

## Cap. 6. FIZICA STATISTICĂ

Având în vedere faptul că principala mărime specifică Fizicii statistice este probabilitatea, va trebui să începem acest capitol cu studiul celor mai importante proprietăți ale probabilităților.

### §6.1. Elemente de calculul probabilităților

#### a) Definiții și proprietăți ale frecvențelor de apariție a evenimentelor (fizice)

Două *evenimente* (fizice)  $E_1$  și  $E_2$  sunt numite *incompatibile* dacă apariția concomitentă (simultană) a celor două evenimente este imposibilă:  $E_1 \cap E_2 = \emptyset$ ; spre exemplu, evenimentele care constau în obținerea de către un anumit student a notei finale 4 și – respectiv – a notei finale 5 la un același examen sunt incompatibile.

Un eveniment care trebuie să se producă întotdeauna este numit *eveniment sigur* (simbol  $\Omega$ ); spre exemplu, rezultatul unui examen încheiat trebuie să fie concretizat printr-o notă sau – cel puțin – printr-o decizie calitativă (promovat sau respins). În cazul în care reuniunea unui anumit număr de

evenimente:  $E_1, E_2, \dots, E_n$  este echivalentă cu evenimentul sigur:  $\bigcup_{i=1}^n E_i = \Omega$ , ansamblul  $C = \{E_1, E_2, \dots, E_n\}$  este numit *colectiv complet de evenimente* (fizice).

Considerăm în continuare un colectiv complet de evenimente incompatibile  $C = \{E_1, E_2, \dots, E_n\}$  și un anumit număr  $N$  de experiențe efectuate, privind starea fizică (descrisă prin evenimentele considerate) ale sistemului studiat. Fie  $n_i$  numărul de apariții ale evenimentului  $E_i$ ; *frecvența de apariție a unui anumit eveniment* (fizic)  $E_i$  este definită prin relația:  $f_i = \frac{n_i}{N}$ .

Deoarece evenimentele considerate sunt incompatibile (între ele), iar ansamblul  $C$  este complet, avem:  $\sum_{i=1}^n n_i = N$ . Se constată că:  $\sum_{i=1}^n f_i = \sum_{i=1}^n \frac{n_i}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n n_i = 1$  (*condiția de normare a frecvențelor de apariție a evenimentelor* (fizice)).

Fie  $X$  o mărime fizică, având valorile  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) specifice fiecărui eveniment  $E_i$  al unui colectiv complet de evenimente incompatibile  $C = \{E_1, E_2, \dots, E_n\}$ . *Valoarea medie*  $\tilde{x}_N$  a mărimii  $X$  pentru ansamblul celor  $N$  experiențe poate fi calculată în baza relației:

$$\tilde{x}_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n n_i x_i = \sum_{i=1}^n \frac{n_i}{N} \cdot x_i = \sum_{i=1}^n f_i x_i .$$

#### b) Definiții și proprietăți ale probabilităților

O funcție  $p(E)$  definită pe corpul borelian (definit de Borel)  $E$  de evenimente (în particular, fizice) cu valori în corpul  $\mathbf{R}$  al numerelor reale, având proprietățile: a)  $p(E) \geq 0$ , b) dacă  $E_i$  și  $E_j$  sunt evenimente incompatibile ( $E_i \cap E_j = \emptyset$ ), avem:  $p(E_i \cup E_j) = p(E_i) + p(E_j)$ , c)  $p(\Omega) = 1$ , dacă  $\Omega$  este evenimentul sigur, este numită *probabilitate necondiționată* (a evenimentului  $E$ ). Această definiție riguroasă (corespunzând matematicii moderne) este datorată lui Kolmogorov.

O definiție mai puțin riguroasă a probabilităților necondiționate, mai puțin riguroasă, însă valabilă practic în toate cazurile de interes în Fizică, este cea propusă de von Mises:

$$p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} .$$

Pornind de la definiția lui von Mises, putem obține (desigur printr-un procedeu mai puțin riguros) relațiile:

$$\sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n \lim_{N \rightarrow \infty} f_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n f_i = 1 \quad (\text{condiția de normare a probabilităților})$$

și: 
$$\tilde{x}_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \tilde{x}_N = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n x_i f_i = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \lim_{N \rightarrow \infty} f_i = \sum_{i=1}^n x_i p_i$$

(inducția incompletă a expresiei *valorii medii teoretice* (pentru  $N \rightarrow \infty$ ) a unei anumite mărimi  $X$ ).

În timp ce condiția de normare a probabilităților necondiționate poate fi obținută riguros pornind de la definiția lui Kolmogorov, *expresia* valorii medii teoretice (*așa zisei “speranțe matematice”*):

$$\tilde{x}_\infty = \sum_{i=1}^n x_i p_i$$

este “postulată” (în matematică) *drept definiție a acestei mărimi*.

Probabilitatea condiționată de apariție a evenimentului  $E$ , în condițiile prezenței (apariției) evenimentului  $F$  (simboluri  $P_F(E)$ , respectiv  $P(E|F)$ ) este definită prin relația:

$$P_F(E) \equiv P(E|F) = \frac{P(E \cap F)}{P(F)}$$

unde  $P(E \cap F)$  și  $P(F)$  sunt probabilitățile necondiționate corespunzând cazului apariției concomitente (simultane) a evenimentelor  $E$  și  $F$ , respectiv apariției evenimentului  $F$ .

Dacă probabilitatea de apariție a evenimentului  $E$ , condiționată de apariția evenimentului  $F$ , nu depinde de prezența sau absența celui de al doilea eveniment  $F$ :

$$P_F(E) \equiv P(E|F) = P(E)$$

*evenimentele*  $E$  și  $F$  sunt numite *independente*. Pornind de la definiția probabilității condiționate, se constată că probabilitatea apariției concomitente a celor două evenimente independente  $E$  și  $F$  este egală cu:

$$P(E \cap F) = P(E) \cdot P(F)$$

**c) Definiții și proprietăți ale densităților de probabilitate**

Să considerăm spațiul fictiv al parametrilor de univocitate  $U_1, U_2, \dots, U_n$  ai unui anumit sistem termodinamic. Datorită (din cauza) multiplelor ciocniri dintre moleculele sistemului considerat, valorile parametrilor de univocitate prezintă variații aleatoare, la intervale extrem de scurte de timp; aceste variații (numite *fluctuații ale stării termodinamice*) determină o poziție (extrem de repede și aleatoriu) variabilă a punctului reprezentativ al stării termodinamice. Fie

$\Delta P \begin{bmatrix} U_{1f}, U_{1f} + \Delta U_1 \\ \dots \\ U_{nf}, U_{nf} + \Delta U_n \end{bmatrix}$  probabilitatea ca valorile parametrilor de univocitate să satisfacă simultan –

pentru toate valorile întregi  $i = 1, 2, \dots, n$  – condițiile  $U_i \in [U_{if}, U_{if} + \Delta U_i]$ , deci ca probabilitatea ca punctul reprezentativ al stării sistemului considerat să aparțină paralelipipedului corespunzător (v. fig. 6.1).

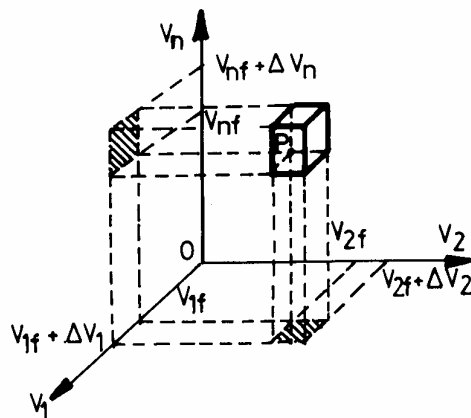


Fig. 6.1

Densitatea de probabilitate de “localizare” a punctului reprezentativ al stării sistemului studiat în spațiul parametrilor de univocitate este definită în baza relației:

$$\wp(U_1, U_2, \dots, U_n) = \lim_{\substack{\Delta U_i \rightarrow 0 \\ (i=1,2,\dots,n)}} \frac{\Delta P \left[ \begin{array}{c} U_{f1}, U_{f1} + \Delta U_1 \\ \dots \\ U_{fn}, U_{fn} + \Delta U_n \end{array} \right]}{\prod_{i=1}^n \Delta U_i} .$$

