

IV. FIZICA STATISTICĂ

1. Noțiuni fundamentale

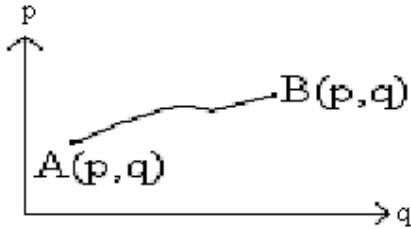
1.1. Starea macroscopică și starea microscopică a unui sistem. Spațiul fazelor

Fizica statistică are ca scop deducerea legilor fizicii macroscopice pornind de la legile mecanicii.

Starea macroscopică a unui sistem format din N particule care se supun legilor mecanicii este determinată de totalitatea impulsurilor și coordonatelor generalizate:

$$(p_1, \dots, p_{sN}; q_1, \dots, q_{sN}) \equiv (p, q) \quad (1.1)$$

unde s este numărul gradelor de libertate ale unei particule.



Starea a unui sistem format din N particule poate fi reprezentată printr-un punct într-un spațiu cartezian cu $2sN$ dimensiuni numit spațiul fazelor. Spațiul fazelor este deci spațiul stărilor microscopice pentru un sistem de particule care se supune legilor mecanicii. Evoluția în timp a sistemului, descrisă de ecuațiile canonice ale lui Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, sN \quad (1.2)$$

face ca punctul reprezentativ să descrie o trajectorie în spațiul fazelor.

În cazul sistemelor conservative:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{sN} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \sum_{i=1}^{sN} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0$$

$$H(p, q) = E = \text{const.} \quad (1.3)$$

Soluțiile sistemului (1.2), adică $q_i = q_i(t)$, $p_i = p_i(t)$ determină evoluția în timp a punctului reprezentativ în spațiul fazelor. Rezolvarea acestui sistem cu $2sN \sim 10^{26}$ ecuații (de ordinul numărului lui Avogadro) prezintă însă dificultăți matematice enorme. În plus, nu știm condițiile inițiale, adică $p_1(0), \dots, p_{sN}(0), q_1(0), \dots, q_{sN}(0)$. Pentru o stare macroscopică dată, determinată de anumite valori ale presiunii, volumului, energiei etc., numărul stărilor microscopice compatibile cu starea macroscopică dată este foarte mare. Astfel suntem nevoiți să admitem că orice stare microscopică compatibilă cu o stare macroscopică dată se poate determina cu o anumită probabilitate. La un moment dat se realizează una din aceste microstări (microstarea reală), pe care nu o putem afla practic.

Determinarea parametrilor macroscopici printr-o operație de măsurare necesită un timp de interacție între dispozitivul de măsurare și sistem, τ , foarte lung în comparație cu timpul în care se modifică starea microscopică. Astfel, timpul de răspuns al celui mai rapid fotomultiplicator este 10^{-9} s, în timp ce perioada oscilațiilor caracteristice unei unde electromagnetice în domeniul vizibil este de ordinul 10^{-15} s. Orice măsurătoare a unei mărimi fizice ne furnizează de fapt o valoare medie a acelei mărimi, medie efectuată într-un timp de ordinul timpului de măsurare. În procesul de mediere o serie întregă de mișcări sau oscilații microscopice dispar, rămânând doar puțini parametri (medii) care descriu

comportarea macroscopică a sistemului (numărul parametrilor macroscopici este foarte mic în comparație cu numărul parametrilor microscopici). Astfel valoarea observată a mărimii A este media temporală:

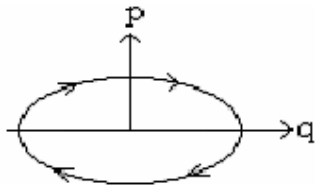
$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt \quad (1.4)$$

unde τ este timpul de observație, timp care se presupune a fi mult mai mare decât oricare timp molecular caracteristic. Cu alte cuvinte, valoarea macroscopică reprezintă o medie în timp peste un segment al traiectoriei descrise de sistem în spațiul fazelor. Calculul mediei este foarte complicat, deoarece presupune cunoașterea dependenței de timp a mărimii A . Mecanica statistică evită acest lucru, considerând că starea sistemului cu un număr mare de particule este cunoscută numai cu o anumită probabilitate.

1.2. Numărul de stări microscopice compatibile cu o stare macroscopică

În cazul unui oscilator liniar armonic starea macroscopică este determinată de valoarea constantă a energiei oscilatorului:

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} = E = \text{const.}$$

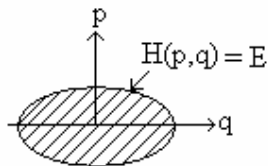


Spațiul fazelor pentru acest sistem este bidimensional ($s = 1, N = 1, 2sN = 2$), iar traiectoria punctului reprezentativ este o elipsă:

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E/m\omega^2} = 1 \quad (1.6)$$

Se constată că numărul stărilor microscopice (toate punctele curbei) compatibile cu condiția macroscopică ($E = \text{const.}$) este foarte mare. Volumul din spațiul fazelor limitat de suprafața de energie constantă $H(p, q) = E$,

$$\int \dots \int_{H(p,q) \leq E} dp_1 \dots dp_{SN} dq_1 \dots dq_{SN} = \iint_{H(p,q) \leq E} dp dq \quad (1.7)$$



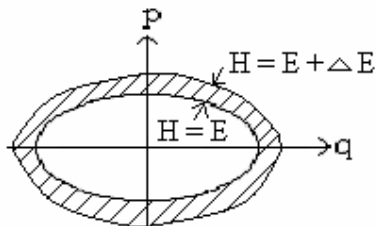
ne dă o măsură a numărului de stări microscopice pentru care energia este mai mică sau egală cu E.

Mărimea

$$\iint_{E \leq H(p,q) \leq E + \Delta E} dp dq \quad (1.8)$$

este o măsură a numărului de stări cuprins între două suprafețe de energie constantă.

Mărimea $\iint dp dq$ are dimensiunea unei acțiuni (energie · timp) și nu reprezintă un număr pur, așa cum ar rezulta din interpretarea acesteia ca număr de stări.



Pentru a elimina acest inconvenient, vom căuta analogul clasic al unei stări cuantice. În statistica clasică elementul de volum din spațiul fazelor $dp dq$ poate să aibă o întindere

oricât de mică, în timp ce în mecanica cuantică spațiul fazelor nu poate fi divizat la infinit. Această limitare este impusă de relația de nedeterminare a lui Heisenberg

$$\Delta p_i \Delta q_i \geq h \quad (1.9)$$

care arată că valorile unei perechi (p_i, q_i) nu pot fi determinate simultan cu o precizie oricât de mare, ci numai până la niște abateri $\Delta p_i, \Delta q_i$ care nu pot fi simultan oricât de mici. În relația (1.9) h este constanta lui Planck. Astfel, se consideră că există o celulă limită de dimensiune h sub care spațiul fazelor nu mai poate fi divizat. Se presupune că fiecărei stări microscopice îi corespunde o celulă elementară. Rezultă că numărul de stări microscopice pentru un sistem cu un grad de libertate se obține înlocuind $dp dq$ cu $(dp dq) / h$, iar pentru un sistem cu sN grade de libertate se va înlocui $dp dq$ cu $(dp dq) / h^{sN}$. Pentru un sistem de particule identice (indiscernabile) starea sistemului nu se schimbă dacă permutăm două particule între ele. În cazul unui sistem cu N particule identice numărul de stări distincte se obține înlocuind $(dp dq) / h^{sN}$ cu $(dp dq) / h^{sN} N!$

Astfel numărul de stări distincte dintr-un volum din spațiul fazelor limitat de suprafața de energie constantă $H(p, q) = E$ este:

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^{sN} N!} \iint_{H(p, q) \leq E} dp dq \quad (1.10)$$

1.3. Gazul ideal monoatomic

Hamiltonianul unui sistem de N particule libere (fiecare particulă având 3 grade de libertate) este:

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (1.11)$$

în care m este masa unei particule, iar p_1, p_2, p_3 sunt componentele impulsului primei particule etc.

Numărul de stări distincte din volumul din spațiul fazelor mărginit de suprafața de energie constantă $H = E$ este dat de formula:

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int dp_1 dq_1 \dots dp_{3N} dq_{3N} \quad (1.12)$$

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq E$$

Deoarece volumul sistemului este $\iiint dq_1 dq_2 dq_3 = V$, rezultă că $\int \dots \int dq_1 \dots dq_{3N} = V^N$.

Integrala

$$\iiint_{\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq E} dp_1 \dots dp_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \quad (1.13)$$

este egală cu volumul sferei de rază $\sqrt{2mE}$ din spațiul $3N$ – dimensional al impulsurilor.

Deci:

$$\Gamma(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \cdot \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \quad (1.14)$$

Se constată că numărul de stări este o funcție foarte rapid crescătoare de energie, deoarece N este de ordinul numărului lui Avogadro ($\sim 10^{26}$ particule/kmol). Relația (1.13) este un caz particular ($\frac{3N}{2}$ număr natural) al relației:

$$\int \int \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE} dp_1 \dots dp_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (\sqrt{2mE})^{3N} \quad (1.15)$$

unde $\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)$ este funcția gamma.

1.4. Ansamblu statistic virtual

Calculul mediei temporale (1.4) este practic imposibil, deoarece necesită rezolvarea ecuațiilor canonice (1.2). De aceea Gibbs a înlocuit media temporală cu o medie pe ansamblu. Pentru aceasta se consideră că avem N copii absolut identice ale sistemului fizic studiat (cu același spațiu al fazelor, același Hamiltonian și aceleași condiții macroscopice). Aceste sisteme formează un ansamblu statistic. În loc să urmărim evoluția în timp a unui sistem, vom căuta cum sunt distribuite în spațiul fazelor sistemele ansamblului statistic.

Fie $\rho(p, q, t) = \rho(p_1, \dots, p_{SN}, q_1, \dots, q_{SN}; t)$ densitatea de probabilitate sau funcția de distribuție a sistemului, în sensul că mărimea

$$dP = \rho(p, q, t) \frac{dp dq}{N! h^{SN}} \quad (1.16)$$

reprezintă probabilitatea ca punctul reprezentativ să se afle la momentul t în elementul de volum $dp dq$ din jurul punctului de coordonate (p, q) din spațiul fazelor. Probabilitatea ca punctul reprezentativ al sistemului să se afle într-un domeniu (D) al spațiului fazelor se obține prin integrarea relației (1.16):

$$P_D = \int_{(D)} \rho(p, q, t) \frac{dp dq}{N! h^{SN}} \quad (1.17)$$

Deoarece punctul reprezentativ al sistemului se află cu certitudine undeva în spațiul fazelor, densitatea de probabilitate satisface condiția de normare

$$\int_{(\infty)} \rho(p, q, t) \frac{dp dq}{N! h^{SN}} = 1 \quad (1.18)$$

Este evident că microstarea reală se va afla într-o regiune din spațiul fazelor în care densitatea de probabilitate are valoarea cea mai mare.

Valoarea medie pe ansamblu a oricărei variabile dinamice este:

$$\langle A \rangle = \int A(p, q) \rho(p, q, t) \frac{dp dq}{N! h^{SN}} \quad (1.19)$$

Efectuând o experiență de \mathcal{N} ori, aducând mereu sistemul în aceeași stare macroscopică, de fiecare dată starea microscopică va fi alta, dar se va afla printre stările compatibile cu starea macroscopică dată. Fie \mathcal{N}_D numărul de puncte reprezentative care se vor afla în domeniul (D). Raportul $\mathcal{N}_D / \mathcal{N}$, numit frecvență relativă de realizare a evenimentului respectiv, în limita \mathcal{N} foarte mare este egal cu probabilitatea (1.17). Aceeași interpretare se obține dacă se face o experiență simultană cu cele \mathcal{N} sisteme ale ansamblului statistic.

