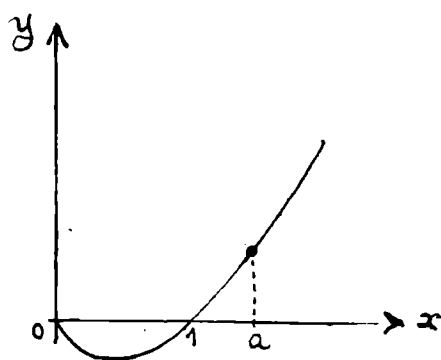


Fig. 12.

$$y' = \log x + 1, \quad y'' = \frac{1}{x} .$$

Derivata a doua fiind pozitivă pentru toate valorile $x > 0$, curba reprezentativă a funcțiunii are concavitătea îndreptată spre semi-axa y -lor pozitivi, deci curba e situată deasupra tangentei în orice punct cu abscisă $a > 0$. Ecuația tangentei în acest punct este

$$y = (1 + \log a)(x - a) + a \log a = (1 + \log a)x - a$$

Ordonata pe tangentă e mai mică decât ordonata pe curbă pentru orice abscisă, afară de abscisa punctului de contact, unde ele devin egale. Avem deci inegalitatea

$$x \cdot \log x \geq x(1 + \log a) - a ,$$

egalitatea fiind valabilă numai pentru $x = a$. Să înlocuim pe x cu $\mathcal{P}$ în această inegalitate, și să integrăm pentru toată regiunea din spațiu cuprinsă între cele două suprafețe

$H = W$ și $H = W + \Delta W$. Dacă $\Delta \mathcal{V}$ e volumul acestor

Stările sistemului total pot fi descrise geometric folosind spațiul fazelor total al celor $2nN$ variabile canonice (2) fiecare stare fiind reprezentată printr'un punct în acest spațiu. Este însă mult mai comod în cazul actual să se folosească un spațiu al fazelor numai cu $2n$ dimensiuni, ale cărui puncte sunt definite prin coordonatele $p_1, p_2, \dots, q_n$. Vom numi acest spațiu "spațiu restrâns". În acest spațiu restrâns putem reprezenta printr'un punct P_i ($i = 1, 2, \dots, N$) starea fiecărui sistem parțial. Deoarece starea sistemului total este perfect definită atunci când se cunosc starea fiecărui sistem parțial, ea va fi reprezentată în spațiul restrâns nu printr'un singur punct, ci prin roiul de puncte alcătuit de punctele $P_1, P_2, \dots, P_N$. Acest colectiv de puncte nu mai este un colectiv virtual, reprezentând diverse stări posibile ale unui sistem, ci un colectiv real, deoarece el reprezintă stările în care efectiv se află subsistemele sistemului total. Diversele stări posibile ale sistemului total sunt reprezentate prin diversele configurații ale roiului în spațiul fazelor restrâns.

Pentru a descrie o astfel de configurație, vom folosi exact aceeași metodă ca în cazul unui colectiv virtual, introducând o funcțiune de distribuție $F(p_1, \dots, q_n)$ care reprezintă densitatea pe care o au punctele roiului în vecinătatea punctului de coordonate $p_1, \dots, q_n$ din spațiul restrâns. Prin urmare numărul ΔN de puncte ale roiului, care se află într'un domeniu de volum Δv situat în vecinătatea punctului considerat, e dat de

$$\Delta N = F(p_1, \dots, q_n) \cdot \Delta v = F(p_1, \dots, q_n) \cdot \Delta p_1 \dots \Delta q_n \quad (4)$$

Colectivul descris prin funcțiune de distribuție F fiind un colectiv real, funcțiunea F nu reprezintă probabilitatea (relativă) a stărilor acestui colectiv, ci o singură stare a sistemului total; diversele stări ale sistemului total sunt descrise prin diverse funcțiuni F . Prin urmare F e o mărimă a sistemului total, nu o probabilitate. Pentru a pune clar în evidență acest fapt, vom scrie pe F sub forma obișnuită în care apar mărimile sistemului total, ca funcțiune de toate cele $2nN$ variabile canonice (2). Pentru aceasta vom introduce, în spațiul restrâns,

cel de sisteme se poate folosi, în afară de metoda generală expusă în capitoul precedent, și o metodă directă, care duce uneori la calcule mai simple decât metoda generală.

Dacă se raportează mișcarea tuturor subsistemelor la unul același sistem de referință, atunci unul dintre aceste subsisteme, să zicem al i -lea, e descris prin $2n$ variabile canonice

$$p_1^{(i)}, \dots, p_n^{(i)}, q_1^{(i)}, \dots, q_n^{(i)} \quad (1)$$

o funcțiune hamiltoniană $H(p_1^{(i)}, \dots, p_n^{(i)}, q_1^{(i)}, \dots, q_n^{(i)}; \lambda_1, \dots, \lambda_n)$ depinzând de aceste variabile canonice și de un număr de parametri exteriori λ (dependința față de acești parametri nu va fi scrisă totdeauna explicit în formule). Sistemul total va fi descris prin totalitatea variabilelor canonice a tuturor subsistemelor :

$$\begin{aligned} & p_1^{(1)}, \dots, q_n^{(1)} \\ & p_1^{(2)}, \dots, q_n^{(2)} \\ & p_1^{(3)}, \dots, q_n^{(3)} \\ & \dots \\ & p_1^{(N)}, \dots, q_n^{(N)} \end{aligned} \quad (2)$$

Numărul total al gradelor de libertate este nN . Acest număr e foarte mare dacă N e foarte mare, chiar dacă n este mic. Pentru ca mecanica statistică să fie aplicabilă sistemului total e deci suficient ca el să fie compus dintr'un număr mare de subsisteme, fiecare dintre acestea putând avea eventual un număr mic de grade de libertate. Hamiltoniana sistemului total este :

$$\mathcal{H}(p_1^{(1)}, \dots, q_n^{(1)}, p_1^{(2)}, \dots, q_n^{(2)}, \dots, p_1^{(N)}, \dots, q_n^{(N)}) = H(p_1^{(1)}, \dots, q_n^{(1)}) + H(p_1^{(2)}, \dots, q_n^{(2)}) + \dots + H(p_1^{(N)}, \dots, q_n^{(N)}) \quad (3)$$

Pentru formarea ei, am neglijat pe de o parte energia de interacție între diversele subsisteme, iar pe de alta am ținut seamă de faptul că aceste subsisteme au toate aceeași structură mecanică, deci hamiltoniana fiecăruia depinde în același mod de variabilele canonice respective.

$$e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} dV = \sum_i \int \varphi(p_1^{(i)}, \dots, q_n^{(i)}) \cdot e^{-\frac{H(p_1^{(i)}, q_1^{(i)})}{kT}} \cdot e^{-\frac{H(p_2^{(i)}, q_2^{(i)})}{kT}} \dots \dots \dots e^{-\frac{H(p_n^{(i)}, q_n^{(i)})}{kT}} dp_1^{(i)} \dots dq_n^{(i)} \dots dp_n^{(i)} dq_n^{(i)}.$$

Integrala se descompune deci într-o sumă de termeni, după diverșii termeni care se descompune ϕ , iar fiecare termen se poate descompune într-un produs de integrale, după diverșii termeni ai funcțiunii $\mathcal{H}$:

$$\int \varphi(p_1^{(i)}, q_1^{(i)}) e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} dV = \int e^{-\frac{H(p_1^{(i)}, q_1^{(i)})}{kT}} dp_1^{(i)} \dots dq_n^{(i)} \dots \int e^{-\frac{H(p_n^{(i)}, q_n^{(i)})}{kT}} dp_n^{(i)} \dots dq_n^{(i)}.$$

Dacă mai ținem seamă de faptul că $\int e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} dV$ se descompune în produsul celor N integrale de tipul $\int e^{-\frac{H(p^{(i)}, q^{(i)})}{kT}} dp_1^{(i)} \dots dq_n^{(i)}$, atunci avem

$$\overline{\varphi(p_1^{(i)}, \dots, q_n^{(i)})} = \frac{\int \varphi(p_1^{(i)}, \dots, q_n^{(i)}) \cdot e^{-\frac{H(p_1^{(i)}, q_1^{(i)})}{kT}} \cdot dp_1^{(i)} \dots dq_n^{(i)}}{\int e^{-\frac{H(p_1^{(i)}, q_1^{(i)})}{kT}} \cdot dp_1^{(i)} \dots dq_n^{(i)}}.$$

Din definiția lui φ rezultă că el nu e diferit de zero decât în domeniul de volum Δv din vecinătatea punctului de coordonate $p_1, \dots, q_n$ din spațiul restrâns, iar în acel domeniu ia valoarea unu. Dacă presupunem că domeniul e destul de mic, pentru că în punctele lui funcțiunea $H(p^{(i)}, q^{(i)})$ să ia practic aceeași valoare ca în punctul de coordonate $p_1, \dots, q_n$, avem

$$\overline{\varphi} = \frac{e^{-\frac{H(p,q)}{kT}} \cdot \Delta v}{\int e^{-\frac{H(p,q)}{kT}} \cdot dv}, \quad (7)$$

de la numitor am lăsat la o parte indicele variabilelor de integrare. Rezultă atunci că

funcțiunea caracteristică $\phi(p_1, \dots, q_n)$ a domeniului de volum Δv situat în vecinătatea unui anumit punct. Această funcțiune este definită în modul următor: ea are valoarea unu dacă punctul dat de coordonate $p_1, \dots, q_n$ aparține domeniului, și valoarea zero dacă punctul nu aparține domeniului. Considerând acum funcțiunea definită în spațiul fazelor total:

$$\phi(p_1^{(1)}, \dots, q_n^{(1)}) + \phi(p_1^{(2)}, \dots, q_n^{(2)}) + \dots + \phi(p_1^{(N)}, \dots, q_n^{(N)}), \quad (5)$$

statăm că ea reprezintă tocmai numărul ΔN al punctelor reprezentative ale colectivului real, care se găsesc în domeniul Δv . Adevăr, suma din membrul al doilea al egalității (5) este o sumă de termeni care nu au decât valoarea zero sau unu, prin urmare este egală cu numărul de termeni egali cu unu. Aceștia sunt tocmai termenii care corespund acelor puncte reprezentative ale colectivului real din spațiul restrâns, care aparțin domeniului Δv . Deci

$$F(p, q) = \frac{\Delta N}{\Delta v} = \frac{1}{\Delta v} \cdot \phi(p_1^{(1)}, \dots, q_n^{(N)}). \quad (6)$$

Problema fundamentală pe care ne-o punem este următoarea: care este valoarea mijlocie a mărimii F , atunci când sistemul află în echilibru termic la temperatura T , și care sunt fluctuațiile acestei mărimi.

Metodele generale ale mecanicii statistice, așa cum au fost expuse în capitolul precedent, ne permit să răspundem la aceste întrebări. Ne vom ocupa aici numai de valoarea mijlocie a lui F , lăsând discuția fluctuațiilor pentru un capitol ulterior. Vom avea

$$\overline{F(p, q)} = \frac{1}{\Delta v} \cdot \overline{\phi(p_1^{(1)}, \dots, q_n^{(N)})} = \frac{1}{\Delta v} \cdot \frac{\int \phi \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} \cdot dV}{\int e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} \cdot dV},$$

unde dV reprezintă elementul de volum în spațiul total cu $2nN$ dimensiuni. Folosind definiția (5) a funcțiunii ϕ și expresia pentru $\mathcal{H}$ avem

este dat de

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} N_i \quad (12)$$

Problema pe care ne-o punem este aceea de a determina "populațiile" N_i ale tuturor celulelor atunci când sistemul total a atins starea de echilibru termodinamic. Pentru a rezolva această problemă, vom caracteriza starea de echilibru ca fiind starea care corespunde unei valori maxime a entropiei, compatibilă cu o valoare dată a energiei totale. Această caracterizare rezultă pe de o parte din principiul al doilea al termodinamicii, iar pe de alta a fost demonstrată pe cale statistică la sfârșitul capitolului precedent. Tot din capitolul precedent știm că entropia S este determinată de volumul V al regiunii din spațiul fazelor total ocupat de stările posibile ale unicului punct reprezentativ al sistemului total în acest spațiu. (Observăm că volumele în spațiul fazelor total sunt notate cu litere roșii mari: $V, \Delta V, \text{etc.}$, iar volumele în spațiul fazelor restrâns, cu litere roșii mici: $v, \Delta v, \text{etc.}$; literile drepte mari sunt rezervate pentru volumele în spațiul ordinar).

Pentru a afla volumul V , vom porni de la constatarea că punctul reprezentativ al sistemului total în spațiul total este perfect determinat prin formulele (2) atunci când se cunosc pozițiile punctelor reprezentative ale fiecărui sistem în spațiul restrâns al fazelor. Să presupunem deci că subsistemul No.1 se găsește în celula k_1 , subsistemul No.2 în celula k_2 , în general subsistemul No. r se găsește în celula k_r ($r = 1, 2, \dots, N$). Aceasta înseamnă că coordonatele canonice $p_1^{(r)}, \dots, q_n^{(r)}$ ale subsistemului $n = r$ sunt îngrădite prin inegalități de forma

$$a_1^{(k_r)} - \frac{1}{2} \Delta p_1^{(k_r)} \leq p_1^{(r)} \leq a_1^{(k_r)} + \frac{1}{2} \Delta p_1^{(k_r)}$$

$$b_n^{(k_r)} - \frac{1}{2} \Delta q_n^{(k_r)} \leq q_n^{(r)} \leq b_n^{(k_r)} + \frac{1}{2} \Delta q_n^{(k_r)},$$

unde $a_1^{(k_r)}, \dots, b_n^{(k_r)}$ reprezintă coordonatele centrului celulei k_r , iar $\Delta p_1^{(k_r)}, \dots, \Delta q_n^{(k_r)}$ reprezintă lungimile muchiilor

$$\bar{\phi} = \sum \bar{\varphi} = NC e^{-\frac{H(p,q)}{kT}} \cdot \Delta v. \quad (8)$$

Pentru funcțiunea de distribuție F se obține

$$\bar{F}(p,q) = \frac{\bar{\phi}}{\Delta v} = NC \cdot e^{-\frac{H(p,q)}{kT}}, \quad (9)$$

unde constanta C se deduce fie direct din compararea lui (8) cu (7), fie din condiția

$$N = \int F(p,q) \cdot dv. \quad (10)$$

Relația (9) răspunde la problema pe care ne-am pus-o.

Pentru a regăsi aceste rezultate prin metoda combinato-

rică, se procedează în modul următor. Se împarte spațiul fazelor restrâns în celule, care se numește cu un indice i variind de la 1 la infinit. Întinderea unei astfel de celule, măsurată prin volumul său Δv_i , trebuie să fie destul de mare pentru ca în celulă să se găsească un număr mare de puncte N_i ale roiului care reprezintă geometric colectivul real.

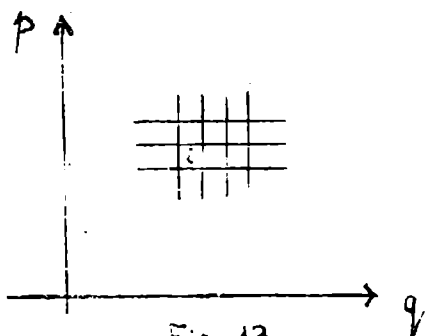


Fig. 13.

Ea trebuie să fie totuși destul de mică pentru ca în interiorul ei funcțiunea hamiltoniană $H(p,q)$ a fiecărui sistem să nu varieze mult, deci să poată fi practic asimilată cu o constantă care reprezintă energia unui sistem parțial al cărui punct reprezentativ se găsește în celula considerată. Atunci energia sistemului total este evident

$$W = \sum_i N_i W_i, \quad (11)$$

iar numărul total de sisteme parțiale care alcătuiesc sistemul real

care anume sisteme se găsesc într-o celulă dată. Putem permuta între ele în mod arbitrar sistemele parțiale fără ca populațiile să se schimbe. Printr-o astfel de permutare, poziția punctului reprezentativ unic al sistemului total se poate schimba în spațiul total, deci acest punct poate ocupa noi celule în acest spațiu. Volumul acestor celule rămâne însă egal cu valoarea (15), deoarece aceasta depinde numai de populațiile N_i . Pentru a găsi volumul întregii regiuni ocupate de punctele reprezentative ale stărilor virtuale ale sistemului total, corespunzătoare unei anumite distribuții de populație $N_1, N_2, \dots$, trebuie să aflăm numărul de celule distincte din spațiul total care se pot obține efectuând permutări asupra subsistemelor. Acest număr, înmulțit cu valoarea (15) a volumului unei singure celule, ne va da volumul regiunii.

Pentru a face această numărătoare, pornim de la constatarea că numai permutările care schimbă între ele subsisteme din celule diferite din spațiul restrâns duc la celule noi în spațiul total. În adevăr, o permutare care schimbă între ele numai subsisteme din aceeași celulă din spațiul restrâns, nu schimbă nici coordonatele centrului celulei din spațiul total, nici lungimile muchiilor, deci lasă celula neschimbată. Aceasta rezultă imediat din valorile

$$a_1^{(k_1)}, \dots, a_n^{(k_1)}, a_1^{(k_2)}, \dots, a_n^{(k_2)}, \dots, a_1^{(k_N)}, \dots, a_n^{(k_N)}, \quad (16)$$

respectiv

$$\Delta p_1^{(k_1)}, \dots, \Delta q_n^{(k_1)}, \Delta p_1^{(k_2)}, \dots, \Delta q_n^{(k_2)}, \dots, \Delta p_1^{(k_N)}, \dots, \Delta q_n^{(k_N)} \quad (16')$$

ale acestor coordonate, respectiv lungimi: dacă sistemele $n \neq 1$ și $n \neq 2$ se găsesc în aceeași celulă, adică $k_1 = k_2$, deci $a_1^{(k_1)} = a_1^{(k_2)}, \dots, a_n^{(k_1)} = a_n^{(k_2)}$, prin permutarea celor două sisteme coordonatele (16) ale centrului rămân neschimbate; la fel se constată că lungimile muchiilor rămân neschimbate. Numărul ν de permutări care lasă neschimbată celula din spațiul fazelor total e deci

$$\nu = N_1! N_2! \dots N_i! \dots \quad (17)$$

deoarece o astfel de permutare se compune dintr-o permutare care

acestor celule (presupuse paralelipipedice). Punctul reprezentativ al sistemului total se va găsi deci în spațiul total într-o anumită celulă paralelipipedică având centrul în punctul de coordonate $a_1^{(k_1)}, \dots, a_n^{(k_n)}$ și muchiile de lungimi $\Delta p_1^{(k_1)}, \dots, \Delta q_n^{(k_n)}$, deci volumul

$$\Delta p_1^{(k_1)} \dots \Delta q_n^{(k_1)} \Delta p_1^{(k_2)} \dots \Delta q_n^{(k_2)} \dots \Delta p_1^{(k_N)} \dots \Delta q_n^{(k_N)} = \Delta v_{k_1} \Delta v_{k_2} \dots \Delta v_{k_N} \quad (12)$$

unde Δv_{k_r} e volumul celulei $n = k_r$ din spațiul restrâns. Celulele $k_1, k_2, \dots, k_N$ pot să nu fie toate distincte. În adevăr, două sau mai multe sisteme parțiale pot să se găsească în aceeași celulă din spațiul restrâns. Prin urmare factorii care apar în membrul al doilea al egalității (13) pot să nu fie toți distincti. Pentru a grupa la un loc toți factorii egali, să presupunem că $i, j, \dots$ ar fi numerele celulelor distincte, și că în ele s'ar găsi $N_i, N_j, \dots$ sisteme parțiale. Aceste numere reprezintă tocmai "populațiile" acestor celule, în sensul definit mai sus. Atunci membrul al doilea al egalității (13) se poate scrie, grupând la un loc factorii egali,

$$(\Delta v_i)^{N_i} (\Delta v_j)^{N_j} \dots \quad (14)$$

celulele $\Delta v_i, \Delta v_j, \dots$, fiind de data aceasta toate distincte. Observăm că în acest produs putem face să figureze toate celulele în care a fost împărțit spațiul restrâns. În adevăr, acele celule care nu figurează în produsul (14) sunt cele care nu sunt ocupate de nici un sistem parțial, deci au populația zero. Volumul respectiv la puterea zero dă însă un factor egal cu unitatea, care nu schimbă valoarea produsului (14). În definitiv, acest produs se poate scrie

$$\prod_{i=1}^{\infty} (\Delta v_i)^{N_i} \quad (15)$$

El reprezintă volumul regiunii din spațiul fazelor total în care se găsește punctul reprezentativ al sistemului total atunci când cunoaștem celula din spațiul restrâns în care se găsește fiecare subsistem. Această cunoaștere atrage după sine imediat cunoașterea populațiilor $N_1, N_2, \dots$, deci a valorii (15). Reciproca însă nu e adevărată. Cunoașterea populațiilor $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ ne spune numai câte sisteme parțiale se găsesc în fiecare celulă, dar nu ne spune

Pentru aceasta, să studiem variația δS a entropiei atunci când populațiile diferitelor celule variază cu δN_i . Avem

$$\delta S = k \left[\delta \log N! + \sum_{i=1}^{\infty} (\delta N_i \cdot \log \Delta v_i - \delta \log N_i!) \right] \quad (21)$$

O expresie comodă pentru variația logaritmului unui factorial poate fi găsită ușor dacă se presupune că variația numărului e mică față de numărul el însuși. Considerăm în acest scop pe $\log n!$, unde n e un număr mare, și calculăm variația acestui logaritm atunci când n variază cu δn , unde presupunem că δn e un număr întreg mic față de n , putând lua valori pozitive sau negative. Avem

$$\delta \log n! = \log(n + \delta n)! - \log n!.$$

Presupunând întâi $\delta n > 0$, punem $\delta n = p$ și avem

$$\begin{aligned} \delta \log n! &= \log(n+p)! - \log n! = [\log 1 + \log 2 + \dots + \log(n) + \dots + \log(n+p)] \\ &\quad - [\log 1 + \log 2 + \dots + \log n] = \\ &= \log(n+1) + \log(n+2) + \dots + \log(n+p). \end{aligned}$$

Deoarece numărul n e presupus foarte mare, termenii corectivi $1, 2, \dots, p$ pot fi neglijați față de el, deci

$$\delta \log n! \approx \log n + \log n + \dots + \log n = p \cdot \log n = \delta n \cdot \log n \quad (22)$$

Dacă $\delta n < 0$, punem $\delta n = -p$, unde p e pozitiv, și avem

$$\begin{aligned} \delta \log n! &= \log(n-p)! - \log n! = [\log 1 + \dots + \log(n-p)] - [\log 1 + \dots + \log(n-p) \\ &\quad + \log(n-p+1) + \dots + \log n] = -\log(n-p+1) - \dots - \log n. \end{aligned}$$

schimbă între ele numai punctele din celula $n \equiv 1$ combinată cu permutare care permută între ele numai punctele din celula $n \equiv 2$, etc. Legile combinatoricii dau pentru numărul de permutări componente câte o expresie de forma $N_i!$. Observăm că în această expresie am făcut să figureze chiar celulele neocupate, punând prin convenție $0! = 1$. Produsul din membrul al doilea al relației (7) e deci întins la toate valorile lui i .

