MARGARETA IGNAT

ÎNTREBĂRI ȘI EXERCIȚII DE TERMODINAMICĂ ȘI FIZICĂ STATISTICĂ

„Cei care îndrăgesc practica fără teorie sînt asemenea unui marinar care se urcă pe o corabie fără cîrmă sau busolă și care de aceea nu poate fi niciodată sigur ce cale va urma".

LEONARDO DA VINCI

EDITURA ȘTIINȚIFICĂ ȘI ENCICLOPEDICĂ
București, 1981

Coperta de GHEORGHE MOTORA

CUPRINS

CONSTANTE FIZICE 7
RELAȚII ÎNTRE UNELE UNITĂȚI 8
PRINCIPALELE SIMBOLURI 9
INTRODUCERE 13
SUMARUL TEORIEI 15
1. Obiectul de studiu 15
2. Legile fundamentale ale termodinamicii 16
3. Rezultatele fundamentale ale statisticii clasice 21
4. Statistici cuantice 24
5. Fluctuații 27
6. Elemente de cinetică 27
ÎNTREBĂRI 31
Termodinamică 31
Fizică statistică 34
EXERCIȚII 37
ENUNȚURI 37
Cap. I. Noțiuni fundamentale. Principiile O și I ale termodinamicii 37
Cap. II. Principiile al II-lea și al III-lea ale termodinamicii. Potențiale termodinamice. Transformări de fază. . . 49
Cap. III. Statistica clasică a stărilor de echilibru 70
Cap. IV. Fluctuații. Teoria cinetică. 83
Cap. V. Statistici cuantice 87
REZOLVĂRI, INDICAȚII ȘI RĂSPUNSURI 99
Cap. I 99
Cap. II 130

Cap. III 213
Cap. IV 276
Cap. V 299

ANEXE 360
I. Unele relaţii utile între derivatele parţiale 360
II. Noţiuni cu privire la formele diferenţiale liniare (Pfaff) . 361
III. Determinanţi funcţionali de două variabile (iacobieni) . . 364
IV. Unele dezvoltări în serie 365
V. Elemente de teoria probabilităţilor 365
VI. Funcţia lui Dirac, δ 375
VII. Funcţiile lui Euler Γ şi B 376
VIII. Integrale necesare în fizica statistică 379
a) Integrale Poisson 379
b) Unele integrale din statistica cuantică 381
c) Integrala erorilor 385
IX. Metoda multiplicatorilor lui Lagrange 386

BIBLIOGRAFIE 388

CONSTANTE FIZICE

Constanta	Simbolul	Valoarea
Numărul Avogadro	N_A	$6{,}0225 \cdot 10^{23}$ kmol^{-1}
Constanta Boltzmann	k	$1{,}3805 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}
Constanta universală a gazelor	$R = kN_A$	$8{,}3143 \cdot 10^{3}$ J kmol^{-1} K^{-1} 1,9870 cal mol^{-1} K^{-1}
Volumul kilomolar normal al gazului ideal	V_0	22,413 m^3 kmol^{-1}
Constanta Planck	h $\hbar = h/2\pi$	$6{,}6256 \cdot 10^{-34}$ J s $1{,}055 \cdot 10^{-34}$ J s
Unitatea atomică de masă	u	$1{,}6604 \cdot 10^{-27}$ kg
Viteza luminii în vid	c	$2{,}9979 \cdot 10^{8}$ m s^{-1}
Permitivitatea vidului	ε_0	$8{,}8543 \cdot 10^{-12}$ F m^{-1}
Permeabilitatea vidului	μ_0	$1{,}2566 \cdot 10^{-6}$ H m^{-1}
Viteza sunetului în aer uscat (t = 0°C)	v_s	331,36 m s^{-1}
Constanta (nr) Faraday	F	$9{,}6487 \cdot 10^{7}$ C kmol^{-1}
Sarcina electronului	e	$1{,}6021 \cdot 10^{-19}$ C
Masa de repaus a electronului	m_e	$9{,}1085 \cdot 10^{-31}$ kg
Masa de repaus a protonului	m_p	$1{,}6725 \cdot 10^{-27}$ kg
Masa de repaus a neutronului	m_n	$1{,}6748 \cdot 10^{-27}$ kg
Magnetonul Bohr-Procopiu	$\mu_B = \dfrac{e\hbar}{2m_e c}$	$9{,}27 \cdot 10^{-24}$ J T^{-1}
Magnetonul nuclear	$\mu_N = \mu_B \dfrac{m_e}{m_p}$	$0{,}505 \cdot 10^{-26}$ J T^{-1}
Temperatura de topire a gheţii		273,15 K
Punctul triplu al apei	T_3	273,16 K
Constanta Stefan-Boltzmann	σ	$5{,}6697 \cdot 10^{-8}$ J m^{-2} s^{-1} K^{-4}

RELAȚII ÎNTRE UNELE UNITĂȚI

$1\ \text{Å} = 10^{-10}$ m,
$1\ \text{N} = 10^5$ dyne,
$1\ \text{J} = 1\ \text{N m} = 10^7$ ergi,
1 torr $= 1$ mm Hg la $0°\text{C} = 1{,}33 \cdot 10^2\ \text{N m}^{-2}$,
1 atm $= 760$ torri $= 1{,}013 \cdot 10^5\ \text{N m}^{-2} = 1{,}01 \cdot 10^6$ dyne cm^{-2},
1 at $= 9{,}807 \cdot 10^4\ \text{N m}^{-2} = 1\ \text{kgf cm}^{-2}$,
1 bar $= 10^5\ \text{N m}^{-2} = 10^6$ dyne cm^{-2},
1 cal $= 4{,}183$ J,
$1\ \text{eV} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J,
1 MeV $= 10^6$ eV, 1 GeV $= 10^9$ eV,
Baza logaritmilor naturali, $e = 2{,}718$.