Un ansamblu statistic virtual reprezintă mulțimea tuturor microstărilor compatibile cu o stare macroscopică, caracterizate de densitatea lor de probabilitate. Cum densitatea de probabilitate a microstărilor inaccesibile sistemului este prin definiție nulă, rezultă că ansamblul statistic virtual este descris complet de densitatea de probabilitate pe spațiul fazelor. Împărțirea spațiului fazelor în celule transformă mulțimea continuă a punctelor reprezentative ale imaginii clasice într-o mulțime numărabilă de celule, în corespondență biunivocă cu stările microscopice discernabile. Funcția de distribuție reprezintă probabilitatea ca sistemul să fie reprezentat printr-o celulă oarecare din unitatea de volum a spațiului fazelor. Pentru ca media pe ansamblu să fie echivalentă cu media temporală, ar trebui ca în decursul evoluției sale sistemul să treacă cu certitudine prin toate stările microscopice posibile. Echivalența celor două medii este evidentă dacă se introduce postulatul “probabilității apriori egale”: pentru un sistem izolat, la echilibru, diferite regiuni accesibile din spațiul fazelor, de volum egal, au probabilități apriori egale.

2. Tipuri de distribuții

2.1. Distribuția microcanonică

2.1.1. Funcția de distribuție microcanonică

Distribuția microcanonică este caracteristică unui sistem izolat în care numărul de particule N , volumul V și energia E sunt constante. Postulatul probabilităților apriori egale arată că $\rho d\Omega = \rho' d\Omega'$. Dar conform teoremei lui Liouville volumul în spațiul fazelor este un invariant al mișcării, $d\Omega = d\Omega'$. Rezultă că $\rho = \rho'$ sau $\frac{d\rho}{dt} = 0$, adică ρ este o integrală primă a mișcării. Se știe că o integrală primă a mișcării este o funcție de celelalte $2sN - 1$ integrale prime, deci în particular și de energie:

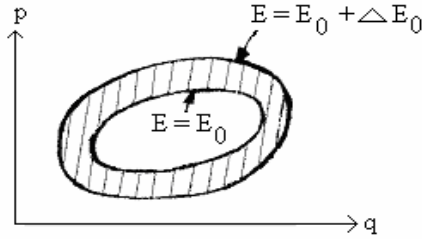
$$\rho = \rho(H) \quad (2.1)$$

Rezultă că suprafața de energie constantă este în același timp și suprafața pentru care densitatea de probabilitate este constantă:

$$\rho(p, q) = \begin{cases} const., & E = E_0 \\ 0, & E \neq E_0 \end{cases} \quad (2.2)$$

Pentru a evita lucrul cu funcții singulare vom considera două suprafețe foarte apropiate de energii E_0 și $E_0 + \Delta E_0$ și presupunem că ansamblul statistic este distribuit uniform între aceste suprafețe. O astfel de distribuție devine microcanonică dacă-l facem pe ΔE_0 să tindă la zero. Aceste suprafețe nu au pânze la infinit (sistemul este izolat și deci $q \neq \infty$, iar $p \neq \infty$ pentru că $H = E = const.$). Cele două suprafețe de energie constantă E_0 și $E_0 + \Delta E_0$ se reprezintă ca două curbe plane închise care nu se întretaie.

Astfel în locul relației (2.2) putem scrie:



$$\rho(p, q) = \begin{cases} 0, & E < E_0 \\ \text{const.}, & E_0 \leq E \leq E_0 + \Delta E_0 \\ 0, & E > E_0 + \Delta E_0 \end{cases}$$

Constanta se determină din condiția de normare:

$$\int_{\Omega} \rho(p, q) d\Omega^* = \text{const.} \int_{\Omega} d\Omega^* = \text{const.} \Delta \Omega^* = 1 \quad \Rightarrow$$

$$\text{const.} = \frac{1}{\Delta \Omega^*} \quad (2.4)$$

unde:

$$d\Omega^* = \frac{d\Omega}{h^{SN} N!} \quad (2.5)$$

Valoarea lui $\rho(p, q)$ pe suprafața $E = E_0$ se obține făcând ΔE_0 să tindă la zero, adică $\Delta \Omega$ tinde la zero. Relația (2.2) devine:

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \infty, & E = E_0 \\ 0, & E \neq E_0 \end{cases} \quad (2.6)$$

Relația (2.6) seamănă cu funcția Dirac:

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} \infty, & x = x_0 \\ 0, & x \neq x_0 \end{cases} \quad (2.7)$$

Comparând (2.6) cu (2.7) rezultă:

$$\rho(p, q) = \text{const.} \delta(E - E_0) \quad (2.8)$$

Constanta din (2.8) se determină din condiția de normare:

$$\text{const.} \int_{\Omega} \delta(E - E_0) d\Omega^* = 1 \quad \Rightarrow \quad \text{const.} \int \delta(E - E_0) \frac{d\Omega^*}{dE} dE = 1 \quad (2.9)$$

Folosind următoarea proprietate a funcției Dirac:

$$\int_a^b f(x) \delta(x - x_0) dx = \begin{cases} f(x_0), & a \leq x_0 \leq b \\ 0, & a > x_0 > b \end{cases} \quad (2.10)$$

rezultă:

$$\text{const.} \left(\frac{d\Omega^*}{dE} \right)_{E=E_0} = 1 \quad \Rightarrow \quad \text{const.} = \left(\frac{d\Omega^*}{dE} \right)_{E=E_0}^{-1} \quad (2.11)$$

Din (2.8) rezultă funcția de distribuție (densitatea de probabilitate) microcanonică:

$$\rho(p, q) = \rho(E) = \left(\frac{d\Omega^*}{dE} \right)_{E=E_0}^{-1} \delta(E - E_0) \quad (2.12)$$

Un sistem real nu este niciodată perfect izolat, astfel că energia sa va fi determinată cu o incertitudine δE .

2.1.2. Entropie și probabilitate

Sistemele evoluează de la stări mai puțin probabile spre stări mai probabile. În același timp, conform principiului doi al termodinamicii, sistemele evoluează de la stările cu entropie mai mică spre stările cu entropie mai mare, datorită ireversibilității proceselor. Rezultă că între entropia unei stări și probabilitatea de realizare a acestei stări există o legătură strânsă.

Boltzmann a postulat că numărul de microstări compatibile cu o macrostare dată, număr denumit pondere statistică Ω^* , este măsura probabilității de realizare a macrostării. Entropia S va trebui să fie o funcție monotonă de ponderea statistică Ω^* :

$$S = f(\Omega^*) \quad (2.13)$$

Pentru a determina forma explicită a legăturii funcționale dintre S și Ω^* se va considera o stare de echilibru a unui sistem α , alcătuit prin reuniunea a două subsisteme α_1 și α_2 care sînt izolate între ele. Notînd cu S_1 și S_2 entropiile celor două subsisteme și ținînd seama de proprietatea de aditivitate a entropiei, entropia întregului sistem $\alpha = \alpha_1 \cup \alpha_2$ va fi:

$$S = S_1 + S_2 \quad (2.14)$$

Pe de altă parte, dacă Ω_1^* este ponderea statistică a stării subsistemului α_1 , iar Ω_2^* cea a subsistemului α_2 , atunci ponderea statistică a sistemului reunit este dată de legea probabilităților compuse:

$$\Omega^* = \Omega_1^* \Omega_2^* \quad (2.15)$$

deoarece fiecărei microstări a subsistemului α_1 îi pot corespunde Ω_2^* microstări distincte ale subsistemului α_2 .

Singura formă a relației (2.13) compatibilă atît cu (2.14), cât și cu (2.15) este:

$$S = k \ln \Omega^* \quad (2.16)$$

unde k este constanta lui Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K). Aceasta este celebra relație a lui Boltzmann. Prezența constantei universale k este justificată de faptul că entropia se măsoară în J/K, în timp ce $\ln \Omega^*$ este un număr fără dimensiune. Întrucât Ω^* este cu atît mai mare cu cît starea este mai dezordonată, creșterea entropiei în sistemele izolate exprimă evoluția sistemelor spre stări cît mai dezordonate din punct de vedere microscopic.

Notînd $P_i = \frac{1}{\Omega^*} = \rho$, probabilitatea de realizare a unei microstări din numărul total Ω^* de microstări posibile, putem scrie:

$$S = k \ln \Omega^* = \Omega^* \left(\frac{1}{\Omega^*} k \ln \Omega^* \right) = k \frac{1}{\Omega^*} \ln \Omega^* + k \frac{1}{\Omega^*} \ln \Omega^* + \dots + k \frac{1}{\Omega^*} \ln \Omega^* =$$

$$= \sum_{i=1}^{\Omega^*} k \frac{1}{\Omega^*} \ln \Omega^* = k \sum_{i=1}^{\Omega^*} \frac{1}{\Omega^*} \ln \Omega^* = k \sum_{i=1}^{\Omega^*} P_i \ln \frac{1}{P_i} = -k \sum_{i=1}^{\Omega^*} P_i \ln P_i$$

$$S = -k \langle \ln P_i \rangle \Rightarrow S = -k \langle \ln \rho \rangle \quad (2.17)$$

Astfel am obținut o relație între entropie și densitatea de probabilitate.

2.1.3. Gazul ideal monoatomic

Considerăm un gaz ideal monoatomic format din N particule (molecule), închis într-un vas de volum V , care este izolat de mediul exterior și are energia E . Dacă se neglijează energia potențială de interacțiune dintre particule, energia totală a gazului se reduce la energia sa cinetică:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.18)$$

Numărul de stări distincte cuprinse între două suprafețe de energie constantă $H = E$ și $H = E + \Delta E$ este dat de relația:

$$\Omega^*(E, \Delta E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \iint_{E \leq H \leq E + \Delta E} dp dq = \Gamma(E + \Delta E) - \Gamma(E) =$$

$$= \Gamma(E) \left[\frac{\Gamma(E + \Delta E)}{\Gamma(E)} - 1 \right] \quad (1.14) \quad \Gamma(E) \left[\frac{(E + \Delta E)^{\frac{3N}{2}}}{E^{\frac{3N}{2}}} - 1 \right] =$$

$$= \Gamma(E) \left[\left(\frac{E + \Delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} - 1 \right] \Rightarrow \Omega^*(E, \Delta E) = \Gamma(E) \left[\left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} - 1 \right] \quad (2.19)$$

Întrucât cele două suprafețe de energie sunt foarte apropiate, $\Delta E \ll E$, dezvoltarea

$$\left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} = 1 + \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} + \frac{\frac{3N}{2} \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)}{2!} \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2 + \dots$$

este convergentă. În general, dezvoltarea binomială

$$(a + b)^n = a^n + n a^{n-1} b + \frac{n(n-1)}{2!} a^{n-2} b^2 + \dots$$

este convergentă dacă $|b| < |a|$. Reținând numai primii doi termeni, obținem:

$$\Omega^*(E, \Delta E) = \Gamma(E) \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} \quad (1.14) \quad \frac{V^N}{h^{3N} N!} \cdot \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2} \right)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \cdot \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} =$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \cdot \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2} \right)!} (2m)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}-1} \cdot \frac{3N}{2} \Delta E$$