Trecând acum la numărul $N!$ ale tuturor permutărilor lor N subsisteme între ele, rezultă din cele ce preced că ele conduc toate la celule distincte în spațiul total, ci că ele coincid în grupuri de câte γ celule, corespunzătoare permutărilor studiate în aliniatul precedent. Numărul de celule distincte e atunci

$$\frac{N!}{\gamma} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots} \quad (18)$$

În concluzie, dacă se dă numai distribuția populației în spațiul restrâns, definită prin numerele $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$, poziția punctului reprezentativ a stării sistemului total în spațiul corespunzător nu e determinat; căci acest punct poate ocupa un număr de celule distincte dat de relația (18), volumele acestor celule fiind toate egale între ele și egale cu valoarea (15). Volumul în regiile regiuni ocupate de aceste stări virtuale e deci

$$V = N! \prod_{i=1}^{\infty} \frac{(\Delta v_i)^{N_i}}{N_i!} \quad (19)$$

Conform formulei (71) din capitolul precedent, entropia corespunzătoare a acestui colectiv virtual de stări este

$$S = k \cdot \log V = k \cdot \log N! \prod_{i=1}^{\infty} \frac{(\Delta v_i)^{N_i}}{N_i!} = k \left[\log N! + \sum_{i=1}^{\infty} (N_i \log \Delta v_i - \log N_i!) \right] \quad (20)$$

Aastă expresie se numește expresia combinatorică a entropiei. Ea poate servi atât pentru studiul evoluției ireversibile a stărilor de desechilibru, cât și pentru determinarea stărilor de echilibru. Cele ce urmează ne vom ocupa numai de ultima problemă.

acestor variații să fie nule. Pentru această alegere a lui α și β avem deci oricare ar fi numărul i al celulei

$$\log \frac{N \Delta v_i}{N_i} - \alpha - \beta W_i = 0 ,$$

sau, rezolvând această ecuație în raport cu N_i ,

$$N_i = N \cdot e^{-\alpha - \beta W_i} \cdot \Delta v_i \quad (27)$$

Constantele α și β pot fi determinate direct din relațiile (11) și (12), care se scriu acum, prin înlocuirea valorilor populațiilor N_i date de (27),

$$N = N e^{-\alpha} \sum_i e^{-\beta W_i} \cdot \Delta v_i \approx N \cdot e^{-\alpha} \int e^{-\beta H(p,q)} \cdot dv , \quad (28)$$

$$W = N e^{-\alpha} \sum_i W_i \cdot e^{-\beta W_i} \cdot \Delta v_i \approx N e^{-\alpha} \int H(p,q) \cdot e^{-\beta H(p,q)} \cdot dv .$$

Semnificația fizică a constantei β poate fi obținută dacă se consideră o transformare cuasi-statică a sistemului, fără modificarea numărului total N de subsisteme și fără lucru mecanic exterior, dar cu o variație δW a energiei totale care trebuie considerată ca datorită primirii unei egale cantități de căldură din exterior. Absența schimbului de lucru mecanic cu exteriorul atrage după sine constanța energiilor W_i corespunzătoare fiecărei celule. Quasi staționalitatea atrage după sine faptul că în fiecare stadiu al transformării, distribuția e cea de echilibru, dată de relația (27); atunci toate parantezele din membrul ultim al ecuației (26) sunt nule, deci și membrul întâi e nul. Ținând seama de ipoteza $\delta N = 0$, căpătăm atunci din (26) relația

$$\delta S - k \beta \delta W = \delta S - k \beta \delta Q_{rev} = 0 .$$

Neglijând din nou termenii $-p+1, -p+2, \dots$ față de n la fiecare logaritm, obținem

$$\delta \log n! \approx -\log n - \log n - \dots - \log n = -p \cdot \log n = \delta n \cdot \log n. \quad (22')$$

Expresia aproximativă (22) e deci valabilă oricare ar fi semnul creșterii lui n . Aplicând-o ecuației (21) obținem pentru creșterea entropiei expresia aproximativă

$$\delta S \approx k \left[\delta N \cdot \log N + \sum_{i=1}^{\infty} \delta N_i \cdot \log \frac{N \Delta v_i}{N_i} \right] = k \sum \delta N_i \cdot \log \frac{N \Delta v_i}{N_i}. \quad (23)$$

Distribuția de populație N_i , care corespunde unei valori maxime a entropiei compatibile cu o energie totală W dată și un număr total N de subsisteme dat, adică distribuția la echilibrul termic, se obține anulând variația (23) a entropiei pentru toate variațiile δN_i suficient de mici, și care păstrează valorile mărimilor W și N date prin ec. (11) și (12). Variațiile δN_i nu sunt deci independente, ci satisfac relațiilor

$$\delta N = \sum_{i=1}^{\infty} \delta N_i = 0 \quad (24)$$

$$\delta W = \sum_{i=1}^{\infty} W_i \cdot \delta N_i = 0. \quad (25)$$

Aceste două relații ne permit, spre exemplu, să exprimăm pe δN_1 și δN_2 în funcțiune de ceilalți δN_i ($i = 3, 4, \dots$), care pot fi aleși arbitrar. Pentru a exprima în mod simetric condiția de anulare a creșterii entropiei, vom forma expresia

$$\delta S - k\alpha \delta N - k\beta \delta W = k \cdot \sum_i \delta N_i \left(\log \frac{N \Delta v_i}{N_i} - \alpha - \beta W_i \right) = 0. \quad (26)$$

Constantele α și β pot fi astfel alese, încât coeficienții variațiilor δN_1 și δN_2 ^{să se anuleze}. Pentru ca expresia să fie nulă oricare ar fi valorile suficient de mici ale variațiilor independente $\delta N_3, \delta N_4, \dots$, trebuie ca și coeficienții

tat că un astfel de schimb duce în mod automat la o distribuție canonică pentru subsistemul considerat.

Incheiem acest capitol cu o ultimă observație asupra metodei combinatorice. Intreg raționamentul e bazat pe expresia combinatorică (20) a entropiei. Pentru a găsi această expresie, ne-am bazat pe forma $S = k \log V$ a entropiei, care rezultă din principiile generale ale mecanicii statistice. Este totuși posibil să se ajungă la expresia (20) fără a se face apel la principiile generale ale mecanicii statistice, dacă se admit următoarele două postulate :

1°. Probabilitatea a priori pentru ca punctul reprezentativ al unui subsistem să se găsească într-o regiune dată din spațiul restrâns al fazelor este proporțională cu volumul acestei regiuni.

2°. Entropia sistemului total, pentru o distribuție dată, e proporțională cu logaritmul probabilității de realizare a acelei distribuții; factorul de proporționalitate k e o constantă universală.

Pe baza regulilor calculului probabilităților, din postulatul 1° se poate deduce probabilitatea (relativă) a unei distribuții oarecare, și ea rezultă egală cu volumul V din spațiul total al fazelor, care a fost calculat mai sus. Postulatul 2° conduce apoi la expresia (20). Prin urmare, în cazul sistemelor de tipul considerat, postulatele 1° și 2° duc la rezultate echivalente cu cele obținute din principiile generale ale mecanicii statistice. Pe când însă acestea din urmă pot fi justificate pe baza unor ipoteze al căror sens fizic e transparent, postulatele 1° și 2° sunt foarte greu de justificat direct. S'ar putea încerca o justificare a postulatului 1° pe baza teoremei lui Liouville și a unei condiții de ergodicitate generale, care conduce la concluzia că fiecare subsistem trece prin toate stările posibile, oricare ar fi energia lor compatibilă cu energia sistemului total. Pentru postulatul al doilea energia lor compatibilă cu energia sistemului total. Pentru postulatul al doilea rămâne totuși să se admită că entropia e funcție numai de probabilitatea unei stări a sistemului total, definită prin distribuția corespunzătoare. Forma logaritmică a acestei funcțiuni rezultă atunci în mod necesar din aditivitatea entropiilor pe de o parte, și din ^{int}multiplicitatea probabilităților pe de alta.

Din definiția termodinamică a entropiei rezultă însă $\delta S - \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$,
deci $k\beta = \frac{1}{T}$, sau

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (29)$$

Distribuția (27), care corespunde echilibrului termic la temperatură T , se scrie atunci

$$N_i = N \cdot C \cdot e^{-\frac{W_i}{kT}} \cdot \Delta v_i \quad (30)$$

și coincide până la notații cu distribuția (8) găsită prin aplicarea metodelor generale ale mecanicii statistice. Prima ecuație (28) coincide deasemenea cu condiția de normare (10) Întreg calculul precedent e bazat pe aproximația (22) a variației logaritmului unui factorial. Această aproximație nu e valabilă decât dacă numărul respectiv e mare. Rezultatele noastre nu sunt corecte decât dacă valorile N_i date de ecuația (30) sunt mari. Numerele N_i pentru celulele puțin populate nu sunt corecte. Aceste celule nu joacă însă decât un rol neglijabil în calculul proprietăților sistemului, așa încât formula (30) poate fi aplicată fără restricții.

Observăm deasemenea că există o mică deosebire între punctul de plecare dela care am ajuns la formula (8) și cel dela care se pornește în cazul metodei combinatorice. În adevăr, în primul caz am admis dela început că sistemul total e distribuit canonic, fiind deci presupus în contact cu un termostat de temperatură T . Nu e de mirare faptul că distribuția sistemelor parțiale e tot canonică. În cazul raționamentului bazat pe metoda combinatorică, am presupus că energia W a sistemului total e dată, deci acest sistem e distribuit microcanonic. Totuși distribuția colectivului real al subsistemelor este distribuția canonică dată de (30). Acest rezultat se explică prin aceea că pentru fiecare subsistem, totalitatea celorlalte $N-1$ subsisteme constituie un termostat cu un număr de grade de libertate. Existența unor slabe interacțiuni între subsisteme, interacțiuni care garantează ergodicitatea sistemului total, atrage după sine posibilitatea unui schimb de energie între subsisteme, deci între fiecare subsistem și termostatul constituit de celelalte $N-1$ subsisteme. În capitolul precedent am ară-

gazului nu poate traversa peretele, vom admite că creșterea energiei potențiale e infinit de mare; vom admite de asemenea că această creștere are loc într'un strat superficial de grosime neglijabilă, deci vom pune $U=0$ în interiorul recipientului și $U = +\infty$ în afara recipientului.

Observăm că în practică condițiile a) și b) sunt cu atât mai bine satisfăcute cu cât densitatea substanței considerate e mai redusă.

Funcțiunea hamiltoniană H a sistemului se reduce la suma energiilor diferitelor molecule

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} p_i^2 + U(x_i, y_i, z_i) \right] = \sum_{i=1}^N H_i \quad (2)$$

Înlocuind această expresie în formula prin care e definită energia liberă $\mathcal{F}$ în mecanica statistică, integrala asupra spațiului fazelor întregului sistem poate fi descompusă într'un produs de integrale asupra fazelor fiecărei molecule :

$$e^{-\frac{\mathcal{F}}{kT}} = \int \dots \int e^{-\frac{H}{kT}} dV = \int e^{-\frac{H_1}{kT}} dx_1 \dots dp_{z_1} \int \dots \int e^{-\frac{H_N}{kT}} dx_N \dots dp_{z_N} \quad (3)$$

Integralele sunt toate egale între ele, deoarece nu diferă decât prin denumirea variabilelor de integrare ; rezultă că

$$e^{-\frac{\mathcal{F}}{kT}} = \left[\int e^{-\frac{H^{ind}}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \right]^N \quad (4)$$

unde H^{ind} reprezintă hamiltoniana generică a unei particule (hamiltoniana individuală).

Integrala sextuplă se poate descompune la rândul ei în produsul a două integrale triple, respectiv asupra spațiului configurațiilor și al impulsurilor

$$\int e^{-\frac{H^{ind}}{kT}} dx \dots dp_z = \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \int e^{-\frac{U}{kT}} dx dy dz \quad (5)$$

Din forma schematizată a funcțiunii U rezultă că $e^{-U/kT} = 1$ în interiorul recipientului și $e^{-U/kT} = 0$ în exterior. Integrala asupra configurațiilor din produsul (5) se reduce deci la $\iiint dx dy dz$ întinsă la interiorul recipientului, deci la valoarea V :

C a p i t o l u l II

MECANICA STATISTICĂ . APLICATII

În acest capitol vom aplica rezultatele mecanicii statistice la studiul comportării termodinamice a câtorva sisteme mecanice importante din punct de vedere practic.

§ 1.- Gazul perfect. O cantitate de substanță chimică pură, compusă din N molecule identice și ocupând un recipient de volum V se comportă ca un gaz perfect, dacă următoarele condițiuni sunt îndeplinite :

a) Notând cu v volumul unei molecule, atunci volumul V al recipientului e mare față de volumul total Nv al tuturor moleculelor :

$$V \gg Nv \quad (1)$$

b) Forțele attractive sau repulsive dintre molecule pot fi neglijate. Singurele forțe care se exercită asupra moleculelor sunt cele care exprimă impenetrabilitatea pereților recipientului. Energia potențială $U(x,y,z)$ a unei molecule în câmpul acestor forțe are următoarele proprietăți : în interiorul recipientului și la distanță mare de pereții acestuia, forțele exercitate de pereți fiind nule, U e constant ; se poate totdeauna alege valoarea zero pentru această constantă. În vecinătatea peretelui, forța exercitată de perete asupra moleculei este normală la suprafața peretelui și repulsivă, adică îndreptată spre interiorul recipientului. Aceasta înseamnă că $\text{grad } U = -\vec{F}$ este normal la suprafața peretelui și îndreptat spre exterior, de unde rezultă că U crește dela valoarea zero spre valori pozitive. Această creștere trebuie să fie suficient de mare pentru ca nici una dintre molecule să nu aibă o energie cinetică suficientă pentru a străpunge peretele. În adevăr, creșterea energiei potențiale trebuie compensată printr-o scădere echivalentă a energiei cinetice, și această compensație e imposibilă dacă valoarea inițială a energiei cinetice nu depășește creșterea energiei potențiale. Pentru a fi siguri că nici una dintre moleculele

se obține din (9)

$$S = - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} = - \frac{\mathcal{F}}{T} + \frac{3}{2} Nk,$$

deci pentru energia internă a gazului

$$\bar{W} = \mathcal{F} + TS = \frac{3}{2} NkT. \quad (11)$$

Presupunând din nou că N este numărul lui Avogadro, deci că se lucrează cu o moleculă-gram de substanță, se obține din (11) pentru căldura specifică pe mol la volum constant expresia

$$c_v = \frac{d\bar{W}}{dT} = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} R \approx \frac{3 \text{ calorii}}{\text{mol grad}}; \quad (12)$$

prin aplicarea formulei lui R. Mayer, obținem

$$c_p = R + c_v = \frac{5}{2} R \approx \frac{5 \text{ calorii}}{\text{mol grad}},$$

de unde

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1,67. \quad (13)$$

Valorile (12) și (13) pentru căldurile specifice concordă bine cu datele experimentale numai în cazul gazelor monoatomice.

§ 2.- Gaze perfecte biatomice. Căldura specifică de rotație.

Insuficiența teoriei precedente constă nu atât în invaliditatea aproximațiilor a) și b) cât în faptul că nu s'a ținut seamă decât de mișcarea de translație a moleculelor. Continuând să admitem valabilitatea condițiilor a) și b), putem

ține cont de gradele de libertate intramoleculare în modul următor :

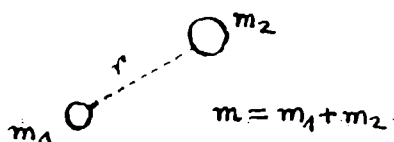


Fig. 13

Notând cu x_i, y_i, z_i și $p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i}$ respectiv coordonatele centrului de greutate al unei molecule, vom introduce un număr de noi variabile canonice

de $q_1^{(i)}, \dots, q_r^{(i)}$ și $p_1^{(i)}, \dots, p_r^{(i)}$ care descriu mișcarea moleculei față de un sistem de axe a cărui origine coincide tot timpul cu centrul

$$\int e^{-\frac{U}{kT}} dx dy dz = V \quad (6)$$

Integrala asupra impulsurilor se descompune într'un produs de integrale simple, întinsă fiecare la câte o componentă a impulsului.

$$\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z = \int e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \dots = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \right)^3$$

Făcând schimbarea de variabilă $u = \frac{p}{\sqrt{2mkT}}$ în formula cunoscută

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\pi} \quad (7)$$

obținem

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp = \sqrt{2\pi mkT} \quad (8)$$

În definitiv

$$-\frac{F}{kT} = N \log (2\pi mkT)^{3/2} V \quad (9)$$

Din această expresie se deduc proprietățile gazului prin aplicarea legilor termodinamicii. Derivând în raport cu volumul obținem pentru presiune expresia

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V} \quad (10)$$

care coincide cu ecuația caracteristică a gazelor perfecte. În special, dacă lucrăm cu o moleculă - gram de gaz, deci presupunem că N reprezintă numărul lui Avogadro, obținem

$$Nk = R, \text{ deci}$$

$$k = \frac{R}{N}; \quad (11)$$

această relație extrem de importantă exprimă constanta lui Boltzman în funcțiune de constanta universală R a gazelor perfecte și numărul lui Avogadro N . Orice determinare a constantei k este deci echivalentă cu determinarea numărului de molecule dintr-o moleculă-gram.

Derivând energia liberă în raport cu temperatura,

tele r_1 respectiv r_2 ale punctului M la cei doi atomi de mase m_1 respectiv m_2 sunt

$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2}, \quad r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2}$$

deci momentul de inerție al moleculei față de orice axă trecând prin M și perpendiculară pe dreapta care unește cei doi atomi este

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2, \quad (16)$$

unde μ este "masa redusă" a moleculei

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (17)$$

Dacă coordonatele θ și φ ale punctului P suferă creșterile $d\theta$ și $d\varphi$, punctul se deplasează cu o distanță ds pe suprafața sferei, dată de teorema lui Pitagora aplicată triunghiului dreptunghiului infinitesimal de laturi $d\theta$ și $\sin\theta \cdot d\varphi$

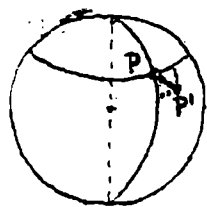


Fig. 15.

$$ds^2 = PP'^2 = d\theta^2 + \sin^2\theta \cdot d\varphi^2.$$

Arcul infinitesimal ds de pe sfera unitate măsoară în același timp și unghiul infinitesimal de rotație.

Prin urmare pătratul vitezei unghiulare de rotație este

$$\omega^2 = \frac{ds^2}{dt^2} = \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2$$

Energia de rotație este pur cinetică, și are valoarea

$$W_{\text{rot}}^{\text{ind}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{\mu r^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta \cdot \dot{\varphi}^2).$$

Introducând impulsurile conjugate variabilelor θ și φ prin definițiile obișnuite

$$p_\theta = \frac{\partial W_{\text{rot}}^{\text{ind}}}{\partial \dot{\theta}} = \mu I \dot{\theta}, \quad p_\varphi = \frac{\partial W_{\text{rot}}^{\text{ind}}}{\partial \dot{\varphi}} = \mu I \sin^2\theta \dot{\varphi},$$

energia capătă forma hamiltoniană

$$h_{\text{rot}} = \frac{1}{2\mu I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta} \right). \quad (18)$$

de greutate, iar ale cărui axe sunt paralele cu axele fixe. Se știe că aceste variabile pot fi alese astfel încât funcțiunea hamiltoniană totală a moleculei să fie egală cu suma a doi termeni, în care primul reprezintă energia cinetică de translație a unui punct material coincidând cu centrul de greutate al moleculei și având o masă egală cu masa totală a moleculei, iar celălalt termen reprezintă energia mișcării relative față de centrul de greutate

$$H_i = \frac{1}{2m} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + h(p_1^{(i)}, q_1^{(i)}, \dots, p_r^{(i)}, q_r^{(i)}) \quad (14)$$

Energia medie a unei molecule se descompune deci în suma energiei medii de translație și a energiei medii a mișcărilor intramoleculare,

$$\overline{H}_i = \frac{1}{2m} (\overline{p_{x_i}^2} + \overline{p_{y_i}^2} + \overline{p_{z_i}^2}) + \overline{h},$$

valoare medie care e independentă de indicele i care caracterizează molecula. Energia medie totală a gazului este deci

$$\overline{W} = N \left[\frac{1}{2m} (\overline{p_x^2} + \overline{p_y^2} + \overline{p_z^2}) + \overline{h} \right] \quad (15)$$

Partea $\overline{W}_{\text{transl}} = N \frac{1}{2m} (\overline{p_x^2} + \overline{p_y^2} + \overline{p_z^2})$ e dată de calculul făcut în paragraful precedent, și are valoarea $\frac{3}{2} NkT$. Rămâne să se determine contribuția $\overline{W}_{\text{int}} = N \cdot \overline{h}$.

În acest paragraf ne vom ocupa numai de moleculele biatomice, și anume de contribuția rotației moleculelor la energia internă a gazului.

Dacă se notează cu m_1 și m_2 masele celor doi atomi care alcătuiesc molecula, și cu r distanța dintre ei presupusă fixă (se neglijează deci mișcarea de vibrație), orientarea moleculei în spațiu e perfect determinată prin direcția și sensul axei care unește cei doi atomi. Analitic aceste date pot fi caracterizate prin coordonatele polare θ și φ ale punctului P în care axa străpunge sfera de rază unu și cu centrul în centrul de greutate M al moleculei. Distan-

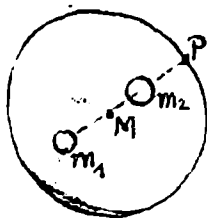


Fig. 14

mișcă pe o dreaptă Ox sub acțiunea unei forțe de atracție cuasi-elastice exercitată de origine. Energia sa cinetică este $\frac{1}{2m} p^2$, iar energia potențială $\frac{C}{2} x^2$, unde C este constanta de proporționalitate dintre forța atractivă F și elongația x față de centrul de atracție. Energia totală este deci

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{C}{2} x^2$$

Valoarea medie a acestei energii, pentru un oscilator în echilibru termic la temperatură absolută T se obține imediat prin aplicarea legii echipartiției

$$\overline{p \frac{\partial H}{\partial p}} = \overline{\frac{p^2}{m}} = 2 \overline{H_{cin}} = kT$$

$$\overline{x \frac{\partial H}{\partial x}} = \overline{Cx^2} = 2 \overline{H_{pot}} = kT$$

Energiiile medii cinetică și ^{potențială} ~~potențială~~ au deci aceeași valoare, egală cu $\frac{1}{2} kT$, deci energia totală medie are valoarea

$$\overline{W_{osc}} = kT \quad (22)$$

Se constată că această valoare este independentă atât de masa oscilatorului, cât și de constanta cuasi-elastică C , deci în definitiv de frecvența oscilatorului. Vom vedea însă că experiența nu confirmă rezultatul (22) decât în cazurile în care frecvența de oscilație ν nu e prea mare. Limita superioară a frecvențelor pentru care formula (22) mai rămâne valabilă e proporțională ea însăși cu T , deci la temperaturi foarte joase numai oscilatorii cu frecvență foarte joasă ascultă de legea (22). Explicarea acestor anomalii va fi dată într'un capitol ulterior. În acest capitol nu ne vom ocupa decât de comparația între rezultatele obținute prin aplicarea formulei (22) și rezultatele experimentale.

§ 4.- Căldura specifică de vibrație a moleculelor biatomice.

Modelul rigid al moleculei biatomice, adoptat în § 2 nu corespunde realității. Oricât de mari ar fi forțele care tind să mențină cei doi atomi la o distanță fixă r unul față de celălalt aceste forțe nu pot fi chiar atât de mari încât să împiedice

Se constată că această expresie este omogenă și de gradul al doilea față de impulsurile p_0 și p_F deci.

$$h_{rot} = \frac{1}{2} \left(p_0 \frac{\partial h}{\partial p_0} + p_F \frac{\partial h}{\partial p_F} \right)$$

Valoarea mijlocie a energiei de rotație se obține deci imediat prin aplicarea legii echipartitiei energiei :

$$\overline{h_{rot}} = \frac{1}{2} \cdot \overline{p_0 \frac{\partial h}{\partial p_0}} + \frac{1}{2} \cdot \overline{p_F \frac{\partial h}{\partial p_F}} = kT \quad (19)$$

deci contribuția rotației la energia totală a unei molecule-gram de gaz compus din molecule biatomice este

$$\overline{W_{rot}} = N \cdot \overline{h_{rot}} = NkT = RT.$$

Adăugând această contribuție la energia de translație obținem pentru energia internă totală (admitând că moleculele sunt rigide)

$$\overline{W} = \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT \quad (20)$$

Căldura specifică pe moleculă-gram la volum constant e deci

$$c_v = \frac{d\overline{W}}{dT} = \frac{5}{2} R \approx 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \quad (21)$$

iar căldura la presiune constantă

$$c_p = c_v + R = \frac{7}{2} R \approx 7 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \quad (21')$$

Raportul căldurilor specifice are valoarea

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} \approx 1,4 \quad (21'')$$

Aceste rezultate ale mecanicii statistice sunt în bună concordanță cu datele experimentale, cel puțin pentru temperaturi în vecinătatea temperaturii ordinare. La temperaturi joase, căldurile specifice observate sunt mai mici decât valorile teoretice (21), (21'). În special pentru hidrogen scăderea căldurilor specifice cu temperatura este cea mai pronunțată. Explicarea acestor anomalii va fi dată într'un capitol ulterior.

§ 3.- Energia medie a unui oscilator linear armoniu.