PRINCIPALELE SIMBOLURI

A — tensiunea superficială,
B — inducția magnetică,
$B_k(T)$ — coeficienții de virial; B_n — numerele lui Bernoulli,
a,b — coeficienții Van der Waals,
C — constanta Curie,
C_x — capacitatea calorică la $x = \text{const}$ ($x = V$, P etc.),
c_x — căldura specifică la $x = \text{const}$,
c — viteza luminii; numărul de componenți ai unui sistem,
c_l, c_t — viteza vibrațiilor longitudinale și transversale în solid,
D — inducția electrică,
d — diferențială neexactă,
E — energia sistemului; intensitatea cîmpului electric,
E_F — energia nivelului Fermi,
e — sarcina electronului,
$\mathcal{E}$ — f.e.m.,
F — energia liberă, tensiunea,
f — funcția de distribuție; numărul gradelor termodinamice de libertate ale sistemului,
G — entalpia liberă (potențialul lui Gibbs),
g — entalpia liberă pe mol sau unitate de masă; accelerația gravitației
g_i — gradul de degenerare al nivelului i,
H — entalpia; intensitatea cîmpului magnetic; hamiltonianul sistemului; funcția lui Boltzmann,
h — entalpia pe mol sau unitate de masă; înălțimea; constanta lui Planck, $\hbar = h/2\pi$,
I — fluxul de căldură pe unitate de suprafață; momentul de inerție,

J — iacobianul; J_k — fluxurile termodinamice,
j — densitatea curentului electric,
K — constanta echilibrului chimic,
k — constanta lui Boltzmann,
k_T, k_S — coeficienţii de compresibilitate izoterm şi adiabat,
L — lucrul mecanic,
l — lungimea,
M — masa molară; magnetizarea,
m — masa unei particule,
N — numărul de particule al sistemului; $n = \frac{N}{V}$ — numărul de particule din unitatea de volum,
n — număr cuantic; numărul de moli; indicele politropic,
n_i — numerele de ocupare,
P — presiunea; polarizarea electrică,
P_i — probabilitatea evenimentului i,
P_3, T_3 — coordonatele punctului triplu,
p — numărul de faze al sistemului; probabilitatea; impulsul generalizat,
Q — cantitatea de căldură,
q — cantitatea de căldură pe mol sau unitate de masă; coordonata generalizată; sarcina electrică,
R — raza sferei; randamentul; constanta universală a gazelor,
r — numărul cuantic de rotaţie,
S — entropia,
s — entropia pe mol sau unitate de masă; spinul; aria,
T — temperatura absolută,
T_B — temperatura Boyle; T_c — temperatura punctului critic; T_D — temperatura Debye; T_E — temperatura Einstein,
t — timpul,
U — energia internă,
u — energia internă per mol sau unitate de masă; densitatea energiei de radiaţie,
V — volumul,
v — volumul unei particule; viteza,
v_0 — viteza cea mai probabilă,
W — probabilitatea; probabilitatea termodinamică,
X — un punct al spaţiului fazelor,

X_i — forţele termodinamice,
$\bar{x}$ — valoarea medie a mărimii x; x_i — fracţiile molare,
Y — modulul izoterm al lui Young,
Z — funcţia de partiţie (suma sau integrala de stare) în distribuţia macrocanonică; Z_c — funcţia de partiţie în distribuţia canonică,
z — funcţia de partiţie a unei particule; fugacitatea,
α — coeficientul de dilatare în volum,
β — coeficientul de tensiune,
Γ — volumul fazic; integrala Euler de speţa I,
γ — conductivitatea electrică; $\gamma = C_P/C_V$,
δ — funcţia lui Dirac,
δ_x — fluctuaţia relativă a mărimii x,
ε — permitivitatea; puterea termoelectrică,
ε_i — şirul nivelelor energetice,
ζ — funcţia lui Riemann,
η — coeficientul de vîscozitate,
θ — temperatura în scări neabsolute; $\theta = kT$ — temperatura statistică,
$\varkappa$ — susceptibilitatea magnetică,
λ — conductivitatea termică; drumul liber mijlociu; lungimea de undă; coeficientul de dilatare liniară; căldura latentă molară,
μ — potenţialul chimic; permeabilitatea magnetică; coeficientul Joule-Thomson; coeficientul termoelectric Thomson; momentul magnetic elementar,
ν — frecvenţa; coeficientul Poisson,
Π — coeficientul Peltier,
ρ — densitatea; $\rho(X, t)$ — densitatea fazică de probabilitate,
σ — constanta lui Stefan-Boltzmann; sarcina electrică superficială,
τ — timpul de relaxare,
φ — potenţialul electric,
Ψ — funcţia de undă,
Ω — factorul de normare în distribuţia microcanonică,
ω — frecvenţa unghiulară.

INTRODUCERE

Studiul aprofundat al fizicii teoretice şi, în particular, al termodinamicii şi fizicii statistice, ca un capitol al acesteia, se aseamănă în multe privinţe cu ascensiunea unui masiv muntos, cu urcuşuri abrupte, ce par inaccesibile la prima vedere.

Multe exerciţii şi probleme, multe aplicaţii, iată cărarea care şerpuieşte către vîrful muntelui, de unde se deschid adesea largi şi nebănuite perspective în toate direcţiile.

Termodinamica şi fizica statistică datează de mai bine de un veac, dacă ne gîndim că două dintre cele patru principii fundamentale ale termodinamicii (principiul energiei şi cel al entropiei, de care sînt legate numele lui S. Carnot, J. P. Joule, J. R. Mayer, R. Clausius, W. Thomson) au fost formulate în jurul anului 1850, iar bazele teoriei cinetice şi fizicii statistice au fost puse şi ele în deceniul al optulea al secolului trecut, prin lucrările profunde ale lui J. K. Maxwell, L. Boltzmann şi mai apoi ale lui J. W. Gibbs.

Cu toată vîrsta solidă de predare a termodinamicii şi fizicii statistice în facultăţi, ele rămîn mereu tinere şi actuale, prin caracterul lor fundamental, fiind unele dintre disciplinele importante, ce servesc înţelegerii întregii fizici şi constituie baza unor importante ramuri ale tehnicii. În afară de aceasta, termodinamica şi fizica statistică îşi îmbogăţesc mereu conţinutul prin cîmpul larg de aplicaţii nu numai în fizica modernă, dar şi în chimie, în biologie precum şi în variatele ramuri ale tehnicii, a căror dezvoltare este corelată şi determinată de succesele fizicii.

Prezenta culegere se adresează tuturor celor ce vor să se antreneze pe povîrnişurile iniţiale ale termodinamicii şi fizicii statistice, a căror parcurgere este necesară pentru a putea trece într-o etapă superioară.

Cartea este compusă din două părți : o parte teoretică și culegerea propriu-zisă. Partea teoretică cuprinde : sumarul teoriei, întrebările și anexele. În prima sînt expuse în mod succint principalele rezultate ale teoriei, a căror cunoaștere este necesară pentru rezolvarea exercițiilor. Ea implică desigur parcurgerea prealabilă, sistematică a unui manual. Sumarul teoriei poate fi citit și parțial, el servind drept ghid după nevoile capitolelor de exerciții.

Întrebările ce urmează, simple dealtfel, formează elementul de control prin care cititorul se autoverifică în ce măsură are însușite bazele teoriei și poate trece la exercițiile propuse. Instrumentul ajutător în acest sens îl constituie anexele de la sfîrșitul culegerii, în care au fost sintetizate acele cunoștințe de matematici ce servesc nemijlocit la găsirea soluțiilor.