Pentru sistemele macroscopice N este foarte mare, astfel că putem neglija la exponent 1 față de $\frac{3N}{2}$ și obținem:

$$\Omega^*(E, \Delta E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \cdot \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2m)^{\frac{3N}{2}} \cdot \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1} \cdot \Delta E \quad (2.20)$$

sau

$$\Omega^*(E, \Delta E) = C V^N E^{\frac{3N}{2}} \quad (2.21)$$

unde $\Delta E = \text{const.}$, $N = \text{const.}$ (distribuție microcanonică) au fost incluse în constanta C . La același rezultat se ajunge dacă scriem prima parte a relației (2.19) sub forma:

$$\Omega^*(E, \Delta E) = \Gamma(E + \Delta E) - \Gamma(E) \quad (1.14) \quad \frac{V^N}{h^{3N} N!} \cdot \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2m)^{\frac{3N}{2}} \cdot \left[(E + \Delta E)^{\frac{3N}{2}} - E^{\frac{3N}{2}} \right]$$

unde

$$\frac{(E + \Delta E)^{\frac{3N}{2}} - E^{\frac{3N}{2}}}{\Delta E} \cong \frac{d\left(E^{\frac{3N}{2}}\right)}{dE} = \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1} \cong \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}}$$

Aplicând relația lui Boltzmann (2.16) obținem:

$$S = k \ln \Omega^* \Rightarrow S \quad (2.21) \quad k \ln C + k N \ln V + \frac{3}{2} k N \ln E \quad (2.22)$$

Gazul ideal monoatomic este complet determinat din punct de vedere termodinamic, deoarece pe baza entropiei putem determina potențialele termodinamice, ecuația calorică de stare și ecuația termică de stare. Astfel, din relația fundamentală a termodinamicii

$$T dS = dE + P dV \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (2.23)$$

putem obține ecuația calorică de stare

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \quad (2.22) \quad \frac{3kN}{2E} \quad (2.23) \quad \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad \boxed{E = \frac{3}{2} k N T} \quad (2.24)$$

și ecuația termică de stare

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \quad (2.22) \quad \frac{kN}{V} \quad (2.23) \quad \frac{P}{T} \quad \Rightarrow \quad \boxed{P V = k N T} \quad (2.25)$$

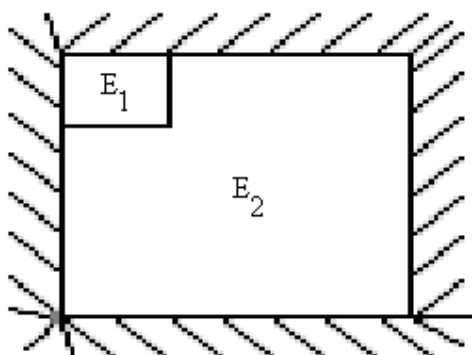
2.2. Distribuția canonică

2.2.1. Funcția de distribuție canonică

Distribuția canonică este caracteristică unui sistem care are numărul de particule N , volumul V și temperatura T bine determinate (constante), dar care schimbă energie cu un termostat.

Considerăm un sistem global format din sistemul studiat de energie E_1 și din termostatul de energie E_2 . Presupunem că acest sistem global, de energie $E_0 = E_1 + E_2$, este izolat

perfect față de mediul exterior. De aceea, putem aplica pentru sistemul global distribuția microcanonică.



Deoarece energia termostatului este mult mai mare decât a sistemului ($E_2 \gg E_1$) rezultă că variația relativă a energiei termostatului este foarte mică. De aceea se consideră că și pentru termostat putem aplica distribuția microcanonică. Schimbul de energie are loc până când temperaturile celor două subsisteme se egalează. Energia de interacțiune dintre cele două subsisteme este foarte mică în raport cu energiile E_1 și E_2 , motiv pentru care se neglijează.

În realitate, această energie permite stabilirea echilibrului termic dintre cele două subsisteme. Energia E_1 a sistemului (1) nu este bine determinată, din cauza schimbului permanent de energie dintre sistem și termostat. Termostatul este un rezervor mare de energie în comparație cu sistemul cu care este pus în contact, astfel încât schimbul de energie dintre sistem și termostat nu poate schimba starea termodinamică a termostatului.

Probabilitatea ca punctul reprezentativ al sistemului (1) să se afle în elementul $d\Omega_1^*$ și în același timp punctul reprezentativ al sistemului (2) să se afle în elementul $d\Omega_2^*$ este egală cu probabilitatea ca punctul reprezentativ al sistemului global să se afle în elementul $d\Omega^* = d\Omega_1^* d\Omega_2^*$, corespunzător elementului de volum $d\Omega$ din spațiul fazelor ansamblului de sisteme. Deoarece sistemul global este izolat, probabilitatea definită mai sus se exprimă cu ajutorul funcției de distribuție microcanonică.

$$\rho(p, q) d\Omega_1^* d\Omega_2^* = \left(\frac{d\Omega^*}{dE} \right)_{E=E_0}^{-1} \delta(E_1 + E_2 - E_0) d\Omega_1^* d\Omega_2^* \quad (2.26)$$

Probabilitatea care ne interesează este probabilitatea de a găsi punctul reprezentativ al sistemului (1) în elementul $d\Omega_1^*$, indiferent unde se află punctul reprezentativ al sistemului (2). Această probabilitate se obține integrând relația (2.26) asupra variabilelor sistemului (2):

$$\begin{aligned} \rho_1(p^{(1)}, q^{(1)}) d\Omega_1^* &= \left(\frac{d\Omega^*}{dE} \right)_{E=E_0}^{-1} d\Omega_1^* \int \delta(E_1 + E_2 - E_0) d\Omega_2^* = \\ &= \left(\frac{d\Omega^*}{dE} \right)_{E=E_0}^{-1} d\Omega_1^* \int \delta(E_1 + E_2 - E_0) \frac{d\Omega_2^*}{dE_2} dE_2 \end{aligned}$$

Folosind proprietatea (2.10) a funcției Dirac, obținem:

$$\rho_1(p^{(1)}, q^{(1)}) d\Omega_1^* = \left(\frac{d\Omega^*}{dE} \right)_{E=E_0}^{-1} \left(\frac{d\Omega_2^*}{dE_2} \right)_{E_2=E_0-E_1} d\Omega_1^* \quad (2.27)$$

Densitatea de probabilitate corespunzătoare este:

$$\rho_1(p^{(1)}, q^{(1)}) = \left(\frac{d\Omega^*}{dE} \right)_{E=E_0}^{-1} \left(\frac{d\Omega_2^*}{dE_2} \right)_{E_2=E_0-E_1} \quad (2.28)$$

Pentru termostat putem aplica relația lui Boltzmann (2.16), caracteristică sistemelor izolate:

$$S_2(E_2) = k \ln \Omega_2^* \quad (2.29)$$

sau:

$$\Omega_2^* = e^{\frac{S_2(E_2)}{k}} \quad (2.30)$$

Derivând Ω_2^* în raport cu E_2 și ținând seama că

$$\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \stackrel{(2.29)}{=} \frac{1}{T} \quad (2.31)$$

obținem:

$$\frac{d\Omega_2^*}{dE_2} = \frac{1}{k} e^{\frac{S_2(E_2)}{k}} \cdot \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{kT} e^{\frac{S_2(E_2)}{k}}$$

sau:

$$\left(\frac{d\Omega_2^*}{dE_2} \right)_{E_2=E_0-E_1} = \frac{1}{kT} e^{\frac{1}{k} S_2(E_0-E_1)} \quad (2.32)$$

Deoarece $E_2 \gg E_1 \Rightarrow E_0 \gg E_1$, funcția $S_2(E_0 - E_1)$ se poate dezvolta în serie după puterile lui E_1 :

$$S_2(E_0 - E_1) = S_2(E_0) - E_1 \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = S_2(E_0) - \frac{E_1}{T} \quad (2.33)$$

unde T este temperatura la care s-a realizat echilibrul termic dintre sistemul studiat și termostat.

Din relațiile (2.28), (2.32) și (2.33) obținem:

$$\rho_1(p^{(1)}, q^{(1)}) = \left(\frac{d\Omega^*}{dE} \right)_{E=E_0}^{-1} \cdot \frac{1}{kT} e^{\frac{1}{k} \left[S_2(E_0) - \frac{E_1}{T} \right]}$$

sau:

$$\rho_1(p^{(1)}, q^{(1)}) = C(T) e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad (2.34)$$

unde $C(T)$ este o constantă dependentă de temperatură, a cărei valoare se află din condiția de normare:

$$\int_{(\infty)} \rho_1(p^{(1)}, q^{(1)}) d\Omega_1^* = 1 \Rightarrow C(T) \int_{(\infty)} e^{-\frac{E_1}{kT}} d\Omega_1^* = 1 \Rightarrow$$

$$C(T) = \frac{1}{\int_{(\infty)} e^{-\frac{E_1}{kT}} d\Omega_1^*} \quad (2.35)$$

Astfel relația (2.34) devine:

$$\rho_1(p^{(1)}, q^{(1)}) = \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{\int_{(\infty)} e^{-\frac{E_1}{kT}} d\Omega_1^*} \quad (2.36)$$

În general, pentru un sistem de energie E aflat în contact cu un termostat, densitatea de probabilitate (funcția de distribuție) canonică are expresia:

$$\rho(p, q) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{\int_{(\infty)} e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega^*} = \frac{e^{-H/kT}}{\int_{(\infty)} e^{-H/kT} d\Omega^*} \Rightarrow$$

$$\boxed{\rho = \frac{1}{z} e^{-H/kT}} \quad (2.37)$$

unde:

$$\boxed{z = \int_{(\infty)} \dots \int e^{-H/kT} d\Omega^*} \quad (2.38)$$

este numită integrală statistică sau funcție de partiție a lui Gibbs.

2.2.2. Energia liberă și funcția de partiție

Din relațiile (2.17) și (2.37) putem scrie:

$$\begin{aligned} S &= -k \langle \ln \rho \rangle = -k \left\langle \ln \frac{1}{z} e^{-H/kT} \right\rangle = -k \left(\left\langle \ln \frac{1}{z} - \frac{H}{kT} \right\rangle \right) = \\ &= -k \left(-\ln z - \frac{\langle H \rangle}{kT} \right) = -k \left(-\ln z - \frac{U}{kT} \right) = k \ln z + \frac{U}{T} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$TS = kT \ln z + U$$

Folosind expresia energiei libere $F = U - TS$, obținem:

$$\boxed{F = -kT \ln z} \quad (2.39)$$

Această relație joacă un rol fundamental în aplicațiile mecanicii statistice, deoarece stabilește legătura între un parametru macroscopic (energia liberă) și o mărime statistică (funcția de partiție z). Pe baza funcției de partiție a lui Gibbs se pot determina complet toate proprietățile termodinamice ale unui sistem.

2.2.3. Gazul perfect monoatomic

Pentru un gaz format din N molecule, numărul de grade de libertate este $3N$, iar spațiul fazelor are $6N$ dimensiuni. Dacă se neglijează energia potențială de interacțiune, energia totală a gazului se reduce la energia sa cinetică:

$$H = E = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} \quad (2.40)$$

Funcția de partiție este dată de relația (2.38) :

$$z = \int \dots \int e^{-H/kT} \prod_{j=1}^{3N} dp_j \prod_{s=1}^{3N} dq_s$$

sau:

$$z = \int \dots \int e^{-\sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2mkT}} \prod_{j=1}^{3N} dp_j \int \dots \int \prod_{s=1}^{3N} dq_s$$

Deoarece:

$$\int \dots \int \prod_{s=1}^{3N} dq_s = V^N, \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

obținem:

$$\int \dots \int e^{-H/kT} \prod_{j=1}^{3N} dp_j = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} dp_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{3N}^2}{2mkT}} dp_{3N} = (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\boxed{z = (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \cdot V^N} \quad (2.41)$$

Din (2.39) obținem:

$$F = -kT \left[\frac{3N}{2} \ln(2\pi mkT) + N \ln V \right] \quad (2.42)$$

Din expresia:

$$dF = -P dV - S dT$$

rezultă:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \stackrel{(2.42)}{=} \frac{NkT}{V} \quad \boxed{PV = NkT} \quad (2.43)$$

Astfel am obținut ecuația termică de stare.