Să considerăm un punct material de masă m care se

este funcțiune numai de distanța r_{ik} dintre aceste centre. Energia potențială de interacțiune a celor două molecule, situate la distanța r_{ik} , va fi notată cu $U(r_{ik})$; constanta aditivă arbitrară conținută în această energie va fi astfel aleasă încât $U(r_{ik}) \rightarrow 0$ când $r_{ik} \rightarrow \infty$.

b) Forța scade foarte repede atunci când distanța r_{ik} crește. Studiul amănunțit arată că U e invers proporțional cu puterea a 6^{th} a distanței r_{ik} .

c) Când r_{ik} scade suficient pentru ca forța să aibă o intensitate apreciabilă, această forță este de natură atractivă, deci funcțiunea U e negativă. Această ipoteză e necesară pentru a explica coeziunea gazului atunci când el e adus într-o stare condensată.

d) Când r_{ik} devine foarte mic, adică de ordinul dimensiunilor moleculelor, forța devine repulsivă și foarte intensă, deci U devine pozitiv și foarte mare. Această ipoteză este necesară pentru a exprima impenetrabilitatea celor două molecule.

În rezumat, mersul funcțiunii $U(r_{ik})$ este ca în

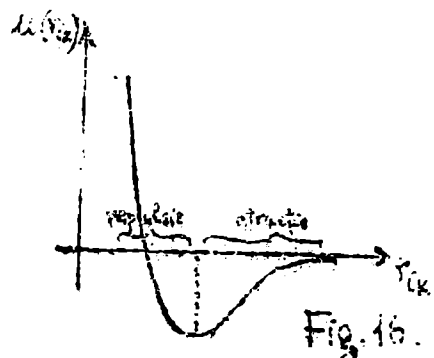


Fig. 16.

Distanța σ la care forțele repulsive încep să acționeze este atunci egală cu suma razelor a două molecule, deci cu diametrul uneia dintre ele.

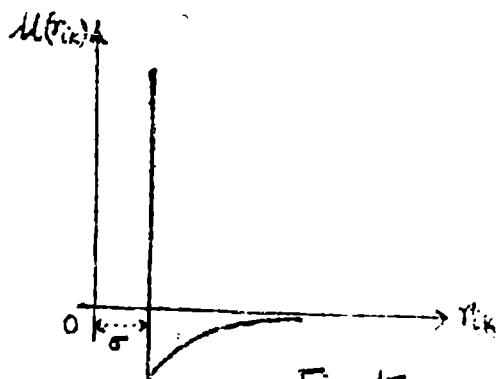


Fig. 17.

Cu aceste ipoteze, hamiltoniana totală a gazului se scrie

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} (\dot{p}_x^2 + \dot{p}_y^2 + \dot{p}_z^2) + \sum_i U(x_i, y_i, z_i) + \sum_{i,k} U(r_{ik}), \quad (23)$$

unde $U(x_i, y_i, z_i)$ reprezintă, ca în § 1, acțiunea peretelui asupra fiecărei molecule, iar ultima sumă este extinsă la toate perechile (i, k)

de molecule, deci la toate combinațiile de N molecule luate câte două; ea conține $\frac{N(N-1)}{2}$ termeni sau, neglijând unitatea față de numărul N presupus foarte

oscilația distanței r în jurul unei valori mijlocii. Mărimea forțelor atrage după sine numai o frecvență de vibrație ridicată, dar nu poate împiedica complet vibrația. Acest lucru se constată și din studiul spectrului radiației emise sau absorbite de moleculele biatomice. Dacă deci formula (22) ar fi universal valabilă, așa cum cere mecanica statistică, ar trebui ca vibrația să contribuie cu o energie kT pe fiecare moleculă, deci pe moleculă gram. Aceasta înseamnă o contribuție suplimentară R la căldura molară la volum constant și la presiune constantă

$$C_v = \frac{7}{2}R, \quad C_p = \frac{9}{2}R; \quad \frac{C_p}{C_v} = \frac{9}{7} = 1,28$$

Aceste consecințe ale formulei (22) sunt în contradicție cu datele experimentale pentru căldurile specifice la temperatura ordinară. La această temperatură totul se petrece ca și cum vibrația moleculei nu ar aduce nici o contribuție la energia medie a gazului. Abia la temperaturi foarte înalte contribuția vibrației la energia gazului începe să devină apreciabilă. Frecvențele înalte de vibrație ale moleculelor biatomice fac ca formula (22) să nu mai fie aplicabilă la temperatura ordinară.

§ 5.- Gaze reale. Ecuația lui van der Waals

Ecuația (10) dedusă prin metodele mecanicii statistice din modelul gazului perfect, nu este valabilă decât în măsura în care sunt valabile ipotezele simplificatoare care stau la baza aceluși model, adică în cazul limită al unui gaz suficient de rarefiat. O ecuație caracteristică mai bună, valabilă și în cazul unor stări mai puțin rarefiate ale gazelor reale, se obține dacă se ține seamă de forțele care se exercită între moleculele gazului. Un studiu complet al acestor forțe, numite "forțe van der Waals", nu e posibil decât pe baza cunoașterii amănunțite a structurii moleculelor. În cele ce urmează ne sunt însă suficiente următoarele caracteristice ale lor, care sunt simple și foarte plausibile :

a) Forța exercitată de molecula i asupra moleculei k este o forță centrală, adică are ca suport dreapta care unește centrele de greutate ale celor două molecule, și intensitatea ei

$\eta(r_{ik})$ este egal cu -1 pentru $r_{ik} < \sigma$, iar pentru $r_{ik} > \sigma$ ia valori pozitive care tind foarte repede către zero când r_{ik} crește. Dacă temperatura T este suficient de mare, anume astfel încât kT să fie mare față de valoarea minimă a energiei potențiale u , atunci valorile pozitive ale funcțiunii η sunt foarte mici față de unitate pentru $r_{ik} > \sigma$. Reprezentarea

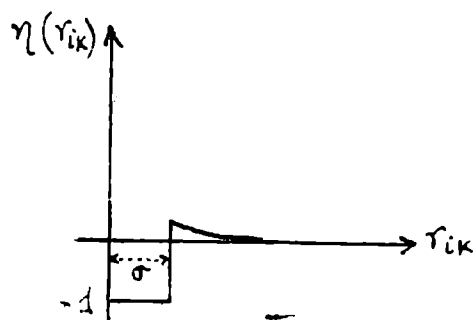


Fig. 18.

grafică a funcțiunii η e deci asemănătoare cu cea din figura alăturată.

Cu ajutorul notației (27), funcțiunea de integrat din integrala (26) se scrie

$$e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i,k} u(r_{ik})} = \prod_{i,k} [1 + \eta(r_{ik})], \quad (28)$$

unde produsul $\prod$ este extins la toate perechile de molecule. Integrala ea însăși se scrie

$$\int \dots \int \prod [1 + \eta(r_{ik})] \cdot dV_1 \dots dV_N, \quad (29)$$

unde am pus $dV_i = dx_i dy_i dz_i$. Produsul (28) se poate scrie sub forma dezvoltată

$$\prod [1 + \eta(r_{ik})] = 1 + \sum_{i,k} \eta(r_{ik}) + \dots, \quad (30)$$

unde punctele indică termeni conținând cel puțin doi factori de tipul $\eta(r_{ik})$, $\eta(r_{mn})$; perechile de molecule i, k și m, n pot avea o moleculă comună. Integrala (29) se poate efectua integrând termen cu termen dezvoltarea (30). Primul termen este

$$\int dV_1 \int dV_2 \dots \int dV_N = V^N. \quad (31)$$

Al doilea termen se scrie

$$\sum_{i,k} \int \eta(r_{ik}) dV_1 \dots dV_i \dots dV_k \dots dV_N = \sum_{i,k} \int dV_1 \int dV_2 \dots \int \eta(r_{ik}) dV_i dV_k \dots \dots \int dV_N = V^{N-2} \sum_{i,k} \iint \eta(r_{ik}) dV_i dV_k \quad (32)$$

Integrală care mai rămâne poate fi efectuată dacă se ia ca element de volum dV_k volumul cuprins între două sfere concentrice, cu centrul comun în centrul moleculei i și cu razele egale respectiv cu r și $r + dr$.

sare, $\frac{1}{2} N^2$ termeni.

Energia liberă $\mathcal{F}$ a gazului se obține prin procedeele obișnuite ale mecanicii statistice, din expresia

$$e^{-\frac{\mathcal{F}}{kT}} = \int \dots \int e^{-\frac{H}{kT}} dV. \quad (24)$$

Integrala asupra întregului spațiu al fazelor se descompune într'un produs de două integrale, una întinsă la spațiul impulsurilor, cealaltă întinsă la spațiul configurațiilor. Prima, la rândul său, se descompune într'un produs de integrale simple

$$\begin{aligned} \int \dots \int e^{-\sum_i \frac{1}{2mkT} (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)} dp_{x_1} \dots dp_{z_N} = \\ = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2mkT} p^2} dp \right)^{3N} = (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \end{aligned} \quad (25)$$

Tinând seama de ipotezele făcute asupra potențialului $U(x_i, y_i, z_i)$, deci de faptul că $e^{-\frac{U(x_i, y_i, z_i)}{kT}}$ este egală cu unu atunci când molecula se află în interiorul recipientului de volum V care conține gazul, și e nulă atunci când molecula e în afara acestui recipient, factorul expresiei (24) care corespunde spațiului configurațiilor se poate scrie

$$\int \dots \int e^{-\frac{1}{kT} \sum_{ik} u(r_{ik})} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N, \quad (26)$$

unde integrala este întinsă la interiorul recipientului pentru coordonatele x_i, y_i, z_i ale fiecărei molecule.

Calculul exact al integralei (26) este extrem de greu. Vom obține aici numai o expresie aproximativă, făcând următoarele simplificări :

Vom pune

$$e^{-\frac{1}{kT} u(r_{ik})} - 1 = \eta(r_{ik}); \quad (27)$$

unde funcțiunea $\eta(r_{ik})$ mai depinde și de temperatura T . Din ipotezele făcute asupra energiei potențiale u_{ik} rezultă că

Ambii termeni ai acestei sume sunt foarte mici dacă se admite, pe de o parte, că volumul total al moleculelor, egal cu $\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 N$ este foarte mic față de volumul V al recipientului, iar pe de altă parte, că temperatura T e suficient de înaltă față de valoarea absolută maximă a energiei potențiale atractive dintre molecule, ^{divizată prin k} deci că η e foarte mic pentru $r > \sigma$. Vom admite că aceste ipoteze sunt verificate, ceea ce implică o stare de rarefiere suficientă a gazului și o temperatură suficient de înaltă. În aceste condițiuni, termenul al treilea din dezvoltarea (30) dă la efectuarea integralei (25) o contribuție neglijabilă față de termenul al doilea, și așa mai departe. Justificarea e mereu aceeași: integralele conținând produse de funcțiuni η sunt foarte mici fie din cauza micimii valorilor lui η , fie din cauză că regiunea în care această funcțiune e sensibil diferită de zero (acolo unde are valoarea -1), are o întindere spațială extrem de mică, astfel încât contribuția ei la integrala (29) e neglijabilă.

În cele ce urmează, vom păstra numai primii doi termeni ai integralei (29), considerând pe cel de al doilea ca o corecție la cel dintâi. Avem atunci

$$\begin{aligned} \int \dots \int e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i,k} u(r_{ik})} \cdot dV_1 \dots dV_N &\approx V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \left[-\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} \eta(r) \cdot r^2 \cdot dr \right] \\ &= V^N \left\{ 1 + \frac{N^2}{2V} \left[-\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} \eta(r) \cdot r^2 \cdot dr \right] \right\}, \end{aligned}$$

iar pentru energia liberă

$$-\frac{\mathcal{F}}{kT} = \log e^{-\frac{\mathcal{F}}{kT}} \approx \log (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} + N \cdot \log V + \log \left\{ 1 + \frac{N^2}{2V} \left[-\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} \eta(r) r^2 dr \right] \right\}.$$

Termenul corectiv de sub ultimul logaritm fiind mic față de unitate, se poate dezvolta logaritmul în serie și păstra numai primul termen :

$$-\frac{\mathcal{F}}{kT} \approx \log (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} + N \cdot \log V + \frac{N^2}{2V} \left[-\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} \eta(r) \cdot r^2 \cdot dr \right].$$

Derivând ambii membri în raport cu volumul V se

Atunci $dV_k = 4\pi r^2 dr$ și integrala se scrie

$$\begin{aligned} \iint \eta(r_{ik}) dV_i dV_k &= \int dV_i \int \eta(r_{ik}) dV_k = \int dV_i \cdot 4\pi \int_0^\infty \eta(r) \cdot r^2 dr \\ &= V \cdot 4\pi \int_0^\infty \eta(r) \cdot r^2 dr \end{aligned} \quad (33)$$

În principiu, integrala asupra lui r ar trebui luată numai pentru valorile razei vectoriale inferioare distanței la peretele recipientului în care e conținut gazul; dar deoarece funcțiunea η scade foarte repede cu distanța, integrala poate fi extinsă până la $r = \infty$, deoarece contribuția la integrală a valorilor lui r superioare distanței la perete e neglijabilă.

Deoarece în expresia (32) avem $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}$ integrale de tipul (33), termenul al doilea al integralei (25) capătă valoarea

$$\frac{N^2}{2} V^{N-1} \cdot 4\pi \int_0^\infty \eta(r) \cdot r^2 \cdot dr. \quad (34)$$

Vom arăta că, în anumite condițiuni, el e mic față de termenul întâi dat de egalitatea (31). În adevăr, raportul lor este

$$\frac{N^2}{2V} 4\pi \int_0^\infty \eta(r) r^2 dr \quad (35)$$

Integrala asupra razei vectoriale se poate descompune în partea întinsă la regiunea $r < \sigma$ și partea întinsă la regiunea $r > \sigma$. În prima regiune $\eta = -1$, deci

$$\int_0^\infty \eta(r) \cdot r^2 \cdot dr = \int_0^\sigma \eta(r) \cdot r^2 \cdot dr + \int_\sigma^\infty \eta(r) \cdot r^2 \cdot dr = -\frac{\sigma^3}{3} + \int_\sigma^\infty \eta(r) \cdot r^2 \cdot dr.$$

Raportul (35) ia forma

$$-\frac{N^2}{2V} \cdot \frac{4\pi}{3} \sigma^3 + \frac{N^2}{2V} 4\pi \int_\sigma^\infty \eta(r) \cdot r^2 \cdot dr.$$

Introducând această valoare în egalitatea (36) se obține

$$a \approx -2\pi N^2 \int_{\sigma}^{\infty} u(r) r^2 dr,$$

în care temperatura nu mai figurează. Constanta a este pozitivă, deoarece $u(r)$ e negativ pentru $r > \sigma$.

§ 6. - Căldura specifică a unui corp solid.

În stările condensate ale materiei, starea lichidă și starea solidă, moleculele se află tot timpul la distanțe foarte mici unele de celelalte, astfel încât forțele de coeziune dintre ele nu mai pot fi considerate ca provocând numai o mică perturbare a mișcării lor libere. Sub acțiunea acestor forțe, un sistem de N molecule e susceptibil de a lua o poziție de echilibru stabil în care moleculele ocupă nodurile unei rețele spațiale. Bine înțeles că această stare de echilibru nu poate fi efectiv atinsă decât atunci când temperatura corpului ar fi zero absolut. La orice altă temperatură există întotdeauna o agitație termică a moleculelor. Această mișcare e deosebit de simplă la corpurile în stare solidă, deoarece se reduce la o mișcare de oscilație în jurul poziției de echilibru stabil. Atâta timp cât amplitudinea acestei oscilații e mică, forța care tinde să readucă o moleculă la poziția de echilibru poate fi considerată ca fiind proporțională cu elongația, iar oscilația este armonică. Când amplitudinea mișcării crește, odată cu creșterea temperaturii, anarmonicitatea poate deveni sensibilă. În special, ea are ca efect dilatarea corpului, adică îndepărtarea relativă a pozițiilor de echilibru stabil. La temperaturi și mai înalte, amplitudinea mișcării este și mai mare, astfel încât moleculele pot avea și mișcări de translație suprapuse peste mișcările de oscilație; substanța devine lichidă. În cele ce urmează nu ne vom ocupa decât de efectul mișcărilor de oscilație armonică în jurul unei poziții de echilibru fixe, deci de un corp solid destul de departe de punctul de topire. Deoarece vom neglija dilatarea termică, vom obține numai valoarea căldurii specifice la volum constant. În realitate, această valoare este practic inaccesibilă experienței, determinările căldurii specifice la solide fiind totdeauna făcute la pre-

obține

$$\begin{aligned} -\frac{1}{kT} \cdot \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} &= \frac{p}{kT} = \frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} \left[-\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} \eta(r) r^2 dr \right] \\ &= \frac{N}{V} \left[1 + \frac{N}{2V} \cdot \frac{4\pi}{3} \sigma^3 \right] - \frac{N^2}{2V^2} \cdot 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} \eta(r) r^2 dr \end{aligned}$$

Deoarece pentru un x foarte mic față de unitate avem egalitatea aproximativă $1+x = \frac{1}{1-x}$, ecuația caracteristică de mai sus se poate scrie

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V \left[1 - \frac{N}{2V} \cdot \frac{4\pi}{3} \sigma^3 \right]} - \frac{N^2}{2V^2} \cdot 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} \eta(r) r^2 dr$$

Introducând prescurtările

$$a = kT \frac{N^2}{2} 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} \eta(r) r^2 dr \quad (36)$$

$$b = \frac{N}{2} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \sigma^3, \quad (37)$$

ecuația ia forma

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V-b} - \frac{1}{kT} \cdot \frac{a}{V^2}$$

sau

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = NkT \quad (38)$$

care este cunoscuta ecuație a lui van der Waals. Semnificația constantelor a și b rezultă din relațiile (36) și (37). Introducând volumul $v = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3$ al unei molecule, se constată că

$b = 4Nv$, deci "covolumul" b este egal cu de patru ori volumul tuturor moleculelor gazului. Constanta a este legată de forțele atractive dintre molecule. Deși în expresia ei figurează temperatura T , totuși, în primă aproximație, ea nu depinde de temperatură. În adevăr, din ipotezele făcute rezultă că pentru

$r > \sigma$ funcțiunea u e mult mai mică decât kT . În expresia (27) a funcțiunii η , exponențiala poate fi dezvoltată în serie după puterile raportului foarte mic $\frac{u(r)}{kT}$.

$$\eta(r) = e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \approx -\frac{u(r)}{kT}$$

componenta forței rezultante într-o anumită direcție, care se exercită asupra unui anumit atom, atunci când tot sistemul se găsește în starea sa de echilibru. Dar în această stare rezultanta forțelor asupra fiecărui atom e nulă. Primii termeni diferiți de zero în dezvoltarea (41) sunt cei de gradul II în x . Dacă neglijăm termenii de ordin superior, care corespund anarmonicității mișcării, și dacă mai introducem pentru constantele $\left(\frac{\partial U}{\partial x_i \partial x_k}\right)_{x=0}$ notația U_{ik} , energia potențială devine

$$U(x_1, \dots, x_{3N}) = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{3N} U_{ik} x_i x_k \quad (42)$$

Pentru a determina energia medie pe care o are sistemul atunci când el se află în echilibru termic la temperatura T , cea mai simplă metodă este de a aplica legea echipartiției energiei, care spune că

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial p_i} p_i} = kT, \quad \overline{\frac{\partial H}{\partial x_i} x_i} = kT.$$

În cazul hamiltonianei (39) unde U are valoarea (42), avem respectiv

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{m} p_i, \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} p_i = \frac{1}{m} p_i^2, \quad \overline{\frac{\partial H}{\partial p_i} p_i} = kT = \overline{\frac{1}{m} p_i^2}.$$

Sumând pentru toate valorile lui i de la 1 la $3N$, obținem

$$3NkT = \sum_{i=1}^{3N} \overline{\frac{1}{m} p_i^2} = 2 \sum_{i=1}^{3N} \overline{\frac{1}{2m} p_i^2} = 2 \overline{W_{cin}}. \quad (43)$$

Deasemenea,

$$\frac{\partial H}{\partial x_i} = \frac{\partial U}{\partial x_i}, \quad \overline{\frac{\partial H}{\partial x_i} x_i} = \overline{x_i \frac{\partial U}{\partial x_i}} = kT.$$

Sumând pentru toate valorile lui i de la 1 la $3N$, avem

$$\sum_{i=1}^{3N} \overline{x_i \frac{\partial U}{\partial x_i}} = 3NkT.$$

Dar funcțiunea U fiind omogenă de gr. II, avem, conform

siune constantă. Trecerea dela o valoare a căldurii specifice la cealaltă se face însă ușor cu ajutorul formulelor termodinamicii, dacă se ține seamă de lucrul mecanic al presiunii atunci când volumul crește în urma dilatării termice.

Vom mai simplifica problema considerând numai un corp simplu, constituit din N atomi, pe care să-i putem considera ca puncte materiale de masă m .

Pentru a descrie mișcarea acestor atomi, vom prezenta poziția fiecăruia prin coordonatele x_k, y_k, z_k ($k = 1, \dots, N$) relative la poziția de echilibru stabil. Prin urmare, atunci când $x_k = y_k = z_k = 0$, punctul material $n = k$ se găsește în poziția sa de echilibru, într'un anumit nod al rețelei.

Funcțiunea hamiltoniană a sistemului este

$$H = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m} (p_{x_k}^2 + p_{y_k}^2 + p_{z_k}^2) + U(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N), \quad (39)$$

unde U este energia potențială. Vom presupune că constanta aditivă arbitrară conținută în U este astfel aleasă, încât această funcțiune să ia valoarea zero atunci când sistemul se află în poziția de echilibru, deci când toate variabilele de poziție sunt nule :

$$U(0, 0, 0, \dots, 0, 0, 0) = 0. \quad (40)$$

Deoarece nu ne interesează decât valorile mici ale elongațiilor

x, y, z , putem desvolta energia potențială U după puterile acestor variabile și păstra numai termenii de ordinul cel mai jos ; pentru simplificarea scrisului, vom nota coordonatele $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, z_N$ la rând cu $x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_{3N}$

Vom avea atunci, după formula lui Taylor,

$$U(x_1, \dots, x_{3N}) = U(0, \dots, 0) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x=0} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k=1}^{3N} \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k} x_i x_k + \dots, \quad (41)$$

unde $\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x=0}$ și $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k} \right)_{x=0}$ înseamnă valorile pe care le iau derivatele de ordinul întâi și al doilea atunci când dăm valoarea zero tuturor variabilelor x . Termenul întâi al dezvoltării (41) e nul în baza convenției (40). Termenii de gradul I în x sunt și ei nuli, deoarece $\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x=0}$ reprezintă

teoremei lui Euler (care poate fi verificată direct)

$$\sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial U}{\partial x_i} = 2 U ,$$

deci

$$2 \overline{U} = 3 N k T .$$

Energia cinetică și cea potențială au aceeași valoare medie, eg. =
lă cu $\frac{3}{2} N k T$. Energia totală medie e deci

$$\overline{W} = 3 N k T . \quad (44)$$

Capacitatea calorică a corpului solid la volum constant
este deci

$$\frac{d\overline{W}}{dT} = 3 N k . -$$

Dacă avem de a face cu un atom-gram de substanță, atunci N este
egal cu numărul lui Avogadro, iar $Nk = R$. Prin urmare căldura
specifică (atomică) la volum constant este

$$C_v = 3R \approx 6 \frac{\text{cal}}{\text{atom gram} \cdot \text{grad}} . \quad (45)$$

Căldura specifică la presiune constantă are o valoare foarte
apropiată de aceasta. Rezultatul (45) este cunoscut din fizica
experimentală sub numele de legea lui Dulong și Petit. El
reprezintă bine rezultatele experimentale la temperaturi nu
prea joase. În adevăr, când temperatura scade, căldura specifică
a tuturor substanțelor scade către valoarea zero. Temperaturile
pentru care (45) e valabil depind de natura corpului examinat.
Spre exemplu, pentru diamant, temperatura ordinară este încă o
temperatură joasă, la care căldura specifică are o valoare infe-
rioară celei date de legea (45)

O altă metodă pentru a obține același rezultat este
cea cunoscută din mecanică sub numele de "metoda vibrațiilor
normale". Ea constă într-o schimbare lineară efectuată asupra
variabilelor x :

$$x_i = \sum_{k=1}^{3N} A_{ik} \xi_k , \quad (46)$$

care are următoarele proprietăți :

Pe de o parte

$$\sum_1^{3N} x_i^2 = \sum_1^{3N} \xi_k^2, \quad (47)$$

pe de alta, funcțiunea U care devine o funcțiune omogenă de gradul II față de noile variabile ξ , trebuie să conțină numai pătratele acestor variabile, nu și produsele mixte :

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} U_{ik} x_i x_k = \frac{1}{2} \sum_i K_i \xi_i^2 \quad (48)$$

Se știe, din algebră și din geometria analitică, că o astfel de schimbare de variabilă e totdeauna posibilă. Ea servește între altele pentru a scrie ecuațiile curbelor sau suprafețelor de ord. II în sistemul de referință care are ca axe axele de simetrie ale curbei sau suprafeței. Condiția (47) garantează faptul că noul sistem de referință are axele ortogonale.