Să considerăm în continuare că domeniul de interes al spațiului parametrilor de univocitate este împărțit în  $N$  subdomenii (v. figura 6.2), având volumele  $\Delta V_j$  ( $j= 1, 2, \dots, N$ ). Fie  $\langle \wp_{dom.j} \rangle$ -

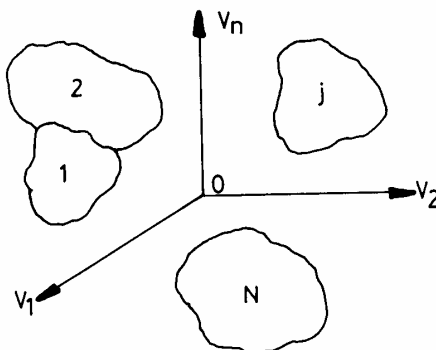


Fig. 6.2

valoarea medie a densității de probabilitate corespunzând domeniului  $j$ , definit prin relația:

$$\langle \wp_{dom.j} \rangle = \frac{\Delta P(\bar{r} \in \Delta V_j)}{\Delta V_j}, \text{ unde } \Delta P(\bar{r} \in \Delta V_j) \text{ este probabilitatea ca punctul reprezentativ al stării}$$

sistemului studiat să aparțină domeniului de volum  $\Delta V_j$ . În conformitate cu definiția valorii medii a unei funcții  $f(U_1, U_2, \dots, U_n)$ , avem:

$$\langle f_N(U_1, U_2, \dots, U_n) \rangle = \sum_{j=1}^N \langle f_{dom.j}(U_1, U_2, \dots, U_n) \rangle \cdot \langle \wp_{dom.j} \rangle \cdot \Delta V_j ,$$

unde  $\langle f_{dom.j}(U_1, U_2, \dots, U_n) \rangle$  reprezintă valoarea medie a funcției  $f(U_1, U_2, \dots, U_n)$ , pentru domeniul “ $j$ ” (de volum  $\Delta V_j$ ). Pentru  $N \rightarrow \infty$ , este posibil să se reducă  $\Delta V_j \rightarrow 0$ , valorile medii  $\langle f_{dom.j}(U_1, U_2, \dots, U_n) \rangle$  și  $\langle \wp_{dom.j} \rangle$  tinzând deci spre valorile “locale”  $f(U_1, U_2, \dots, U_n)$  și – respectiv:  $\wp(U_1, U_2, \dots, U_n)$ ; în consecință, suma de mai sus se transformă într-o integrală Riemann multiplă (peste variabilele  $U_1, U_2, \dots, U_n$ ):

$$\langle f_\infty(U_1, U_2, \dots, U_n) \rangle = \int_{U_1=-\infty}^{\infty} \int_{U_2=-\infty}^{\infty} \dots \int_{U_n=-\infty}^{\infty} f(U_1, U_2, \dots, U_n) \wp(U_1, U_2, \dots, U_n) \prod_{i=1}^n dU_i .$$

Desigur, această “deducere” nu este riguroasă, dar ea conduce (în baza anumitor argumente) la expresia care este postulată – în matematicile moderne – drept *definiție a valorii medii a unei funcții dependente de mai multe variabile independente, cu valori continuu distribuite*.

Pentru  $f(U_1, U_2, \dots, U_n) = C$  (constantă), relația precedentă conduce la:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \wp(U_1, U_2, \dots, U_n) \prod_{i=1}^n dU_i = 1 ,$$

expresie numită – *condiție de normare a densității de probabilitate*.

**Problemă**

1. Densitatea de probabilitate corespunzând așa-numitei “distribuții (repartiții) normale unidimensionale (Gauss)” este dată de expresia:  $\wp(x) = C \cdot \exp[-a(x-b)^2]$ . Deduceți:

- a) expresia valorii medii (teoretice)  $\tilde{x}_\infty$  a variabilei  $x$ ,
- b) expresia dispersiei:  $\Delta \equiv \sigma^2 = \langle (x - \tilde{x}_\infty)^2 \rangle$  variabilei  $x$ ,
- c) expresia constantei  $C$  de normare, pornind de la dispersia  $\Delta = \sigma^2$  variabilei  $x$ .

**Soluție:** a) Pornind de la definiția valorii medii, se obține:

$$\tilde{x}_\infty = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot \wp(x) dx = C \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot \exp[-a(x-b)^2] dx = C \int_{-\infty}^{\infty} (x-b) \exp[-a(x-b)^2] d(x-b) + b \int_{-\infty}^{\infty} \wp(x) dx .$$

Luând în considerație condiția de normare a densității de probabilitate:  $\int_{-\infty}^{\infty} \wp(x) dx = 1$ , se

găsește că: 
$$\tilde{x}_\infty = b + \int_{-\infty}^{\infty} d \left\{ \frac{\exp[-a(x-b)^2]}{-2a} \right\} = b - \frac{1}{2a} \exp[-a(x-b)^2] \Big|_{-\infty}^{\infty} = b .$$

b) 
$$\Delta = \langle (x - \tilde{x}_\infty)^2 \rangle = C \int_{-\infty}^{\infty} (x-b)^2 \exp[-a(x-b)^2] \cdot d(x-b) = C \int_{-\infty}^{\infty} (x-b) \cdot d \left\{ \frac{\exp[-a(x-b)^2]}{-2a} \right\} .$$

Folosind formula integrării prin părți:  $\int u dv = uv - \int v du$ , se obține:

$$\Delta = -\frac{C(x-b)}{2a} \exp[-a(x-b)^2] \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{C}{2a} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-a(x-b)^2] dx = \frac{1}{2a} \int_{-\infty}^{\infty} \wp(x) dx = \frac{1}{2a} .$$

c) Pornind de la condiția de normare a densității de probabilitate:  $\int_{-\infty}^{\infty} \wp(x) dx = 1$ , se găsește că:

$$1 = C \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-a(x-b)^2] dx = \frac{C}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-X^2} dX , \text{ où } X = \sqrt{a} \cdot (x-b) .$$

Fig:  $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-X^2} dX = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Y^2} dY$ , unde  $Y$  este o variabilă independentă de  $X$ . Să considerăm spațiul variabilelor  $X$  și  $Y$ , alese drept coordonate ortogonale (fig. 6.3).

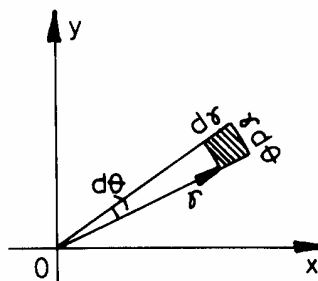


Fig. 6.3

Deoarece elementul de arie din planul  $XOY$  poate fi exprimat prin coordonatele polare  $r$  și  $\theta$ :  $dA = dX \cdot dY = r \cdot dr \cdot d\theta$ , obținem:

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(X^2+Y^2)} dXdY = \int_0^{\infty} r \cdot e^{-r^2} dr \cdot \int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi \left( -\frac{1}{2} e^{-r^2} \right) \Big|_0^{\infty} = \pi .$$

Se constată că:  $C\sqrt{\frac{\pi}{a}} = 1$ , de unde:  $C = \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ , în care mărimea:  $\sigma = \sqrt{\Delta} = \sqrt{\langle(x - \tilde{x}_{\infty})^2\rangle}$  este numită *abatere (fluctuație) pătratică medie a variabilei x*. În final, obținem următoarea expresie a densității de probabilitate corespunzând repartiției normale unidimensionale (Gauss):

$$\wp(x) = \frac{1}{\sigma(x)\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \tilde{x}_{\infty})^2}{2\sigma^2(x)}\right].$$

**§6.2. Noțiuni fundamentale ale Fizicii statistice clasice<sup>1</sup>**

Să considerăm spațiul fictiv (“matematic”) 2l-dimensional al coordonatelor și impulsurilor generalizate  $\{q_1, q_2, \dots, q_l, p_1, p_2, \dots, p_l\}$  corespunzând moleculelor unui sistem termodinamic ( $l = \lambda N$ , unde  $\lambda$  este numărul gradelor de libertate ale unei molecule, iar  $N$  este numărul moleculelor sistemului considerat); acest spațiu este numit *spațiul fazelor sistemului considerat*. Starea pentru care sunt cunoscute toate valorile coordonatelor și impulsurilor generalizate corespunzând sistemului studiat este numită *stare microscopică (sau micro-stare)* a sistemului considerat. O microstare  $\sigma$  este reprezentată în spațiul gazelor printr-un punct (reprezentativ) (v. fig. 6.4).