2.2.4. Fluctuațiile energiei

În cazul distribuției microcanonice energia sistemului are o valoare bine determinată, în timp ce în cazul distribuției canonice energia fluctuează în jurul unei valori medii, datorită schimbului continuu de energie dintre sistem și termostat.

Fluctuațiile energiei pot fi evaluate prin abaterea pătratică medie relativă a energiei:

$$\delta_E = \sqrt{\left\langle \left(\frac{E - \langle E \rangle}{\langle E \rangle} \right)^2 \right\rangle} \quad (2.44)$$

Deoarece:

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 - 2E\langle E \rangle + \langle E \rangle^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - 2\langle E \rangle^2 + \langle E \rangle^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

putem scrie:

$$\delta_E = \sqrt{\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2}} \quad (2.45)$$

Valoarea medie a energiei este:

$$\langle E \rangle = \int E \rho \, d\Omega^* \quad (2.46)$$

unde:

$$\rho = \frac{1}{z} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.47)$$

este funcția de distribuție canonică.

Rezultă:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{z} \int E e^{-E/kT} \, d\Omega^* \quad (2.48)$$

$$z = \int e^{-E/kT} \, d\Omega^* \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -\frac{1}{z^2} \frac{\partial z}{\partial T} \int E e^{-E/kT} \, d\Omega^* + \frac{1}{z} \cdot \frac{1}{kT^2} \int E^2 e^{-E/kT} \, d\Omega^*$$

$$\frac{\partial z}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \int E e^{-E/kT} \, d\Omega^* \quad \underline{(2.48)} \quad \frac{1}{kT^2} z \langle E \rangle$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -\frac{1}{z^2} \cdot \frac{z \langle E \rangle}{kT^2} z \langle E \rangle + \frac{1}{kT^2} \langle E^2 \rangle = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{kT^2} \Rightarrow$$

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = kT^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \quad (2.50)$$

Înlocuind (2.50) în (2.45) obținem:

$$\delta_E = \sqrt{\frac{kT^2}{\langle E \rangle^2} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}} \quad (2.51)$$

Pentru un gaz ideal energia medie este dată de relația (2.24):

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k N T \quad (2.52)$$

Rezultă:

$$\delta_E = \sqrt{\frac{kT^2}{\frac{9}{4} k^2 N^2 T^2} \cdot \frac{3}{2} k N} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \quad (2.53)$$

Deoarece N este foarte mare ($N \sim 10^{26}$ part./kmol), rezultă că energia unui sistem în echilibru cu un termostat este practic constantă. Cu cât un sistem este format dintr-un număr mai mare de particule, cu atât fluctuațiile de energie sunt mai mici și cu atât mai mult ansamblul canonic este mai apropiat de ansamblul microcanonic.

2.2.5. Teorema echipartiției energiei

Derivăm expresia $p_i e^{-H/kT}$ în raport cu p_i :

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \left(p_i e^{-H/kT} \right) = e^{-H/kT} - \frac{1}{kT} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-H/kT} \quad (2.54)$$

Înmulțim această relație cu $d\Omega^*$ și integrăm:

$$\int \dots \int \frac{\partial}{\partial p_i} \left(p_i e^{-H/kT} \right) d\Omega^* = \int \dots \int e^{-H/kT} d\Omega^* - \frac{1}{kT} \int \dots \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-H/kT} d\Omega^* \quad (2.55)$$

Dar:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial p_i} \left(p_i e^{-H/kT} \right) d\Omega^* = p_i e^{-H/kT} \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$$

deoarece hamiltonianul H al sistemului este o funcție pătratică de p_i , iar exponențiala variază mult mai rapid decât p_i .

Astfel în cazul unui sistem de oscilatori armonici identici avem:

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{k q_i^2}{2} \right), \quad \sum_i \frac{k q_i^2}{2} = \text{const.}, \quad \left(p_i e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} \right) \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$$

iar relația (2.55) devine:

$$0 = z - \frac{1}{kT} \int \dots \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-H/kT} d\Omega^*$$

sau:

$$kT = \frac{1}{z} \int \dots \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-H/kT} d\Omega^* \quad \boxed{kT = \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle} \quad (2.56)$$

Analog se arată că:

$$\boxed{\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle} = kT \quad (2.57)$$

Relația:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = kT; \quad x_i = p_i, \quad x_i = q_i \quad (2.58)$$

este cunoscută sub numele de teorema echipartiției energiei pe grade de libertate.

Dacă un sistem de particule se află în echilibru termic la temperatura T , atunci energia cinetică medie a fiecărei particule se distribuie uniform între toate gradele de libertate și fiecarui grad de libertate îi revine o energie cinetică egală cu $\frac{kT}{2}$.

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle p_i \frac{p_i}{m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_i^2}{m} \right\rangle = 2 \langle E_c \rangle = kT \quad \Rightarrow$$

$$\langle E_c \rangle = \frac{kT}{2} \quad (2.59)$$

La fel se formulează teorema echipartiției energiei pentru energia potențială medie:

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = \left\langle q_i k q_i \right\rangle = \left\langle k q_i^2 \right\rangle = 2 \langle E_p \rangle = kT \quad \Rightarrow$$

$$\langle E_p \rangle = \frac{kT}{2} \quad (2.60)$$

Din relațiile (2.59) și (2.60) rezultă:

$$\langle H \rangle = \langle E_c \rangle + \langle E_p \rangle = kT \quad (2.61)$$

Energia totală medie care revine, pe grad de libertate, fiecărei particule aflate în echilibru termodinamic la temperatura T este kT .

Energia unei molecule dintr-un gaz ideal monoatomic este energia ei cinetică:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (2.62)$$

În virtutea teoremei echipartiției energiei, valoarea medie a fiecărui termen din (2.62) este egală cu $\frac{kT}{2}$. Rezultă:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (2.63)$$

Pentru N molecule de gaz ideal obținem expresia (2.24) :

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kNT \quad (2.64)$$

Deoarece un kilomol de gaz are un număr de molecule egal cu numărul lui Avogadro, iar constanta gazelor perfecte $R = k N_A$, capacitatea calorică molară la volum constant este:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} k N_A T \right) = \frac{3}{2} R \quad (2.65)$$

2.3. Distribuția Maxwell-Boltzmann

2.3.1. Funcția de distribuție Maxwell-Boltzmann

Distribuția canonică poate fi folosită pentru a stabili funcția de distribuție a vitezelor și pozițiilor moleculelor unui sistem termodinamic aflat în echilibru la temperatura T , în care

cele N molecule ale sistemului interacționează cu un câmp de forțe exterior, dar nu interacționează între ele.

Conform distribuției canonice (2.37) putem scrie:

$$dP = \rho d\Omega^* = \frac{1}{z} e^{-\frac{H}{kT}} d\Omega^* = \text{const.} e^{-\frac{\sum_{i=1}^N H_i}{kT}} d\Omega = \prod_{i=1}^N C_i e^{-\frac{H_i}{kT}} d\Omega_i \quad (2.66)$$

unde:

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} + U(x_i, y_i, z_i) \quad (2.67)$$

este hamiltonianul moleculei i , $U(x_i, y_i, z_i)$ este energia potențială de interacțiune dintre molecula i și câmpul de forțe extern, iar

$$d\Omega_i = m^3 dx_i dy_i dz_i d\dot{x}_i d\dot{y}_i d\dot{z}_i \quad (2.68)$$

reprezintă elementul de volum din spațiul fazelor în care este localizată starea moleculei i . La scrierea relației (2.66) s-a ținut seama de faptul că probabilitatea individuală de localizare a stării unei molecule în elementul de volum $d\Omega_i$ constituie un eveniment independent statistic de localizarea stărilor celorlalte molecule.

Pentru molecula i putem scrie expresia probabilității de localizare a stării sub forma:

$$dP_i = \rho_i d\Omega_i^* = C_i e^{-\frac{H_i}{kT}} d\Omega_i = dP_{iB} \cdot dP_{iM} \quad (2.69)$$

unde am notat:

$$dP_{iB} = C_i^B e^{-\frac{U(x_i, y_i, z_i)}{kT}} dx_i dy_i dz_i \quad (2.70)$$

$$dP_{iM} = C_i^M e^{-\frac{m v_i^2}{2kT}} d\dot{x}_i d\dot{y}_i d\dot{z}_i \quad (2.71)$$

Renunțând la indice, vom scrie:

$$dP_{MB} = dP_B \cdot dP_M = C \cdot e^{-\left(\frac{mv^2}{2} + U\right)/kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (2.72)$$

care reprezintă probabilitatea ca o moleculă să aibă simultan componentele coordonatei cuprinse în intervalele $(x, x + dx; y, y + dy; z, z + dz)$, iar componentele vitezei în intervalele $(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z)$, indiferent de poziția și viteza celorlalte molecule.

dP_{MB} este probabilitatea de localizare a stării unei molecule în distribuția Maxwell-Boltzmann. Funcția de distribuție corespunzătoare este:

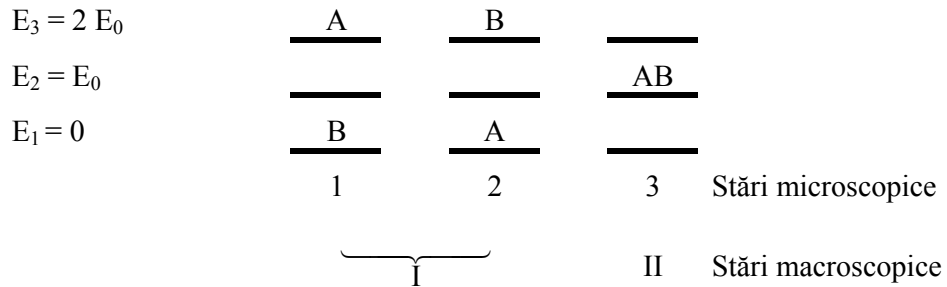
$$\rho_{MB} = C e^{-\left(\frac{m v^2}{2} + U\right)/kT} \quad (2.73)$$

2.3.2. Statistica Maxwell-Boltzmann cu degenerescență

Numărul de moduri pentru repartizarea a N particule identice discernabile pe nivelele de energie $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots, E_r$, plasând $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ particule pe nivelele $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$, oricare ar fi repartiția pe subnivele se calculează plecând de la o repartiție dată oarecare. Se pot obține alte repartiții permutând între ele două particule. În total se pot face $N!$ permutări. Dar prin permutarea a două particule care se găsesc pe același nivel de energie nu se obține o repartiție diferită. Astfel probabilitatea Maxwell-Boltzmann în cazul unei repartiții pe nivele de energie nedegenerate este:

$$P_i = \frac{N!}{\prod_{i=1}^r N_i!} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_r!} \quad (2.74)$$

Ca un exemplu, considerăm două particule discernabile A și B , a căror energie totală este $E = 2 E_0$, repartizate pe trei nivele de energie $E_1 = 0, E_2 = E_0, E_3 = 2 E_0$, nedegenerate.