În partea a doua a cărții, exercițiile propuse sînt grupate în 5 capitole : două de termodinamică și trei de fizică statistică și termocinetică. Rezolvările incluse au fost date pe cît posibil detaliat, iar în majoritatea cazurilor calculele au fost duse pînă la capăt, cu înlocuirea datelor numerice acolo unde era cazul.

SUMARUL TEORIEI

1. Obiectul de studiu

Termodinamica, fizica statistică și cinetica se ocupă cu studiul proceselor fizice ce au loc în sistemele macroscopice, adică în corpurile ce constau dintr-un număr foarte mare de particule.

Dintre acestea, *termodinamica* reprezintă calea fenomenologică, macroscopică de studiu, care : ignorînd cauza fenomenelor termice, deduce legitățile termice pe baza a patru principii extrase din experiență.

Fizica statistică este o teorie deductivă microscopică. Ea stabilește legitățile macroscopice pe baza cunoașterii structurii atomo-moleculare a sistemului și prin aceasta fundamentează termodinamica.

Unei stări termodinamice, macroscopice, a sistemului (dată de exemplu prin parametrii : presiune (P), volum (V), temperatură (T)), îi corespund, în general, o multitudine de stări microscopice, întrucît o microstare este caracterizată prin indicarea la un moment dat a tuturor coordonatelor generalizate, q_i, și a impulsurilor generalizate, $p_i (i = 1,2, \ldots \ldots 3N)$, ale particulelor sistemului. Trecerea de la descrierea microscopică, (statistică), la cea macroscopică (termodinamică), se face printr-un proces de mediere.

Ambele, atît termodinamica cît și fizica statistică, studiază stările de echilibru ale corpurilor macroscopice, care, fiind staționare, sînt lipsite de transport de masă, energie, sarcină etc. Spre deosebire de ele, *termocinetica* (numită deseori cinetică) se ocupă cu studiul stărilor de neechilibru și a proceselor de trecere a sistemului din stările de neechilibru în stările de echilibru.

2. Legile fundamentale ale termodinamicii

Prin *sistem termodinamic* se înţelege orice corp macroscopic, sau sistem de corpuri macroscopice (ce conţine un număr foarte mare de constituenţi), aflat în starea de echilibru termic sau aproape de starea de echilibru. Aşa sînt, de exemplu: o bară de fier, un bloc de gheaţă, un amestec gazos, o soluţie etc.

Sistemele termodinamice pot fi *omogene* cînd au aceeaşi compoziţie chimică şi aceleaşi proprietăţi fizice în toate punctele, sau *neomogene* cînd conţin mai multe substanţe chimice numite *componenţi* şi (sau) sînt alcătuite în general din mai multe faze. *Faza* este o parte a unui sistem neomogen, delimitată printr-o suprafaţă de separaţie şi care se caracterizează în absenţa unui cîmp extern de forţe prin aceleaşi proprietăţi fizice în toate punctele sale.

Un sistem termodinamic este caracterizat printr-un număr de parametri macroscopici ca: volumul, densitatea, magnetizarea, temperatura etc. Deosebim între aceştia parametrii numiţi *intensivi*, care nu depind de masa sau numărul de particule ale sistemului (în această categorie intră temperatura, presiunea, potenţialul chimic etc.), şi parametrii *extensivi*, care sînt proporţionali cu masa sau cu numărul de particule din sistem (cum ar fi: energia, volumul, entropia etc.).

Totalitatea parametrilor care descriu starea unui sistem nu sînt independenţi, ci sînt legaţi prin aşa-numitele *ecuaţii de stare*. Pentru gaze ecuaţia de stare reprezintă o legătură de tipul $f(P, V, T) = 0$. În această categorie intră:

ecuaţia gazului ideal

(1) $PV = nRT$, (n — numărul de kmoli; R — constanta universală a gazelor),

ecuaţia Van der Waals

(2) $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT$, ($a$, b — constante ce depind de natura gazului; $v = V/N$ — volumul unei particule,

N — numărul de particule; k — constanta lui Boltzmann),

sau, mai general, dezvoltarea de virial

(3) $$\frac{Pv}{kT} = 1 + \sum_k \frac{B_k(T)}{v^k},$$

unde $B_k(T)$ se numesc coeficienţi de virial.

Totalitatea parametrilor termodinamici independenţi determină *starea sistemului*. Dacă în condiţii externe neschimbate valorile parametrilor termodinamici rămîn aceleaşi, avem de-a face cu *stări de echilibru* care sînt staţionare. Dacă în sistem există gradienţi ai parametrilor macroscopici (presiune, temperatură, densitate), el se va afla într-o *stare de neechilibru*. Trecerea: stare de neechilibru → stare de echilibru este numită *proces de relaxare* şi se caracterizează printr-o *durată de relaxare*. Aceasta din urmă se determină doar în termocinetică.

Categorii de procese termodinamice importante sînt cele de echilibru şi cele reversibile. Dacă procesul termodinamic este foarte lent, iar viteza sa cu mult mai mică decît viteza procesului de relaxare, el este o suită de stări de echilibru — adică avem de-a face cu un *proces de echilibru* (*cvasistatic*). Restul proceselor cu viteză finită sînt *procese de neechilibru*.

Un proces $1 \to 2$ prin care un sistem evoluează într-un timp finit din starea 1 în starea 2 este *reversibil* dacă revenirea sistemului în starea iniţială din 2 în 1 poate fi realizată fără schimbări în mediul înconjurător. Procesul de trecere a sistemului din starea 1 în starea 2 se numeşte *ireversibil* dacă trecerea inversă a sistemului din starea 2 în starea 1 nu poate fi realizată fără schimbări în mediul înconjurător. Exemple de procese ireversibile sînt procesul de difuzie, cel de dilatare a unui gaz în vid şi în general toate procesele cu frecare. Din cauza vitezei cu care se desfăşoară, un proces de neechilibru este întotdeauna ireversibil. Inversa, în general, nu este adevărată.

La baza axiomaticii termodinamicii stau următoarele 4 principii fundamentale, extrase din experienţă.

Principiul 0. Principiul temperaturii (Fowler, 1928) Există o funcţie de stare numită temperatură. Egalitatea temperaturilor în toate punctele este condiţia de echilibru termic a două sisteme sau a două părţi ale aceluiaşi sistem.

Consecinţă. Două corpuri în echilibru cu al treilea sînt în echilibru între ele (legea tranzitivităţii echilibrului termic).

Principiul I. Legea conservării energiei (Joule, Helmholtz, Mayer, 1842).

Există o funcţie de stare numită energie internă, care rămîne constantă pentru un sistem izolat ($\mathrm{d}U = 0$). Dacă

sistemul nu este izolat, avînd cu mediul înconjurător contact mecanic şi termic, atunci variaţia energiei sale interne va satisface relaţia

$$\mathrm{d}U = đQ + đL,* \tag{4}$$

unde lucrul mecanic $đL$ este energia transferată sistemului cu variaţia parametrilor extensivi de stare, iar căldura $đQ$ este energia transferată sistemului (prin conducţie, convecţie sau radiaţie) în cursul unui proces în care parametrii extensivi de stare rămîn constanţi.