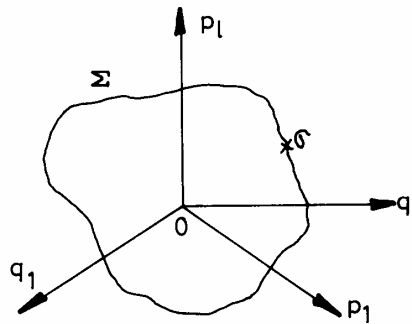


Fig. 6.4

Evident, nu este posibil să fie cunoscute pozițiile și impulsurile – la un anumit moment – ale tuturor moleculelor unui sistem termodinamic. În practică, se pot cunoaște doar valorile parametrilor de univocitate ai sistemului, care determină *starea macroscopică (sau macrostarea)* a sistemului. Deoarece starea macroscopică este determinată de un anumit număr de condiții de tipul  $U_i(q_1, q_2, \dots, q_l, p_1, p_2, \dots, p_l) = U_{i0}$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ), o macrostare  $\Sigma$  este reprezentată de obicei în spațiul fazelor printr-o suprafață. Desigur, există un anumit număr  $K$  (de regulă foarte mare) de microstări care corespund unei aceleiași macrostării; acest număr este numit frecvent – *populație a colectivului virtual de microstări asociate macrostării considerate*.

Celelalte noțiuni de bază ale fizicii statistice clasice sunt:

- (i) *densitatea volumică a numărului de microstări*, definită prin relația:

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta K(\Delta V)}{\Delta V},$$

unde  $\Delta K(\Delta V)$  este numărul de microstări având punctele reprezentative în interiorul elementului de volum  $\Delta V$  (v. fig. 6.5),

<sup>1</sup> De regulă, prin fizică clasică se înțelege fizica **ne**-cuantică.

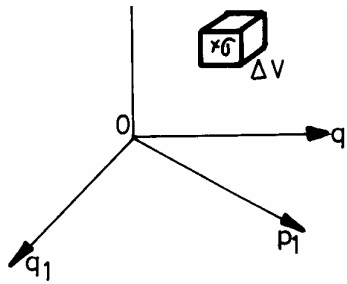


Fig. 6.5

(ii) densitatea volumică a probabilității de “localizare” în spațiul fazelor:

$$\wp = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta P(\Delta V)}{\Delta V},$$

unde  $\Delta P(\Delta V)$  reprezintă probabilitatea ca punctul reprezentativ al unei microstări să aparțină elementului de volum  $\Delta V$ ,

(iii) densitatea energetică a probabilității de “localizare” în spațiul fazelor:

$$\Phi(W) = \lim_{\Delta W \rightarrow 0} \frac{\Delta P[W, W + \Delta W]}{\Delta W},$$

unde  $\Delta P[W, W + \Delta W]$  este probabilitatea ca energia corespunzând unei microstări să aparțină intervalului  $[W, W + \Delta W]$ .

Deoarece populația  $K$  a colectivului virtual de microstări asociate unei anumite macrostări este considerabil mai mare decât unitatea:  $K \gg 1$ , se poate utiliza definiția lui von Mises a probabilității:  $\Delta P(\Delta V) = \frac{\Delta K(\Delta V)}{K}$ , constatând că:  $\wp = \frac{1}{K} \cdot \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta K(\Delta V)}{\Delta V} = \frac{\rho}{K}$ .

Tipul distribuției (repartiției) microstărilor în spațiul fazelor depinde în principal de tipul contactului dintre sistemul termodinamic considerat și exterior. Cele mai importante tipuri de contact sunt:

(i) sistemele termodinamice total deschise, care pot schimba atât energie  $\Delta W \neq 0$ , cât și particule (de regulă, molecule):  $\Delta N \neq 0$  cu exteriorul (distribuția statistică corespunzătoare acestor sisteme este numită *macrocanonică*),

(ii) sistemele termodinamice semi-deschise, care pot schimba cu exteriorul numai energie  $\Delta W \neq 0$ , nu și particule:  $\Delta N = 0$  (distribuția statistică corespunzătoare este numită *canonică*),

(iii) sistemele termodinamice complet închise, care nu pot schimba cu exteriorul nici energie:  $\Delta W = 0$ , nici particule:  $\Delta N = 0$  (distribuția statistică corespunzătoare este numită *microcanonică*).

### §6.3. Ipotezele fundamentale ale Fizicii Statistice Clasice

Principalul obiectiv (scop) al fizicii statistice clasice constă în determinarea funcției  $\wp(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l)$  care permite evaluarea densității volumice  $\wp$  a probabilității de “localizare” a microstărilor în spațiul fazelor, pornind de la valorile coordonatelor și impulsurilor generalizate ale sistemului fizic considerat. Deoarece (de regulă) numărul coordonatelor și impulsurilor generalizate este de ordinul de mărime al numărului lui Avogadro, pentru a rezolva în practică această problemă este necesar să se găsească o funcție intermediară  $\wp = \wp[f(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l)]$  de coordonatele și impulsurile generalizate, valorile mărimii  $f(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l)$  (descrisă de funcția corespunzătoare) putând fi determinate direct din experiențe. Prima ipoteză fundamentală a fizicii statistice clasice (ipoteza “ergodică”<sup>2</sup>) afirmă că funcția intermediară care permite evaluarea densității volumice  $\wp$  a

<sup>2</sup> În limba greacă (elenă) veche, cuvântul “ergos” înseamnă energie.

probabilității este funcția lui Hamilton  $H(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l)$ <sup>3</sup> [care exprimă energia totală a sistemului prin coordonatele și impulsurile generalizate], deci că:

$$\wp(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l) = \wp[H(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l)] .$$

Studiile riguroase ale matematicienilor Birkhoff, Kolmogorov și alora au arătat că ipoteza ergodică nu este riguros valabilă, dar că – în fapt:

$$\wp(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l) = f[H(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l)] + g(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l),$$

unde:

$$|g(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l)| \ll f[H(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l)] ;$$

se constată astfel că ipoteza ergodică nu este riguros valabilă, dar că abaterile față de această ipoteză sunt foarte mici (neglijabile), ceea ce permite să se afirme valabilitatea unei ipoteze “cuasi-ergodice”.<sup>4</sup>

Se știe că termodinamica nu poate justifica ea însăși ecuațiile termice și – respectiv – calorică de stare, aceste ecuații fiind furnizate termodinamicii fie de către fizica experimentală, fie sunt obținute pornind de la anumite considerații statistice (în particular, pornind de la teoria cinetico-moleculară). Pe de altă parte, termodinamica studiază de regulă doar stările de echilibru, în timp ce fizica statistică poate studia de asemenea (fără dificultăți deosebite) și stările tranzitorii (de ne-echilibru). Se constată astfel că domeniul Termodinamicii poate fi considerat drept o parte a domeniului Fizicii statistice. Din acest motiv, cea de a doua ipoteză fundamentală a fizicii statistice clasice trebuie să abordeze corespondența dintre aceste două importante metode ale Fizicii. În fapt, cea de a doua ipoteză fundamentală (de corespondență dintre fizica statistică și termodinamică) a fizicii statistice clasice afirmă că “stările de echilibru termodinamic corespund unor distribuții ale microstărilor pentru care densitatea energetică a probabilității de “localizare” în spațiul fazelor este maximă:  $\Phi(W) = \text{maximă} \rightarrow \text{echilibrul termodinamic}$ ”.

În final, vom constata că deducerile celor mai importante distribuții statistice (de asemenea, a celor mai importante expresii statistice ale mărimilor fizice) sunt simplificate de către cea de a treia ipoteză fundamentală a fizicii statistice clasice, care presupune că “în domeniul spațiului fazelor corespunzând unei anumite macrostări, valoarea densității volumice a numărului de microstări  $\rho(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l)$  este aceeași (nu depinde de poziția în interiorul acestui domeniu)”.

#### §6.4. Studiul distribuției (repartiției) microcanonice

Pentru a evita la început unele dificultăți matematice deosebite, vom începe studiul distribuției microcanonice prin examinarea distribuției cuasimicrocanonice, corespunzând microstărilor unui sistem termodinamic aproape complet închis, care poate efectua cu exteriorul schimburi de energie care nu depășesc  $\Delta W (\ll W)$ , unde  $W$  reprezintă energia minimă (posibilă) a acestui sistem.