În mecanică el e folosit la transformarea energiei cinetice. În adevăr, avem din (46)

$$\dot{x}_i = \sum_k A_{ik} \dot{\xi}_k,$$

deci vitezele se transformă ca și coordonatele ; prin urmare

$$\sum_i \dot{x}_i^2 = \sum_k \dot{\xi}_k^2$$

$$W_{cin} = \frac{m}{2} \sum_i \dot{x}_i^2 = \frac{m}{2} \sum_i \dot{\xi}_i^2$$

Ecuațiile de mișcare în forma lui Lagrange se scriu față de noile coordonate în felul următor :

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_i} = \frac{\partial W_{cin}}{\partial \dot{\xi}_i} = m \dot{\xi}_i, \quad \frac{\partial L}{\partial \xi_i} = \frac{\partial U}{\partial \xi_i} = K_i \xi_i,$$

deci

$$m \ddot{\xi}_i + K_i \xi_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, 3N) \quad (49)$$

Această ecuație are ca soluție o mișcare armonică simplă, de frecvență $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_i}{m}}$, cu o amplitudine și o fază arbitrară. O astfel de vibrație se numește o vibrație normală a sistemului, iar mișcarea cea mai generală este o suprapunere de vibrații normale. În definitiv, sistemul este echivalent cu un sistem de $3N$ oscilatori armonici lineari, având frecvențe diferite. Dar energia medie a unui oscilator este, în mecanica statistică așa cum a fost expusă până acum, egală cu kT

În schimb, ea nu e conformă cu datele experimentale decât pentru valori mici ale frecvenței. Dacă reprezentăm grafic isotermele date de legea (50), adică

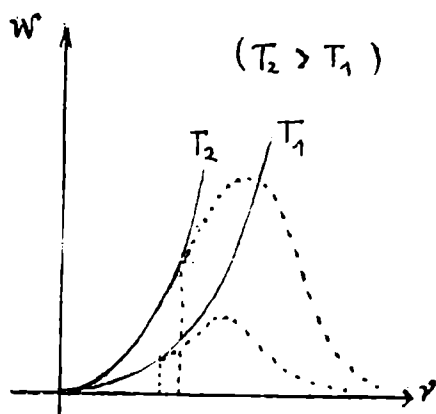


Fig. 19.

densitatea w în funcție de frecvența ν pentru diferite valori constante ale temperaturii T , se obține o familie de parabole, desenate în linie plină în figura alăturată. Experiența arată însă existența unui maximum, isoterma reală având aspectul arătat prin linia punctată. Cele două curbe nu coincid decât în regiunea frec-

vențelor mici. Domeniul spectral în care legea lui Rayleigh-Jeans e aplicabilă e cu atât mai întins, cu cât temperatura e mai înaltă. Dar oricât de ridicată ar fi temperatura, legea dă rezultate greșite pentru frecvențele suficient de înalte.

Conștințele aberante ale formulei (50) pot fi ușor puse în evidență dacă se dă temperaturii o valoare de ordinul temperaturilor ordinare. Formula ar cere ca w să crească la infinit când frecvența crește, deci un corp greu la temperatură ordinară ar trebui să emită radiații de toate frecvențele și anume radiații cu atât mai intense, cu cât frecvența e mai ridicată.

Un rezultat tot atât de aberant se obține dacă se încearcă determinarea coeficientului de proporționalitate din legea lui Stefan-Boltzmann pe baza formulei (50). Energia radiantă totală se obține integrând pe w , asupra tuturor frecvențelor. Dar integrala

$$\int_0^{\infty} w(\nu, T) \cdot d\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu$$

e divergentă, deci densitatea totală a radiației ar trebui să fie infinită. Instalarea echilibrului termic între materie și radiație ar fi imposibilă, deoarece materia și-ar pierde toată energia, care ar trece în formă radiantă. Toate aceste rezultate aberante sunt consecințe ale legii echipartiției energiei, care atribuie fiecărui grad de libertate o aceeași energie medie, indiferent de frecvență. Dar deoarece câmpul de radiații au o infinitate de

oricare ar fi frecvența oscilatorului (vezi § 3). Energia medie a sistemului de $3N$ oscilatori este deci $3NkT$, în concordanță cu rezultatul (44). Știm însă că rezultatul mecanicii statistice e incorect la temperaturi joase, și că temperaturile la care e valabil sunt cu atât mai înalte cu cât frecvențele vibrațiilor sunt mai înalte. Cunoașterea frecvențelor ν e deci indispensabilă atât pentru aprecierea valabilității rezultatului dat de legea echipartitiei cât și pentru desfășurarea teoriei mai corecte care va fi expusă într'un capitol ulterior.

§ 7. - Legea de distribuție a energiei în spectrul radiației termice.

În caetul I, în care am studiat proprietățile termodinamice ale radiației în echilibru termic, la temperatura T am arătat că densitatea spațială și spectrală $w(\nu, T)$ a radiației, adică energia radiantă conținută într'un volum V și în intervalul de frecvență dela ν la $\nu + d\nu$, raportată la volum și la intervalul spectral $d\nu$, este legată de energia medie $\bar{W}(\nu, T)$ a unui oscilator linear armonic de frecvență ν , în echilibru termic cu un termostat de temperatură T , prin relația

$$w(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{W}(\nu, T).$$

Mecanica statistică conduce la valoarea kT pentru această energie medie, valoare independentă de frecvența oscilatorului. Introducând această valoare în relația precedentă, se obține pentru legea de distribuție spectrală a energiei formula

$$w(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \quad (5b)$$

cunoscută sub numele de "legea lui Rayleigh - Joans". Ea este conformă cu cerințele legii de deplasare a lui Wien, deoarece prin înmulțire și împărțire cu ν se obține

$$w(\nu, T) = \nu^3 \cdot \frac{8\pi k}{c^3} \cdot \frac{T}{\nu} = \nu^3 \cdot f\left(\frac{\nu}{T}\right),$$

unde $f(x) = \frac{8\pi k}{c^3} \cdot \frac{1}{x}$.

C a p i t o l u l III

FLUCTUATII, MISCAREA BROWNIANA

§ 1.- Generalități. În concepția mecanicii statistice, stările de echilibru termodinamic ~~nu~~ sunt stări de echilibru static, ci stări de echilibru statistic. Aceasta înseamnă că multe dintre mărimile fizice ale unui sistem în echilibru termodinamic nu rămân constante în timp, așa cum ar cere existența unui echilibru static, ci variază în timp. Ceea ce rămâne constant este numai valoarea mijlocie a mărimii, iar această valoare mijlocie corespunde cu valoarea pe care ar trebui să o aibă mărimea, dacă rezultatele termodinamicii ar fi riguros exacte. Abaterile mărimii de la valoarea ei mijlocie poartă numele de fluctuații. Existența acestor fluctuații este o consecință caracteristică a concepției mecanicii statistice, care consideră un sistem termodinamic ca fiind un sistem mecanic cu un număr mare de grade de libertate. Punerea lor în evidență pe cale experimentală aduce deci o confirmare a vederilor mecanicii statistice, și în același timp ~~este~~ permite să se tragă concluzii asupra structurii mecanice a sistemului considerat. În acest capitol ne vom ocupa de modul cum poate fi determinată pe cale teoretică intensitatea fluctuațiilor suferite de o mărime oarecare și vom arăta cum pot fi ele puse în evidență pe cale experimentală. Din considerațiile desfășurate va rezulta că fluctuațiile mărimilor interesante din punct de vedere termodinamic sunt extrem de mici, și că deci termodinamica dă o descripție a stărilor de echilibru care reprezintă o aproximație excelentă a situației reale.

Trebuie observat că există fluctuații ale unor mărimi fizice în condițiuni care nu au nimic comun cu stările de echilibru termodinamic. Exemple de fenomene de acest tip sunt date de fluctuațiile intensității radiației emise de corpurile radioactive, sau de fluctuațiile intensității curentului electric care străbate un conductor. Aceste fluctuații sunt datorite tot structurii atomice a radiației, respectiv a sarcinii electrice transportate de curent și faptului că fenomenul macroscopic observat este rezultatul suprapunerii unui număr mare de fenomene atomice individuale. Ele pot fi studiate pe baza metodelor generale ale calculului probabilităților

grade de libertate, el ar trebui să acapareze întreaga energie disponibilă. Trebuie deci admis că energia medie a unui oscilator depinde și de frecvența lui, nu numai de temperatură, și că ea tinde către zero când temperatura scade, și că scăderea energiei este cu atât mai rapidă, cu cât frecvența este mai înaltă. Formula (22), § 3, nu e valabilă decât pentru temperaturi suficient de înalte și frecvențe suficient de joase. Valabilitatea într'un anumit domeniu de temperaturi a teoriei căldurilor specifice se datorește faptului că materia are un număr finit de grade de libertate, deci există o frecvență maximă. Pentru temperaturi suficient de înalte, astfel încât formula (22) să fie valabilă chiar pentru această frecvență, teoria dă rezultate corecte. În problema radiației însă nu există o frecvență maximă, deci oricare ar fi temperatura, legea echipartiției dă rezultate numai parțial corecte. Într'un capitol ulterior vom vedea că pentru a obține o teorie corectă este necesar să se modifice nu atât concepția statistică a echilibrului termodinamic, cât însăși legile mecanice.

$$P(f' \leq f \leq f'') = \frac{\int_{f' \leq f \leq f''} e^{-\frac{H}{kT}} dV}{\int_{\infty} e^{-\frac{H}{kT}} dV} \quad (1)$$

unde integrala de la numărător este extinsă la regiunea din spațiul fazelor în care funcțiunea L ia valori cuprinse în intervalul dat, iar integrala de la numitor e extinsă la tot spațiul fazelor.

În general, e suficient să se cunoască probabilitatea pentru ca f să aibă valori cuprinse într'un anumit interval infinit de mic; atunci vom pune $f'' = f' + df'$; probabilitatea, fiind infinit de mică, e dată cu df' , se poate scrie sub forma

$$P(f' \leq f \leq f' + df') = \omega(f') \cdot df' \quad (2)$$

Funcțiunea $\omega(f')$ definită prin egalitatea de mai sus se numește "densitatea de probabilitate" a mărimii f , sau "funcțiunea de distribuție" a valorilor mărimii. Ea este evident pozitivă sau nulă, dar nicidecum negativă, și satisface condiției

$$\int \omega(f') \cdot df' = 1 \quad (3)$$

unde integrala e extinsă la toate valorile posibile ale mărimii.

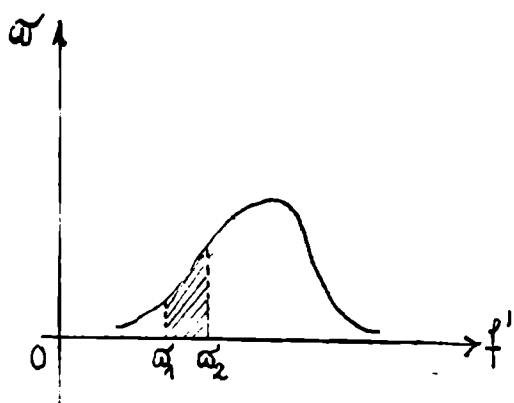


Fig. 2.

Pentru foarte multe mărimi f , funcțiunea de distribuție ω are un singur maximum, și tinde către zero de ambele părți ale acestui maxim. Valoarea f' pentru care maximumul e atins se numește "valoarea cea mai probabilă" a mărimii, atunci când sistemul e în starea considerată.

De cele mai multe ori însă o cunoaștere atât de amănunțită a fluctuațiilor unei mărimi nu e necesară. E suficient să se cunoască, pe lângă valoarea mijlocie $\bar{f}$ a ei, și valoarea mijlocie a pătratului diferenței dintre f și valoarea sa mijlocie, prin urmare valoarea mijlocie $(f - \bar{f})^2$. Rădăcina pătrată a acestei valori se numește "abaterea pătratică medie" a mărimii, și constituie o

dar, spre deosebire de fluctuațiile stării de echilibru termodinamic, probabilitățile respective nu pot fi deduse dintr'un principiu general, cum e principiul ergodic, ci trebuiesc cunoscute în fiecare caz particular. De aceste fenomene nu ne vom ocupa în cele ce urmează.

§ 2.- Definiții. Procedee de calcul. Fluctuațiile unei mărimi $f(p, q)$ sunt determinate complet dacă se cunoaște probabilitatea pentru ca mărimea să aibă valori numerice cuprinse într'un interval dat, fie spre exemplu intervalul $f' \leq f \leq f''$. Această probabilitate se determină în modul următor :

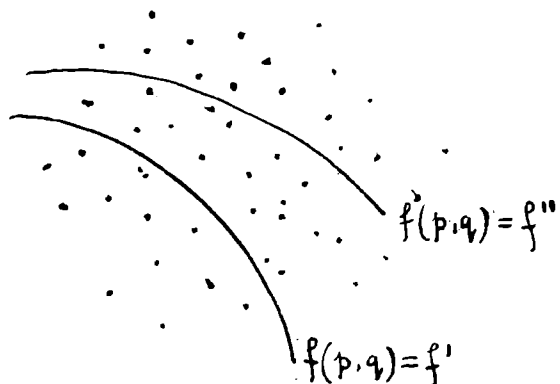


Fig. 1

Să considerăm colectivul virtual care reprezintă, din punctul de vedere al mecanicii statistice, starea de echilibru termodinamic a sistemului considerat. Densitatea punctelor reprezentative în spațiul fazelor acestui sistem este dată de legea de distribuție canonică,

deci numărul dN al punctelor reprezentative într'un anumit element de volum dV al spațiului fazelor este

$$dN_r = \text{const} \cdot e^{-\frac{H(p, q)}{kT}} \cdot dV$$

Se consideră apoi totalitatea punctelor din spațiul fazelor având coordonatele p, q astfel încât funcțiunea $f(p, q)$ să aibă valori cuprinse în intervalul dat (f', f'') . Aceste puncte formează o regiune cuprinsă între suprafețele $f(p, q) = f'$ și $f(p, q) = f''$. Probabilitatea pentru ca mărimea să aibă o valoare cuprinsă în intervalul dat, este prin definiție egală cu raportul dintre numărul de puncte reprezentative ale colectivului virtual conținute în această regiune și numărul total de puncte al colectivului virtual. Ea este deci dată de expresia

În adevăr, derivând ambii membri ai relației (8) în raport cu parametrul β obținem

$$\left(\frac{dJ}{d\beta} = - \int H \cdot e^{-\beta H} \cdot dV \right. \quad (9)$$

O nouă derivare ne conduce la relația

$$\left(\frac{d^2 J}{d\beta^2} = \int H^2 \cdot e^{-\beta H} \cdot dV \right. \quad (10)$$

Relațiile (9) și (10) ne permit să exprimăm imediat valorile medii $\overline{H}$ și $\overline{H^2}$ de care avem nevoie pentru determinarea fluctuațiilor, căci

$$\left\{ \overline{H} = \frac{\int H \cdot e^{-\beta H} \cdot dV}{\int e^{-\beta H} \cdot dV} = - \frac{1}{J} \cdot \frac{dJ}{d\beta} = - \frac{d \log J}{d\beta} \right. \quad (11)$$

$$\left\{ \overline{H^2} = \frac{\int H^2 \cdot e^{-\beta H} \cdot dV}{\int e^{-\beta H} \cdot dV} = \frac{1}{J} \cdot \frac{d^2 J}{d\beta^2} \right. \quad (12)$$

Mărimea fluctuațiilor, determinată de abaterea pătratică mijlocie ΔH , se obține atunci prin aplicarea formulei (4) :

$$(\Delta H)^2 = \overline{H^2} - \overline{H}^2 = \frac{1}{J} \cdot \frac{d^2 J}{d\beta^2} - \frac{1}{J^2} \left(\frac{dJ}{d\beta} \right)^2 = \frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{J} \cdot \frac{dJ}{d\beta} \right) = - \frac{d\overline{H}}{d\beta}.$$

Trecând din nou de la parametrul β la temperatura T cu ajutorul relației (4) diferențiate

$$\left(d\beta = - \frac{1}{kT^2} \cdot dT \right.$$

obținem

$$\left((\Delta H)^2 = kT^2 \cdot \frac{d\overline{H}}{dT} \right.$$

să suficientă pentru fluctuațiile pe care le suferă mărimea. Dacă cu Δf abaterea pătratică medie, putem scrie, folosind că această operație de determinare a mediei este o operație liniară :

$$(\Delta f)^2 = \overline{(f - \bar{f})^2} = \overline{(f^2 - 2f\bar{f} + \bar{f}^2)} = \bar{f}^2 - \bar{f}^2. \quad (4)$$

Ac aceste valori medii pot fi calculate ușor dacă se cunoaște funcția de distribuție a mărimii f cu ajutorul formulelor

$$\bar{f} = \int f' \cdot \omega(f') \cdot df' \quad , \quad \overline{(f - \bar{f})^2} = \int (f' - \bar{f})^2 \cdot \omega(f') \cdot df' \quad (5)$$

integralele sunt extinse la toate valorile posibile ale mărimii f . Dar cunoașterea funcției de distribuție nu este necesară deoarece valorile medii pot fi calculate direct din legea de distribuție canonică prin formulele

$$\bar{f} = \frac{\int f \cdot e^{-\frac{H}{kT}} \cdot dV}{\int e^{-\frac{H}{kT}} \cdot dV} \quad , \quad \overline{(f - \bar{f})^2} = \frac{\int (f - \bar{f})^2 \cdot e^{-\frac{H}{kT}} \cdot dV}{\int e^{-\frac{H}{kT}} \cdot dV} \quad (6)$$

Este de la sine înțeles că ambele valori medii $\bar{f}$ și $\overline{(f - \bar{f})^2}$ pot depinde atât de temperatură cât și de parametrii exteriori λ care definesc starea sistemului.

§ 3.- Fluctuațiile energiei. Ca o primă aplicație a definițiilor paragrafului precedent, vom studia în acest paragraf fluctuațiile energiei unui sistem oarecare. Calculul se simplifică simțitor dacă introducem din nou notația :

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (7)$$

pornim de la integrala

$$\sum_i J(\beta) = \int e^{-\frac{H}{kT}} \cdot dV = \int e^{-\beta H} \cdot dV \quad (8)$$

Radicalul $\sqrt{\frac{kT}{m}}$ este deci de ordinul de mărime al unității, și se poate scrie

$$\frac{\Delta H}{H} \approx \frac{\text{Const}}{\sqrt{n}} \quad (17)$$

unde constanta dela numărător e independentă de numărul de molecule n , dar poate depinde eventual de temperatură, și, evident, de natura corpului; ea are ordinul de mărime al unității. Formula (17) arată că fluctuațiile relative cresc atunci când scade numărul de molecule constitutive ale corpului. Pentru corpuri de dimensiuni submicroscopice, conținând un număr mic de molecule, ele devin apreciable.

În cazul când sistemul este un gaz perfect conținând molecule, funcțiunea de distribuție a valorilor energiei poate fi determinată complet. Notând cu m masa unei molecule și cu $p_1, p_2, \dots, p_{3n}$ cele $3n$ componente ale impulsurilor celor n molecule, hamiltoniana se scrie

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3n} p_i^2 \quad (18)$$

Vom ține seama de energia potențială a forțelor repulsive exercitate asupra moleculelor gazului de către peretele recipientului în care e conținut gazul, extinzând integrala asupra coordonatelor de poziție ale moleculelor numai la interiorul recipientului. Probabilitatea $\mathcal{G}(W) \cdot dW$ pentru ca energia să aibă o valoare cuprinsă între W și $W + dW$ este atunci, conform relației (1),

$$\mathcal{G}(W) \cdot dW = \frac{\int_{W \leq H \leq W+dW} e^{-\frac{H}{kT}} dV}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{H}{kT}} dV} \quad (19)$$

Partea din integrală care se referă la coordonatele de poziție este aceeași pentru integrala dela numărător și cea dela numitor, deci se simplifică. Putem deci integra numai asupra variațiilor de impuls. Folosind relația (18), condiția ca H să fie cuprinsă între W și $W + dW$ se exprimă geometric, în spațiul

Dacă ne reamintim că $\bar{H}$ reprezintă energia sistemului în sensul termodinamic al cuvântului, atunci $\frac{d\bar{H}}{dT}$ are ca semnificație capacitatea calorică C a sistemului (la parametri termodinamici constanți, spre exemplu la volum constant). Avem deci definitiv

$$\Delta H = \sqrt{kT^2 C} \quad (13)$$

Constanta lui Boltzmann k are valoarea $1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$ sau în calorii aproximativ $0,3 \cdot 10^{-23}$ cal/grad. Pentru un corp de dimensiuni macroscopice, capacitatea calorică este de ordinul caloriilor, prin urmare, la temperatura ordinară $T \sim 300^\circ$, ΔH este de ordinul 10^{-9} cal, deci absolut neglijabil față de precizia măsurărilor. Pentru corpuri de dimensiuni submicroscopice, fluctuațiile nu mai sunt încă neglijabile. Ca să ne dăm seama de modul cum variază fluctuațiile cu dimensiunile corpului, fie n numărul de molecule care constituie acest corp. Să introducem energia mijlocie pe moleculă

$$w = \frac{\bar{H}}{n} \quad (14)$$

și capacitatea calorică pe moleculă

$$\gamma = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \cdot \frac{d\bar{H}}{dT} = \frac{dw}{dT} \quad (15)$$

atunci

$$\Delta H = \sqrt{kT^2 n \gamma}$$

Ceea ce interesează, însă, este fluctuația relativă la energia mijlocie

$$\frac{\Delta H}{\bar{H}} = \frac{\sqrt{kT^2 n \gamma}}{nw} = \sqrt{\frac{kT^2 \gamma}{nw^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (16)$$

Din legea echipartiției energiei rezultă că energia medie pe moleculă w este de ordinul de mărime kT , deci capacitatea calorică pe moleculă γ este de ordinul de mărime k .

lui factor, astfel încât în definitiv funcțiunea tinde către zero pentru $W \rightarrow \infty$. Din antagonismul celor doi factori rezultă, pen-

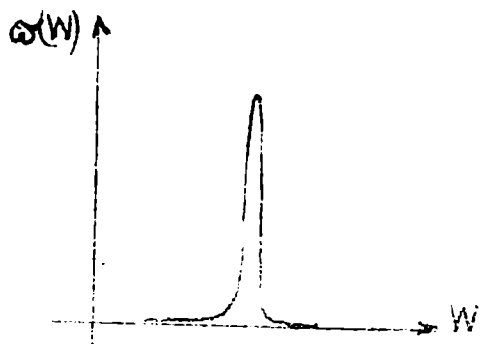


Fig. 3

tru funcțiunea $\omega(W)$, întâi o creștere rapidă, trecerea printr'un maximum foarte pronunțat, apoi o descreștere foarte rapidă. Valoarea cea mai probabilă a energiei cea care corespunde maximumului probabilității $\omega(W)$ este egală cu

$$W_{\max} = \left(\frac{3n}{2} - 1\right) kT \quad (22)$$

Se știe însă, din legea echipartiției energiei, că valoarea mijlocie a energiei unui gaz perfect e dată de

$$\bar{W} = \frac{3n}{2} kT$$

Valorile (22) și (23) coincid practic pentru gaze conținând un mare număr de molecule, deoarece unitatea e atunci neglijabilă față de $\frac{3n}{2}$. Din curba reprezentativă a funcțiunii de distribuție $\omega(W)$ se vede că valori ale energiei, cari se abat sensibil de la valoarea medie, sunt extrem de improbabile.