Lucrul mecanic şi căldura au dimensiunile unei energii, dar nu sînt forme de energie, ci doar modalităţi de transmitere a energiei.

Convenţia semnelor. Cele două moduri de transfer a energiei, căldura şi lucrul mecanic, se consideră pozitive dacă sistemului i se transferă energie de la mediul înconjurător.

Lucrul mecanic de variaţie al volumului are expresia

$$đL = -P\mathrm{d}V. \tag{5}$$

Mai general, avem

$$đL = \sum_k Y_k \,\mathrm{d}x_k, \tag{5'}$$

unde x_k sînt coordonatele generalizate macroscopice, iar Y_k — forţele generalizate conjugate corespunzătoare.

Principiul al II-lea. Legea creşterii entropiei (Carnot, 1824; Clausius, Thomson (Kelvin), Carathéodory ş.a.)

Acest principiu arată sensul evoluţiei fenomenelor naturale. El are mai multe formulări echivalente. Admiţînd una dintre ele, celelalte apar drept consecinţe.

1) *Clausius* — Căldura nu trece *de la sine* de la un corp cu temperatura mai coborîtă la altul cu temperatura mai ridicată.

* Se utilizează notaţiile $đL$ şi $đQ$ pentru a indica faptul că mărimile respective nu sînt funcţii de stare şi, prin urmare, nu sînt diferenţiale totale exacte, cum este de exemplu $\mathrm{d}U$. Pentru amănunte, vezi anexa II.

2) *Thomson* — Este imposibilă realizarea unei maşini ciclice monoterme, dispozitiv care să transforme integral, în lucru mecanic, căldura extrasă de la o singură sursă.

2) *Carathéodory* — În vecinătatea oricărei stări termodinamice există stări care nu pot fi atinse pe cale adiabatică.

4) Există o funcţie de stare numită *entropie* definită prin relaţia

$$\mathrm{d}S \geqslant \frac{đQ}{T}. \tag{6}$$

Reunind (4), (5) şi (6) rezultă *inegalitatea fundamentală a termodinamicii*

$$T\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}U + \sum_k Y_k \,\mathrm{d}x_k, \tag{7}$$

care sintetizează principiile I şi al II-lea. În formulele (6) şi (7) semnul egal corespunde proceselor reversibile de echilibru, iar inegalitatea, proceselor de neechilibru.

În cazul sistemelor *izolate adiabatic*, din (6) rezultă *legea creşterii entropiei*

$$\Delta S \geqslant 0, \tag{8}$$

care arată că într-un proces adiabatic *ireversibil* entropia creşte pînă la atingerea valorii maxime corespunzătoare stării de echilibru, iar într-un proces adiabatic *reversibil* entropia rămîne constantă. Prin urmare, sensul în care evoluează procesele naturale este sensul în care creşte entropia.

Principiul al III-lea. Teorema lui Nernst (Nernst, Planck, 1906)

Experimental se constată că

$$\lim_{T \to 0} S = S_0 = 0, \tag{9}$$

adică, atunci cînd $T \to 0$, entropia sistemului $S(T, x_k)$ încetează să depindă de variabila x_k, devenind o mărime constantă pentru toate substanţele. Prin convenţia propusă de Planck constanta respectivă se ia egală cu 0.

Consecinţă. Temperatura de 0 K nu poate fi atinsă prin nici un proces finit; de ea ne putem apropia doar asimptotic.

Rezultatele ce decurg din principiile termodinamicii se obţin prin *metoda funcţiilor caracteristice* (numite şi potenţiale termodinamice, întrucît la echilibru ele posedă proprietăţi extremale). Prin funcţie caracteristică înţelegem acea funcţie termodinamică, care, exprimată în variabilele sale naturale, permite determinarea tuturor proprietăţilor termodinamice ale sistemului prin simple operaţii algebrice sau de diferenţiere. În termodinamică se utilizează 4 funcţii caracteristice mai importante: energia internă, U, entalpia, H, energia liberă, F, şi entalpia liberă, G. Tabelul de mai jos sintetizează cîteva dintre proprietăţile lor, care se deduc cu uşurinţă din relaţia de definiţie şi ecuaţia fundamentală a termodinamicii extinsă la sistemele cu număr de particule variabil.

$U(S, V, N)$ $\qquad dU = TdS - PdV + \mu dN$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}; \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V};$$

$H(S, P, N) = U + PV$ $\qquad dH = TdS + VdP + \mu dN$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N}; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P};$$

$F(V, T, N) = U - TS$ $\qquad dF = -SdT - PdV + \mu dN$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}; \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T};$$

$G(P, T, N) = U + PV - TS$ $\qquad dG = -SdT + VdP + \mu dN$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T}.$$

Aici μ este potenţialul chimic al sistemului. Dacă sistemul este omogen şi unicomponent, $G = \mu N$ astfel că μ se interpretează ca entalpia liberă specifică.

În sfîrşit, menţionăm condiţiile necesare de echilibru termodinamic a două sisteme care reclamă egalitatea parametrilor intensivi, adică: $P_1 = P_2$ (echilibrul mecanic); $T_1 = T_2$ (echilibrul termic); $\mu_1 = \mu_2$ (echilibrul în raport cu schimbul de particule).

3. Rezultatele fundamentale ale statisticii clasice

Fizica statistică explică proprietăţile globale, macroscopice, ale sistemului pe baza comportării constituienţilor săi microscopici. O stare microscopică a sistemului se defineşte indicînd coordonatele generalizate, q_i, şi impulsurile generalizate, p_i, ale particulelor sistemului, soluţii ale ecuaţiilor canonice

$$(10) \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \qquad (i = 1, 2, \ldots 3N),$$

unde $H(p_i, q_i)$ este hamiltonianul sistemului.

Diversele microstări se reprezintă într-un spaţiu $6N$-dimensional, numit *spaţiul fazelor* al sistemului în care un punct este caracterizat de $3N$ coordonate generalizate şi $3N$ impulsuri generalizate. Un astfel de punct reprezintă microstarea unui sistem la un moment dat. Evoluţia microstărilor sistemului în timp dă naştere la o *traiectorie în spaţiul fazelor*.

Legităţile statistice caracterizînd un număr mare de particule nu pot fi reduse la cele mecanice. Aplicate sistemelor cu număr mic de particule ele îşi pierd sensul. Problema centrală a fizicii statistice este aceea a medierii diverselor mărimi microscopice; valorile medii obţinute trebuie să reprezinte mărimile termodinamice corespunzătoare.