<sup>3</sup> De regulă, se scrie funcția lui Hamilton în forma  $H(x, a)$ , unde  $a \equiv \{a_1, \dots, a_n\}$  reprezintă ansamblul parametrilor externi, iar  $x \equiv \{q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l\}$  reprezintă ansamblul coordonatelor și impulsurilor generalizate.

<sup>4</sup> În particular, pentru sistemele complet închise, având o anumită valoare constantă  $E$  a energiei totale, evoluția reală a unei anumite microstări este descrisă de o traiectorie situată în imediata vecinătate a suprafeței (v. fig. 6.6). Se poate înțelege ușor aici că – în domeniul fizicii cuantice – datorită relațiilor de nedeterminare ale lui Heisenberg:  $\Delta p_i \Delta q_i \geq h$ , ipoteza ergodică se transformă (fortuit) într-o ipoteză cuasi-ergodică.

(continuarea notei de subsol de la pagina anterioară)



Fig. 6.6

**a) Distribuția cuasimicrocanonică**

Fie  $H(x, a) = W$  și  $H(x, a) = W + \Delta W$  hipersuprafețele (v. fig. 6.7)<sup>5</sup> care delimitează punc-

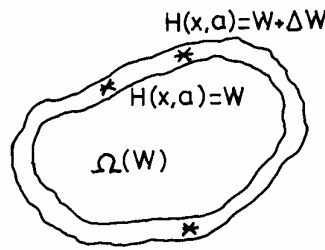


Fig. 6.7

tele reprezentative ale microstărilor posibile ale sistemului aproape complet închis, având energiile (totale)  $H(x, a) \in [W, W + \Delta W]$ , unde  $\Delta W \ll W$ . În conformitate cu definiția distribuției cuasimicrocanonice, densitatea volumică de probabilitate corespunzătoare va fi nulă pentru  $H(x, a) < W$  și – respectiv – pentru  $H(x, a) > W + \Delta W$ . Deoarece  $\Delta W \ll W$ , ansamblul microstărilor corespunzând sistemului aproape complet închis poate fi considerat drept o singură macrostare; ținând seamă că – în concordanță cu cea de a treia ipoteză fundamentală a fizicii statistice clasice – densitatea volumică a numărului de microstări  $\rho(x, a)$  va fi constantă în interiorul hipercoroanei  $H(x, a) \in [W, W + \Delta W]$ , se obține (deoarece  $\wp = \frac{\rho}{K}$ , unde  $K$  este același pentru toate microstările aparținând hipercoroanei considerate):

$$\wp_{\text{cuasimicrocanonică}} = 0 \quad \text{dacă:} \quad H(x, a) \in (-\infty, W) \cup (W + \Delta W, \infty),$$

respectiv:

$$\wp_{\text{cuasimicrocanonică}} = 0 \quad \text{dacă:} \quad H(x, a) \in [W, W + \Delta W].$$

Pentru a determina valoarea constantei  $C$ , va trebui să folosim condiția de normare a densității de probabilitate:  $\int_{\infty_f} \wp dV = 1$ , unde simbolul  $\infty_f$  indică întregul spațiu al fazelor.

Fie  $\Omega(W)$  volumul interior hipersuprafeței  $H(x, a) = W$ . Ținând seamă de expresia densității de probabilitate corespunzând distribuției cuasimicrocanonice, condiția de normare corespunzătoare devine:

<sup>5</sup> De regulă, funcția  $H(x, a)$  este monoton crescătoare față de valorile coordonatelor  $(q_i, p_j)$  spațiului fazelor. Acest lucru poate fi ușor constatat în cazul particular al unui fragment de rețea cristalină cubică (spre exemplu, de  $NaCl$ ), pentru care avem:

$$H(x, a) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} k_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{m_j},$$

unde  $q_i$  și  $p_j$  sunt componentele deplasărilor celor  $N$  noduri (atomi sau ioni) ale rețelei cristaline față de pozițiile lor de echilibru (v. fig. 6.8), respectiv impulsurile acestor noduri.

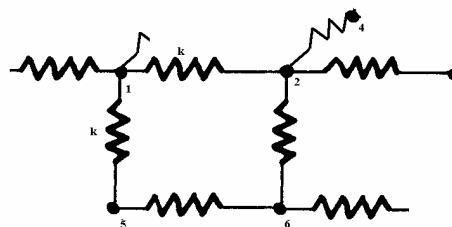


Fig. 6.8

Din această cauză, hipersuprafața  $H(x, a) = W + \Delta W$  (unde  $\Delta W > 0$ ) este exterioră față de hipersuprafața  $H(x, a) = W$ .



$$1 = C \cdot \int_{W \leq H \leq W + \Delta W} dV = C [\Omega(W + \Delta W) - \Omega(W)] ,$$

deoarece volumul hipercoroanei  $W \leq H \leq W + \Delta W$  poate fi exprimat prin diferența  $\Omega(W + \Delta W) - \Omega(W)$ . Deoarece  $\Delta W \ll W$ , putem folosi relația lui Lagrange a creșterilor finite:

$$\Omega(W + \Delta W) - \Omega(W) \cong \frac{\partial \Omega}{\partial W} \Delta W .$$

În final, condiția de normare a densității de probabilitate conduce la expresia:

$$C = \frac{1}{\frac{\partial \Omega}{\partial W} \Delta W} .$$

Ținând seamă că valorile rezultate din determinările experimentale sunt valori medii, este necesar să se deducă expresia corespunzătoare – pentru distribuția microcanonică – a valorii medii a unei mărimi fizice oarecari  $f$ , exprimată prin funcția  $f(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l)$ , în raport cu coordonatele ( $q_i$  și  $p_j$ ) ale spațiului fazelor. Pornind de la definiția matematică a valorii medii, se obține:

$$\begin{aligned} \tilde{f} &= \int_{\infty \text{ phases}} f(q_i, p_j) \wp(q_i, p_j) dV = C \cdot \int_{W \leq H \leq W + \Delta W} f(q_1, \dots, q_l, p_1, \dots, p_l) dV = \\ &= C \left[ \int_{H \leq W + \Delta W} f(q_i, p_j) dV - \int_{H \leq W} f(q_i, p_j) dV \right] . \end{aligned}$$

Deoarece  $\Delta W \ll W$ , paranteza poate fi exprimată cu ajutorul relației (Lagrange) a creșterilor finite, obținând:

$$\tilde{f} = \frac{1}{\frac{\partial \Omega}{\partial W} \Delta W} \cdot \frac{\partial}{\partial W} \left[ \int_{H \leq W} f(q_i, p_j) dV \right] \cdot \Delta W = \frac{1}{\frac{\partial \Omega}{\partial W}} \frac{\partial}{\partial W} \left[ \int_{H \leq W} f(q_i, p_j) dV \right] .$$

Având în vedere că această relație este valabilă pentru orice valoare a  $\Delta W$  (dacă, desigur:  $\Delta W \ll W$ ), relația de mai sus este valabilă și pentru  $\Delta W \rightarrow 0$ , deci pentru repartiția microcanonică.

Pentru  $\Delta W \rightarrow 0$  (corespunzând distribuției riguros microcanonice) expresia densității de probabilitate devine:

$$\wp_{\Delta W \rightarrow 0 (\mu can.)} = 0 , \text{ pentru } H(x, a) \in (-\infty, W) \cup (W, \infty) ,$$

$$\wp_{\Delta W \rightarrow 0 (\mu can.)} = \infty , \text{ dacă: } H(x, a) = W .$$

Deoarece asemenea valori sunt specifice funcției Dirac  $\delta(x)$ , pentru a descrie distribuția microcanonică va trebui să studiem mai întâi principalele proprietăți ale funcției Dirac.

**b) Definiția și principalele proprietăți ale funcției Dirac**

Una dintre cele mai importante modalități de introducere a funcției Dirac pornește de la funcția “treaptă” a lui Heaviside, definită prin relația (v. fig. 6.9):  $H(x) = \begin{cases} 0 & \text{daca } x < 0 \\ 1 & \text{pentru } x > 0 \end{cases}$ .

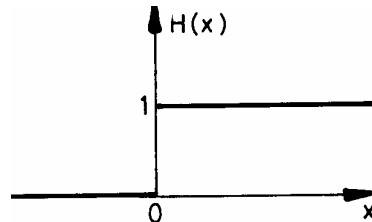


Fig. 6.9

În continuare, funcția Dirac este definită prin expresia:  $\delta(x) = \frac{dH}{dx}$ .