Aceste rezultate, obținute pentru gazele perfecte, pot fi generalizate pentru orice sistem cu un număr mare de grade de

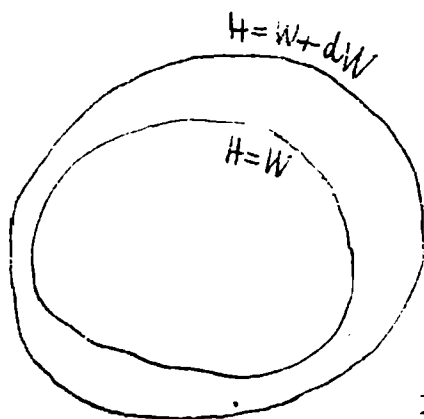


Fig. 4.

libertate. Principiul calculului este același, dar el nu poate fi efectuat explicit decât dacă se cunoaște explicit forma funcțiunii hamiltoniene. Notând în general cu $V(W)$ volumul regiunii din spațiul fazelor cuprins în interiorul suprafeței $H(p, q) = W$, volumul regiunii cuprins între suprafețele $H = W$ și $H = W + dW$, deci

cel constituit din punctele pentru care energia satisface condiției

impulsurilor, în modul următor : punctul de coordonate $p_1, p_2, \dots, p_{3n}$ trebuie să fie cuprins între două sfere $3n$ - dimensionale, cu centrul în origine, și cu razele respectiv egale cu $R = \sqrt{2mW}$ și $R + dR = \sqrt{2m(W+dW)}$, de unde $dR = d\sqrt{2mW} = \sqrt{\frac{m}{2W}} dW$. Volumul acestei regiuni este egal cu suprafața sferei interioare înmulțită cu creșterea dR a razei. Suprafața unei sfere de rază R în spațiul cu ν dimensiuni este proporțională cu $R^{\nu-1}$ (din motive de asemănare); volumul cuprins între sferele concentrice de rază R și $R + dR$ este deci proporțional cu $R^{\nu-1} \cdot dR$. În cazul nostru, $\nu = 3n$, R e proporțional cu $W^{1/2}$ iar dR e proporțional cu $W^{-1/2} \cdot dW$ deci volumul e proporțional cu

$$W^{\frac{3n}{2}-1} \cdot dW \quad (20)$$

Integrala dela numărătorul fracției din membrul al doilea al relației (19) e deci proporțională cu

$$W^{\frac{3n}{2}-1} : e^{-\frac{W}{kT}} \cdot dW.$$

Înlocuind în factorul de proporționalitate și integrala dela numitor, putem scrie

$$\omega(W) \cdot dW = \text{const} \cdot W^{\frac{3n}{2}-1} : e^{-\frac{W}{kT}} \cdot dW \quad (21)$$

Factorul de proporționalitate poate fi determinat prin condiția

$$\int_0^{\infty} \omega(W) \cdot dW = 1$$

Funcțiunea de distribuție $\omega(W)$ (definită evident numai pentru $W \geq 0$), conține doi factori variabili : factorul $W^{\frac{3n}{2}-1}$ care pornește dela valoarea zero pentru $W = 0$, dar care crește extrem de repede după numărul de molecule n , care figurează la exponent, e foarte mare; factorul exponențial $e^{-W/kT}$ în schimb pornește dela valoarea 1 și deci scade monoton, scăderea lui fiind mai rapidă pentru valori mari ale lui W decât creșterea primă

$W \leq H \leq W + dW$, este

$$d\mathcal{V} = \frac{\partial \mathcal{V}(W)}{\partial W} \cdot dW$$

Prin urmare numărătorul fracțiunii (19) se poate scrie $\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial W} dW$, deci avem

$$\omega(W) = \text{const.} \cdot \frac{\partial \mathcal{V}(W)}{\partial W} \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \quad (24)$$

Acest rezultat conține ca un caz particular rezultatul (21), valabil pentru gazele perfecte. Atunci, în adevăr, volumul $\mathcal{V}(W)$ e proporțional cu $W^{3n/2}$, fiind egal cu volumul unei sfere cu rază proporțională cu $W^{1/2}$ din spațiul cu $3n$ dimensiuni, deci $\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial W}$ e proporțional cu $W^{\frac{3n}{2}-1}$. Pentru sisteme cu un număr mare de grade de libertate, atât $\mathcal{V}(W)$ cât și derivata sa $\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial W}$ sunt funcțiuni rapid crescătoare de W și curba reprezentativă a funcțiunii $\omega(W)$ are același aspect ca în cazul gazelor perfecte.

Din aceste considerațiuni se vede clar deci, pentru sisteme cu un număr mare de grade de libertate, distribuția canonică și distribuția microcanonică duc practic la aceleași rezultate. Pentru un colectiv distribuit microcanonic, energia e perfect definită, deci nu poate suferi fluctuații. El corespunde unui sistem izolat de lumea exterioară. În schimb, temperatura lui nu e perfect definită, ci poate suferi fluctuații. Un colectiv distribuit canonic nu este izolat, ci e în contact termic cu un termostat, și are o temperatură perfect definită prin temperatura termostatului. În schimb, energia lui nu are o valoare fixă, căci echilibrul dintre sistem și termostat este numai statistic, și există tot timpul schimburi de energie. Fluctuațiile energiei sunt însă foarte mici, așa încât rezultatele coincid cu cele obținute din distribuția microcanonică, dacă se consideră ca energie a sistemului în sensul termodinamic al cuvântului, valoarea medie statistică a energiei sale.

În schimb, pentru sistemele cu un număr mic de grade de libertate, legea distribuției canonice și microcanonice duc la

rezultate foarte diferite. Dacă un astfel de sistem e distribuit microcanonic, putem să-i definim energia, dar temperatura lui suferă fluctuații atât de mari, încât definiția ei nu mai prezintă nici o utilitate, iar pentru un sistem distribuit canonic, putem să-i definim temperatura prin temperatura termostatului cu care e în contact, dar energia suferă fluctuații foarte mari. În ambele cazuri, conceptele și principiile termodinamice devin practic inaplicabile.

§ 4.- Fluctuațiile densității. Să considerăm un gaz perfect, compus din N molecule și închis într'un recipient de volum V . În interiorul recipientului, să considerăm o regiune având un volum v mic față de volumul total V al recipientului. Fie n numărul moleculelor conținute în regiunea interioară. Acest număr este o mărime fizică având o anumită valoare mijlocie, dar care suferă fluctuația în jurul valorii mijlocii. Pentru a determina atât valoarea mijlocie a acestei mărimi, cât și intensitatea fluctuațiilor, prin metodele expuse în § 2, vom exprima pe n în funcțiune de coordonatele canonice ale sistemului, introducând funcțiunea $\varphi(x, y, z)$ care ia valoarea 1 în regiunea considerată de volum v , și valoarea zero în celelalte puncte ale recipientului. Atunci

$$n = \sum_{i=1}^N \varphi(x_i, y_i, z_i) \quad (25)$$

unde x_i, y_i, z_i sunt coordonatele de poziție ale celei i -a molecule. Acest rezultat se verifică imediat, deoarece suma din membrul al doilea are atâtea termeni egali cu 1, câte molecule se găsesc în regiunea considerată; restul termenilor fiind nuli. Mărimea n este deci funcțiune numai de variabilele de poziție, și nu depinde de variabilele de impuls. Din contra, pentru un gaz perfect funcțiunea hamiltoniană H nu depinde decât de variabilele de impuls. Integralele care figurează în expresia valorii medii a unei puteri oarecari a lui n se descompune în modul următor :

$$\int n^k e^{-\frac{H}{kT}} dp_1 \dots dq_{3N} = \int e^{-\frac{H}{kT}} dp_1 \dots dp_{3N} \int n^k dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N.$$

independent de locul și de întinderea regiunii. Gazul e deci în medie omogen din punctul de vedere al densității, densitatea medie a fiecărei porțiuni a sa fiind egală cu densitatea globală. De la densități de molecule se poate trece la densități de masă ρ prin înmulțirea cu masa m a unei molecule :

$$\rho = \frac{m\bar{n}}{V} = \frac{mN}{V} = \frac{M}{V} ,$$

unde M e masa totală a gazului

Pentru determinarea valorii mijlocii $\bar{n}^2$, constatăm că mărimea $\bar{n}^2$ se poate descompune într-o sumă conținând două tipuri de termeni :

$$\bar{n}^2 = \sum_{i=1}^N \varphi^2(x_i, y_i, z_i) + 2 \sum_{i,k} \varphi(x_i, y_i, z_i) \varphi(x_k, y_k, z_k) ; \quad (29)$$

primii au exact aceleași valori ca și φ , aici φ^2 e egal cu acolo unde φ e egal cu 1 și nul acolo unde φ e nul;

alii termeni sunt în număr de N . Integrala unui astfel de termen asupra spațiului configurațiilor $x_1, \dots, x_N$ da tot $V^{N-1} \cdot v$. Contribuția lor la sumă e deci $N V^{N-1} v$. Termenii conținând produse a doi factori φ depinzând de variabile diferite sunt în număr de $\frac{N(N-1)}{2}$ și dau fiecare la integrare asupra tuturor variabilelor de poziție un rezultat egal cu $V^{N-2} \cdot v^2$. Contribuția lor totală la integrala sumei (25) este $N(N-1) \cdot V^{N-2} \cdot v^2$. Avem deci, prin împărțirea cu numitorul V^N ,

$$\bar{n}^2 = N \frac{v}{V} + N(N-1) \frac{v^2}{V^2} ,$$

de unde

$$(\Delta n)^2 = \bar{n}^2 - \bar{n}^2 = N \frac{v}{V} + N(N-1) \frac{v^2}{V^2} - N^2 \frac{v^2}{V^2} = N \frac{v}{V} \left(1 - \frac{v}{V}\right) .$$

Conform ipotezelor noastre, raportul $\frac{v}{V}$ poate fi neglijat față de unitate, deci avem

$$\Delta n = \sqrt{N \frac{v}{V}} = \sqrt{\bar{n}} . \quad (30)$$

La formarea raportului între două integrale de acest fel factorul care conține integrala față de impulsuri se reduce și avem

$$\bar{n} = \frac{\int_V \dots \int_V n \cdot dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N}{\int_V \dots \int_V dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N} \quad (26)$$

$$n^2 = \frac{\int_V \dots \int_V n^2 \cdot dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N}{\int_V \dots \int_V dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N} \quad (27)$$

Integrala de la numitor este în ambele cazuri, egală cu V^N . Pentru integrala de la numărătorul fracțiunii (26) avem

$$\begin{aligned} \int \sum \varphi(x_i, y_i, z_i) \cdot dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N &= \\ &= \sum_{i=1}^N \int_V dx_1 dy_1 dz_1 \dots \int_V \varphi(x_i, y_i, z_i) dx_i dy_i dz_i \dots \int_V dx_N dy_N dz_N \end{aligned}$$

Integralalele conținând numai elementul de volum dau ca rezultat volumul total V , cea care conține și funcțiunea φ dă ca rezultat volumul v al regiunii considerate, așa cum rezultă din definiția funcțiunii φ . Cei N termeni ai sumei de mai sus sunt toți egali între ei, și egali cu $V^{N-1} \cdot v$, deci

$$\bar{n} = N \cdot \frac{V^{N-1} \cdot v}{V^N} = N \frac{v}{V} \quad (28)$$

Densitatea medie a moleculelor în regiunea de volum v

este

$$\frac{\bar{n}}{v} = \frac{N}{V} \quad (29)$$

care e susceptibilă de extensiune la multe cazuri. Ea se bazează pe relația lui Boltzmann dintre entropie și probabilitate

$$S = k \cdot \log P,$$

și folosirea expresiei termodinamice a entropiei. Deoarece însă aceasta este definită numai până la o constantă aditivă arbitrară, P e definit până la un factor arbitrar, deci nu se definesc decât probabilități relative. Putem însă compara între ele probabilitățile a două stări spre exemplu o stare oarecare și starea de echilibru termodinamic, careia îi corespunde entropia maximă S_0 . Avem atunci, notând cu P_0 probabilitatea stării de echilibru,

$$S - S_0 = k \log P - k \log P_0 = k \log \frac{P}{P_0},$$

deci

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{S-S_0}{k}} = P_0 \cdot e^{-\frac{\delta S}{k}}, \quad (32)$$

unde factorul constant P_0 rămâne deocamdată necunoscut.

Pentru a determina fluctuațiile densității, vom considera din fluidul dat o mică porțiune de masă m , ocupând la echilibru volumul v , și vom studia fluctuațiile volumului. În adevăr, acest volum, pentru o porțiune din fluidul total, nu mai e un parametru exterior fix, ci o mărime care poate suferi fluctuații. Fie v_0 valoarea acestui volum la echilibru termodinamic, temperatura fiind presupusă constantă egală cu T . Densitatea la echilibru termodinamic este :

$$\rho_0 = \frac{m}{v_0} \quad (33)$$

Abaterile față de valoarea mijlocie, dacă sunt presupuse mici, pot fi calculate prin diferențierea (logaritmică) a relației

$$\frac{\delta \rho}{\rho_0} = - \frac{\delta v}{v_0},$$

Pentru fluctuația relativă se obține atunci

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{\sqrt{n}} ;$$

prin înmulțirea numărătorului și numitorului primului membru cu masa unei molecule se obține pentru fluctuația densității de masă expresia

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{m \Delta n}{m n} = \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Acest rezultat este cu totul analog cu formula (17) pentru fluctuațiile energiei. Ținând seamă de faptul că un gaz în condiții normale conține $6 \cdot 10^{23}$ molecule pe, un volum de 22,4 litri, deci aproximativ $3 \cdot 10^{19}$ molecule pe cm^3 , fluctuațiile relative ale densității într'un cm^3 luat dintr'un volum mare de gaz în condiții normale sunt de ordinul 10^{-10} , prin urmare inaccesibile experienței. Pentru ca ele să devină apreciabile, e necesar să se considere probe de gaz conținând un număr mijlociu de molecule cât mai redus. Pentru aceasta, e necesar fie ca gazul să fie extrem de rarefiat, și atunci se pot considera probe având un volum accesibil experienței directe, fie, dacă gazul e în condiții normale, trebuie considerate probe de gaz având un volum extrem de mic, inaccesibil experienței directe. Totuși fluctuațiile densității pot fi puse în evidență indirect pe cale experimentală. Aceste fluctuații atrag după sine fluctuații ale indicelui de refracție, care pot avea valori relative apreciabile în regiuni având dimensiunile lineare ale lungimii de undă a unei radiații din spectrul vizibil. Astfel de fluctuații ale indicelui de refracție au drept consecință o difuzie laterală a radiației unui fascicol luminos, intensitatea radiației difuzate fiind funcțiune crescătoare de mărimea fluctuațiilor. Nu vom dezvolta aici calculul cantitativ al acestei intensități, dar vom menționa că compararea dintre intensitatea determinată experimentală și cea calculată teoretic duce la o valoare pentru numărul mediu de molecule n dintr'o anumită regiune, deci indirect la o valoare pentru numărul lui Avogadro, care e în bună concordanță cu valorile obținute pe alte căi.

Pentru a generaliza rezultatul (31) la fluctuațiile densității unor fluide omogene (în medie) arbitrare, vom folosi o metodă

Dacă presupunem că fluctuațiile sunt mici, putem neglija termenii superiori în dezvoltarea (35). Pe de altă parte, dacă δv reprezintă abaterea față de starea de echilibru, în care porțiunea considerată de gaz are o presiune identică cu presiunea restului gazului,

$$\frac{\partial S_1}{\partial v} = \frac{\partial S_2}{\partial v},$$

deci termenii de gr. I se distrug în virtutea relației $\delta v = -\delta v'$. Rezultă

$$\delta S = - \frac{1}{2T_f} \left(\frac{1}{v_0} + \frac{1}{V-v_0} \right) (\delta v)^2$$

Presupunând că porțiunea considerată de fluid ocupă la echilibru un volum mic față de volumul total V al fluidului, putem neglija pe $\frac{1}{V-v_0}$ față de $\frac{1}{v_0}$. Deci în definitiv

$$\delta S = - \frac{1}{2T_f v_0} (\delta v)^2,$$

iar pentru probabilitatea unei abateri cuprinse între δv și $\delta v + d(\delta v)$, conform formulei (32) :

$$\omega(\delta v) \cdot d(\delta v) = \text{const.} \cdot e^{-\frac{1}{2kT_f v_0} (\delta v)^2} \cdot d(\delta v),$$

unde constanta se determină prin condiția

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega(\delta v) \cdot d(\delta v) = \text{const} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2kT_f v_0} (\delta v)^2} \cdot d(\delta v) = 1 \quad (37)$$

Abaterea pătratică medie a volumului e dată atunci de

$$\begin{aligned} (\Delta v)^2 &= \overline{(v + \delta v - v)^2} = \overline{(\delta v)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (\delta v)^2 \cdot \omega(\delta v) \cdot d(\delta v) \\ &= \text{const} \int_{-\infty}^{\infty} (\delta v)^2 \cdot e^{-\frac{1}{2kT_f v_0} (\delta v)^2} \cdot d(\delta v) \end{aligned}$$

Prin împărțirea cu relația (36) se elimină constanta și

deci

$$\frac{(\delta \rho)^2}{\rho_0^2} = \frac{(\delta v)^2}{v_0^2} \quad (34)$$

Luând valoarea mijlocie a pătratului abaterii obținem pentru intensitatea fluctuației

$$\frac{(\Delta \rho)^2}{\rho_0^2} = \frac{(\Delta v)^2}{v_0^2} \quad (34)$$

Cunoașterea fluctuației volumului ne dă deci imediat fluctuația densității.

Entropia întregului fluid, atunci când masa considerată m ocupă volumul v iar restul fluidului volumul V , unde V este volumul recipientului presupus fix, se obține din suma entropiilor celor două porțiuni de fluid

$$S = S_1 + S_2$$

Variația δS , atunci când v variază cu δv , este

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial v}\right) \delta v + \left(\frac{\partial S_2}{\partial v}\right) \delta v' + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial v^2}\right) (\delta v)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial v'^2}\right) (\delta v')^2 + \dots, \quad (35)$$

unde $\delta v' = \delta(V - v) = -\delta v$

Din termodinamică se știe că, pentru un fluid care ocupă de volum V

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

sau, introducând compresibilitatea γ a fluidului,

$$\gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (36)$$

avem

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} = -\frac{1}{T \gamma V}$$

§ 5.- Miscarea browniană. Fluctuațiile densității atrag după sine fluctuații ale presiunii exercitate asupra unui perete. Un corp situat într'un fluid nu suferă deci tot timpul presiuni egale pe toate fețele sale, deci el este supus unor forțe care tind să-l deplaseze în interiorul fluidului. Dacă inerția corpului e suficient de mică, deplasările pot fi destul de mari pentru a fi observate. Studiul acestor deplasări este dovada experimentală cea mai directă a concepției statistice asupra echilibrului termodinamic. Deplasările poartă numele generic de "mişcarea browniană", deoarece au fost puse în evidență pentru prima oară de botanistul Brown pentru particule suspendate într'un fluid. În cele ce urmează vom studia atât mișcările de translație a unei particule materiale suspendate într'un fluid, cât și cele oscilatorii executate de un pendul de torsiune cufundat într'un fluid.

Să considerăm întâi o particulă de masă m suspendată într'un fluid, și să ne preocupăm numai de mișcarea centrului său de greutate. Fluidul înconjurător servește drept termostat de temperatură T pentru particulă. Legile generale ale mecanicii statistice ne permit să afirmăm imediat că probabilitatea pentru ca componentele vitezei să fie cuprinse în intervale respective $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$ este dată de o expresie de forma

$$\text{const.} \cdot e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \cdot dv_x dv_y dv_z,$$

iar probabilitatea pentru ca coordonatele de poziție să fie cuprinse în intervalele respective $(x, x+dx)$, $(y, y+dy)$, $(z, z+dz)$ de o expresie

$$\text{const.} \cdot e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} \cdot dx dy dz$$

unde $U(x,y,z)$ este energia potențială pe care o are particula în punctul de coordonate x, y, z . În cazul considerat, singurele forțe care acționează asupra particulei sunt greutatea și forța ascensională dată de principiul lui Arhimede, deci energia potențială are forma

$$U = m'gz + \text{const.},$$

avem în definitiv

$$(\Delta v)^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{1}{2kT\gamma v_0} x^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2kT\gamma v_0} x^2} dx}$$

unde am înlocuit, pentru comoditatea scrisului, variabila δv prin x . Integralele care figurează în această expresie sunt de tip cunoscut și rezultatul efectuării lor este

$$(\Delta v)^2 = kT\gamma v_0$$

Înlocuind acest rezultat în formula (34), avem

$$\left(\frac{\Delta p}{p_0}\right)^2 = \frac{kT\gamma}{v_0}$$

prin urmare fluctuația relativă a densității este

$$\boxed{\frac{\Delta p}{p_0} = \sqrt{\frac{kT\gamma}{v_0}}} \quad (37)$$

Această formulă se reduce la (31) în cazul gazului perfect, care are o compresibilitate

$$\gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p} = \frac{v_0}{\bar{n} kT}$$

unde $\bar{n}$ e numărul mijlociu de molecule în volumul v_0 . Relația (37) arată că fluctuațiile pot deveni foarte mari dacă compresibilitatea e mare. Acest lucru se întâmplă în vecinătatea punctului critic a unui fluid. Fluctuațiile mari ale densității se traduc prin fluctuații mari ale indicelui de refracție. Lumina difuzată de un fluid în vecinătatea punctului critic e foarte intensă, fluidul prezintă așa numita "opalescență critică". Măsurătorile făcute asupra luminii difuzate în aceste condiții dau la o valoare pentru constanta k în bună concordanță cu cele obținute pe alte căi.

Legei implicit a numărului lui Avogadro $N = \frac{R}{k}$). Valorile obținute nu sunt prea exacte, dar dau ordinul de mărime just $k \approx 10^{-16}$ erg/grad.

Legea de distribuție a viteselor particulelor suspensiei nu poate fi verificată direct, deoarece chiar pentru intervale de timp care sunt la limita măsurabilității, particula suferă un număr enorm de ciocniri din partea moleculelor fluidului, deci își schimbă de un număr enorm de ori viteza. Deplasarea observată cu cele mai fine mijloace rămâne o deplasare medie, în care toate variațiile de viteză dispar. Este însă posibilă o verificare indirectă, bazată pe determinarea deplasării mijlocii suferite de o particulă.

Să studiem numai proiecția mișcării de-a lungul unei axe orizontale Ox , astfel încât forța gravitației și forța ascensională să nu influențeze mișcarea particulei. Ecuația de mișcare este

$$m \frac{dv}{dt} = F(t) \quad , \quad (39)$$

unde $F(t)$ este componenta de-a lungul axei Ox a forței exercitate de fluid asupra particulei. Ea se poate descompune în doi termeni

$$F(t) = F_1(t) + F_2(t) \quad ,$$

primul reprezentând o acțiune sistematică, care se reduce la o forță de frânare opusă vitezei :

$$F_1(t) = -a \cdot v \quad .$$

Pentru particule sferice, coeficientul de proporționalitate a e dat de legea lui Stokes

$$a = 6\pi\eta r$$

unde r e raza particulei iar η e viscozitatea fluidului.