În accepţia lui Gibbs, studiul evoluţiei sistemului în timp este înlocuit cu considerarea la un moment dat a multitudinii sistemelor macroscopic echivalente cu sistemul considerat, numită *ansamblu*. Ansamblul reproduce la un moment dat totalitatea microstărilor prin care trece sistemul în evoluţia sa temporală. Prin aceasta are loc înlocuirea valorii medii în timp cu media în raport cu ansamblul, mai uşor de evaluat. Demonstraţia matematică riguroasă a echivalenţei celor două tipuri de mediere este anevoioasă, ea conducînd la aşa-numita *ipoteză ergodică*.

Distribuţia ansamblului statistic al lui Gibbs în spaţiul fazelor se face cu *densitatea de probabilitate* $\rho(q_i, p_i, t)$ $(i = 1, \ldots 3N)$, numită şi *funcţie de distribuţie*. Mărimea $\rho(p, q, t)\, dpdq$ reprezintă partea din numărul total de microstări (compatibile cu o macrostare dată) care se găseşte la

momentul t în elementul de volum $\mathrm{d}p\mathrm{d}q = \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_{3N}\mathrm{d}p_1 \ldots \ldots \mathrm{d}p_{3N}$ al spațiului fazelor. Cunoașterea funcției de distribuție ρ permite evaluarea valorii medii în raport cu ansamblul a unei mărimi M

$$\bar{M} = \int_{(p)} \int_{(q)} M(p, q, t)\ \rho(p, q, t)\ \mathrm{d}p\mathrm{d}q, \tag{11}$$

precum și a măsurii deviației mărimii reale, măsurate, de la valoarea medie, numită *fluctuație* sau *dispersia* mărimii M

$$\Delta M = \sqrt{\overline{(M - \bar{M})^2}} = \sqrt{\overline{M^2} - \bar{M}^2}. \tag{12}$$

Dacă $\Delta M \ll \bar{M}$ atunci valoarea medie aproximează bine mărimea termodinamică respectivă. Problema se reduce deci la determinarea densității de probabilitate, ρ, deoarece cunoașterea ei permite apoi deducerea întregii termodinamici a sistemului.

Observație. Dacă densitatea $\rho(p, q)$ nu depinde explicit de timp, sistemul se găsește într-o stare staționară (de echilibru) și valorile medii corespunzătoare sînt mărimi constante. După cum am văzut mai sus, studiul stărilor de echilibru ale sistemelor macroscopice constituie obiectul fizicii statistice, iar de legitățile sistemelor ai căror parametri macroscopici de stare se modifică în timp se ocupă termocinetica.

După condițiile în care se poate găsi sistemul există trei tipuri mai importante de ansambluri statistice.

1. ***Ansamblul microcanonic.*** El se aplică sistemelor izolate (E, V, N = const) cu energia constantă

$$H(p,q) = E. \tag{13}$$

În acest caz funcția de distribuție este dată de expresia

$$\rho(H) = \frac{1}{\Omega(E)}\,\delta(H(p, q) - E). \tag{14}$$

Aici $\delta(x)$ este funcția lui Dirac (vezi anexa VI), iar factorul de normare

$$\Omega(E) = \frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}, \qquad \Gamma(E) = \int_{(H(p,q)<E)} \ldots \int \mathrm{d}p\mathrm{d}q. \tag{15}$$

În condițiile distribuției microcanonice, entropia $S(E, V, N)$ joacă rol de funcție caracteristică. Ea se calculează din considerente microscopice pe baza formulei

$$S = k \ln \Gamma. \tag{16}$$

După determinarea entropiei, celelalte mărimi funcție de stare ale sistemului rezultă prin operații algebrice sau de diferențiere.

În comparație cu alte ansambluri, cel microcanonic este puțin utilizat, întrucît în natură se realizează rareori o izolare totală a sistemului.

2. ***Ansamblul canonic,*** valabil pentru sistemele în contact cu un termostat (T, V, N = const), este caracterizat prin legea de distribuție

$$\rho(H) = \exp\left(\frac{F - H}{\theta}\right) = Z_c^{-1} \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right), \tag{17}$$

unde $\theta = kT$, iar $F(V, T, N)$ — energia liberă a sistemului, este funcție caracteristică în aceste condiții. După cum se vede din (17),

$$F = -\theta \ln Z_c, \tag{18}$$

în care Z_c este *funcția de partiție* a sistemului, numită uneori și *integrală (sau sumă) de stare*

$$Z_c = \frac{1}{h^{3N}N!} \int \ldots \int \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) \mathrm{d}p\mathrm{d}q, \quad \text{sau}$$
$$Z_c = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{E_k}{\theta}\right). \tag{19}$$

Există două expresii diferite pentru Z_c, după cum energia sistemului variază în mod continuu sau discret. Aici g_k reprezintă gradul de degenerare al nivelului E_k, adică numărul de stări cuantice care posedă aceeași energie, E_k. În (19_1) factorul $h^{3N}N!$ ia în considerație, în aproximația semiclasică, structura discretă a spațiului fazelor și indiscernabilitatea particulelor.

Observație. Notînd cu p_i probabilitatea ca sistemul să se afle în starea cu energia E_i, se poate arăta că

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i, \tag{20}$$

adică entropia sistemului este determinată exclusiv de probabilitatea ca sistemul să se afle în diferitele stări dinamice accesibile. Punînd în evidență legătura fundamentală dintre entropie și lipsa de informație, formula aceasta a constituit punctul de plecare a lucrărilor lui Shanon (1948) în teoria informației.

3. *Ansamblul macrocanonic* este tipic pentru sistemele care realizează schimb de energie și de substanță cu mediul înconjurător (T, V, $\mu = \text{const}$). În aceste condiții, densitatea de probabilitate este dată de expresia

$$\rho = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H}{\theta}\right), \tag{21}$$

funcție caracteristică fiind mărimea $\Omega(V, T, \mu) = -PV$. După cum rezultă din condiția de normare,

$$\Omega = -\theta \ln Z, \tag{22}$$

unde

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu N}{\theta}\right) Z_c, \tag{23}$$

Z_c fiind dat de (19). Cunoscînd funcția Ω se pot calcula imediat

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}; \quad P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}; \quad N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \tag{24}$$

4. Statistici cuantice

În descrierea cuantomecanică a sistemului macroscopic, oricărei mărimi fizice i se asociază un operator sau matricea corespunzătoare. Stările staționare ale unui sistem cuantomecanic format din N particule sînt descrise de funcția de undă $\Psi_k(q) = \Psi_k(\vec{r}_1, \ldots \vec{r}_N)$, soluția ecuației lui Schrödinger,

$$H\Psi_k(q) = E_k \Psi_k(q), \tag{25}$$

unde hamiltonianul sistemului

$$H = \sum_{k=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\nabla_k^2}{m_k} + U_k(\vec{r}_k, t)\right] + \sum_{k\neq j=1}^{N} U_{kj}(\vec{r}_k, \vec{r}_j), \tag{26}$$