Se constată că cele trei stări microscopice corespund la două stări macroscopice I ($N_1 = 1, N_2 = 0, N_3 = 1$) și II ($N_1 = 0, N_2 = 2, N_3 = 0$). Aplicând formula (2.74) obținem:

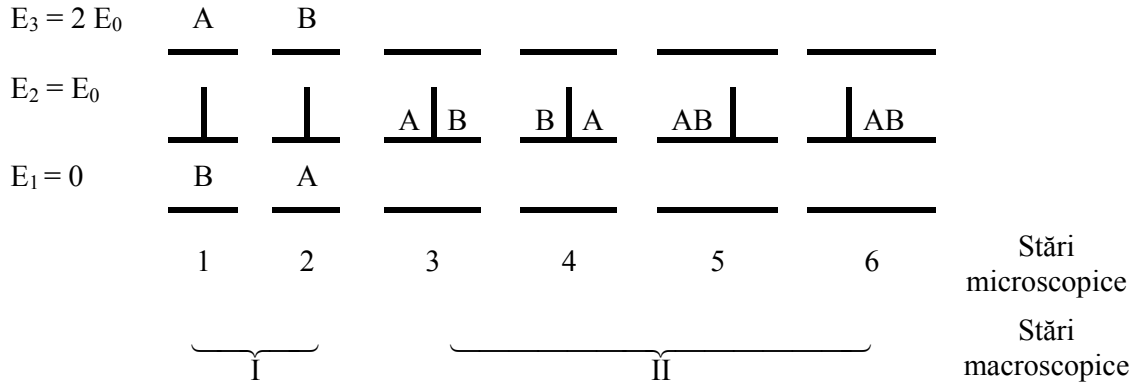
$$P_I = \frac{2!}{1!0!1!} = 2, \quad P_{II} = \frac{2!}{0!2!0!} = 1$$

Starea macroscopică cea mai probabilă este starea I, deoarece are o probabilitate dublă față de starea II. Starea macroscopică cea mai probabilă corespunde numărului maxim de stări microscopice compatibile cu macrostarea.

În cazul în care nivelele de energie E_i au degenerarea g_i , există g_i moduri de a repartiza prima particulă pe nivelul E_i , iar pentru cele N_i particule vor fi $g_i^{N_i}$ moduri de repartizare; în general, $g_i^{N_i}$ moduri de repartizare pentru particula i . Astfel probabilitatea Maxwell-Boltzmann în cazul unei repartiții pe nivele de energie degenerate este:

$$P_{MB} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_r!} g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots g_r^{N_r} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^r N_i!} \prod_{i=1}^r g_i^{N_i} = N! \prod_{i=1}^r \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (2.75)$$

Ca exemplu, vom considera cele două particule discernabile A și B , cu aceeași energie totală ca în cazul nedegenerat prezentat mai sus, dar cu nivele de energie cu degenerările $g_1 = 1, g_2 = 2, g_3 = 1$.



Se constată că introducerea degenerescenței nivelului E_2 are ca efect creșterea importanței statistice a repartiției pe acest nivel. De aceea g_i se numește uneori pondere statistică.
Aplicând formula (2.75) obținem:

$$P_I = 2! \frac{1^1 \cdot 2^0 \cdot 1^1}{1! \cdot 0! \cdot 1!} = 2, \quad P_{II} = 2! \frac{1^0 \cdot 2^2 \cdot 1^0}{0! \cdot 2! \cdot 0!} = 4$$

În acest caz starea macroscopică II este starea cea mai probabilă.

Probabilitatea termodinamică este legată de entropie prin relațiile lui Boltzmann (2.16) :

$$S = k \ln P_{MB} \quad (2.75) \quad k \left(\ln N! + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i \ln N_i! \right) \quad (2.76)$$

Repartiția particulelor pe nivele de energie la echilibru se determină din condiția de maxim al entropiei sau din condiția echivalentă de maxim al probabilității:

$$dS = 0 \quad (2.77)$$

Deoarece N_i sunt numere foarte mari, vom putea aplica formula lui Stirling:

$$\ln N_i! = N_i \ln N_i - N_i \quad (2.78)$$

Astfel:

$$\frac{d}{dN_i} (\ln N_i!) = \frac{d}{dN_i} (N_i \ln N_i - N_i) = \ln N_i + N_i \frac{1}{N_i} - 1 = \ln N_i \Rightarrow$$

$$d(\ln N_i!) = (\ln N_i) dN_i \quad (2.79)$$

$d \ln N_i! = 0$ deoarece:

$$N = \sum N_i = \text{const.} \quad (2.80)$$

Deci:

$$dS = k \left(\sum_i \ln g_i dN_i - \sum_i \ln N_i dN_i \right) = k \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i = 0 \quad (2.81)$$

Dar nu toate variațiile dN_i ale populațiilor din (2.81) sunt independente, deoarece:

$$\sum N_i = N \Rightarrow \sum dN_i = 0 \quad (2.82)$$

$$\sum N_i E_i = E \Rightarrow \sum E_i dN_i = 0 \quad (2.83)$$

unde $E = \text{const.}$ este energia totală a sistemului.

Pentru a sigura independenta variațiilor dN_i , aplicăm metoda multiplicatorilor lui Lagrange: înmulțim relația (2.82) cu $k\alpha$, iar relația (2.83) cu $k\beta$ și formăm expresia (α și β se vor determina din considerente termodinamice):

$$dS - k\alpha \sum_i dN_i - k\beta \sum_i E_i dN_i = 0 \Rightarrow \quad (2.84)$$

$$k \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{N_i} - \alpha - \beta E_i \right) dN_i = 0 \quad (2.85)$$

În relația (2.85) elementele dN_i sunt independente între ele, astfel că:

$$\ln \frac{g_i}{N_i^0} - \alpha - \beta E_i = 0 \Rightarrow \frac{g_i}{N_i^0} = e^{\alpha + \beta E_i} \Rightarrow$$

$$N_i^0 = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \quad (2.86)$$

Din relațiile (2.82), (2.83) și (2.84) rezultă:

$$dS = k\alpha dN + k\beta dE \quad (2.87)$$

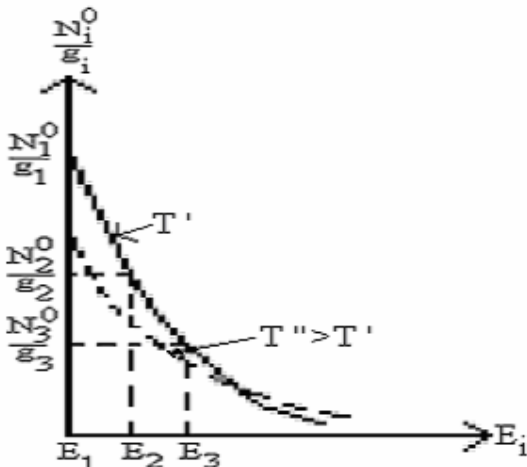
$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = k\beta \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT} \quad (2.88)$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} = k\alpha \Rightarrow \alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad (2.89)$$

unde $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{s,v}$ este potențialul chimic.

Înlocuind (2.88) și (2.89) în (2.86) obținem:

$$N_i^0 = g_i e^{\frac{\mu}{kT}} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.90)$$



Notând cu:

$$z = \sum g_i e^{-\beta E_i} = \sum g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.91)$$

funcția de partiție și sumând relația (2.90) rezultă:

$$\sum N_i^0 = N = e^{\frac{\mu}{kT}} \sum g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} =$$

$$= e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot z \Rightarrow e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{N}{z} \quad (2.92)$$

Astfel repartiția la echilibru în statistica Maxwell- Boltzmann este determinată de relația:

$$N_i^0 = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.93)$$

Această relație arată că N_i^0 / g_i scade exponențial cu creșterea energiei nivelului E_i . Cu cât temperatura este mai scăzută, cu atât sunt mai favorizate nivelele cu energie mai redusă. La temperaturi foarte coborâte ($T \rightarrow 0 \text{ K}$), numărul de particule N_i^0 devine nul pentru orice nivel cu energia $E_i \neq 0$, astfel că toate particulele se găsesc pe nivelul fundamental pentru care $E_1 = 0$.

2.4. Distribuția Maxwell a vitezelor

Moleculele unui gaz se deplasează cu viteze diferite. La fiecare temperatură T există o viteză de maximă probabilitate, numită viteza cea mai probabilă. Datorită ciocnirilor dintre molecule, se produce un schimb continuu de viteze. După un timp, se ajunge la starea stationară, când numărul de molecule care au o anumită viteză este practic constant. Totuși, nu se poate calcula numărul de molecule care au o anumită viteză v , deoarece acest număr fluctuează, dar se poate determina numărul de molecule ale căror viteze sunt cuprinse într-un interval $v, v + \Delta v$, ori se poate determina numărul de molecule care au componentele vitezelor cuprinse în intervalele $v_x, v_x + \Delta v_x; v_y, v_y + \Delta v_y; v_z, v_z + \Delta v_z$.

Probabilitatea ca o moleculă să aibă componentele impulsurilor cuprinse în intervalele $p_x, p_x + \Delta p_x; p_y, p_y + \Delta p_y; p_z, p_z + \Delta p_z$, indiferent de poziția și impulsul celorlalte molecule, este dată de distribuția canonică:

$$\rho(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = \text{const.} e^{-\frac{H}{kT}} dp_x dp_y dp_z \quad (2.95)$$

În cazul unui gaz perfect, energia potențială de interacțiune dintre molecule, U , este nulă, astfel că:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.96)$$

Pentru o moleculă dată, relația (2.95) devine:

$$\rho(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = C \cdot e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \quad (2.97)$$

întrucât celelalte molecule nu ne interesează. Astfel toate caracteristicile celorlalte molecule au fost incluse în constanta C , care se determină din condiția de normare:

$$\iiint C \cdot e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z = 1 \quad \Rightarrow$$

$$C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = 1 \quad \Rightarrow$$

$$C(2\pi mkT)^{3/2} = 1 \quad \Rightarrow \quad C = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (2.98)$$

Am folosit o integrală de tipul:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (2.99)$$

Înlocuind constanta de normare C în relația (2.97) obținem:

$$\rho(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \quad (2.100)$$

Trecem de la legea de distribuție în impulsuri (2.100) la legea de distribuție a vitezelor:

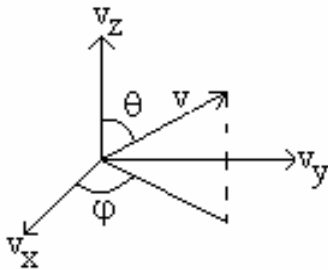
$$\rho(mv_x, mv_y, mv_z) m^3 dv_x dv_y dv_z = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{m^2(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2mkT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$\rho(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad (2.101)$$

Relația (2.101) reprezintă probabilitatea ca o moleculă să aibă componentele vitezelor cuprinse în intervalele: $v_x, v_x + \Delta v_x$; $v_y, v_y + \Delta v_y$; $v_z, v_z + \Delta v_z$, adică distribuția Maxwell a vitezelor ca direcție (orientare).

Relația (2.101) este de forma (2.71). Densitatea de probabilitate (funcția de distribuție) corespunzătoare este:

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} \quad (2.102)$$



Pentru a deduce distribuția Maxwell după modulul vitezei vom trece de la coordonate carteziene la coordonate sferice.

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (2.103)$$

$$d\Omega = dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi$$

Înlocuind (2.103) în (2.101) obținem:

$$\rho(v)d\Omega = \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} \cdot v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi \quad (2.104)$$

Întrucât ne interesează probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă în intervalul $v, v + dv$, indiferent de direcția vitezei moleculei considerate, vom integra după θ și φ .

$$\rho(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} \cdot v^2 dv \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad \Rightarrow$$

$$\rho(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} \cdot v^2 dv \quad (2.105)$$

Relația (2.105) reprezintă probabilitatea în distribuția Maxwell a vitezelor ca modul. Densitatea de probabilitate corespunzătoare este:

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} \cdot v^2 \quad (2.106)$$

Numărul de molecule dN , din numărul total N , a căror viteză este cuprinsă între v și $v + dv$ este:

$$dN = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} \cdot v^2 dv \quad (2.107)$$

întrucât

$$\frac{dN}{N} = \rho(v)dv \quad (2.108)$$

Relația (2.105) poate fi obținută și din expresia (2.94), considerând nivelele de translație foarte apropiate, dar nedegenerate. În locul variației discrete a energiei vom lua o variație continuă. Punând în evidență divizarea spațiului fazelor în celule, funcția de partiție de translație este dată de relația:

$$Z = (2\pi m k T)^{3/2} \frac{V}{h^3} \quad (2.109)$$

Numărul de nivele al căror impuls este cuprins între p și $p + dp$ este:

$$g(p) = 4\pi p^2 dp \cdot \frac{V}{h^3} \quad (2.110)$$

unde $4\pi p^2 dp$ este volumul unui strat sferic a căruia rază interioară este egală cu p , iar raza exterioară este $p + dp$.