Cea mai importantă proprietate a funcției Dirac se referă la valoarea integralei definite  $\int_{\alpha}^{\beta} f(x) \cdot \delta(x-a) dx$ , unde  $f(x)$  este o funcție continuă. Pentru  $a < \alpha$  și – de asemenea – pentru  $a > \beta$ , diferențiala  $dH(x-a) = \delta(x-a) \cdot dx$  este nulă pentru întregul interval  $[\alpha, \beta]$  (în primul caz, diferența  $(x-a)$  fiind întotdeauna pozitivă, respectiv – în cel de al doilea caz – fiind negativă pentru întreg intervalul considerat). Se constată că:

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(x) \cdot \delta(x-a) dx = 0 \quad \text{dacă:} \quad a \in (-\infty, \alpha) \cup (\beta, \infty) .$$

Pentru  $a \in (\alpha, \beta)$ , avem:

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(x) \cdot \delta(x-a) dx = \int_{\alpha}^{a-\varepsilon} f(x) \cdot dH(x-a) + \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} f(x) \cdot dH(x-a) + \int_{a+\varepsilon}^{\beta} f(x) \cdot dH(x-a) ,$$

unde  $\varepsilon$  este o cantitate pozitivă foarte mică ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ). Ținând seamă că  $dH(x-a) = 0$  pentru  $x \in (\alpha, a-\varepsilon) \cup (a+\varepsilon, \beta)$  și că (datorită continuității funcției  $f(x)$ ) pentru  $x \in (a-\varepsilon, a+\varepsilon)$  avem  $f(x) \approx f(a)$ , se obține:

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(x) \cdot \delta(x-a) dx = f(a) \cdot \int_{x-a=-\varepsilon}^{\varepsilon} dH(x-a) = f(a) , \quad \text{dacă:} \quad a \in (\alpha, \beta) .$$

Sinteza rezultatelor obținute este exprimată prin *proprietatea de “filtrare” a funcției Dirac*:

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(x) \cdot \delta(x-a) dx = \begin{cases} 0 & \text{pentru} \quad a \in (-\infty, \alpha) \cup (\beta, \infty) \\ f(a) , & \text{dacă:} \quad a \in (\alpha, \beta) . \end{cases}$$

Pentru  $f(x) = C$  (constantă)  $\neq 0$ ,  $\alpha \rightarrow -\infty$  și  $\beta \rightarrow \infty$ , se găsește că:

$$\int_{-\infty}^{\infty} C \cdot \delta(x-a) dx = C \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) dx = C , \quad \text{de unde:} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) dx = 1$$

(relația de “normare” a funcției Dirac), parametrul  $a$  având – desigur – o valoare finită.

Funcția Dirac realizează legătura dintre distribuțiile statistice continue și cele discrete.

Într-adevăr, pentru  $\wp(x) = \sum_{i=1}^n p_i \cdot \delta(x-x_i)$  se obține:

$$\langle f(x)_{\infty} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot \wp(x) dx = \sum_{i=1}^n p_i \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-x_i) dx = \sum_{i=1}^n p_i f(x_i) ,$$

expresie care corespunde unei distribuții discrete, cu probabilitățile  $p_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ).

### c) Distribuția microcanonică

Pornind de la rezultatele obținute în prima secțiune (a) a acestui paragraf, se obține următoarea expresie a densității de probabilitate corespunzând distribuției microcanonice:

$$\wp_{\mu can.} = A \cdot \delta[H(x,a) - W] .$$

Pentru a determina constanta  $A$ , este necesar să se pornească de la condiția de “normare” a acestei mărimi ( $\wp_{\mu can.}$ ) și să se folosească expresia volumului  $dV$  al hipercoaroanei delimitate de

hipersuprafețele  $H(x, a) = W$  și  $H(x, a) = W + dW$ :  $dV = \frac{\partial \Omega}{\partial W} \cdot dW$ . Se obține:

$$1 = \int_{\infty_f} \wp_{\mu can.} dV = A \int_{-\infty}^{\infty} \delta[H(x,a) - W] \frac{\partial \Omega}{\partial W} dW = A \frac{\partial \Omega}{\partial W} , \quad \text{de unde:}$$

$$A = \frac{1}{\partial\Omega/\partial W} .$$

Deoarece pentru aceeași hipercooroadă (delimitată de hipersuprafețele  $H(x,a) = W$  și  $H(x,a) = W + dW$ ), avem:

$$\int_{W \leq H \leq W+dW} f \cdot dV = \frac{\partial}{\partial W} \left[ \int_{H \leq W} f \cdot dV \right] \cdot dW ,$$

reiese că expresia (microcanonică) a valorii medii a mărimii  $f = f(q_i, p_j)$  este:

$$\begin{aligned} \tilde{f} &= \int_{\infty_f} f(q_i, p_j) \wp_{\mu can.} dV = \frac{1}{\partial\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial W} \left[ \int_{H \leq W} f(q_i, p_j) dV \right] \cdot \delta[H(x,a) - W] dW = \\ &= \frac{1}{\partial\Omega} \cdot \frac{\partial}{\partial W} \left[ \int_{H \leq W} f \cdot dV \right] . \end{aligned}$$

### §6.5. Aplicații ale distribuției (cuasi)microcanonice

#### a) Studiul semnificației statistice a temperaturii termodinamice

Ținând seamă de definiția temperaturilor (empirice) și pentru a utiliza distribuția (cuasi)microcanonică pentru studiul semnificației statistice a temperaturii termodinamice, vom examina modelul fizic al unui sistem aproape complet închis, împărțit în două compartimente separate printr-un perete diaterm (care permite schimbul de energie doar sub formă de căldură:  $\delta Q \neq 0$ )<sup>6</sup>.

Primul compartiment (ale cărui microstări  $\sigma_1$  sunt studiate) are dimensiuni considerabil mai mici decât cel de al doilea compartiment (numit de regulă “termostat”; v. fig. 6.10), în particular energia sa totală  $W_1$  fiind neglijabilă față de energia totală  $W_2$  a celui de al doilea compartiment, sau cea ( $W$ ) corespunzând întregului sistem studiat:  $W_1 \leq W_2, W$ .

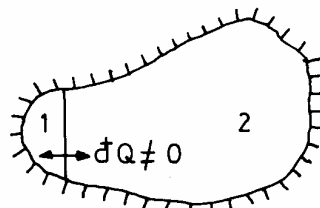


Fig. 6.10

Fie  $dV_1$  și  $dV_2$  două elemente de volum ale spațiilor fazelor ale primului, respectiv al celui de al doilea compartiment; deoarece spațiul fazelor al întregului sistem izolat este produsul cartezian al spațiilor fazelor corespunzând celor două compartimente, elementul de volum  $dV$  al spațiului fazelor al sistemului aproape complet închis este egal cu produsul elementelor de volum corespunzând celor două compartimente:  $dV = dV_1 \cdot dV_2$ . Probabilitatea corespunzând apartenenței concomitente a microstărilor  $\sigma_1, \sigma_2$  la elementele de volum  $dV_1$ , respectiv  $dV_2$ , este:

$$dP(\sigma_1 \in dV_1, \sigma_2 \in dV_2) = \wp_{quasi\mu can.} dV = \frac{1}{\frac{\partial\Omega}{\partial W} \Delta W} dV_1 dV_2 .$$

Dacă energia primului compartiment (corespunzând elementului de volum  $dV_1$ ) este  $W_1$ , energia  $H_2(x, a)$  a celui de al doilea compartiment va fi cuprinsă între  $W - W_1$  și  $W + \Delta W_1 - W_1$ , unde  $W$  și  $W + \Delta W$  sunt limitele energiei sistemului aproape complet închis. Probabilitatea  $dP(\sigma_1 \in dV_1)$  corespunzând apartenenței punctului reprezentativ al microstării  $\sigma_1$  la elementul  $dV_1$  este:

<sup>6</sup> În particular, un asemenea sistem poate fi (în timpul nopții) cel format de laborator (compartimentul 1), în pereche cu Pământul (inclusiv atmosfera înconjurătoare).

$$dP(\sigma_1 \in dV_1) = \frac{dV_1}{\frac{\partial \Omega}{\partial W} \Delta W} \cdot \int_{W-W_1 \leq H_2 \leq W+\Delta W - W_1} dV_2 = \frac{dV_1}{\frac{\partial \Omega}{\partial W}} \cdot \frac{\partial \Omega_2}{\partial W_2}.$$

În final, probabilitatea ca energia  $H_1(x, a)$  să fie cuprinsă între  $W_1$  și  $W_1 + \Delta W$  este:

$$dP[W_1, W_1 + dW] = \int_{W_1 \leq H_1 \leq W_1 + dW} dP(\sigma_1 \in dV_1) = \frac{\partial \Omega_2 / \partial W_2}{\partial \Omega / \partial W} \cdot \int_{W_1 \leq H_1 \leq W_1 + dW} dV_1 = \frac{dW}{\frac{\partial \Omega}{\partial W}} \cdot \frac{\partial \Omega_1}{\partial W_1} \cdot \frac{\partial \Omega_2}{\partial W_2},$$

unde  $\Omega_1(W_1)$  și  $\Omega_2(W_2)$  sunt volumele interioare hipersuprafețelor  $H_1(x, a) = W_1$ , respectiv  $H_2(x, a) = W_2$  ale spațiilor fazelor corespunzând celor două compartimente.