în care

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}.$$

În (26), $U_k(\vec{r}_k, t)$ este energia potențială a particulei k în cîmp extern și $U_{kj}(\vec{r}_k, \vec{r}_j)$ este energia de interacțiune a particulelor k și j. Valoarea pe care o ia o mărime fizică f în starea k este dată de formula

$$\langle f\rangle_k = \int \Psi_k^* \hat{f} \Psi_k \, dq, \tag{27}$$

unde $\hat{f}$ este operatorul corespunzător mărimii f. Atribuind stării de energie E_k probabilitatea de realizare ρ_k, vom avea

$$\bar{f} = \sum_k \rho_k \langle f\rangle_k = \sum_k \rho_k \int \Psi_k^* \hat{f} \Psi_k \, dq = \tag{28}$$
$$= \int_{(q)}\int_{(q')} \delta(q - q')\, \hat{f}(q)\, \rho(q, q')\, dq dq',$$

în care

$$\rho(q, q') = \sum_k \rho_k \Psi_k^*(q') \Psi_k(q),$$

este *matricea densității* în reprezentarea coordonatelor. Ea joacă în statistica cuantică rolul de funcție de distribuție. De exemplu, în condițiile valabilității ansamblului canonic, vom avea:

$$\rho_k = \exp\left(\frac{F - E_k}{\theta}\right) = Z_c^{-1} \exp\left(-\frac{E_k}{\theta}\right), \tag{29}$$

unde suma de stare Z_c este dată de formula (19_2).

În cazul sistemelor de particule identice, principiile generale ale mecanicii cuantice impun anumite restricții

asupra numerelor de ocupare, n_i, ale stărilor cuantice. Corespunzător cu aceasta vom avea două statistici cuantice.

a) *Statistica Fermi-Dirac*. Ea se aplică particulelor cu spin semiîntreg care se supun principiului lui Fermi, conform căruia $n_i = 0,1$. Numărul mediu de particule din starea cu energie E_i este atunci dat de expresia

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) + 1}, \qquad (\mu \equiv E_F, \text{ nivelul Fermi}). \tag{30}$$

b) *Statistica Bose-Einstein* este valabilă pentru particulele cu spin întreg și n_i arbitrar ($n_i = 0,1,2, \ldots$). În acest caz avem legea de distribuție

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) - 1}. \tag{31}$$

În ambele statistici, energia și numărul total de particule ale sistemului rezultă din formulele

$$N = \sum_{(i)} g_i \bar{n}_i; \qquad E = \sum_{(i)} g_i E_i \bar{n}_i. \tag{32}$$

În cazul în care exponențiala este mult mai mare ca unitatea, cele două distribuții cuantice se reduc la distribuția clasică Maxvell-Boltzmann, pentru care

$$\bar{n} \sim \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \tag{33}$$

Condițiile de aplicabilitate ale statisticii clasice rezultă din inegalitatea

$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2}, \tag{34}$$

ceea ce înseamnă: densități $\left(\frac{N}{V}\right)$ — mici, temperaturi mari și mase ale particulelor mari. Dacă se realizează inegalitatea inversă, adică la: densități mari, temperaturi joase și mase mici ale particulelor (de ordinul maselor particulelor elementare), sistemul necesită o tratare cuantică.

5. Fluctuații

Probabilitatea unei fluctuații a mărimii fizice x, față de valoarea de echilibru, x_0, este dată de relația

$$\rho(x) = c \exp\left(-\frac{L_{\min}(x_0, x)}{kT_0}\right)$$

unde $L_{\min}(x_0, x)$ reprezintă lucrul mecanic minim necesar trecerii sistemului de la valoarea x_0 la x, iar T_0 este temperatura în starea de echilibru. Pentru abateri finite de la echilibru se obține, de aici,

$$\rho(x) = c \exp\left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT_0}\right), \tag{35}$$

formulă cu care se pot determina, alegînd în mod adecvat variabilele independente, fluctuațiile diferitelor mărimi termodinamice.

Se poate arăta că atunci cînd numărul de particule în sistem este mare, fluctuațiile relative ale tuturor mărimilor termodinamice au aceeași formă asimptotică, și anume

$$\delta_x \equiv \frac{\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}}{\bar{x}} \sim a N^{-1/2}, \tag{36}$$

unde a este o constantă de ordinul unității. Acest rezultat simplu arată că la așa-numita limită termodinamică $\left(N \to \infty, V \to \infty, \frac{N}{V} \text{ finit}\right)$, fluctuațiile dispar. Termodinamica este deci o teorie asimptotică ce poate fi dedusă din fizica statistică.

6. Elemente de cinetică

Am considerat pînă acum stările de echilibru. Stările de neechilibru, dependente de timp, pot fi tratate, de asemenea, fie fenomenologic, fie microscopic. Ignorînd reprezentările atomo-molculare, calea fenomenologică, corespunzătoare *termodinamicii proceselor de neechilibru*, se ocupă

în special cu stabilirea legăturilor dintre J_i, fluxurile diverselor mărimi (energie, masă, impuls etc.) și forțele termodinamice care le generează, X_k. Primul postulat fundamental al termodinamicii proceselor de neechilibru afirmă că dacă abaterile de la echilibru sînt mici, sînt valabile următoarele ecuații fenomenologice liniare

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \tag{37}$$

unde L_{ik} sînt așa-numiții coeficienți fenomenologici sau cinetici. În general însă $J_i = f(X_1, \ldots X_n)$ în care f este o funcție arbitrară.

Un al doilea postulat fundamental, stabilit de către Onsager (1931), afirmă simetria coeficienților cinetici (în absența cîmpului magnetic și a rotației sistemului ca un tot),

$$L_{ik} = L_{ki}. \tag{38}$$

Calea microscopică de studiu a proceselor de neechilibru corespunde *cineticii*. Ea se bazează pe reprezentările atomo-moleculare și operează cu noțiunea de funcție de distribuție $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ în spațiul fazelor μ. Prin definiție, $f(\vec{r}, \vec{v}, t)\, \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\vec{v}$ reprezintă numărul de particule ce se găsesc la momentul t în elementul de volum $\mathrm{d}\vec{r}$ și au viteza în intervalul $(\vec{v}, \vec{v} + \mathrm{d}\vec{v})$.

O problemă fundamentală a cineticii este aceea a găsirii ecuației pe care o satisface funcția de distribuție și apoi a stabilirii legăturii dintre funcția de distribuție și mărimile macroscopice (fluxurile).