Cât despre forța nesistematică $F_2(t)$, vom face următoarele ipoteze asupra ei : dacă se consideră un interval de timp suficient de lung, fie de la t_1 până la t_2 , și se calculează

unde g este accelerația gravitației iar m' este masa aparentă a particulei, adică diferența dintre masa adevărată și masa volumului de fluid dislocuit. Atunci numărul mijlociu de particule dintr-o suspensie, raportat la unitatea de volum, este

$$n = \text{const.} \cdot e^{-\frac{m'gz}{kT} + \frac{\text{const}}{kT}}$$

Raportul numerelor n pentru două altitudini diferite z și z_0 nu mai conține constantele arbitrare :

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{m'g}{kT}(z - z_0)} \quad (38)$$

Această formulă este susceptibilă de o verificare experimentală directă. Experiența se face cu o suspensie de particule constituite dintr-un material de densitate cunoscută, spre exemplu dintr-o rășină. Ele au formă sferică. Printr-o centrifugare fracționază se obține o suspensie cât mai omogenă din punctul de vedere al diametrelor, și deci al maselor, particulelor. Numărătoarea particulelor la diferite înălțimi z se face la microscop, prin deplasarea verticală a microscopului cu ajutorul unui șurub micrometric. Dimensiunile transversale ale elementului de volum sunt definite prin câmpul microscopului, iar adâncimea prin profunzimea de câmp. Tot cu ajutorul microscopului se determină și diametrul particulei. Din cunoașterea densității materialului din care sunt constituite particulele și din densitatea fluidului se poate deduce apoi masa aparentă m' . Determinarea variației numărului de particule cu înălțimea z e cu atât mai precisă cu cât exponentul din membrul al doilea al formulei (38) e mai mic în valoare absolută. Aceasta se poate obține fie micșorând masa m' a particulelor, fie micșorând distanța $(z - z_0)$. Dar o micșorare prea mare a masei, deci a diametrului, duce la o scădere a preciziei determinării diametrului, iar o scădere prea mare a diferenței $(z - z_0)$ e imposibilă din lipsă de precizie a șurubului micrometric. Se poate însă realiza un compromis care permite verificarea legii (38) și deci determinarea constantei k a lui Boltzmann

se obține

$$v(t) = v_0 \cdot e^{-\frac{a}{m}t} + \frac{1}{m} \cdot \int_0^t F_2(t') \cdot e^{\frac{a}{m}(t'-t)} \cdot dt', \quad (41)$$

unde v_0 este viteza la momentul $t=0$. Impărțind intervalul de timp dela 0 la t în fracțiuni foarte mici astfel încât în cursul unui astfel de subinterval exponențiala $e^{\frac{a}{m}(t'-t)}$ să varieze puțin, se poate scrie

$$\begin{aligned} v(t) &= v_0 \cdot e^{-\frac{a}{m}t} + \frac{1}{m} \sum_i \int_{\tau_i}^{\tau_i + \Delta\tau_i} F_2(t') \cdot e^{\frac{a}{m}(t'-t)} \cdot dt' = \\ &= v_0 \cdot e^{-\frac{a}{m}t} + \frac{1}{m} \sum_i e^{\frac{a}{m}(t'_i - t)} \int_{\tau_i}^{\tau_i + \Delta\tau_i} F_2(t') \cdot dt' \\ &= v_0 \cdot e^{-\frac{a}{m}t} + \frac{1}{m} \sum_i e^{\frac{a}{m}(t'_i - t)} \cdot \Delta_i p, \end{aligned}$$

unde t'_i este un moment arbitrar ales în intervalul $\Delta\tau_i$. Se obține atunci pentru energia cinetică la momentul t expresia

$$\begin{aligned} \left(\frac{m}{2} v^2(t) \right) &= \frac{m}{2} v_0^2 \cdot e^{-2\frac{a}{m}t} + v_0 \cdot e^{-\frac{a}{m}t} \cdot \sum e^{\frac{a}{m}(t'_i - t)} \cdot \Delta_i p \\ &+ \frac{1}{2m} \left(\sum e^{-\frac{a}{m}(t'_i - t)} \cdot \Delta_i p \right)^2. \end{aligned}$$

Să calculăm valoarea mijlocie a acestei mărimi. Primul termen e constant, deci e egal cu valoarea lui medie. Valoarea medie a termenului al doilea e nulă din cauza anulării lui $\overline{\Delta_i p}$. Ultimul termen dezvoltat este o sumă de termeni care conțin fie factorul $(\Delta_i p)^2$ care e dat de ecuație (41'), fie factori de forma $\overline{\Delta_i p \cdot \Delta_k p}$ care sunt egali cu $\overline{\Delta_i p} \cdot \overline{\Delta_k p}$, deci nuli, dacă facem ipoteza că impulsurile de particule în intervale de timp diferite suferă fluctuații independente. Rezultă deci :

$$\overline{\frac{mv^2}{2}} = \frac{m}{2} v_0^2 \cdot e^{-2\frac{a}{m}t} + \frac{1}{2m} \sum e^{2\frac{a}{m}(t'_i - t)} C \cdot \Delta\tau_i,$$

impulsul total transmis particulei în acest interval de timp

$$\Delta p = \int_{\tau_1}^{\tau_2} F_2(t) \cdot dt ,$$

acest impuls poate fi considerat ca suma impulsurilor elementare transmise în intervale de timp extrem de scurte $\Delta \tau_i$:

$$\Delta p = \Delta_1 p + \Delta_2 p + \dots + \Delta_n p , \quad (39')$$

unde

$$\Delta_i p = \int_{\tau_i}^{\tau_i + \Delta \tau_i} F_2(t) \cdot dt .$$

Vom admite că aceste impulsuri elementare $\Delta_i p$ sunt distribuite statistic în jurul unei valori mijlocii egale cu zero :

$$\overline{\Delta_i p} = 0 , \quad (40)$$

iar că abaterea pătratică mijlocie este proporțională cu rădăcina pătrată a duratei intervalului $\Delta \tau_i$, deci

$$\overline{(\Delta_i p)^2} = C \cdot \Delta \tau_i \quad (40')$$

Această lege e complet analogă cu legea fluctuațiilor pentru energie și densitate, care dau abateri pătratice mijlocii proporționale cu rădăcina numărului de molecule. În cazul actual, transmisia de impuls este datorită ciocnirilor cu moleculele fluidului, și abaterea pătratică a numărului de ciocniri va fi egală tot cu rădăcina pătrată a numărului mediu de molecule care ciocnesc în timpul $\Delta \tau_i$, număr care e proporțional cu durata $\Delta \tau_i$ a intervalului.

Factorul de proporționalitate C din formula (40') poate fi dedus din legea distribuției vitezelor. În adevăr, integrând ecuația de mișcare (33) ca o ecuație lineară cu membrul al doilea

$$m \frac{dv}{dt} + av = F_2(t) ,$$

$$x(t) = \frac{m v_0}{a} \left(1 - e^{-\frac{a}{m}t}\right) + \frac{1}{a} \sum \left[1 - e^{-\frac{a}{m}(t'_i - t)}\right] \Delta_i p.$$

Valoarea mijlocie a pătratului deplasării x se calculează în același mod ca valoarea mijlocie a energiei cinetice și se obține

$$\overline{x^2(t)} = \frac{m^2 v_0^2}{a^2} \left(1 - e^{-\frac{a}{m}t}\right)^2 + \frac{1}{a^2} \sum \left[1 - e^{-\frac{a}{m}(t'_i - t)}\right]^2 \overline{(\Delta_i p)^2}.$$

Folosind pentru $\overline{(\Delta_i p)^2}$ expresia (40') cu valoarea (42) pentru constanta C , și înlocuind ultima sumă printr-o integrală, se capătă

$$\begin{aligned} \overline{x^2(t)} &= \frac{m^2 v_0^2}{a^2} \left(1 - e^{-\frac{a}{m}t}\right)^2 + \frac{2kT}{a} \int_0^t \left[1 - e^{-\frac{a}{m}(t'-t)}\right]^2 dt \\ &= \frac{m^2 v_0^2}{a^2} \left(1 - e^{-\frac{a}{m}t}\right)^2 + \frac{2kT}{a} \left[t - \frac{3m}{a} + 2\frac{m}{a} e^{-\frac{a}{m}t} - \frac{m}{2a} e^{-\frac{2a}{m}t}\right]. \end{aligned}$$

În general, observația nu poate fi făcută decât pentru timpuri t atât de lungi, încât exponentul $\frac{a}{m}t$ e un număr mare față de unitate, deci $t \gg \frac{m}{a}$; prin urmare exponențialele pot fi neglijate, iar în paranteza a doua $\frac{3m}{a}$ poate fi neglijat față de t . Rămâne deci pentru astfel de durate

$$\overline{x^2(t)} = \frac{m^2 v_0^2}{a^2} + \frac{2kT}{a} \cdot t.$$

Primul termen poate fi de asemenea neglijat față de cel de al doilea, deoarece viteza inițială v_0 nu e cunoscută, dar are o valoare mijlocie astfel încât $\frac{m v_0^2}{2} = kT$, deci primul termen e de ordinul $\frac{kT}{a} \cdot \frac{m}{a}$, unde primul factor e identic cu factorul $\frac{kT}{a}$ al celui de al doilea termen, iar al doilea factor $\frac{m}{a}$ e neglijabil față de factorul $2t$ al ter-

cease revine practic la

$$\overline{\frac{mv^2}{2}} = \frac{m}{2} v_0^2 \cdot e^{-2\frac{a}{m}t} + \frac{C}{2m} \int_0^t e^{2\frac{a}{m}(t'-t)} \cdot dt'.$$

Efectuând integrala se capătă

$$\overline{\frac{mv^2}{2}} = \frac{m}{2} v_0^2 \cdot e^{-2\frac{a}{m}t} + \frac{C}{4a} \left(1 - e^{-2\frac{a}{m}t} \right).$$

Legea echipartiției energiei afirmă că, oricare ar fi viteza inițială v_0 , după un timp suficient de lung expresia $\frac{mv^2}{2}$ (energia cinetică pentru un grad de libertate) trebuie să capete valoarea $\frac{kT}{2}$. Făcând în egalitatea precedentă $t \rightarrow \infty$, avem

$$\frac{kT}{2} = \frac{C}{4a},$$

deci factorul de proporționalitate C din relația (41') trebuie să aibă valoarea

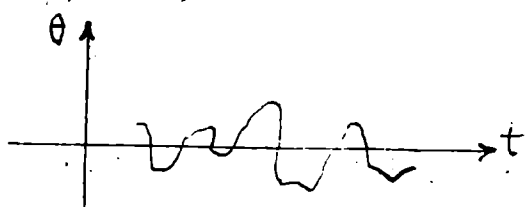
$$C = 2akT. \quad (42)$$

Putem trece acum la studiul deplasării x suferită de particulă într'un timp t . Dacă luăm ca origine a axei Ox poziția inițială, și dacă viteza inițială e v_0 , prin integrarea ecuației de mișcare se obține

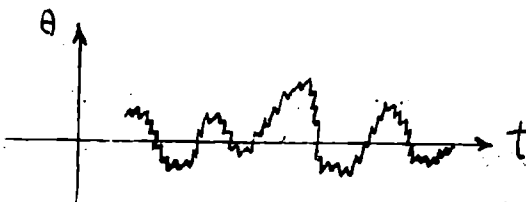
$$x = \frac{mv_0}{a} \left(1 - e^{-\frac{a}{m}t} \right) + \frac{1}{a} \int_0^t F_2(t') \cdot \left[1 - e^{-\frac{a}{m}(t'-t)} \right] dt'.$$

Contribuția datorită forței nesistematice F_2 poate fi descompusă în suma contribuțiilor pe intervale de timp $\Delta\tau_i$ suficient de scurte pentru ca funcțiunea $1 - e^{-\frac{a}{m}(t'-t)}$ să rămână practic constantă într'un astfel de interval. Putem scrie atunci

oare are proprietăți analoage cu acelea ale forței nesistematice $F_2(t)$ din cazul mișcării de translație. Observația mișcărilor se face printr-o metodă optică, trimițând un fascicol luminos pe o oglindă solidă legată de firul de torsiune și cinematografiind deplasările imaginii izvorului luminos. Se poate obține astfel direct pe filmul cinematografic curba



Presiune joasă.



Presiune înaltă

Fig. 4.

$\theta(t)$. În acest caz însă curba obținută reprezintă mișcarea adevărată, și nu o mișcare mijlocie.

În adevăr, deși și în acest caz nu pot fi măsurate intervale de timp arbitrar de scurte, totuși inegalitatea $t \gg \frac{I}{b}$, analoagă cu inegalitatea $t \gg \frac{m}{a}$ din cazul mișcării de translație, poate fi eliminată mărind în mod convenabil termenul $\frac{I}{b}$ al inegalității, ceea ce se obține prin scăderea presiunii gazului, care provoacă o micșorare a factorului de amortizare

b . Din cunoașterea mișcării adevărate se poate determina viteza unghiului $\dot{\theta}$ în fiecare moment,

deci legea de distribuție a viteselor. La presiune înaltă în schimb,

b fiind mare, mișcarea adevărată este reprezentată de o curbă prezentând dinți de ferestru atât de deși, încât determinarea precisă a vitezei nu mai e posibilă. Evident că în ambele cazuri este posibilă determinarea statisticeii pozițiilor, deoarece dinții de ferestru, oricât de deși ar fi, nu influențează această statistică.

S'a putut verifica astfel atât legea de distribuție a deviațiilor θ , cât și aceea a viteselor unghiulare $\dot{\theta}$, și s'au putut face astfel două determinări independente ale constantei lui Boltzmann. Precizia este sensibil mai mare ca în cazul mișcării de translație, erorile fiind de ordinul 2-3 %.

Mișcarea browniană de torsiune are și importanță practică prin aceea că dă o limită inferioară a preciziei care se poate obține cu un aparat de măsură bazat pe deviația unui corp dintr-o poziție de echilibru. Aparatul e cu atât mai precis, cu cât dă deviații

pendulului al doilea. În definitiv, pentru durate observabile t , vom

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{a} \cdot t \quad (43)$$

Această formulă este accesibilă verificării experimentale, iar dacă se cunoaște a , deci raza particulei și viscozitatea fluidului, se poate determina valoarea constantă k lui Boltzmann. Rezultatele sunt în bună concordanță cu cele bazate pe variația concentrației suspensiei cu înălțimea și cu cele găsite prin alte procedee.

Mișcarea browniană a unui pendul de torsiune se studiază prin aceleași metode ca mișcarea de translație a unei particule. Pendulul e constituit dintr-un corp suspendat de un fir de torsiune, care se opune cu un cuplu $-C\theta$ la răsucirea corpului cu un unghi θ . Energia potențială a corpului e deci $\frac{1}{2} C\theta^2$, iar probabilitatea pentru ca corpul să aibă o deviație cuprinsă între θ și $\theta + d\theta$ e dată de legea

$$\text{const. } e^{-\frac{1}{2kT} C\theta^2} \cdot d\theta.$$

Dacă I este momentul de inerție al corpului în jurul axei firului, energia cinetică a sa este $\frac{1}{2} I\dot{\theta}^2$ și probabilitatea pentru ca viteza unghiulară $\dot{\theta}$ să aibă o valoare cuprinsă între $\dot{\theta}$ și $\dot{\theta} + d\dot{\theta}$ este dată de legea

$$\text{const. } e^{-\frac{1}{2kT} I\dot{\theta}^2} \cdot d\dot{\theta}.$$

Ecuatia de mișcare a pendulului este

$$I\ddot{\theta} + C\theta = G(t),$$

unde $G(t)$ reprezintă momentul forțelor exercitate de fluidul (în general aerul atmosferic mai mult sau mai puțin rarefiat) în care e cufundat corpul. Acest moment poate fi descompus într-o parte sistematică $G_1(t)$ care reprezintă acțiunea de amortizare a pendulului, și e de forma $-b\dot{\theta}$ și o parte nesistematică $G_2(t)$

C a p i t o l u l IV

INTRODUCERE IN TEORIA CUANTELOR

§ 1.- Insuficiențele mecanicii statistice clasice.

În cele două capitole precedente am arătat că mecanica statistică clasică reușește să explice bine un număr mare de fenomene fizice legate de echilibrul termodinamic, dar că există fenomene în care rezultatele ei sunt în flagrantă contradicție cu experiența. În special, consecințele legii echipartiției energiei, care ea însăși e o consecință a principiilor mecanicii statistice, nu sunt valabile decât la temperaturi suficient de înalte. În general, comportarea la temperaturi joase a sistemelor termodinamice alcătuite fie din materie, fie din radiație, este inexplicabilă pe baza mecanicii statistice așa cum a fost ea expusă în capitolele anterioare. Dealtfel insuficiențele constatate în teoria căldurilor specifice constituie numai un aspect parțial al chestiunii. În adevăr, în acea teorie am considerat atomii ca niște puncte materiale, având deci numai trei grade de libertate. În realitate, atomii sunt constituiți dintr'un număr mare de particule considerate astăzi drept elementare, deci sunt sisteme mecanice cu un număr mare de grade de libertate. Dacă am aplica principiul echipartiției tuturor acestor grade de libertate, am obține pentru energia internă a sistemului și pentru căldurile specifice niște valori care chiar la temperatura ordinară ar depăși cu mult valorile date de experiență.

Trebue să admitem deci, în contradicție cu concluziile mecanicii statistice clasice, că energia medie pe grad de libertate scade cu temperatura mult mai repede decât prevede legea echipartiției. Astfel încăt de la anumite temperaturi în jos, anumite grade de libertate nu mai aduc practic nici o contribuție la energia medie a sistemului. Această stare de fapt a fost numită "înghețarea" sau "anchilozarea" gradelor de libertate. Temperatura la care apare înghețarea depinde de frecvența mișcării, și d cu atât mai înaltă cu cât această frecvență e mai

θ mai mari pentru un cuplu dat, deci cu cât constanta C e mai mică. Dar deviațiile suferă fluctuații dela poziția de echilibru, a căror intensitate e dată de legea echipartiției

$$C \overline{\theta^2} = kT,$$

deci

$$\overline{\theta^2} = \frac{kT}{C}.$$

Cu cât C e mai mic, cu atât aceste fluctuații sunt mai mari, și împiedică deci citirea precisă a deviațiilor aparatului.-

Dacă admitem valabilitatea neîngrădită a relației fundamentale (1), atunci legea (2) care duce la consecințe insuficiente, cel puțin în cazul temperaturilor joase, nu poate fi modificată decât renunțând la fundamentele mecanice, și nu la cele statistice, ale mecanicii statistice. Trebuie să admitem că legile mecanicii clasice nu sunt valabile la scară atomică.

În aceste condiții, vom înlocui elementul de volum în spațiul fazelor $dV = \frac{\partial V}{\partial W} \cdot dW$ printr-o funcțiune $g(W) \cdot dW$ deocamdată necunoscută, rămânând ca alegerea ei să fie făcută astfel încât rezultatele să fie conforme cu datele experimentale. Totuși două condiții trebuiesc impuse acestei funcțiuni pentru ca rezultatele statistice obținute să fie interpretabile termodinamic: ea trebuie să fie pozitivă, sau nulă, ca orice probabilitate, apoi produsul $g(W) \cdot dW$ trebuie să fie invariant adiabatic (vezi capitolul I, Teoria radiației, § ultim), pentru ca entropia să rămână neschimbată într-o transformare reversibilă adiabatică.

§ 2. Oscilatorul linear armonic. Necesitatea introducerii discontinuităților.

Din teoria radiației (§ citat) știm că în cazul particular al oscilatorului linear armonic de frecvență ν , raportul $\frac{W}{\nu}$ dintre energie și frecvență este un invariant adiabatic, și că orice alt invariant e funcțiune de acesta. Dacă modificăm adiabatic frecvența oscilatorului, și ea trece de la valoarea ν la valoarea ν' , atunci și energia trece de la valoarea inițială W la o valoare finală W' astfel încât

Considerând acum funcțiunea statistică $g(W)$ necunoscută, pentru un oscilator ea poate în principiu depinde și de frecvența lui. Dar, din condiția de invarianță adiabatică rezultă că trebuie să avem

$$\frac{W}{\nu} = \frac{W'}{\nu'} \quad g(W, \nu) dW = g(W', \nu') dW' \quad (3)$$

Considerând acum funcțiunea statistică g necunoscută, pentru un oscilator ea poate depinde și de frecvența lui. Dar din condiția de invarianță adiabatică rezultă că trebuie să avem: $g(\nu, \nu) dW = g(\nu', \nu') dW'$ ori de câte ori relația (3) e satisfăcută. Punând

$$C = \frac{W'}{W} = \frac{\nu'}{\nu},$$

înaltă. Trebuie spre exemplu, să admitem că la temperatura ordinară gradele de libertate ale mișcărilor particulelor elementare din atom sunt complet înghețate, astfel încât ele nu contribuie practic cu nimic la energia medie a sistemului. Înghețarea vibrației atomilor dintr'un corp solid apare de obicei la temperaturi mai joase.

Data fiind această situație de fapt, se naște problema de a modifica în mod convenabil mecanica statistică pentru a o pune de acord cu constatările experimentale. Cercetarea fenomenelor de fluctuații arată că ideea de bază a mecanicii statistice, anume aceea că echilibrul termodinamic nu este static, ci statistic, și deci că starea de echilibru este numai o stare mult mai probabilă decât celelalte stări, este indispensabilă pentru înțelegerea completă a principiilor termodinamicii. Interpretarea statistică a entropiei, dată de relația lui Boltzmann dintre entropie și probabilitate,

$$S = k \cdot \log P \quad (1)$$

trebuie deci să rămână punctul de plecare al interpretării la scară atomică a fenomenelor termodinamice. Pentru a trece de la această relație la legea distribuției canonice, din care rezultă ca o consecință legea echipartiției energiei, am mai folosit și anumite proprietăți mecanice generale ale sistemelor, anume teorema lui Liouville și proprietatea ergodică. Pe baza lor (vezi cap. Principiile mecanicii statistice § 13). Sisteme compuse din subsisteme identice) am ajuns la concluzia că probabilitatea stărilor sistemului e proporțională cu volumul regiunii din spațiul fazelor ocupată de punctele reprezentative ale stărilor considerate. Această probabilitate, înmulțită cu factorul exponențial al lui Boltzmann $e^{-\frac{H}{kT}}$ rezultat din aplicarea formulei (1), ducă imediat la legea distribuției canonice. În special, pentru probabilitatea ca energia să aibă o valoare cuprinsă între W și $W + dW$, se obține legea

$$\text{const.} \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \frac{\partial \mathcal{V}(W)}{\partial W} \cdot dW, \quad (2)$$

unde $\mathcal{V}(W)$ este volumul regiunii din spațiul fazelor cuprinsă în interiorul suprafeței $H(p, q) = W$

Densitatea totală este

$$w = \int_0^{\infty} w_v dv = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^{\infty} v^3 \cdot f\left(\frac{v}{kT}\right) \cdot dv.$$

Introducând ca variabilă de integrare raportul $r = \frac{v}{kT}$, ajungem din nou la legea lui Stefan Boltzmann

$$w = \frac{8\pi}{c^3} k^4 T^4 \int_0^{\infty} r^3 f(r) \cdot dr \quad (9)$$

Pentru ca să nu cădem în dificultățile mecanicii clasice, trebuie ca integrala din membrul al doilea al relației (9) să fie finită, deci ca $r^3 \cdot f(r)$ să tindă suficient de repede către zero când $r \rightarrow \infty$. Formulele acestui paragraf conțin formulele clasice ca un caz particular, în care funcțiunea $G\left(\frac{W}{T}\right)$ se reduce la unitate. Atunci $f(r) = \frac{1}{r}$, (6) dă $\bar{W} = kT$, (8) exprimă legea lui Rayleigh - Jeans, infirmată de experiență în afara unor cazuri limită, iar integrala (9) este

$$\int_0^{\infty} r^2 dr = \infty$$

Să studiem deci în general comportarea funcțiunii $f(r)$ când $r \rightarrow \infty$. Punând

$$J(r) = \int_0^{\infty} G(x) \cdot e^{-rx} \cdot dx, \quad (10)$$

care e analog cu

$$J(T) = \int_0^{\infty} e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \frac{\partial U}{\partial W} dW$$

(din mecanica statistică clasică), avem

$$J'(r) = - \int_0^{\infty} x \cdot G(x) \cdot e^{-rx} \cdot dx,$$

deci

$$f(r) = - \frac{J'(r)}{J(r)}. \quad (11)$$

Pentru cele ce urmează e suficient să determinăm comportarea lui $J(r)$ pentru $r \rightarrow \infty$. Împărțind semi-axa de inte-

avem

$$W' = C \cdot W, \quad \nu' = C \nu,$$

deci (4) se poate scrie

$$g(W, \nu) \cdot dW = g(CW, C\nu) \cdot C dW$$

sau

$$g(CW, C\nu) = \frac{1}{C} g(W, \nu),$$

ceea ce exprimă că g e funcțiune omogenă de gradul -1 de variabilele W și ν . Ea se poate deci scrie sub forma

$$g(W, \nu) = \frac{1}{\nu} \cdot G\left(\frac{W}{\nu}\right)$$

unde funcțiunea G depinde de singura variabilă $\frac{W}{\nu}$.