Se constată că densitatea energetică a probabilității corespunzând compartimentului studiat este:

$$\Phi(W_1) = \frac{dP[W_1, W_1 + dW]}{dW} = \frac{1}{\partial \Omega / \partial W} \cdot \frac{\partial \Omega_1}{\partial W_1} \cdot \frac{\partial \Omega_2}{\partial W_2}.$$

Conform celei de a doua ipoteze fundamentale a fizicii statistice clasice, starea de echilibru termodinamic corespunde valorii maxime a  $\Phi(W_1)$  sau a  $\ln \Phi(W_1)$ . Condiția de echilibru termodinamic va fi deci:

$$0 = \frac{d}{dW_1} [\ln \Phi(W_1)] = \frac{d}{dW_1} \left( \ln \frac{\partial \Omega_1}{\partial W_1} \right) + \frac{d}{dW_1} \left( \ln \frac{\partial \Omega_2}{\partial W_2} \right) - \frac{d}{dW_1} \left( \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right).$$

Având în vedere că primul compartiment are dimensiuni neglijabile față de dimensiunile termostatului, parametrii sistemului (aproape) complet închis nu depind de parametrii primului compartiment:  $\frac{d}{dW_1} \left( \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right) = 0$ , în timp ce:  $dW_2 = -dW_1$  (deoarece energia  $W$  a sistemului izolat rămâne constantă). Se constată că echilibrul termodinamic al compartimentelor 1 și 2, separate de un perete diaterm corespunde egalității:

$$\frac{d}{dW_1} \left( \ln \frac{\partial \Omega_1}{\partial W_1} \right) = \frac{d}{dW_2} \left( \ln \frac{\partial \Omega_2}{\partial W_2} \right).$$

Se știe că temperatura (în particular, cea termodinamică) are o aceeași valoare pentru două sisteme separate de un perete diaterm, aflate în stări echivalente față de tranzitivitatea echilibrului termodinamic. Reiese că:

$$\frac{d}{dW} \left( \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right) = \varphi(T),$$

unde  $\varphi(T)$  este o anumită funcție de temperatura termodinamică. Pentru a găsi expresia funcției  $\varphi(T)$  (și a stabili astfel semnificația statistică a temperaturii termodinamice), este necesar să se studieze anumite sisteme termodinamice simple (spre exemplu, gaze perfecte) și să se impună coincidența anumitor ecuații de stare deduse pornind de la fizica statistică clasică, respectiv obținute în prealabil prin metode empirice (experimentale).

### b) Studiul statistic al gazelor perfecte

Să considerăm un gaz perfect având molecule cu  $\lambda$  grade de libertate: 3 grade de libertate de translație și  $\lambda - 3$  grade de libertate de rotație. Fie  $V$  volumul ocupat (în anumite condiții) de o cantitate ( $N$  molecule) de gaz perfect. Deoarece singura energie a moleculelor unui gaz perfect este cea cinetică (de translație și de rotație) funcția Hamilton corespunzătoare celor  $N$  molecule de gaz

perfect este:

$$H(x, a) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{j=1}^{(\lambda-3)N} \frac{L_j^2}{2I_j},$$

unde  $p_i$  reprezintă o componentă (din cele  $3N$  existente) ale impulsului unei molecule (de masă  $m$ ),  $L_j$  este o componentă (din cele  $(\lambda-3)N$  existente) a momentului cinetic al unei molecule,  $I_j$  fiind momentul molecular de inerție asociat componentei  $L_j$  a momentului cinetic. Fie  $W$  energia totală a cantității considerate de gaz perfect. Ecuația hipersuprafeței:

$$W = H(x, a) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{j=1}^{(\lambda-3)N} \frac{L_j^2}{2I_j}$$

reprezintă (în spațiul impulsurilor generalizate:  $p_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 3N$ ),  $L_j$  ( $j = 1, 2, \dots, (\lambda-3)N$ )), un elipsoid  $3N$  – dimensional, cu semi-axele  $\sqrt{2mW}$  (corespunzând componentelor  $p_i$ ), respectiv  $\sqrt{2I_jW}$  (pentru componentele  $L_j$ ). Deoarece poziția unei molecule arbitrare a cantității considerate de gaz nu poate depăși limitele volumului  $V$  al vasului, și – în plus (pentru gazele perfecte) – coordonatele  $x_k, y_k, z_k$  ale diferitelor molecule ( $k=1, 2, \dots, N$ ) și componentele  $p_i$  și  $L_j$  ale impulsurilor generalizate sunt independente între ele (precum și unghiurile  $\theta_j$  corespunzând momentelor cinetice  $L_j$ ), volumul  $\Omega$  interior hipersuprafeței  $H(x, a) = W$  va fi:

$$\Omega = \prod_{k=1}^N \iiint_V dx_k dy_k dz_k \cdot \prod_{j=1}^{(\lambda-3)N} \int_0^{2\pi} d\theta_j \cdot \int_{\text{Elipsoid (semi-axe } \dots)} \prod_{i=1}^{3N} dp_i \prod_{j=1}^{(\lambda-3)N} dL_j \cdot p_i \leq \sqrt{2mW}, L_j \leq \sqrt{2I_jW}$$

Ținând seamă că volumul unui elipsoid este proporțional cu produsul semi-axelor sale, se obține:

$$\Omega(W, V) = C \cdot V^N \cdot W^{\frac{3N}{2} + \frac{(\lambda-3)N}{2}} = C \cdot V^N \cdot W^{\frac{\lambda N}{2}},$$

unde  $C$  este o constantă (în raport cu energia  $W$  și volumul  $V$ ).

În continuare, reiese că:  $\frac{\partial \Omega}{\partial W} = C \cdot \frac{\lambda N}{2} \cdot V^N \cdot W^{\frac{\lambda N}{2} - 1}$ , unde  $A$  este o altă constantă.

Deoarece numărul moleculelor unei cantități de gaz este de regulă considerabil mai mare decât 1:  $\frac{\lambda N}{2} \gg 1$ , se găsește că - pentru gazele perfecte:  $\ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} = N \ln V + \frac{\lambda N}{2} \ln W + \text{constantă}$ .

Se constată că, pentru gazele perfecte:  $\varphi(T) = \frac{d}{dW} \left( \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right) = \frac{\lambda N}{2W}$ .

Deoarece ecuația calorică de stare a unui gaz perfect (obținută experimental) este:

$$W \equiv U_{gp} = \frac{\lambda}{2} \nu RT, \quad \text{se găsește că: } \varphi(T) = \frac{N}{\nu RT} = \frac{N_A}{RT} = \frac{1}{k_B T},$$

unde  $k_B = \frac{R}{N_A}$  ( $\cong 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ ) este *constantă lui Boltzmann*. Să presupunem în continuare că substanța existentă în primul compartiment (fig. 3.5A) este un gaz perfect, în timp ce al doilea compartiment conține o altă substanță (arbitrară); se constată că:

$$\frac{d}{dW} \left( \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right) = \frac{1}{k_B T}$$

pentru orice substanță.