Relația (2.94) corespunzătoare unei distribuții continue de nivele de energie este:

$$dN = \frac{N}{Z} g(p) dp \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \quad (2.111)$$

unde corespondența dintre mărimile din cele două relații este următoarea:

$$N_i^0 \rightarrow dN_p, \quad g_i \rightarrow g(p) dp, \quad E_i \rightarrow \frac{p^2}{2m} \quad (2.112)$$

Înlocuind Z din (2.109) și $g(p) dp$ din (2.110) în (2.111) obținem:

$$dN_p = \frac{N}{(2\pi m k T)^{3/2}} \cdot \frac{h^3}{V} \cdot 4\pi p^2 dp \cdot \frac{V}{h^3} \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \frac{4\pi N}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp \quad (2.113)$$

Punând $p = mv$ în (2.113) rezultă:

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4\pi}{(2\pi m k T)^{3/2}} \cdot m^3 e^{-\frac{m^2 v^2}{2mkT}} v^2 dv \Rightarrow$$

$$\frac{dN_v}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2kT}} v^2 dv \quad (2.114) = (2.105)$$

Din funcția de distribuție (2.106) se poate deduce viteza cea mai probabilă (viteza pentru care distribuția maxwelliană are un maxim):

$$\frac{d\rho}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} \left[2v e^{-\frac{m v^2}{2kT}} - \frac{m}{2kT} \cdot 2v \cdot v^2 e^{-\frac{m v^2}{2kT}} \right] = 0$$

Soluția $v = 0$ este exclusă, deoarece în acest caz funcția ρ este minimă ($\rho = 0$). Rezultă:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2.115)$$

sau:

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (2.116)$$

unde $k = R/N_A$, $M = N_A m$.

Energia cinetică E_c calculată cu viteza cea mai probabilă este:

$$E_c = \frac{m v_p^2}{2} = \frac{m}{2} \cdot \frac{2kT}{m} = kT \quad (2.117)$$

Înlocuind în (2.114):

$$v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}}, \quad dv = \frac{dE_c}{\sqrt{2mE_c}}$$

obținem:

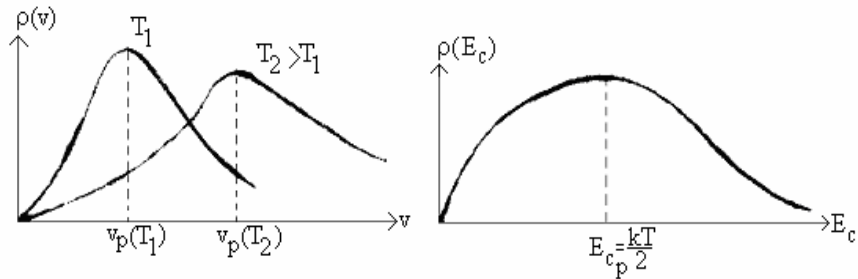
$$\frac{dN_{E_c}}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_c}{kT}} \cdot \frac{2E_c}{m} \cdot \frac{dE_c}{\sqrt{2mE_c}}$$

$$\rho(E_c) = \frac{1}{N} \frac{dN_{E_c}}{dE_c} = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \sqrt{E_c} e^{-E_c/kT} \quad (2.118)$$

Anulând derivata lui $\rho(E_c)$ în raport cu E_c obținem energia cinetică cea mai probabilă.

$$\frac{d\rho(E_c)}{dE_c} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dE_c} \left(\sqrt{E_c} e^{-E_c/kT} \right) = 0 \Rightarrow \boxed{E_{c_p} = \frac{kT}{2}} \quad (2.119)$$

Comparând relațiile (2.117) și (2.119) se constată că energia cinetică cea mai probabilă este diferită de energia cinetică evaluată cu viteza cea mai probabilă. Viteza cea mai probabilă crește cu creșterea temperaturii, iar maximum lui $\rho(v)$ este cu atât mai ascuțit, cu cât temperatura este mai mică. $\rho(E_c)$ are o variație mai lentă comparativ cu variația lui $\rho(v)$, datorită dependenței diferite de E_c în $e^{-E_c/kT}$, respectiv de v în $e^{-mv^2/2kT}$.



Se constată că, exceptând valorile $v = 0$ și $v = \infty$, orice viteză $v \in (0, \infty)$ are probabilitate nenulă.

Viteza medie a moleculelor este:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv \Rightarrow$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.120)$$

unde am folosit o integrală de tipul

$$I_3 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^3 dv = \frac{1}{2\alpha^2}, \quad \alpha = \frac{m}{2kT}$$

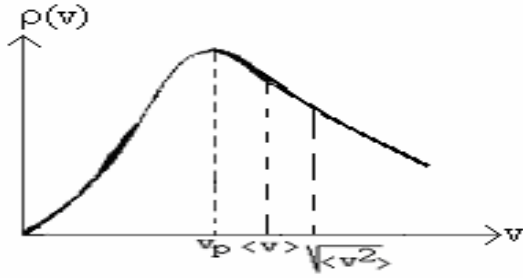
Viteza pătratică medie este definită ca rădăcina pătrată a mediei pătratului vitezei:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv} = \sqrt{4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (2.121)$$

unde am folosit o integrală de tipul

$$I_4 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^4 dv = \frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \alpha = \frac{m}{2kT}$$



Se constată că:

$$v_p < (\langle v \rangle) < \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

Pentru a determina valoarea integralelor întâlnite mai sus putem porni de la funcția

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (2.122)$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} t^{\frac{1}{2}-1} e^{-t} dt = \int_0^{\infty} \frac{e^{-t}}{\sqrt{t}} dt$$

Făcând schimbarea de variabilă $t = x^2$, $dt = 2x dx$, rezultă:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} \frac{e^{-x^2} \cdot 2x dx}{x} = 2 \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \Rightarrow \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (2.123)$$

Luând $x = \sqrt{\alpha} X \Rightarrow x^2 = \alpha X^2$, $dx = \sqrt{\alpha} dX$, rezultă:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha X^2} \sqrt{\alpha} dX = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Rightarrow \int_0^{\infty} e^{-\alpha X^2} dX = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (2.124)$$

În general:

$$I_n = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx$$

Pentru $n=0$ rezultă:

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \Rightarrow \boxed{I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}} \quad (2.125)$$

Pentru $n=1$ obținem:

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x dx = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} d(e^{-\alpha x^2}) = -\frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha x^2} \Big|_0^{\infty}$$

$$\boxed{I_1 = \frac{1}{2\alpha}} \quad (2.126)$$

Pentru $n \geq 2$ putem obține o relație de recurență, folosind integrarea prin părți:

$$I_n = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} d(e^{-\alpha x^2}) x^{n-1} = -\frac{1}{2\alpha} x e^{-\alpha x^2} x^{n-1} \Big|_0^{\infty} +$$

$$+ \frac{n-1}{2\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{n-2} dx \Rightarrow \boxed{I_n = \frac{n-1}{2\alpha} I_{n-2}} \quad (2.127)$$

2.5. Distribuția Boltzmann

2.5.1. Funcția de distribuție Boltzmann

Considerăm un sistem compus din N molecule identice aflate la temperatura T , între care nu există interacții, dar care interacționează cu un câmp extern (gravitațional, electric, magnetic).

Probabilitatea ca o particulă să aibă componentele poziției cuprinse între $x, x + dx$; $y, y + dy$; $z, z + dz$, indiferent de poziția celorlalte particule și indiferent de viteza ei și a celorlalte, atunci când sistemul este plasat într-un câmp de forțe extern este:

$$\rho_B(x, y, z) dx dy dz = C e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz \quad (2.128)$$

Densitatea de probabilitate (funcția de distribuție) Boltzmann este:

$$\rho_B(x, y, z) = C e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} \quad (2.129)$$

unde:

$$C^{-1} = \iiint_{\infty} e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz \quad (2.130)$$

2.5.2. Presiunea medie a unui gaz distribuit uniform în câmp gravitațional

Probabilitatea ca o moleculă a gazului să aibă coordonatele cuprinse în elementul de volum $dx dy dz$ este:

$$\rho_B dx dy dz = C e^{-\frac{m g z}{kT}} dx dy dz \quad (2.131)$$

Alegând o coloană de gaz de arie $A = dx dy$ egală cu unitatea, rezultă:

$$\rho_B dz = C e^{-\frac{m g z}{kT}} dz \quad (2.132)$$

Constanta C se determină din condiția de normare:

$$\int_0^{\infty} \rho_B dz = 1 \Rightarrow C \cdot I = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{I} \quad (2.133)$$

unde:

$$I = \int_0^{\infty} e^{-\frac{m g z}{kT}} dz = -\frac{kT}{m g} (e^{-\infty} - e^0) = \frac{kT}{m g} \quad (2.134)$$

$$C = \frac{m g}{kT} \quad (2.135)$$

Presiunea medie a gazului este:

$$\langle P \rangle = \int_0^{\infty} P \rho_B dz = \int_0^{\infty} \rho g z \rho_B dz = \rho g \frac{m g}{k T} \int_0^{\infty} z e^{-\frac{m g z}{k T}} dz = \rho g \frac{m g}{k T} \left(\frac{k T}{m g} \right)^2$$

$$\boxed{\langle P \rangle = \frac{\rho k T}{m}} \quad (2.136)$$

Dar

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{m N_A}{V} = n m \quad (2.137)$$

Înlocuind în (2.136) rezultă:

$$\langle P \rangle = n m \frac{k T}{m} \quad \boxed{P = n k T} \quad (2.138)$$

unde n este numărul de molecule din unitatea de volum, M este masa molară, V este volumul molar, m este masa unei molecule, iar N_A este numărul lui Avogadro.

2.5.3. Variația presiunii atmosferice cu înălțimea (formula barometrică)

Diferențind expresia presiunii:

$$P = \rho g z \Rightarrow P \underline{(2.137)} = n m g z \quad (2.139)$$

obținem:

$$dP = - n m g dz \quad (2.140)$$

Semnul minus a fost introdus pentru a arăta că odată cu creșterea înălțimii z presiunea P scade.

Din ecuația termică de stare a gazului ideal

$$P V = N k T \Rightarrow P = n k T$$

și din (2.140), prin împărțire, obținem:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{m g}{k T} dz \Rightarrow \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{m g}{k T} \int_0^z dz \Rightarrow \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{m g}{k T} z \Rightarrow$$

$$\boxed{P_z = P_0 e^{-\frac{m g}{k T} z}} \quad (2.141)$$

unde P_0 este presiunea la suprafața Pământului.

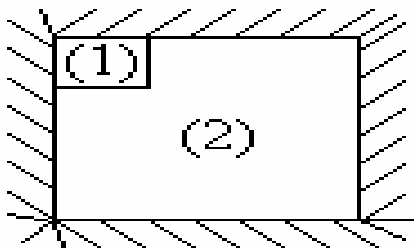
Scăderea numărului de molecule cu altitudinea depinde și de natura moleculei. Hidrogenul, fiind gazul molecular cu cea mai mică masă moleculară, se va găsi la înălțimi foarte mari, unde oxigenul lipsește.

Deși în atmosferă există și molecule de apă, iar atmosfera nu este în echilibru, relația (2.141), numită formulă barometrică, se verifică destul de bine în practică.

2.6. Distribuția macrocanonică

2.6.1. Funcția de distribuție macrocanonică

Distribuția macrocanonică este caracteristică unui sistem care are volumul V , temperatura T și potențialul chimic μ constante, dar care schimbă atât energie, cât și particule cu un termostat. Schimbul de particule dintre sistem și termostat are loc până când potențialele chimice se egalează.