Spre deosebire de stările de echilibru, pentru care există metoda statistică generală de rezolvare a problemei, dată de Gibbs, în cazul stărilor de neechilibru particularitățile individuale ale sistemului și multitudinea influențelor externe posibile fac ca o astfel de metodă să nu existe. Mai mult chiar, ecuația care descrie variația funcției de distribuție în spațiu și timp (ecuația cinetică), se poate deduce doar în două cazuri limită, făcînd o serie de presupuneri simplificatoare. Cele două cazuri limită corespund: 1) descrierii gazelor dense (ecuațiile Smoluckhowski și Fokker-Planck); 2) descrierii fenomenelor în gazele rarefiate (ecuația cinetică Boltzmann).

1. În cazul *gazelor dense* ($\lambda \leqslant r_0$, $\tau \leqslant \tau_0$, unde λ este drumul liber mijlociu, r_0 — raza de acțiune a forțelor intermoleculare, τ — timpul parcursului liber, τ_0 — timpul interacțiunii dintre două molecule), găsirea funcției de distribuție

a sistemului se reduce la problema mișcării stochastice a unei particule în cîmpul creat de celelalte particule. În ipoteza că există doar corelații între două evenimente succesive (procese Markoff), se introduce noțiunea de probabilitate a tranziției particulei din punctul x al spațiului fazelor 6-dimensional, al particulei (numit spațiul μ), în volumul elementar $\mathrm{d}y$ din apropierea punctului y, în intervalul τ

$$\mathrm{d}w = W(y, x; \tau, t)\, \mathrm{d}y,$$

unde $W(y, x; \tau, t)$ este densitatea de probabilitate a trecerii din punctul x în punctul y în intervalul τ, dacă timpul părăsirii punctului x este t. În aceste condiții se obține pentru W *ecuația lui Smoluckhowski*

$$W(y, x; t + \tau, t_0) = \int W(y, z; \tau, t_0 + \tau)\, W(z, x; t, t_0)\, \mathrm{d}z, \tag{39}$$

Prin liniarizare ea conduce la *ecuația Fokker-Planck*

$$\frac{\partial W}{\partial t}(y, x; t, 0) + \frac{\partial}{\partial y_i}[W(y, x; t, 0)\, a_i(y, t)] - \\ - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k}[W(y, x; t, 0)\, b_{ik}(y, t)] = 0, \tag{40}$$

unde

$$a_i(y, t) = \lim_{\tau \to 0}\left[\frac{1}{\tau}\int (x_i - y_i)\, W(x, y; \tau, t)\, \mathrm{d}x\right], \\ b_{ik}(y, t) = \lim_{\tau \to 0}\left[\frac{1}{\tau}\int (x_i - y_i)(x_k - y_k)\, W(x, y; \tau, t)\, \mathrm{d}x\right]. \tag{41}$$

Ecuația Fokker-Planck mai poate fi scrisă în termenii funcției de distribuție $f(\vec{r}, \vec{v}, t) \equiv f(x, t)$ ținînd seama că

$$f(x, t) = \int W(x, z; t, 0)\, f(z, 0)\, \mathrm{d}z. \tag{42}$$

Se obține atunci

$$\frac{\partial f}{\partial t}(y, t) + \frac{\partial}{\partial y_i}[f(y, t)\, a_i\, y, t)] - \\ - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k}[f(y, t)\, b_{ik}(y, t)] = 0, \tag{43}$$

care este de fapt o ecuație de continuitate în spațiul fazelor μ. Ca aplicații imediate ale ecuației Fokker-Planck menționăm teoria mișcării browniene, teoria difuziei, probleme legate de cinetica plasmei etc.

2. În cazul *gazelor rarefiate* ($\lambda \gg r_0$, $\tau \gg \tau_0$), în ipotezele că se iau în considerație doar ciocnirile binare, se neglijează acțiunea pereților vasului și se presupune că vitezele particulelor sînt independente de pozițiile lor, rezultă pentru funcția de distribuție *ecuația integro-diferențială dată de Boltzmann*

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k) = \tag{44}$$
$$= \iint \sigma(\Omega)\,(\vec{v} - \vec{v}_1)\,(f'f_1' - ff_1)\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}\vec{v}_1,$$

unde w_k este accelerația particulei, iar partea dreaptă reprezintă integrala ciocnirilor. Aici, $\vec{v}$ și $\vec{v}_1$ sînt vitezele particulelor înainte de ciocnire, iar $\vec{v}'$ și $\vec{v}_1'$ — după ciocnire; $\mathrm{d}\Omega$ este elementul de unghi solid; $f_1 \equiv f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)$, $f_1' \equiv f(\vec{r}, \vec{v}_1', t)$, $f' \equiv f(\vec{r}, \vec{v}', t)$; în sfîrșit, $\sigma(\Omega)$ este secțiunea diferențială a ciocnirii. Ea a fost determinată de către Boltzmann din considerente de mecanică clasică, în presupunerea că atomii gazului sînt sfere rigide de diametru d și anume

$$\sigma(\Omega) = \cos\theta d^2 \tag{45}$$

Funcția de distribuție, soluție a ecuației cinetice a lui Boltzmann, servește, în primul rînd, la determinarea diverșilor coeficienți, cinetici cum ar fi: tensorul de electroconductibilitate, coeficientul conducției termice, al vîscozității, difuziei etc. De asemenea, ecuația cinetică a lui Boltzmann servește la obținerea diverselor legi de conservare, care conduc apoi prin mediere la ecuațiile hidrodinamicii, precum și la stabilirea legii creșterii entropiei.

În aproximația de ordin zero ecuația lui Boltzmann conduce la cunoscuta distribuție Maxwell-Boltzmann.

ÎNTREBĂRI

Termodinamica

1. Care dintre mărimile: $X\mathrm{d}x$, $\mathrm{d}(Xx)$, $x\mathrm{d}X$, reprezintă un lucru mecanic și de ce? Poate fi integrată vreuna dintre ele fără a ști cum variază X ca funcție de x, sau x ca funcție de X?

2. În ce condiții lucrul mecanic este de forma: $X(x_2 - x_1)$?

3. De ce lucrul mecanic elementar $\mathrm{d}L$ nu este, în general, o diferențială totală exactă?

4. Există vreo distincție între o stare staționară și o stare de echilibru termodinamic? Exemplificați.

5. Este căldura o funcție de stare?

6. E corect să spunem: căldura conținută în sistem este de 5 J?

7. Explicați deosebirea dintre căldură și energia internă.

8. De ce este esențială punerea indicelui jos la o derivată parțială pentru a arăta parametrul care se menține constant?

9. Dați exemple de sisteme deschise și sisteme închise.

10. Ce este o stare termodinamică? Prin cîți parametri intensivi independenți se caracterizează un sistem termodinamic omogen?

11. Care este deosebirea dintre un parametru extensiv și unul intensiv?

12. Dați exemple de sisteme care nu sînt în stare de echilibru termodinamic precum și de altele care sînt într-o astfel de stare.