Având în vedere că schimbul de energie dintre compartimentele sistemului fizic (izolat) studiat se realizează exclusiv sub formă de căldură, pornind de la relația:

$$\frac{d}{dW} \left( \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right) = \varphi(T) = \frac{1}{k_B T},$$

se obține:  $dS = \frac{dQ}{T} = k_B d \left( \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right) = d \left( k_B \cdot \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right),$

obținând astfel o primă expresie statistică a entropiei termodinamice:

$$S = k_B \cdot \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} + \text{constantă} .$$

**c) Deducerea ecuațiilor de stare ale diferitelor sisteme termodinamice, pornind de la fizica statistică clasică**

Conform primelor 2 principii ale Termodinamicii, avem:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{\sum f_i da_i + dW - \sum \mu_j dv_j}{T} ,$$

de unde se obține:  $\frac{f_i}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_{W, v_j = \text{const.}} = k_B \frac{\partial}{\partial a_i} \left( \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right)$ , (ecuația termică de stare) și:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial W} \right)_{a_i, v_j = \text{const.}} = k_B \frac{\partial}{\partial W} \left( \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right) . \text{ (Ecuția calorică de stare)}^7$$

Spre exemplu, pornind de la expresiile statistice deduse pentru entropia termodinamică și – respectiv – pentru hipervolumul  $\Omega$  corespunzând gazelor perfecte, se găsește că:

$$S_{gp} = k_B \left( N \ln V + \frac{\lambda N}{2} \ln W \right) + \text{constantă} .$$

În continuare, se poate deduce ecuația termică de stare a gazelor perfecte:

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S_{gp}}{\partial V} \right)_{W, N} = \frac{k_B N}{V} , \text{ de unde:}$$

$$pV = k_B N_A \nu T = \nu RT \quad \text{(ecuația lui Clapeyron) .}$$

**d) Expresiile statistice ale entropiei termodinamice**

Pornind de la expresia statistică a entropiei termodinamice (dedusă mai sus):

$$S = k_B \cdot \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} + \text{constantă} ,$$

și de la expresia densității probabilității corespunzând distribuției (cuasi)microcanonice:

$$\wp_{\text{quasi}\mu\text{can.}} = \frac{1}{\frac{\partial \Omega}{\partial W} \Delta W} ,$$

se obține ( $\Delta W \ll W$ ):  $S = -k_B \cdot \ln \wp + \text{constantă} .$

Ținând seamă de cea de a treia ipoteză a fizicii statistice clasice:

$$\rho(x, a) = \text{constantă} ,$$

precum și de relația:

$$\wp = \frac{\rho}{K} ,$$

se obține:  $S = k_B \cdot \ln K + \text{constantă} ,$

unde  $K$  este populația ansamblului virtual de microstări asociate unei anumite macrostări.

Pornind de la expresia:  $S = -k_B \cdot \ln \wp + \text{constantă}$

---

<sup>7</sup> Se constată că ecuația:  $\frac{1}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial W} \left( \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right)$  determină de asemenea expresia statistică a temperaturii termodinamice.

a entropiei termodinamice, inginerul american Claude Shannon a elaborat *teoria (matematică) informației*.

**e) Elemente de Teoria (matematică) a Informației (Claude Shannon)**

**(i) Gradul de dezordine (de nedeterminare)**

Să considerăm un ansamblu (colectiv) statistic complet  $C$  de evenimente incompatibile (între ele):  $C \equiv \{E_1, E_2, \dots, E_n\}$ ; fie  $p_i$  probabilitatea de apariție a evenimentului  $E_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ).

Conform axiomatizării matematicianului rus Hincin (care permite o deducere relativ simplă a expresiei gradului de nedeterminare, v. [16], p. 210-212), *gradul de nedeterminare* depinde de probabilitățile  $p_1, p_2, \dots, p_n$  prin intermediul unei funcții  $H(p_1, p_2, \dots, p_n)$  având proprietăți de:

1) *simetrie*:  $H(p_2, p_1, \dots, p_n) = H(p_1, p_2, \dots, p_n)$  ,

2) *valoarea maximă a gradului de nedeterminare este atinsă pentru distribuția uniformă*:

$$H(p_1, p_2, \dots, p_n) = \text{maxim} \quad \text{pentru:} \quad p_1 = p_2 = \dots = p_n = \frac{1}{n} ,$$

3) *prelungire*:  $H(p_1, p_2, \dots, p_n, 0) = H(p_1, p_2, \dots, p_n)$  (adăugarea unui eveniment imposibil (de probabilitate nulă) nu schimbă valoarea gradului de nedeterminare),

4) *continuitate*: funcția  $H(p_1, p_2, \dots, p_n)$  trebuie să fie continuă față de toate variabilele sale:  $p_1, p_2, \dots, p_n$ ,

5) *liniaritate*:  $H(C \cap C') = H(C) + \sum_{i=1}^n p_i H(C' \cap E_i)$  ,

unde  $H(C \cap C')$  și  $H(C' \cap E_i)$  sunt gradele de nedeterminare corespunzând ansamblului  $\{E_i \cdot E'_j\}$  - produs cartezian al colectivelor statistice  $C$  și  $C'$ , respectiv colectivului statistic  $C'$ , în condițiile în care s-a produs (realizat) evenimentul  $E_i$ .

**(ii) Entropia informațională (cantitatea de informație)**

Se deduce că funcția  $H(p_1, p_2, \dots, p_n)$  care satisface condițiile de mai sus are expresia:

$$H(p_1, p_2, \dots, p_n) = -a \sum_{i=1}^n p_i \log_b p_i ,$$

unde  $a$  și  $b$  sunt constante arbitrare, care satisfac (totuși) condițiile:  $a > 0$  și  $b > 1$  . Se constată că gradul de nedeterminare  $H(p_1, p_2, \dots, p_n)$  reprezintă valoarea medie (teoretică) a așa-numitei *entropii informaționale*, definită prin relația:

$$S_i = -a \cdot \log_b p_i .$$

Deoarece  $p_i > 1$ ,  $b > 1$  și  $a > 0$ , entropia informațională este pozitivă; se constată că dacă  $p_i$  scade spre 0 (zero), entropia informațională crește (lent) spre infinit. Acest lucru justifică denumirea de “*cantitate de informație*” folosită (de asemenea) pentru entropia informațională.

Unitățile folosite pentru cantitatea de informație sunt definite pentru  $a = 1$ :

*bit* (ansamblul literelor semnificative (subliniate) din denumirea engleză “binary information unit) dacă  $b = 2$ ,

*nit* (natural information unit) dacă  $b = e \approx 2,718281\dots$  (numărul lui Euler), respectiv:

*dit* (decimal information unit) pentru  $b = 10$  .

Pentru o distribuție continuă, entropia informațională va avea expresia:

$$S = -a \cdot \log_b \wp + \text{constantă} .$$

Se constată că – dacă spațiul evenimentelor coincide cu cel al fazelor, dacă  $a = k_B$  și  $b = e$  (numărul lui Euler), entropia informațională va fi identică cu entropia termodinamică.

**Problemă**

2. Absența unui atom (sau unui ion) dintr-un nod al rețelei cristaline este numită *vacanță*. Pornind de la aproximației lui Stirling:  $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$  pentru  $N \gg 1$ , evaluați entropia termodinamică corespunzând unui cristal având  $N_v$  vacanțe pentru un număr total de  $N$  noduri ale rețelei cristaline ( $N, N_v \gg 1$ ).

**Rezolvare:** Orice dispunere diferită a vacanțelor dintr-un ansamblu de  $N$  noduri ale rețelei cristaline reprezintă o microstare. Numărul total de dispuneri diferite ale celor  $N_v$  vacanțe din ansamblul celor  $N$  noduri existente coincide cu populația  $K$  a colectivului virtual de microstări compatibile cu macrostarea ( $N, N_v$ ):

$$K = C_{N_v}^N \equiv \binom{N}{N_v} = \frac{N!}{N_v!(N - N_v)!}.$$

Se constată că entropia termodinamică a acestui sistem este

$$S = k_B \ln K + \text{constante} = k_B [\ln N! - \ln N_v! - \ln(N - N_v)!] + \text{constantă},$$

de unde:  $S \approx k_B [N(-1) - N_v(\ln N_v - 1) - (N - N_v)(\ln(N - N_v) - 1)] + \text{constantă}$ ,

și – în final: 
$$S \approx k_B \left[ N \ln \frac{N}{N - N_v} + N_v \ln \frac{N - N_v}{N_v} \right] + \text{constantă}.$$

3. S-a constatat (v. §7.1-7.4) că distribuția continuă descrisă de densitatea de probabilitate

$\wp_d(x) = \sum_{i=1}^n p_i \delta(x - x_i)$  conduce la o aceeași expresie a valorii medii teoretice  $\langle f_\infty(x) \rangle$  ca și

distribuția discretă care corespunde colectivului complet de evenimente incompatibile  $C \equiv \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ , caracterizate de probabilitățile  $p_1, p_2, \dots, p_n$ .

a) Verificați de asemenea coincidența condițiilor de normare; b) găsiți o expresie a valorilor finite ale entropiei informaționale

$S = -a \cdot \log_b \wp + \text{constantă}$  corespunzând densității de probabilitate  $\wp_d(x)$  și valorilor  $x = x_i$

( $i = 1, 2, \dots, n$ ); c) arătați că expresia valorii medii a acestei entropii informaționale coincide cu cea obținută pentru distribuția discretă ( $p_1, p_2, \dots, p_n$ ).