Sistemul studiat are N_1 particule și ocupă volumul V_1 , iar termostatul are N_2 particule și ocupă volumul V_2 . Se presupune că $N_2 \gg N_1$, $V_2 \gg V_1$, $E_2 \gg E_1$, $E_1 + E_2 = E_0$ și $N_1 + N_2 = N_0$. Prin analogie cu tratarea ansamblului distribuit canonic, densitatea de probabilitate ca sistemul studiat să conțină N_1 particule și să aibă energia E_1 este:

$$\rho_1(E_1, N_1) = C e^{-\frac{S_2(E_0 - E_1, N_0 - N_1)}{k}} \quad (2.142)$$

Dezvoltând în serie de puteri pe $S_2(E_0 - E_1, N_0 - N_1)$ și reținând numai primii termeni, obținem:

$$\begin{aligned} S_2(E_0 - E_1, N_0 - N_1) &= S_2(E_0, N_0) - E_1 \frac{\partial S_2}{\partial E_2} - N_1 \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = \\ &= S_2(E_0, N_0) - \frac{E_1}{T} + \frac{\mu N_1}{T} \end{aligned}$$

deoarece:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E = -\frac{\mu}{T}$$

Rezultă:

$$\rho_1(E_1, N_1) = C e^{\frac{1}{k} \left[S_2(E_0, N_0) - \frac{E_1}{T} + \frac{\mu N_1}{T} \right]} = A e^{-\frac{\mu N_1 - E_1}{kT}} \quad (2.143)$$

Făcând abstracție de indicele (1) ce reprezintă sistemul, putem scrie în general:

$$\rho(E, N) = A e^{-\frac{\mu N - E}{kT}} \quad (2.144)$$

unde A se determină din condiția de normare:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \rho(E, N) d\Omega^* = 1 \quad \Rightarrow \quad A \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\frac{\mu N}{kT}} \int e^{-E/kT} d\Omega^* = 1$$

Notând cu Z_M suma de stare corespunzătoare distribuției macrocanonice:

$$Z_M = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\frac{\mu N}{kT}} \int e^{-E/kT} d\Omega^* \quad (2.145)$$

se obține:

$$A = \frac{1}{Z_M} \quad (2.146)$$

Astfel, densitatea de probabilitate (funcția de distribuție) macrocanonică are expresia:

$$\rho(E, N) = \frac{1}{Z_M} e^{\frac{\mu N - E}{k T}} \quad (2.147)$$

2.7. Statistici cuantice

Considerăm un sistem format din N particule independente identice. În mecanica cuantică prin particule identice înțelegem particulele care au aceleași proprietăți intrinseci (masă, sarcină, număr cuantic de spin etc.), astfel că orice permutare a acestor particule este nedetectabilă experimental (particulele sunt indiscernabile). În mecanica clasică particulele identice pot fi distinse după traiectoriile acestora, în timp ce în mecanica cuantică noțiunea de traiectorie nu are sens. Presupunem că la un moment dat sistemul conține N_0 particule cu energie E_0, \dots, N_i particule cu energia E_i, \dots , astfel încât:

$$N = \sum_i N_i \quad (2.148)$$

$$E = \sum_i N_i E_i \quad (2.149)$$

unde E este energia totală a sistemului. Numerele N_i ($i = 0, 1, \dots$) se numesc numere de ocupare a stării cu energia E_i sau populația nivelului de energie.

Pentru un sistem aflat în echilibru cu un termostat la temperatura T cu care schimbă energie și particule, probabilitatea ca sistemul să aibă N particule și energia E a fost obținută la studiul distribuției macrocanonice:

$$P = \text{const.} e^{\frac{\mu N - E}{k T}} = \text{const.} e^{-\frac{E - \mu N}{k T}} \quad (2.150)$$

Înlocuind (2.148) și (2.149) în (2.150) obținem:

$$P = \text{const.} e^{-\frac{\sum_i N_i (E_i - \mu)}{k T}} = \text{const.} e^{-\frac{N_0 (E_0 - \mu)}{k T}} \dots e^{-\frac{N_i (E_i - \mu)}{k T}} \dots \quad (2.151)$$

Considerând ocuparea stărilor ca evenimente independente, putem folosi regula de înmulțire a probabilităților, astfel că probabilitatea ca pe nivelul de energie E_i să se găsească N_i particule este dată de relația:

$$P_i(N_i) = \text{const.} e^{-\frac{N_i (E_i - \mu)}{k T}} \quad (2.152)$$

Constanta se determină din condiția de normare:

$$\sum_{i=0}^{\infty} P_i(N_i) = 1 \quad (2.153)$$

Numărul maxim de ocupare N_i determină două tipuri de statistică cuantică.

Pentru tratarea statistică a sistemelor cuantice putem folosi fie distribuția macrocanonică cuantică, fie metoda celei mai probabile distribuții.

2.7.1. Statistica Bose-Einstein fără degenerescență

Pentru particule cu spin întreg sau nul numite bozoni (fotonul, fononul, unele nuclee atomice), populația N_i pe nivelul E_i poate lua orice valori întregi pozitive sau nule $N_i = 0, 1, 2, \dots$. În acest caz relația (2.153) devine:

$$\sum_{i=0}^{\infty} P_i(N_i) = \text{const.} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{N_i(E_i - \mu)}{kT}} = 1 \quad (2.154)$$

Notăm:

$$q = e^{-\frac{E_i - \mu}{kT}} \quad (2.155)$$

Relația (2.154) devine:

$$\text{const.} (1 + q + q^2 + \dots) = \frac{\text{const.}}{1 - q} = 1 \quad (2.156)$$

unde suma din paranteză reprezintă o progresie geometrică cu rația q .

Rezultă:

$$\text{const.} = 1 - q \quad (2.157)$$

Înlocuind în (2.152) obținem:

$$P_i(N_i) = (1 - q)q^{N_i}$$

Populația medie $\langle N_i \rangle_{BE}$ pe nivelul E_i va fi:

$$\langle N_i \rangle_{BE} = \sum_{i=0}^{\infty} N_i P_i(N_i) = (1 - q) \sum_{i=0}^{\infty} N_i q^{N_i} = (1 - q) A \quad (2.158)$$

unde:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} N_i q^{N_i} \quad (2.159)$$

Vom scrie întâi A și Aq pentru un număr finit de termeni și apoi vom trece la limita $N_i \rightarrow \infty$.

$$A \rightarrow q + 2q^2 + 3q^3 + \dots + N_i q^{N_i} \quad (2.160)$$

$$Aq \rightarrow q^2 + 2q^3 + 3q^4 + \dots + N_i q^{N_i + 1} \quad (2.161)$$

Scăzând ultimele două relații obținem:

$$A(1 - q) \rightarrow q + q^2 + q^3 + \dots + q^{N_i} - N_i q^{N_i + 1} \quad (2.162)$$

Dar:

$$\lim_{N_i \rightarrow \infty} N_i q^{N_i + 1} \rightarrow 0 \quad (2.163)$$

astfel că relația (2.162) pentru $N_i \rightarrow \infty$ devine:

$$A(1 - q) = q + q^2 + q^3 + \dots + q^{N_i} + \dots = \frac{q}{1 - q} \quad (2.164)$$

Înlocuind în (2.158) obținem:

$$\langle N_i \rangle_{BE} = \frac{q}{1 - q} = \frac{1}{q^{-1} - 1}$$

sau:

$$\boxed{\langle N_i \rangle_{BE} = \frac{1}{\frac{E_i - \mu}{e k T} - 1}} \quad (2.165)$$

care reprezintă numărul de ocupare mediu în statistica Bose-Einstein.

2.7.2. Statistica Bose-Einstein cu degenerescență

Numărul modurilor de a repartiza N particule identice indiscernabile pe nivelele de energie $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots, E_r$ cu degenerescențele $g_1, g_2, \dots, g_i, \dots, g_r$, adică probabilitatea de a plasa N_i particule pe nivelul de energie E_1, \dots, N_i particule pe nivelul de energie E_i se calculează plecând de la o repartitie oarecare a celor N_i particule în g_i compartimente separate de $g_i - 1$ bare. Fiecărui compartiment îi corespunde o stare degenerată. Particulele fiind indiscernabile, nu există decât o modalitate de a le repartiza pe nivelele de energie, astfel că numai repartitia pe subnivele contribuie la probabilitate.

Pornind de la o repartitie oarecare a celor N_i bozoni în g_i compartimente se pot obține alte repartitii, permutând cei N_i bozoni și cele $g_i - 1$ bare, astfel că numărul maxim de stări microscopice este $(N_i + g_i - 1)!$ Dar atât permutarea particulelor identice între ele, cât și permutarea barelor identice nu conduc la stări microscopice diferite. Astfel numărul stărilor microscopice distincte pe nivelul de energie E_i este:

$$P_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} = C_{N_i + g_i - 1}^{N_i} \quad (2.166)$$

Ca un exemplu, considerăm $N_i = 2$ bozoni de aceeași energie E_i repartizați pe $g_i = 4$ stări, fără a limita numărul de bozoni dintr-o stare. În acest caz numărul de stări microscopice distincte este:

	I	II	III	IV
1.	•	•		
2.	•			•
3.	•			•
4.			•	•
5.			•	•
6.				• •

$$P_i = \frac{(2 + 4 - 1)!}{2!(4 - 1)!} = \frac{5!}{2!3!} = 10$$

7. •• | | |
 8. | •• | |
 9. | | •• |
 10. | | | ••

Pentru un sistem format din N bozoni, din care N_1 bozoni sunt pe nivelul de energie E_1 , N_2 , bozoni sunt pe nivelul de energie E_2 etc., numărul de microstări distincte (probabilitatea termodinamică în statistica Bose-Einstein) este dat de produsul:

$$P_{BE} = \prod_i P_i = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad (2.167)$$

Probabilitatea termodinamică este legată de entropie prin relația lui Boltzmann (2.16):

$$S = k \ln P_{BE} \quad \underline{(2.167)} \quad k \sum_i \left[\ln(N_i + g_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(g_i - 1)! \right] \quad (2.168)$$

Repartiția particulelor pe nivele de energie la echilibru se determină din condiția de maxim al entropiei sau din condiția echivalentă de maxim al probabilității:

$$dS = 0 \quad (2.169)$$

Deoarece N_i sunt numere foarte mari, vom putea aplica formula lui Stirling:

$$\begin{aligned} \ln(N_i + g_i - 1)! &= (N_i + g_i - 1) \ln(N_i + g_i - 1) - (N_i + g_i - 1) \\ \ln N_i! &= N_i \ln N_i - N_i \end{aligned}$$

Diferențiind aceste expresii obținem:

$$d \left[\ln(N_i + g_i - 1)! \right] = \left[\ln(N_i + g_i - 1) + \frac{N_i + g_i - 1}{N_i + g_i - 1} - 1 \right] dN_i = \left[\ln(N_i + g_i - 1) \right] dN_i$$

$$d \left[\ln N_i! \right] = \left[\ln N_i + \frac{N_i}{N_i} - 1 \right] dN_i = (\ln N_i) dN_i$$

Am luat în considerare faptul că $g_i = \text{const.}$

Înlocuind în (2.169) obținem:

$$\begin{aligned} dS = k \sum_i \left[\ln(N_i + g_i - 1) - \ln(N_i) \right] dN_i &= k \sum_i \ln \frac{N_i + g_i - 1}{N_i} dN_i = 0 \quad \Rightarrow \\ k \sum_i \ln \frac{N_i + g_i}{N_i} dN_i &= 0 \end{aligned} \quad (2.170)$$

unde am neglijat unitatea față de $N_i + g_i$.