Folosind acum relație (2), în care înlocuim elementul de volum $\frac{\partial U}{\partial W} dW$ dat de mecanica clasică prin funcțiunea necunoscută $g = \frac{1}{\nu} \cdot G\left(\frac{W}{\nu}\right)$, se obține pentru energia medie a oscilatorului valcarea

$$\overline{W}(\nu, T) = \frac{\frac{1}{\nu} \int_0^\infty W \cdot G\left(\frac{W}{\nu}\right) \cdot e^{-\frac{W}{kT}} dW}{\frac{1}{\nu} \int_0^\infty G\left(\frac{W}{\nu}\right) \cdot e^{-\frac{W}{kT}} dW}.$$

Expresia se simplifică dacă se introduce variabile de integrare

$$x = \frac{W}{\nu} \quad \text{în loc de } W:$$

$$\overline{W}(\nu, T) = \nu \frac{\int_0^\infty x \cdot G(x) \cdot e^{-\frac{\nu}{kT} x} dx}{\int_0^\infty G(x) \cdot e^{-\frac{\nu}{kT} x} dx} = \nu \cdot f\left(\frac{\nu}{kT}\right), \quad (6)$$

unde am pus

$$f(r) = \frac{\int_0^\infty x \cdot G(x) \cdot e^{-rx} dx}{\int_0^\infty G(x) \cdot e^{-rx} dx}. \quad (7)$$

Se constată din nou ușor că valcarea (6) a energiei medii conduce din nou la legea lui Wien pentru densitatea spectrală a energiei radiante în echilibru termic. În adevăr, folosind formula (64) din cap. Teoria radiației, se obține

$$w_\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \overline{W} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^3 \cdot f\left(\frac{\nu}{kT}\right). \quad (8)$$

spre exemplu :

$$\int_{r_1}^{r_2} f(r) dr = - \int_{r_1}^{r_2} \frac{J'(r)}{J(r)} dr = \log J(r_1) - \log J(r_2)$$

Dacă facem pe r_2 să tindă către infinit, $-\log J(r_2)$ tîndu-se către infinit în baza formulei (15), deci integrala

$$\int_{r_1}^{\infty} f(r) dr$$

e divergentă. A fortiori, deci, integrala $\int_0^{\infty} r^2 f(r) dr$ e divergentă deoarece funcțiunea f apare sub integrală înmulțită cu factorul crescător r^2 . S-ar părea că oricum ne-am alege funcțiunea $G\left(\frac{W}{\beta}\right)$, suntem condusi totdeauna la rezultate absurde pentru coeficientul legii lui Stefan Boltzmann. Absurditatea este însă o consecință a unei ipoteze implicit făcute în cursul raționamentului, și anume aceea că probabilitățile $g(W, r)$ sunt probabilități continue. Numai dacă funcțiunea $G(x)$ e continuă integrala (14) poate fi făcută arbitrar de mică, deci (15) e valabil, ceea ce duce la absurdități. Pentru a scăpa de absurdități este deci necesar să se introducă probabilități discontinue.

§ 3.- Quantificarea oscilatorului linear armonios.

În anul 1900, Max Planck a propus ca soluția a dificultăților mecanicii statistice, introducerea probabilităților discrete, fondând astfel teoria cuantelor. El a admis că energia unui oscilator nu poate lua orice valoare dela zero la infinit, ci numai anumite valori discrete $W_0, W_1, \dots, W_n, \dots$; pentru probabilitatea realizării unei stări de energie W_n el admite o lege analoagă cu legea canonică clasică (2)

$$g(W_n) \cdot e^{-\frac{W_n}{kT}} \quad (16)$$

Toate integralele din teoria clasică trebuiesc deci înlocuite prin ^{sume} Energia mijlocie a oscilatorului e dată de o expresie analoagă cu cea din teoria clasică

$$\overline{W} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} g(W_n) \cdot W_n \cdot e^{-\frac{W_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} g(W_n) \cdot e^{-\frac{W_n}{kT}}} \quad (17)$$

Introducând și în acest caz notația $\frac{1}{kT} = \beta$ și suma analoagă cu integrala J :

$$J(\beta) = \sum g(W_n) \cdot e^{-\frac{W_n}{kT}} = \sum g(W_n) \cdot e^{-\beta W_n} \quad (18)$$

grare $0 < x < \infty$ în două printr'un punct de abscisă arbitrară ξ ,
putem scrie

$$J(r) = \int_0^{\xi} G(x) \cdot e^{-rx} dx + \int_{\xi}^{\infty} G(x) \cdot e^{-rx} dx,$$

ambele integrale fiind pozitive, deoarece $G(x) \geq 0$. Funcțiunea e^{-rx} este pozitivă și monoton descrescătoare, valoarea maximă într'un anumit interval fiind cea luată la extremitatea inferioară a intervalului. În prima integrală avem deci $e^{-rx} \leq 1$, deci

$$\int_0^{\xi} G(x) \cdot e^{-rx} dx \leq \int_0^{\xi} G(x) dx \quad (12)$$

În a doua integrală vom pune $r = r_0 + r'$, unde r_0 e un număr fix arbitrar. Atunci $e^{-rx} = e^{-r_0x} \cdot e^{-r'x}$, și tot intervalul de integrare dela ξ la infinit avem $e^{-r'x} \leq e^{-r'\xi}$, deci

$$\int_{\xi}^{\infty} G(x) \cdot e^{-rx} dx \leq e^{-r'\xi} \int_{\xi}^{\infty} G(x) \cdot e^{-r_0x} dx \leq e^{-r'\xi} \int_0^{\infty} G(x) \cdot e^{-r_0x} dx = e^{-r'\xi} J(r_0),$$

adică $\int_{\xi}^{\infty} \leq \int_0^{\infty}$ pentru orice funcțiune peste tot pozitivă, diferența între cei doi membri ai inegalității fiind mărimea pozitivă $\int_0^{\xi}$. În definitiv avem inegalitatea

$$J(r) \leq \int_0^{\xi} G(x) dx + e^{-r'\xi} J(r_0)$$

Făcând pe r , deci pe r' , să tindă către infinit, al doilea termen din membrul al doilea tinde către zero. Deci

$$\lim_{r \rightarrow \infty} J(r) \leq \int_0^{\xi} G(x) dx. \quad (13)$$

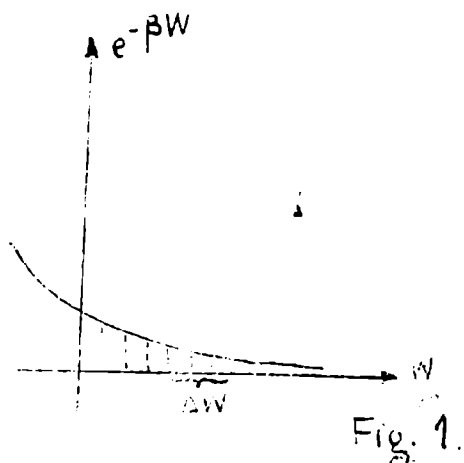
Dar ξ este o abscisă arbitrar aleasă. Alegând-o suficient de mică, putem face ca integrala

$$\int_0^{\xi} G(x) dx \quad (14)$$

să fie arbitrar de mică. Aceasta înseamnă că

$$\lim_{r \rightarrow \infty} J(r) = 0 \quad (15)$$

Revenind la funcțiunea $f(r)$, putem integra ambii membri ai inegalității (11) într'un interval oarecare, dela r_1 la r_2



lor. Contribuția lor la sumă este $\Delta n(W) \cdot e^{-\beta W}$, deci suma se poate întinde la toate intervalele de pe semi-axa OW și ^{se poate} scrie

$$\sum e^{-\beta W} \Delta n(W) = \sum_{W=0}^{\infty} e^{-\beta W} \frac{\Delta n}{\Delta W} \Delta W$$

Pentru ca această sumă să fie aproximabilă prin integrala (20), trebuie ca $\frac{\Delta n}{\Delta W}$ să fie constant, independent de valoarea lui W . Trebuie deci ca numărul de nivele de energie pe interval în scara energiei să fie același, oricare ar fi intervalul ales. Aceasta nu e posibil decât dacă nivelele sunt echidistante, adică formează o progresie aritmetică cu rația ε . Vom admite provizoriu cu Planck, că energia oscilatorului armonic nu poate lua alte valori decât multipli întregi ai unei "cuante" elementare de energie

$$W_n = n\varepsilon$$

Atunci suma $J(\beta)$ devine suma progresiei geometrice

$$J(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon}},$$

$$J'(\beta) = - \frac{\varepsilon \cdot e^{-\beta \varepsilon}}{(1 - e^{-\beta \varepsilon})^2}.$$

deci

Energia medie a oscilatorului la valoarea

$$\bar{W} = - \frac{J'(\beta)}{J(\beta)} = \frac{\varepsilon \cdot e^{-\beta \varepsilon}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} - 1},$$

unde, revenind la notația

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$\bar{W} = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}. \quad (21)$$

Cuanta de energie ε a oscilatorului se determină prin condiția că energia medie (21) trebuie să satisfacă cerințelor legii de deplasare a lui Wien, deci să aibă forma

$$\bar{W} = \nu \cdot f\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

Acesta nu e posibil decât dacă

$$\varepsilon = h\nu, \quad (22)$$

avem

$$\frac{dJ}{d\beta} = - \sum g(W_n) \cdot W_n \cdot e^{-\beta W_n},$$

deci

$$\overline{W} = - \frac{1}{J} \cdot \frac{dJ}{d\beta} = - \frac{d \log J}{d\beta}$$

Problema care se pune acum este determinarea șirului valorilor permise ale energiei și ale coeficienților $g(W_n)$. Un prim criteriu pentru alegerea acestor mărimi este un criteriu pe care-l vom folosi mereu în fondarea fizicii cuantice. El poartă numele de "principiul de corespondență" și afirmă că legile cuantice trebuie să conțină la un caz limită legile fizicii clasice, care dau rezultate corecte într'un mare număr de cazuri. Prin urmare, atunci când discontinuitățile cuantice sunt neglijabile, sumele respective trebuie să tindă către integralele teoriei clasice. În cazul oscilatorului, știm că teoria clasică e valabilă la temperaturi suficient de înalte, deci când β e suficient de mic. Atunci factorul exponențial $e^{-\beta W_n}$ variază puțin când trecem de la un nivel de energie la un nivel învecinat. Despre factorul g , știm că în teoria clasică el e constant și poate fi ales egal cu unitatea (deoarece în formulă nu intervin decât rapoartele factorilor g , ca probabilități relative). Planck alege și în teoria cuantică $g = 1$. Suma (18) se reduce atunci la

$$J(\beta) = \sum e^{-\beta W_n} \quad (19)$$

Ba trebuie să se reducă, până la un factor constant, la integrala clasică

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta W} \cdot dW \quad (20)$$

atunci când β e suficient de mic. Ca să evaluăm suma (19) printr' o integrală, să reprezentăm grafic termenii sumei ca ordonate în funcțiune de abscisa discontinuă W_n . Să considerăm un interval pe axa absciselor luat suficient de mic pentru ca funcțiunea $e^{-\beta W_n}$ să varieze puțin în interiorul intervalului. Atunci toți termenii din suma (19) care corespund unor valori ale energiei cuprinse în acest interval, sunt practic egali între ei. Fie $\Delta n(W)$ numărul

e convergentă. Valoarea numerică a coeficientului determinat prin efectuarea acestei integrale e în bună concordanță cu rezultatul experimental. Isotermele date de legea lui Planck prezintă un maximum, iar frecvența (sau lungimea de undă) corespunzătoare maximumului este de asemenea în concordanță cu datele experimentale.

§ 4.- Teoria cuantică a căldurilor specifice la solide.

Problema găsirii pe cale teoretică a căldurii specifice a unui corp solid (cristalizat) revine la calcularea energiei totale mijlocii a unui sistem de oscilatori, calcul care a fost făcut în cadrul mecanicii statistice clasice în cap.II. Energia totală mijlocie este suma energiilor mijlocii a diferiților oscilatori "normali" care reprezintă sistemul atunci când, printr'o alegere potrivită a variabilelor de poziție și impuls, mișcarea lui apare ca o suprapunere de vibrații "normale" (în fază). Precum rezultă din teorema clasică a echipartiției energiei, valoarea medie a energiei unui singur oscilator este independentă de frecvența proprie a oscilatorului și proporțională cu temperatura absolută T . Energia totală a solidului rezultă atunci și ea proporțională cu T , prin urmare căldura specifică

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_v$$

are în teoria clasică o valoare constantă care pe mol este $3R \approx 6$ cal/grad x atomgram, în conformitate cu legea empirică a lui Dulong și Petit.

Am văzut în capitolul II că, la temperaturi destul de joase, experiența arată însă o scădere a căldurii specifice, scădere care corespunde unei cerințe a principiului III al termodinamicii (principiul lui Nernst) dar care este în contradicție totală cu însăși fundamentele mecanicii statistice clasice.

Pentru a corecta teoria clasică, se impune atunci să revizuiim calculul energiei mijlocii a unui oscilator (dacă nu și cadrul general, statistic, al teoriei; această ultimă revizuire duce, dealtfel, în cazul de față, tot la statistica clasică a lui Boltzmann și noi vom presupune aici că singura modificare ce trebuie adusă teoriei clasice privește mecanica elementară a unei singure particule și nu principiile statistice care stau la baza tratării unui sistem de particule). Modificarea necesară a fost deja indicată în paragrafele precedente: energia medie a unui oscilator linear armonic nu mai este kT decât la temperaturi destul de înalte; în general, însă, ea e dată, până la o constantă aditivă, de

unde h e o constantă universală, de dimensiuni (energie) $\times$ (timp), deci de dimensiunile mărimilor de acțiune din mecanica clasică. Ea poartă numele de constanta lui Planck. Forma finală a energiei medii a unui oscilator de frecvență ν este deci

$$\bar{W} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (23)$$

Se dă aceleași rezultate ca formula clasică, bazată pe legea echipartitiei, dacă temperatura e suficient de înaltă, și atunci putem preciza condiția cantitativ prin următoarea inegalitate

$$\frac{h\nu}{kT} \gg 1$$

adică energia kT mult mai mare decât cuanta de acțiune $\epsilon = h\nu$.

În adevăr, în acest caz exponențiala dela numitor poate fi dezvoltată în serie de puteri după raportul mic $\frac{h\nu}{kT}$ și se pot păstra primii doi termeni

$$\bar{W} = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots - 1} \approx kT$$

În schimb, pentru temperaturi joase ea pune în evidență "înghețarea" cerută de experiență. În adevăr, pentru $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ exponențiala dela numitor ia valori foarte mari, față de care unitatea de subtras e neglijabilă, și putem scrie

$$\bar{W} \approx h\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} = kT \cdot \left(\frac{h\nu}{kT}\right) \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

Factorul corectiv $\frac{h\nu}{kT} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ care apare pe lângă valoarea clasică kT e mult mai mic decât unitatea în acest caz.

Introducând expresia cuantică (23) în formula (64) din teoria radiației, ^(caetul I) se obține pentru densitatea spectrală a energiei legea lui Planck

$$w_\nu = \frac{8\pi}{c^3} \cdot \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (24)$$

Ea a fost verificată de experiență, în limitele erorilor experimentale, în toate domeniile accesibile de frecvență și temperatură. Din determinările experimentale se pot deduce valorile numerice ale constantelor k și h . Pentru k (constantă lui Boltzmann) s'au obținut valori în excelent acord cu cele determinate pe alte căi, iar pentru constanta lui Planck s'a obținut valoarea

$$h = 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ ergi secunde} \quad (25)$$

Legea lui Planck (26) nu mai duce la contradicții cu experiența în cazul determinării coeficientului de proporționalitate al legii lui Stefan-Boltzmann, deoarece integrala $\int_0^\infty w_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \cdot h \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$

însă scăderea este mai rapidă decât în realitate din cauza exponen-
țialei

Aș putea îmbunătăți aproximația admitând existența unui
spectru de frecvențe dar atribuind fiecărui oscilator, în formulele
statistice, o frecvență egală cu frecvența mijlocie a spectrului.
În acest caz n'am evita, însă, scăderea exponențială a căldurii spe-
cifice cu temperatura și ameliorarea obținută ar fi neînsemnată.

O metodă mult mai ingenioasă de a ține seama de spectrul
de frecvențe al cristalului, fără a intra în analiza amănunțită a
vibrațiilor rețelei, a fost imaginată de Debye (1912). Ea pornește
de la constatarea că, în timp ce la temperaturi înalte nu interesează
decât numărul frecvențelor proprii ($= 3N$) și nu valorile lor
(deoarece la temperaturi înalte energia mijlocie (23) a unui os-
cillator e independentă de frecvență și are valoarea clasică kT),
la temperaturi joase aceste valori prezintă importanță în sensul
că, precum rezultă din (23), frecvențele care dau o contribuție
 $\bar{W}$ mai însemnată la energia totală $\bar{W}_{tot}$ sunt frecvențele
joase.

Undele elastice care se nasc în cristal prin suprapunerea
oscilațiilor normale de frecvențe joase au lungimi de undă λ mari
și, pentru undele cu $\lambda \gg$ distanța interatomică, cristalul se com-
portă ca un continuum elastic; într'adevăr, ceea ce caracterizează
un continuum elastic este faptul că deformarea are aproximativ ace-
iași valoare în regiuni mici și apropiate și tocmai aceasta este
situația când λ fiind mare, elongația nu variază apreciabil
între două astfel de regiuni. Dar, pentru un continuum, spectrul de
frecvențe ne este cunoscut din teoria radiației termice închisă
într-o incintă. (v. și Anexa, p. 140)

Acolo am văzut că numărul de frecvențe proprii ocătinate
în intervalul $\nu, \nu + d\nu$ este pentru
o undă linear polarizată

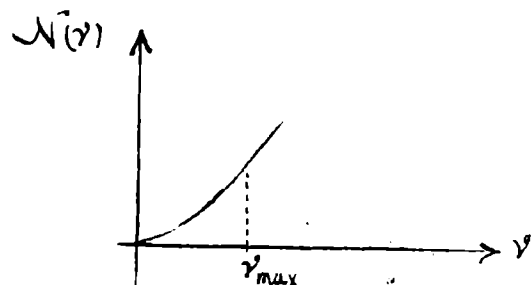


Fig. 2

$$N(\nu) d\nu = V \frac{4\pi\nu^2}{v^3} d\nu \quad (27)$$

În cazul nostru cea mai generală
undă plană ce se propagă după o anu-
mită direcție se poate descompune,
prin proiectarea vectorului deforma-

$$\bar{W} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (23)$$

Constanta aditivă lăsată la o parte nu depinde de temperatură, deci influențează numai valoarea absolută a energiei sistemului, nu și valoarea căldurii specifice obținută din $\bar{W}$ prin derivare, față de T . Ceea ce este esențial în formula ⁽²³⁾ este dependența lui $\bar{W}$ de frecvența ν ; din această cauză calcularea energiei mijlocii a sistemului prin însumarea energiilor mijlocii ale oscilațiilor sale normale cere neapărat cunoașterea frecvențelor acestor oscilații (numite frecvențele proprii ale sistemului). În acest scop ar fi necesară o analiză amănunțită a mișcării rețelei cristaline, ceea ce nu se poate face fără o ipoteză cantitativă precisă asupra forțelor de interacțiune dintre atomii constitutivi ai cristalului. Astfel de calcule sunt în mod obligator foarte complicate și până astăzi n'au putut fi efectuate decât în cazul rețelelor simple. Nu vom urma această cale absolut riguroasă ci vom prezenta ^{două} metode aproximative care dau mult mai repede la rezultate în bună concordanță cu experiența.

O primă metodă, datorită lui Einstein, pleacă dela ipoteza destul de arbitrară (și, în fond, incorectă) după care frecvențele proprii ale cristalului ar fi egale între ele. În acest caz toți oscilatorii au aceeași energie medie și obținem imediat :

$$U = \bar{W} = 3N \cdot \bar{W} = 3N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} ; \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2} \quad (26)$$

unde N = numărul atomilor dintr'un atom-gram, $3N$ = numărul gradelor de libertate.

La temperaturi înalte $T \gg \frac{h\nu}{k}$ rezultă valoarea lui Dulong și Petit $c_v \rightarrow 3Nk = 3R \approx 6 \frac{\text{cal}}{\text{grad mol}}$. La temperaturi joase $T \ll \frac{h\nu}{k}$ obținem scăderea dorită a căldurii specifice către zero,

$$c_v \rightarrow 3Nk \cdot \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} , \quad (26')$$

$$U = 9Nk \frac{T^4}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (31)$$

Integrala este o funcțiune $D(T)$ numai de temperatură cunoscută sub numele de funcțiunea lui Debye. Pentru temperaturi înalte $T \gg \Theta = \frac{h\nu_{max}}{k}$ putem desvolta pe e^x și păstra numai primii termeni ; atunci :

$$D(T) \longrightarrow \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{1 + x - 1} = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 \quad (T \gg \Theta)$$

Pentru temperaturi joase $T \ll \Theta$ valorile lui x sunt mari în afara intervalului $(0, \frac{\Theta}{T})$ și integrandul scade foarte repede spre zero atunci când eșim din interval ; aceasta înseamnă că nu facem o greșală apreciabilă dacă înlocuim limita superioară $\frac{\Theta}{T}$ prin ∞ , în care caz putem însă sorie, prin desvoltare în serie și integrare repetată prin părți :

$$\begin{aligned} D(T) &\longrightarrow \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} x^3 \cdot e^{-x} \frac{1}{1 - e^{-x}} dx = \\ &= \int_0^{\infty} x^3 e^{-x} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots) dx = \int_0^{\infty} x^3 e^{-x} dx + \int_0^{\infty} x^3 e^{-2x} dx + \dots + \int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx + \dots \\ \int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx &= -\frac{1}{n} \left[x^3 e^{-nx} \right]_0^{\infty} + \frac{1}{n} \int_0^{\infty} 3x^2 e^{-nx} dx = -\frac{3}{n^2} \left[x^2 e^{-nx} \right]_0^{\infty} + \\ &+ \frac{3}{n^2} \int_0^{\infty} 2x e^{-nx} dx = -\frac{6}{n^3} \left[x e^{-nx} \right]_0^{\infty} + \frac{6}{n^3} \int_0^{\infty} e^{-nx} dx = -\frac{6}{n^4} \end{aligned}$$

$$D(T) \longrightarrow 6 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots + \frac{1}{n^4} + \dots \right) \quad (T \ll \Theta)$$

ție în planul de undă și după normala la undă, în trei unde linear polarizate dintre care două sunt transversale și a treia longitudinală. Fiecare contribuie la spectru cu o expresie de tipul (27), cu observația că viteza v_{tr} a undelor transversale e diferită de viteza v_l a undei longitudinale, după cum se arată în elasticitate. Numărul total de vibrații proprii din intervalul $\nu, \nu + d\nu$ este atunci :

$$\mathcal{N}(\nu) \cdot d\nu = 2 \left(V \frac{4\pi\nu^2}{v_{tr}^3} d\nu \right) + V \frac{4\pi\nu^2}{v_l^3} d\nu = 4\pi V \nu^2 \left(\frac{2}{v_{tr}^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) d\nu. \quad (28)$$

Numărul vibrațiilor proprii independente nu este însă nelimitat, spre deosebire de ceea ce se întâmplă în problema radiației, ci are, după cum am văzut, valoarea $3N$. Pentru calculul energiei totale, vom păstra prin urmare numai cele $3N$ frecvențe joase care se întind de la 0 la un ν_{max} definit tocmai prin aceea că valoarea integralei expresiei (28) între 0 și ν_{max} este $3N$.

$$3N = \int_0^{\nu_{max}} \mathcal{N}(\nu) \cdot d\nu = 4\pi V \left(\frac{2}{v_{tr}^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \int_0^{\nu_{max}} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2}{v_{tr}^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \nu_{max}^3. \quad (29)$$

Energia medie a sistemului, adică ceea ce în termodinamică este energia internă U a solidului, se obține prin însumarea energiilor medii individuale (23) asupra tuturor vibrațiilor proprii distribuite după legea (28)

$$U = 4\pi V \left(\frac{2}{v_{tr}^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \int_0^{\nu_{max}} \nu^2 \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu = \frac{9N}{\nu_{max}^3} \int_0^{\nu_{max}} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu, \quad (30)$$

unde am folosit (29). Punând

$$x = \frac{h\nu}{kT}, \quad x_{max} = \frac{h\nu_{max}}{kT}$$

și notând $T_{max} = \frac{h\nu_{max}}{k}$ ou Θ ("temperatura caracteristică" a substanței) se scrie :

$$\Theta = x_{max} T$$

raacteristică Θ care, introdusă în (32), să reprezinte în mod convenabil curba $C_v(T)$ dedusă experimental.

O altă verificare consistă în compararea acestui Θ_{exp} astfel găsit cu un $\Theta_{teoretic}$ dedus din constantele elastice macroscopice ale cristalului prin intermediul vitezelor de propagare v_{tr} și v_l :

$$\Theta_{teoretic} = \frac{h \nu_{max}}{k} = \frac{h}{k} \left[\frac{3N}{\frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2}{v_{tr}^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)} \right]^{1/3}$$

Iată câteva date care arată că verificarea e destul de bună :

	Ag	KCl	NaCl	Cu	Al	Fe	Diamant
Θ_{exp} :	215	230	281	315	398	453	1843
$\Theta_{teoretic}$:	230	227	305	341	413	484	?

(temperaturile sunt date în grade absolute). Pentru diamant comparația nu se poate face din lipsă de informații precise asupra constantelor lui elastice, însă valoarea ridicată a temperaturii sale caracteristice Θ_{exp} arată că, chiar la temperatura camerei, legea lui Dulong - Petit nu se aplică și C_v nu este constantă față de T .