**Rezolvare:** a) 
$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \wp_d(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{i=1}^n p_i \delta(x - x_i) dx = \sum_{i=1}^n p_i \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_i) dx = \sum_{i=1}^n p_i \quad (\text{c.c.t.d.})$$

b) Pentru a evita (pentru  $x = x_i, i = 1, 2, \dots, n$ ) valorile infinite corespunzând expresiei:

$$S = -a \cdot \log_b \wp + \text{constantă},$$

pentru o valoare nulă a constantei, dacă:  $\wp \equiv \wp_d(x) = \sum_{i=1}^n p_i \delta(x - x_i)$ , se poate identifica constanta

prin  $\log_b dx$  și se poate scrie entropia informațională în forma:

$$\begin{aligned} S &= -a \log_b (\wp_d dx) = -a \cdot \log_b \left[ \sum_{i=1}^n p_i \delta(x - x_i) dx \right] = \\ &= -a \cdot \log_b \left\{ \sum_{i=1}^n p_i [H(x - x_i + \varepsilon) - H(x - x_i - \varepsilon)] \right\}, \end{aligned}$$

unde  $\varepsilon (>0)$  este o constantă având o valoare neglijabilă ( $H(x)$  este funcția lui Heaviside).

c) 
$$\tilde{S} = \int_{-\infty}^{\infty} \wp_d(x) \cdot S dx = -a \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{i=1}^n p_i \cdot \delta(x - x_i) \cdot \log_b \left\{ \sum_{i=1}^n p_i [H(x - x_i + \varepsilon) - H(x - x_i - \varepsilon)] \right\} dx$$

și – în final:



$$\tilde{S} = -a \sum_{i=1}^n p_i \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x_i) \log_b \left\{ \sum_{i=1}^n p_i [H(x-x_i+\varepsilon) - H(x-x_i-\varepsilon)] \right\} dx = -a \sum_{i=1}^n p_i \log_b p_i .$$

4. Pornind de la expresia densității probabilității corespunzând distribuției normale  $N$ -

dimensionale: 
$$\wp_{nN}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^N |\det \bar{\Gamma}|}} \cdot \exp\left(-\frac{\bar{\varepsilon}^T \cdot \bar{\Gamma}^{-1} \cdot \bar{\varepsilon}}{2}\right),$$

unde  $\bar{\varepsilon}^T \equiv (x_1 - \langle x_1 \rangle_{\infty}, x_2 - \langle x_2 \rangle_{\infty}, \dots, x_N - \langle x_N \rangle_{\infty})$  este transpusul vectorului “coloană”  $\bar{\varepsilon}$  al erorilor (abaterilor) absolute  $\varepsilon_i = x_i - \langle x_i \rangle_{\infty} \equiv x_i - \tilde{x}_{i,\infty}$  iar  $\bar{\Gamma}$  este matricea covarianțelor, cu elementele:  $\Gamma_{ij} = \langle \varepsilon_i \varepsilon_j \rangle = \langle (x_i - \langle x_i \rangle_{\infty})(x_j - \langle x_j \rangle_{\infty}) \rangle$ , iar  $\det \bar{\Gamma}$  este determinantul matricii  $\bar{\Gamma}$ , găsiți expresia entropiei informaționale (în nit) corespunzând unei distribuții normale bidimensionale  $\wp_n(x, y)$ .

**Rezolvare:** Fie  $\Delta(x_i) \equiv \sigma^2(x_i) = \langle (x_i - \langle x_i \rangle_{\infty})^2 \rangle_{\infty}$  - dispersia variabilei  $x$  și:

$$\text{Cov}(x_i, x_j) \equiv \Gamma_{ij} = \langle (x_i - \langle x_i \rangle_{\infty}) \cdot (x_j - \langle x_j \rangle_{\infty}) \rangle - \text{covarianța variabilelor } x_i \text{ și } x_j .$$

În cazul bidimensional, avem:  $\bar{\Gamma} = \begin{pmatrix} \Delta(x) & \text{Cov}(x, y) \\ \text{Cov}(x, y) & \Delta(y) \end{pmatrix}$ , deci:

$$\det \bar{\Gamma} = \Delta(x)\Delta(y) \left[ 1 - \left( \frac{\text{Cov}(x, y)}{\sigma(x) \cdot \sigma(y)} \right)^2 \right] = \Delta(x)\Delta(y)(1-r^2), \text{ unde: } r = \frac{\text{Cov}(x, y)}{\sigma(x) \cdot \sigma(y)} \text{ este coeficientul}$$

de corelație al variabilelor  $x$  și  $y$ . Deoarece:

$$\bar{\Gamma}^{-1} = \frac{1}{\det \bar{\Gamma}} \begin{vmatrix} \Delta(y) & -\text{Cov}(x, y) \\ -\text{Cov}(x, y) & \Delta(x) \end{vmatrix},$$

se obține:

$$\bar{\varepsilon}^T \cdot \bar{\Gamma}^{-1} \cdot \bar{\varepsilon} = \frac{1}{\Delta(x)\Delta(y)(1-r^2)} (x - \tilde{x}_{\infty}, y - \tilde{y}_{\infty}) \cdot \begin{vmatrix} \Delta(x) & -\text{Cov}(x, y) \\ -\text{Cov}(x, y) & \Delta(y) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} x - \tilde{x}_{\infty} \\ y - \tilde{y}_{\infty} \end{vmatrix}, \text{ de unde:}$$

$$\bar{\varepsilon}^T \cdot \bar{\Gamma}^{-1} \cdot \bar{\varepsilon} = \frac{1}{1-r^2} \left\{ \left[ \frac{x - \tilde{x}_{\infty}}{\sigma(x)} \right]^2 + \left[ \frac{y - \tilde{y}_{\infty}}{\sigma(y)} \right]^2 - 2 \frac{\text{Cov}(x, y)}{\sigma(x) \cdot \sigma(y)} \cdot \frac{x - \tilde{x}_{\infty}}{\sigma(x)} \cdot \frac{y - \tilde{y}_{\infty}}{\sigma(y)} \right\} .$$

În final, se găsește:

$$\wp_n(x, y) = \frac{1}{2\pi \cdot \sigma(x)\sigma(y)\sqrt{1-r^2}} \exp\left\{ -\frac{1}{2(1-r^2)} \left[ \zeta^2(x) - 2r \cdot \zeta(x)\zeta(y) + \zeta^2(y) \right] \right\},$$

unde:  $\zeta(x) = \frac{x - \tilde{x}_{\infty}}{\sigma(x)}$  și:  $\zeta(y) = \frac{y - \tilde{y}_{\infty}}{\sigma(y)}$  sunt erorilor (abaterile) reduse ale variabilelor  $x$  și  $y$ .

Entropia informațională (în nit) corespunzătoare va fi:

$$S_{\text{inf.}} = -\ln \wp_n(x, y) = \frac{1}{2(1-r^2)} \left\{ \left[ \frac{x - \tilde{x}_{\infty}}{\sigma(x)} \right]^2 + \left[ \frac{y - \tilde{y}_{\infty}}{\sigma(y)} \right]^2 - 2r \cdot \frac{x - \tilde{x}_{\infty}}{\sigma(x)} \cdot \frac{y - \tilde{y}_{\infty}}{\sigma(y)} \right\} +$$

$$+ \ln \left[ 2\pi \cdot \sigma(x)\sigma(y)\sqrt{1-r^2} \right] .$$