Variațiile dN_i din (2.170) nu sunt independente, deoarece:

$$\sum N_i = N \quad \Rightarrow \quad \sum dN_i = 0 \quad (2.171)$$

$$\sum N_i E_i = E \Rightarrow \sum E_i dN_i = 0 \quad (2.172)$$

Pentru a asigura independența variațiilor dN_i , aplicăm metoda multiplicatorilor Lagrange: înmulțim relația (2.171) cu $k\alpha$, iar relația (2.172) cu $k\beta$ (α și β urmând a se determina din considerente termodinamice) și formăm expresia:

$$dS - k\alpha \sum_i dN_i - k\beta \sum_i E_i dN_i = 0 \quad \Rightarrow \quad (2.173)$$

$$k \sum_i \left[\ln \frac{N_i + g_i}{N_i} - \alpha - \beta E_i \right] dN_i = 0 \quad (2.174)$$

Elementele dN_i din (2.174) fiind independente, rezultă că această relație este satisfăcută pentru orice dN_i .

$$\ln \frac{N_i^0 + g_i}{N_i^0} - \alpha - \beta E_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{N_i^0 + g_i}{N_i^0} = e^{\alpha + \beta E_i} \quad (2.175)$$

Din relațiile (2.171), (2.172) și (2.173) putem scrie:

$$dS = k\alpha dN + k\beta dE \quad (2.176)$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = k\beta \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (2.177)$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} = k\alpha \quad \Rightarrow \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad (2.178)$$

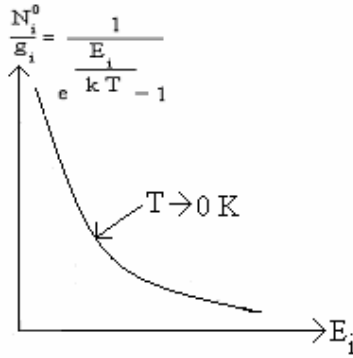
Înlocuind în (2.175) obținem:

$$\frac{N_i^0 + g_i}{N_i^0} = e^{-\frac{\mu}{kT} + \frac{E_i}{kT}} \quad \Rightarrow \quad 1 + \frac{g_i}{N_i^0} = e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{N_i^0 = \frac{g_i}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} - 1}} \quad (2.179)$$

Această relație exprimă repartiția la echilibru în statistica Bose-Einstein. Pentru $g_i = 1$ se obține relația (2.165).

Pentru fotoni $\mu = 0$ și deci $\alpha = 0$ întrucât prima relație din (2.171) nu mai este satisfăcută datorită numărului nedeterminat de fotoni din starea fundamentală pentru care energia fotonilor este nulă (putem considera un număr arbitrar de fotoni în această stare). Spre deosebire de distribuția Maxwell-Boltzmann, când $T \rightarrow 0$ K populația nivelului fundamental ($E_i = 0$) tinde la infinit.



2.7.3. Statistica Fermi-Dirac fără degenerescență

Pentru particule cu spin semiîntreg numite fermioni (electroni, protoni, neutroni, unele nuclee atomice) fiecare subnivel (stare cuantică) nu poate conține decât $N_0 = 0$ sau $N_1 = 1$ particule, datorită principiului de excluziune al lui Pauli.

Relația (2.153) va conține doi termeni

$$\text{ct.} + \text{ct.} e^{-\frac{(E_i - \mu)}{kT}} = 1 \Rightarrow \text{ct.} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E_i - \mu}{kT}}} \Rightarrow \text{ct.} = \frac{1}{1+q} \quad (2.180)$$

unde q are expresia (2.155).

Numărul mediu de fermioni pe un subnivel este:

$$\langle N_i \rangle_{\text{FD}} = \sum_{i=0}^1 N_i P(N_i) = 0 \cdot P(0) + 1 \cdot P(1) = P(1) = \text{ct.} e^{-\frac{(E_i - \mu)}{kT}} = \frac{q}{1+q} = \frac{1}{q^{-1} + 1}$$

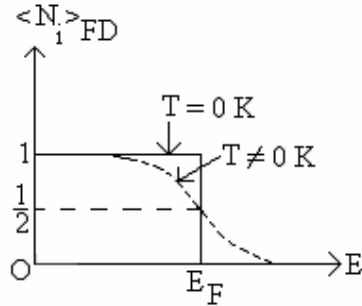
$$\Rightarrow \boxed{\langle N_i \rangle_{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}} \quad (2.181)$$

Analizând valoarea lui $\langle N_i \rangle_{\text{FD}}$ la 0 K distingem două cazuri:

$$\text{a) } E_i < \mu, \quad \lim_{T \rightarrow 0} e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} = e^{-\infty} = 0 \Rightarrow \langle N_i \rangle_{\text{FD}} = 1$$

$$\text{b) } E_i > \mu, \quad \lim_{T \rightarrow 0} e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} = e^{\infty} = \infty \Rightarrow \langle N_i \rangle_{\text{FD}} = 0$$

Există deci un nivel limită $E_F = \mu(0)$, numit nivel Fermi, astfel că la 0 K toate nivelele pentru care $E_i \leq E_F$ sunt ocupate, în timp ce pentru $E_i > E_F$ nivelele sunt libere. Pentru $E_i = \mu$, din relația (2.181) rezultă $\langle N_i \rangle_{\text{FD}} = \frac{1}{2}$ și deci energia Fermi este energia nivelului pentru care populația medie este $\frac{1}{2}$.



Nivelul Fermi este ultimul nivel ocupat la temperatura de 0 K. La temperaturi superioare lui 0 K electronii pot primi energii suplimentare pentru a ocupa nivele de energie pentru care $E_i > E_F$. Deoarece la temperaturi foarte mari μ este mic, iar E_i este foarte mare, rezultă că $e^{E_i/kT} \gg e^{\mu/kT}$, $e^{E_i/kT} \gg 1$.

În acest caz limită putem neglija unitatea în relațiile (2.165) și (2.181), astfel că distribuțiile cuantice Fermi-Dirac și Bose-Einstein trec în distribuția clasică Maxwell-Boltzmann:

$$\langle N_i \rangle_{MB} = \text{const.} \cdot e^{-E_i/kT} \quad (2.182)$$

Se definește temperatura de degenerescență θ ca temperatura sub care repartiția clasică (2.182) nu mai este valabilă și trebuie să ținem seama de caracteristicile cuantice ale sistemului de particule. Pentru electroni $\theta \cong 10^4$ K, astfel că practic toate problemele de statistică a electronilor în solide trebuie tratate pe baza statisticii Fermi-Dirac.

2.7.4. Statistica Fermi-Dirac cu degenerescență

Numărul de fermioni N_i cu aceeași energie este mai mic sau egal cu numărul de stări g_i , deoarece principiul de excluziune al lui Pauli cere ca într-o stare cuantică să existe fie 0, fie 1 particulă:

$$N_i \leq g_i \quad (2.183)$$

Particulele fiind indiscernabile, nu există decât o manieră de a repartiza N particule pe nivelele de energie, plasând N_i particule pe nivelul de energie E_i , cu degenerescența g_i, \dots, N_i particule pe nivelul de energie E_i , cu degenerescența g_i , astfel că numai repartiția pe subnivele contribuie la probabilitate.

Pornind de la o repartiție oarecare a celor N_i fermioni pe cele g_i subnivele, care vor fi ocupate sau goale, se pot obține alte repartiții, permutând locurile goale cu cele ocupate (la o permutare un subsistem trece dintr-o stare cu populația 1 într-o stare cu populația 0, obținând o nouă stare microscopică), adică efectuând $g_i!$ permutări. Dacă însă permutăm două locuri ocupate sau două locuri goale, nu se obține o repartiție distinctă. Astfel numărul de stări microscopice distincte pe nivelul de energie E_i este:

$$P_i = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} = C_{g_i}^{N_i} \quad (2.184)$$

unde $g_i - N_i$ este numărul de stări cu populația zero. Ca un exemplu, considerăm $N_i = 2$ fermioni de aceeași energie E_i , repartizați pe $g_i = 4$ stări. În acest caz numărul de stări microscopice distincte este:

	I	II	III	IV	
1.	•	•			$P_i = \frac{4!}{2!(4-2)!} = \frac{4!}{2!2!} = 6$
2.	•		•		
3.	•			•	
4.		•	•		
5.		•		•	
6.			•	•	

Pentru un sistem format din N fermioni, din care N_1 fermioni sunt pe nivelul de energie E_1 , N_2 fermioni sunt pe nivelul de energie E_2 etc., numărul de microstări distincte (probabilitatea termodinamică în statistica Fermi-Dirac) este dat de produsul:

$$P_{FD} = \prod_i P_i = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (2.185)$$

Entropia este:

$$S \stackrel{(2.16)}{=} k \ln P_{FD} = k \sum_i [\ln g_i! - \ln N_i! - \ln (g_i - N_i)!]$$

Pentru g_i și N_i foarte mari și în cazul $g_i \gg N_i$, putem aplica formula lui Stirling și obținem:

$$\begin{aligned} S &= k \sum_i [g_i \ln g_i - g_i - N_i \ln N_i + N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i) + (g_i - N_i)] = \\ &= k \sum_i [N_i \ln (g_i - N_i) - N_i \ln N_i + N_i - g_i \ln (g_i - N_i) + g_i \ln g_i] \Rightarrow \\ S &= k \sum_i \left[N_i \ln \frac{g_i - N_i}{N_i} - g_i \ln \frac{g_i - N_i}{g_i} \right] \end{aligned} \quad (2.186)$$

Repartiția fermionilor pe nivele de energie la echilibru se obține din condiția de maxim al entropiei:

$$dS = 0 \quad (2.187)$$

Rezultă:

$$dS = k \sum_i \left[\ln \left(\frac{g_i}{N_i} - 1 \right) + N_i \left(-\frac{g_i}{N_i^2} \right) \frac{1}{\frac{g_i}{N_i} - 1} - g_i \left(-\frac{1}{g_i} \right) \frac{1}{1 - \frac{N_i}{g_i}} \right] dN_i =$$

$$= k \sum_i \left[\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} - \frac{g_i}{N_i} \frac{g_i - N_i}{N_i} + \frac{g_i}{g_i - N_i} \right] dN_i \Rightarrow$$

$$dS = k \sum_i \left[\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} \right] dN_i = 0 \quad (2.188)$$

Variațiile dN_i din (2.188) nu sunt independente, deoarece:

$$\sum N_i = N \Rightarrow \sum dN_i = 0 \quad (2.189)$$

$$\sum N_i E_i = E \Rightarrow \sum E_i dN_i = 0 \quad (2.190)$$

Pentru a asigura independența variațiilor dN_i , aplicăm metoda multiplicatorilor Lagrange.

$$dS - k\alpha \sum_i dN_i - k\beta \sum_i E_i dN_i = 0 \Rightarrow \quad (2.191)$$

$$k \sum_i \left[\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} - \alpha - \beta E_i \right] dN_i = 0 \Rightarrow$$

$$\ln \frac{g_i - N_i^0}{N_i^0} - \alpha - \beta E_i = 0 \Rightarrow \frac{g_i - N_i^0}{N_i^0} = e^{\alpha + \beta E_i} \quad (2.192)$$

Din relațiile (2.189), (2.190) și (2.191) putem scrie:

$$dS = k\alpha dN + k\beta dE$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = k\beta \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT} \quad (2.193)$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} = k\alpha \Rightarrow \alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad (2.194)$$

Înlocuind în (2.192) obținem:

$$\frac{g_i}{N_i^0} - 1 = e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} \Rightarrow \frac{g_i}{N_i^0} = e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1$$

$$\boxed{N_i^0 = \frac{g_i}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}} \quad (2.195)$$

Această relație exprimă repartiția la echilibru în statistica Fermi-Dirac. Pentru $g_i = 1$ se obține relația (2.181).