§ 5.- Consecințele legii lui Planck cu privire la proprietățile radiației.

În § 3 al acestui capitol am folosit în mod explicit relația fundamentală din teoria radiației

$$W_\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \cdot \overline{W_{osc, \nu}},$$

Se poate arăta în mod elementar, dar printr'un calcul mai larg, că suma seriei $\sum \frac{1}{n^4}$ are valoarea $\frac{\pi^4}{90}$ prin urmare :

$$D(T) \longrightarrow \frac{6\pi^4}{90} \quad (T \ll \Theta)$$

Obținem atunci pentru energia internă U și căldura specifică C_v , în cele două cazuri limită considerate :

$$T \gg \Theta \quad \dots \quad U = 9Nk \frac{T^4}{\Theta^3} \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 = 3NkT, \quad C_v = 3Nk = 3R \quad (1)$$

$$T \ll \Theta \quad \dots \quad U = 9Nk \frac{T^4}{\Theta^3} \cdot \frac{6\pi^4}{90} = \frac{9\pi^4}{15} \frac{NkT^4}{\Theta^3}, \quad C_v = \frac{12\pi^4}{5} \frac{Nk}{\Theta^3} T^3$$

În acest fel regăsim, în primul rând, la temperaturi înalte legea luiulong și Petit, ceea ce nu e de mirare deoarece am văzut că frecvențele proprii nu intervin decât prin numărul lor, nu și prin valorile lor, la aceste temperaturi ; orice spectru de conține $3N$ frecvențe este în acest caz la fel de indicat, printre altele și spectrul nostru de frecvențe ale unui continuum elastic. În al doilea rând, la temperaturi joase, obținem o scădere în T^3 a căldurii specifice, mai puțin rapidă decât cea din teoria lui Einstein, deci mai apropiată de realitate. Pentru domeniul tempera-

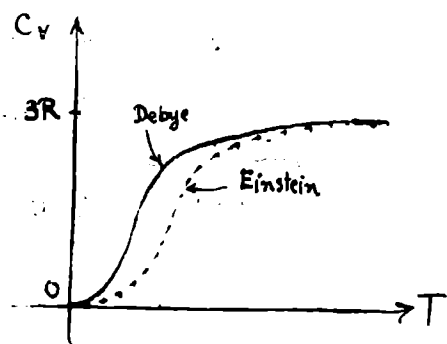


Fig. 3.

turilor intermediare $T \sim \Theta$, acolo unde cristalinu nu se mai comportă ca un continuum dar energia medie a oscilatorilor mai depinde încă de frecvențe, teoria precedentă nu se aplică și numai analiza directă a agitației atomilor prin metoda riguroasă amintită mai sus ne poate duce la rezultate bune.

Verificarea legii în T^3 a lui Debye la temperaturi joase se poate face încercându-se să se găsească o temperatură ca-

de interacție dintre materie și radiație.

Se știe din fizica experimentală că legile tipice ale fenomenului fotoelectric nu pot fi interpretate decât în concepția corpusculară a luminii. În adevăr, faptul că energia electronilor fotoelectrici nu depinde de intensitatea radiației folosite, ci numai de frecvența ei, nu poate fi explicat în cadrul teoriei clasice și concepția fotonică, el este o consecință imediată a principiului conservării energiei

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - \mathcal{L},$$

care exprimă că energia $h\nu$ a unui foton absorbit servește pe de o parte la a învinge forțele care rețin electronul în interiorul metalului, efectuând astfel un lucru mecanic $\mathcal{L}$, iar restul se regăsește sub formă de energie cinetică $\frac{mv^2}{2}$ a electronilor fotoelectrici. Intensitatea radiației este legată de numărul de fotoni care lovesc suprafața metalului, și deci determină numai numărul electronilor extrași din metal. Legile precedente au fost perfect verificate de experiență, și din determinările experimentale rezultă o valoare pentru constanta h în foarte bună concordanță cu cea dedusă din legea lui Planck pentru densitatea spectrală a radiației termice.

Deasemenea, efectul Compton nu poate fi explicat decât în teoria corpusculară, admitând că fotonii, care sunt corpuscule care se deplasează cu viteza luminii, au un impuls dat de relația

$$p = \frac{W}{c} = \frac{h\nu}{c};$$

această relație dintre energie și impuls rezultă pe de o parte din teoria electromagnetică, pe de altă din teoria relativității, pentru orice particulă care se mișcă cu viteza luminii, deci, are ^{care} masa de repaus nulă.

Trebue să ne închipuim deci că un câmp de radiație seamănă în multe privințe cu un gaz alcătuit din fotoni. Multe dintre proprietățile câmpurilor de radiație pot fi regăsite pe baza acestui model exact ca pe baza modelului ondulator. Presiunea radiației e un exemplu de acest fel. Totuși imaginea aceasta nu trebue împinsă la

care leagă densitatea spectrală a radiației de energia mijlocie a unui oscilator linear armonic de frecvență ν . În capitolul privitor la teoria radiației am dedus această lege pe două căi diferite. În prima metodă am folosit legile interacțiunii dintre câmpul electromagnetic al radiației și un oscilator mecanic. Metoda a doua folosește descompunerea celui mai general câmp electromagnetic, care se poate forma într-o cavitate, în componente reprezentând vibrații armonice simple. Pentru găsirea expresiei corecte a energiei medii am fost însă obligați să facem apel la teoria cuantelor, care e în strictă contradicție cu legile clasice atât ale mecanicii cât și ale electromagnetismului. Aceasta înseamnă că atât legile interacției dintre câmp și oscilatorul material, cât și însăși structura câmpului electromagnetic, trebuie să difere fundamental în teoria cuantică față de cea clasică.

Dacă un oscilator material nu este susceptibil să aibă alte valori ale energiei decât cele care formează o progresie aritmetică cu rația $h\nu$, aceasta înseamnă că el nu poate pierde sau câștiga energie decât în mod discontinuu, printr-o tranziție de la o stare având o anumită energie din scara valorilor permise, la o stare învecinată din aceeași scară. Dacă schimbul de energie se face între oscilator și câmpul electromagnetic, rezultă că energia acestuia, conținută sub forma de radiație de frecvență ν egală cu frecvența oscilatorului, nu poate varia decât prin multipli de $h\nu$; la aceeași concluziune suntem conduși dacă interpretăm energia W_ν nu ca energie a unui oscilator mecanic în interacțiune cu radiația, ci chiar ca energia unei oscilații elementare monocromatice de frecvență ν a câmpului electromagnetic. Aceasta, conform ipotezei cuantice, nu poate avea alte valori decât multipli de $h\nu$.

Aceste consecințe ale teoriei cuantelor implică pentru radiație o structură granulară, conform căreia trebuie să admitem că radiația de frecvență ν este constituită dintr-un fel de corpuscule având energia $h\nu$. Acești corpuscule au fost denumiți "fotoni". Cât de utilă este această concepție în cercetarea fenomenelor în care intervine radiația, se poate recunoaște dacă se trece de la studiul efectului statistic global al echilibrului termic dintre materie și radiație la studiul fenomenelor elementare

Cercetările experimentale au arătat că un atom (neutru sau ionizat) e constituit dintr'un nucleu central greu, încărcat pozitiv, în jurul căruia se mișcă un număr de electroni încărcati negativ, sub acțiunea forțelor electrostatice de atracție a nucleului și repulsiei între electroni. Nucleul are un număr de sarcini elementare pozitive egal cu numărul său de ordine în sistemul periodic. Evident, tot atât de mare este și numărul electronilor dacă atomul este neionizat.

Acest model atomic, cunoscut sub numele de "modelul lui Rutherford", nu poate fi studiat teoretic pe baza legilor mecanicii și electrodinamicii clasice. În adevăr, sub acțiunea forțelor electrostatice, electronii suferă mișcări accelerate. Dar o sarcină electrică accelerată pierde energie sub formă de radiație electromagnetică. Prin urmare modelul atomic al lui Rutherford ar trebui să fie instabil, în contradicție cu constatările experimentale cele mai directe. Soluția acestei dificultăți a fost găsită în extinderea convenabilă a teoriei cuantelor la problema structurii atomului. Bohr, cărui i se datorește această extindere, a propus următoarele două postulate fundamentale ale teoriei cuantice aplicată la atomi :

I.-Un sistem atomic nu e susceptibil să se găsească decât într'un șir discontinuu de stări, având energii bine definite aparținând șirului de valori

$$W_0, W_1, \dots, W_n, \dots$$

Când un atom se găsește într-o astfel de stare, el nu emite sau absoarbe energie radiantă. Stările se numesc "stări staționare".

II.- Emisia sau absorbția de energie se face printr-o tranziție discontinuă de la o stare la alta. Dacă schimbul de energie se petrece între atomi și câmpul de radiație, atunci frecvența ν a radiației absorbite sau emise este aceea a unui foton de energie egală cu energia absorbită sau emisă, deci e dată de relația

$$|W_m - W_n| = h\nu$$

Aceste postulate fundamentale, deși atât de opuse princi-

extrem, deoarece duce la dificultăți de același natură cu imaginea pur ondulatorie din teoria clasică. Experiențele de interferență și difracție nu pot fi interpretate decât în teoria ondulatorie, iar dacă am aplica mecanica statistică clasică unui gaz de fotoni (ținând seamă de faptul că ei se mișcă cu viteza luminii, deci folosind mecanica relativistă), am obține legea următoare de distribuție a energiei în spectrul radiației termice

$$w_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \nu^3 \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

care e conținută ca un caz limită în legea lui Planck, și anume pentru $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ și reprezintă deci cazul limită opus legii lui Rayleigh-Jeans.

§ 6.- Aplicațiile teoriei cuantelor la structura atomului

În paragrafele precedente nu am aplicat ipoteza discontinuității energiei decât la oscilatorul linear armonic, și am arătat că ea reușește să explice în mod cantitativ fenomenul de "înghețare" al mișcării de oscilație la temperaturi joase. Experiența arată însă că orice tip de mișcare, nu numai cea de oscilație armonică, prezintă fenomenul de înghețare. Este deci de bănuir că ipoteza discontinuității trebuie extinsă la toate tipurile de mișcări. De altfel, se poate arăta în mod riguros că mecanica statistică bazată pe mecanica clasică, care e în perfect acord cu primele două principii ale termodinamicii, contrazice totuși principiul al treilea. Singura soluție pentru a înlătura această contradicție este de a introduce ipoteză cuantică pentru toate sistemele mecanicii statistice. Problema care ni se pune atunci este aceea de a înlocui mecanica clasică printr-o mecanică valabilă la scara atomică și care să conducă la rezultate conforme cu experiența. Pentru rezolvarea acestei probleme, studiul sistemelor termodinamice este relativ de mic folos, deoarece proprietățile individuale ale atomilor intervin în mod prea complicat în rezultatele finale, comparabile cu experiența. De cel mai mare folos a fost studiul fenomenelor atomice elementare, cari, în urma progresului tehnicii experimentale, au devenit accesibile observației directe.

nu pot avea loc decât dacă tensiunea care accelerează electronii depășește anumită valoare ușor măsurabilă. Prin urmare, diferența

$W_1 - W_0$ poate fi măsurată. Pe de altă parte, dacă atomul ar schimba aceeași energie cu câmpul de radiație, în loc să o schimbe cu fasciculul de electroni, frecvența radiației respective ar trebui să fie, după postulatul II, $\nu = \frac{W_m - W_n}{h}$. Experiența arată că în adevăr, în spectrul atomilor considerați se găsește o linie spectrală având o frecvență care corespunde cantitativ cu cea calculată.

§ 7.- C o n c l u z i i.

Prin formularea celor două postulate ale lui Bohr, problema teoriei cuantice a fenomenelor atomice nu e rezolvată, ci abia formulată. Este necesar să se constituie o mecanică care să înlocuiască mecanica clasică, inaplicabilă la scara atomică, care să fie în concordanță cu postulatele lui Bohr, și care să den- pentru ener- giile $W_0, W_1, \dots$ valori conforme cu datele experimentale. Discuția acestei probleme, precum și aplicațiile rezultatelor obținute, fac obiectul capitolelor care urmează.

A n e x ă

(Distribuția frecvențelor în spectrul unui continuum elastic, v. pag. 130)

Pentru a ne convinge că frecvențele proprii sunt și în cazul de față cele date de formula (72) din caetul I (Radiația termică), este suficient să ne amintim din mecanica corpurilor elastice că oricare din cele trei unde plane (două transversale și una longitudinală) care se pot propaga într-o anumită direcție sunt guvernate de ecuația generală a propagării undelor (neamortizate)

$$\frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \Delta f, \quad (33)$$

unde f este deformația după una dintre cele trei axe ale triedrului ce are una din axe paralelă cu direcția de propagare a undei.

Această ecuație se rezolvă prin separarea variabilelor punând

$f(x, y, z, t) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z) \cdot T(t)$; ea devine

piilor fizicii clasice, au fost perfect confirmate de experiență.

Cea mai directă verificare a postulatului I este cea care rezultă din experiențe de tipul experienței lui Stern - Gerlach : un fascicol atomic, alcătuit din atomi care au un moment magnetic, este deviat de un câmp magnetic neomogen. Unghiul de deviere e funcțiune de energia de interacțiune între momentul magnetic și câmp . Dacă această energie ar putea varia continuu, ar trebui ca fascicolul atomic inițial să se lățească într'un evantai conținând toate direcțiile de mișcare cuprinse într'un anumit unghi. Experiența dă însă în conformitate cu postulatul I, un sir discontinuu de fascicule deviate.

Postulatul al doilea este, cel puțin în parte, verificat de întregul material experimental adunat de spectroscopie. Se știe de mult că frecvențele liniilor spectrale ale sistemelor atomice pot fi considerate ca diferența a doi "termeni spectrali"

$$\nu_{mn} = T_m - T_n$$

Această constatare poartă numele de "principiul de combinație" al spectroscopiei. El este o consecință directă a postulatului al doilea al lui Bohr. Reciproca însă nu e adevărată. Mai trebuie dovedit că termenii spectrali T_m pot fi interpretați ca fiind valori ale energiei sistemului împărțite prin constanta lui Planck :

$$T_m = \frac{W_m}{h}$$

Această dovadă e adușă de experiențele de tipul experienței Franck - Hertz, în care se studiază ciocnirile elastice și inelastice între un fascicol de electroni și atomii unui gaz foarte rarefiat. Dacă se presupune că înainte de ciocnire atomii se găsesc în stare staționară având energia cea mai joasă W_0 , numită starea fundamentală, ei nu pot suferi o ciocnire inelastică din partea electronilor decât dacă aceștia au o energie cinetică suficientă pentru a ceda atomului o energie egală ou cea necesară pentru să-l aducă în starea de energie W_1 , numită prima stare excitată, prin urmare energia $W_1 - W_0$. Prin urmare, ciocniri inelastice

Presupunem că mișcarea este staționară și de forma

$$u = X \sin(\omega t - \varphi)$$

Valorile permise ale lui α, β, γ se află impunând anumite condiții la limită care, în cazul când solidul este un paralelipiped de muchii A, B, C fixat pe fețe, spun că deformația $f(x, y, z, t)$ trebuie să fie nulă pe oricare din cele șase fețe la orice moment t . De pildă, pentru fețele $x=0, x=A$ avem condiția

$$f(0, y, z, t) = 0, \quad f(A, y, z, t) = 0,$$

deci

$$X(0) = X_0 \cdot \sin \varphi' = 0, \quad X(A) = X_0 \cdot \sin(\alpha A - \varphi') = 0.$$

Rezultă

$$\varphi' = 0, \quad \alpha A = n_1 \pi \quad (n_1 = 0, 1, 2, \dots)$$

Repetând raționamentul pentru celelalte axe, avem în definitiv

$$f(x, y, z, t) = f_0 \cdot \sin(\omega t - \varphi) \cdot \sin \frac{n_1 \pi}{A} x \cdot \sin \frac{n_2 \pi}{B} y \cdot \sin \frac{n_3 \pi}{C} z \quad (37)$$

$$\omega = \pm v \sqrt{\left(\frac{n_1 \pi}{A}\right)^2 + \left(\frac{n_2 \pi}{B}\right)^2 + \left(\frac{n_3 \pi}{C}\right)^2} \quad (38)$$

unde n_1, n_2, n_3 iau numai valorile întregi $0, 1, 2, \dots$. În (38) putem păstra numai semnul + deoarece semnul - nu conduce la o vibrație staționară independentă.

Formula (6) este identică cu (72) din capitolul I, deci consecințele lor sunt aceleași. Prin urmare, numărul de frecvențe proprii cuprinse în intervalul $\nu, \nu + d\nu$ este

$$\mathcal{N}(\nu) \cdot d\nu = V \frac{4\pi \nu^2}{v^3} \cdot d\nu,$$

unde $V = ABC$ reprezintă volumul paralelipipedului. -

$$\frac{1}{v^2} X \cdot Y \cdot Z \cdot \ddot{T} = X'' Y Z T + X Y'' Z T + X Y Z'' T$$

- sau

$$-\frac{1}{v^2} \frac{\ddot{T}(t)}{T(t)} + \frac{X''(x)}{X(x)} + \frac{Y''(y)}{Y(y)} + \frac{Z''(z)}{Z(z)} = 0 \quad (34)$$

Cei patru termeni din primul membru depind fiecare de o altă variabilă, prin urmare variază independent unul de celălalt și deci ecuația nu poate fi satisfăcută, pentru orice valori ale lui x, y, z, t , decât dacă fiecare termen este egal cu o anumită constantă. Vom introduce constantele $\omega^2, \alpha^2, \beta^2, \gamma^2$ astfel :

$$-\frac{1}{v^2} \frac{\ddot{T}}{T} = \frac{\omega^2}{v^2}, \quad \frac{X''}{X} = -\alpha^2, \quad \frac{Y''}{Y} = -\beta^2, \quad \frac{Z''}{Z} = -\gamma^2, \quad (35)$$

deci, introducând în (34), dă relația

$$\omega^2 = v^2 (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2), \quad \omega = \pm v \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \quad (36)$$

În aceste formule am presupus că $\omega^2 > 0$ (adică ω = număr real) pentru ca rezolvarea ecuației în $T(t)$ să conducă la funcții $T(t)$ sinusoidale sau cosinusoidale și $f(x, y, z, T)$ să reprezinte o undă monocromatică. Rezolvarea celor patru ecuații (35) conduce la

$$T = T_0 \cdot \sin(\omega t - \varphi)$$

$$X(x) = X_0 \cdot \sin(\alpha x - \varphi'), \quad Y(y) = Y_0 \cdot \sin(\beta y - \varphi''), \quad Z(z) = Z_0 \cdot \sin(\gamma z - \varphi''')$$

și deci

$$f = f_0 \cdot \sin(\omega t - \varphi) \cdot \sin(\alpha x - \varphi') \cdot \sin(\beta y - \varphi'') \cdot \sin(\gamma z - \varphi'''),$$

unde $f_0 = T_0 X_0 Y_0 Z_0$.

Cap. II. Mecanica statistică. Aplicații

§ 1.	Gazul perfect	67
§ 2.	Gaze perfecte biatomice. Căldura specifică de rotație	70
§ 3.	Energia medie a unui oscilator linear armonic	73
§ 4.	Căldura specifică de vibrație a moleculelor biatomice	74
§ 5.	Gaze reale. Ecuația lui Van der Waals	75
§ 6.	Căldura specifică a unui corp solid	82
§ 7.	Legea de distribuție a energiei în spectrul radiației termice	87

Cap. III. Fluctuații. Mișcarea browniană

§ 1.	Generalități	90
§ 2.	Definiții. Procede de calcul	91
§ 3.	Fluctuațiile energiei	93
§ 4.	Fluctuațiile densității	100
§ 5.	Mișcarea browniană	

Cap. IV. Introducere în teoria cuantelor

§ 1.	Inziciențele mecanicii statistice clasice	118
§ 2.	Oscilatorul linear armonic. Necesitatea introducerii discontinuităților	120
§ 3.	Cuantificarea oscilatorului linear armonic	124
§ 4.	Teoria cuantică a căldurilor specifice la solide	128
§ 5.	Consecințele legii lui Plank cu privire la proprietățile radiației	134
§ 6.	Aplicațiile teoriei cuantelor la structura atomului	137
7.	Concluzii	140
	Anexă	140

III. Teoria cuantică veche

Cap. I. Mecanica analitică

§ 1	Teoria lui Hamilton-Jacobi. Sisteme cu 1 grad de libertate	3
§ 2	Casa câmpurilor nestationare de viteze	13
§ 3	Sisteme cu grade de libertate	18
§ 4	Transformări canonice	20
§ 5	Teoria perturbațiilor (Metoda variației constantelor	26

TABLA DE MATERII

I.- Radiația termică

	pag.
§ 1. Mărimi fundamentale. Intensitatea radiației	3
§ 2. Densitatea radiației	6
§ 3. Legea lui Kirchhoff	8
§ 4. Relația dintre puterea emititoare și puterea absorbantă a unei suprafețe. Corpul negru	12
§ 5. Presiunea de radiație. Legea lui Stefan-Boltzman	14
§ 6. Legea de deplasare (Wien)	18
§ 7. Consecințe ale legii de deplasare	28
§ 8. Interacțiunea dintre radiația termică și un oscilator linear armonio	29
§ 9. Descompunerea radiației termice în vibrații sta- ționare	31
§ 10. O aplicație a descompunerii câmpului radiației în vibrații staționare	40

II.- Mecanica statistică și introducere în teoria cuantică veche.

Cap. I. Principiile mecanicii statistice

§ 1. Recapitularea noțiunilor termodinamice	3
§ 2. Postulatele fundamentale ale mecanicii statistice	6
§ 3. Colectiv virtual. Distribuții în spațiul fazelor Probabilități	10
§ 4. Valori mijlocii	13
§ 5. Evoluția în timp a unei distribuții	17
§ 6. Echilibru statistic	22
§ 7. Ergodicitatea	24
§ 8. Distribuția canonică	29
§ 9. Analogiile termodinamice	36
§ 10. Legea echipartitiei energiei	40
§ 11. Distribuția microcanonică	42
§ 12. Procese ireversibile	48
§ 13. Metoda combinatorică în mecanica statistică	52

**Cap. VI Aplicațiuni la spectrele de
vibrație și rotație ale moleculelor
biatomice**

§ 26 Spectrele moleculelor biatomice	130
§ 27 Căldurile specifice ale gazelor compuse din molecule biatomice	141

**Cap. VII. Interacțiunea dintre sistemele
atomice și radiație**

§ 1 Teoria emisiei	149
§ 2 Teoria absorpției	155
§ 3 Relația dintre emisie și absorpție	161
§ 4 Teoria dispersiei	164
§ 5 Teoria clasică a dispersiei	167
§ 6 Relația dintre dispersie și absorpție	170
§ 7 Teoria dispersiei bazată pe principiul de corespondență	176
§ 8 Regulele de sumă	

Cap. II Mișcări periodice și multipla periodice

§ 6 Sisteme cu un grad de libertate	29
§ 7 Sisteme multipla periodice	42

Cap. III Cuantificarea sistemelor mecanice simpla și multipla periodice

§ 8 Introducere. Principiul de corespondență	56
§ 9 Principiul invarianței adiabatică	58
§ 10 Invarianța adiabatică a variabilei de acțiune pentru sisteme cu un grad de libertate	59
§ 11 Principiul de corespondență pentru un grad de libertate	61
§ 12 Sisteme periodice și multipla-periodice cu mai multe grade de libertate	64

Cap. IV. Mișcarea în câmp central (Tratare clasică)

§ 13 Separarea ecuației lui Hamilton-Jacobi în coordonate polare	
§ 14 Proprietățile mișcării deduse din integrala com- pletă ✓	67
§ 15 Determinarea variabilelor de acțiune și unghi- lare	71
§ 16 Cazul atracției electrostatice dintre un nucleu și un electron	74

Cap. V. Cuantificarea mișcării în câmp central și alte aplicații la struc- tura învelișului electronic al atomului

§ 17 Mișcarea în câmp central	81
§ 18 Mișcarea nucleului	90
§ 19 Mișcarea în câmp central necoulombian	93
§ 20 Efectul Zeeman	101
§ 21 Spinul electronic	110
§ 22 Multipletele spectrale ai atomilor cu mai mulți electroni de valență	114
§ 23 Anomalia magnetică a spinului și efectul Zeeman anomal	116
§ 24 Spectrele de raze X	119
§ 25 Principiul de excluziune și sistemul periodic al elementelor	125