13. Cum se reprezintă grafic un proces termodinamic într-un plan PV sau TS? Ce semnificație are aria de sub o curbă într-un astfel de plan?

14. Arătați cum se poate determina C_V fără măsurători directe.

15. Dacă pentru un gaz ideal C_V = constant, trebuie ca și C_P să fie la fel? Dar pentru un gaz real?

16. În ce condiții: PV^γ = const? ($\gamma = C_P/C_V$).

17. Care din parametrii următori sînt extensivi și care intensivi.

$$P, V, T, U, Q, S, F, H \text{ și } G?$$

18. Definiți entalpia. De ce variația entalpiei este egală cu cantitatea de căldură într-un proces izobar și nu în alte tipuri de procese?

19. Ce este coeficientul de compresibilitate? De ce în definiția lui intervine semnul minus?

20. Care este conținutul fizic al principiului al II-lea al termodinamicii și care este formularea lui matematică?

21. Definiți și exemplificați noțiunile de proces reversibil și ireversibil.

22. Cum explicați unui nespecialist conceptul de entropie?

23. O mașină termică cu o singură sursă termică contrazice principiul I, al II-lea sau ambele principii?

24. În ce condiții variația entropiei unei substanțe ce suferă un proces adiabatic va fi egală cu zero?

25. Definiți temperatura și presiunea cu ajutorul derivatelor parțiale ale altor mărimi.

26. Este valabilă întotdeauna relația: $\mathrm{d}S = \dfrac{\mathrm{d}Q}{T}$?

27. Ce se întîmplă cu entropia sistemului cînd doi constituienți se amestecă într-un vas izolat?

28. De ce cînd amestecăm două gaze identice entropia nu variază?

29. Care este baza conceptuală și definiția temperaturii absolute?

30. Corespunde $-10°\mathrm{F}$ unei temperaturi absolute negative?

31. Poate entropia unui sistem vreodată să descrească?

32. De ce entropia este o măsură a dezordinii?

33. În ce circumstanțe măsurarea energiei transferate sistemului sub formă de căldură și cunoașterea temperaturii ne permit să deducem valoarea entropiei sistemului?

34. Care dintre mărimile: temperatură, energie, entropie, au înțeles în stările de neechilibru și de ce?

35. Un proces este reprezentat într-o diagramă TS printr-o curbă. Ce arie are suprafața mărginită de curbă și axa T?

36. Ce este un proces izentropic? Ce procese pot fi aproximate ca fiind izentropice?

37. Un vas izolat este împărțit printr-un perete în două compartimente egale, fiecare conținînd aer în aceleași condiții de presiune și temperatură. Ce puteți spune despre variația entropiei întregului sistem după înlăturarea peretelui despărțitor?

38. Ce este producerea de entropie?

39. Analiza unui proces arată o producere de entropie de $-0{,}02 \dfrac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg\,K}}$. Comentați acest rezultat.

40. Ce sînt coeficienții Onsager L_{ij}? Pot fi ei deduși în termodinamică?

41. În ce condiții $L_{ij} = L_{ji}$?

42. Poate fi definit zeroul absolut al entropiei?

43. Ce sînt funcțiile caracteristice și care este scopul introducerii lor?

44. Ce este o fază? Dar un component?

45. Ce semnificație are potențialul chimic?

46. Care este condiția de echilibru a unui amestec de substanțe care reacționează chimic între ele și sînt menținute la P și T = const?

47. Care este legătura dintre potențialul chimic și funcția lui Gibbs în cazul unui amestec de substanțe care nu reacționează chimic?

48. În ce constă regula fazelor dată de Gibbs?

49. Care este numărul maxim de faze ce pot coexista în echilibru în cazul unui amestec format din trei componenți?

50. Ce se înțelege prin noțiunea de grad de libertate termodinamic al sistemului?

51. Cîte grade de libertate posedă un sistem unifazic, unicomponent? Dar sistemul format din 3 faze ale aceluiași component?

52. De ce radiația termică de echilibru poate fi considerată un sistem termodinamic?

53. Ce este presiunea de radiație?

54. Credeți că termodinamica poate fi utilizată în studiul interiorului stelelor?

55. Cu ajutorul a cîți parametri se definește starea unui gaz polarizat din punct de vedere electric?

Fizica statistică

1. Comentați deosebirea dintre o microstare și o macrostare.

2. E corect să spunem că un sistem în stare de echilibru se află totdeauna în aceeași microstare?

3. Poate avea un atom o energie arbitrară? Dar un corp macroscopic?

4. În ce constă principiul indiscernabilității particulelor identice și care sînt consecințele lui în fizica statistică?

5. Comentați noțiunile de probabilitate matematică și probabilitate termodinamică.

6. De ce starea cea mai probabilă este importantă chiar cînd probabilitatea respectivă este mică?

7. Care este semnificația faptului că microscopic entropia se definește prin intermediul funcției logaritmice?

8. În ce constă principiul echipartiției energiei pe grade de libertate? Este el valabil și în statistica cuantică?

9. Ce puteți spune aplicînd principiul echipartiției energiei despre variația căldurii specifice a gazelor sau solidelor cu temperatura?

10. Ce este temperatura caracteristică?

11. Ce semnificație are spațiul fazelor? Dar traiectoriile în spațiul fazelor?

12. Ce se înțelege în fizica statistică prin funcție de distribuție și ce reprezintă, în particular, funcția de distribuție a vitezelor?

13. În ce condiții unui gaz i se aplică distribuția Maxwell-Boltzmann?

14. Ce este funcția de partiție și care este importanța ei? Dar integrala (suma) de stare?

15. Este funcția de partiție un parametru intensiv sau extensiv și de ce?

16. Care este avantajul tratării statisticii clasice prin metoda lui Gibbs față de cea Maxwell-Boltzmann?

17. Justificați necesitatea introducerii noțiunii de ansamblu în statistica lui Gibbs.

18. În ce constă ipoteza ergodică și care este importanța ei?

19. Cunoașteți exemple din alte domenii în care se substituie valoarea medie în raport cu timpul cu valoarea medie

în raport cu ansamblul? Ce ipoteză trebuie să stea la baza unei astfel de substituții?

20. Ce semnificație fizică se atribuie valorilor medii în raport cu ansamblul statistic?

21. La ce servește cunoașterea densității de probabilitate în statistica lui Gibbs, respectiv a funcției de distribuție în statistica lui Maxwell-Boltzmann?

22. Care este interpretarea statistică a principiului al II-lea al termodinamicii?

23. În ce condiții sînt valabile distribuțiile: microcanonică, canonică și macrocanonică? Conduc ele la rezultate fizice diferite?

24. Legile de distribuție canonică și microcanonică sînt descrise de funcții complet deosebite. În ce sens trebuie înțeleasă echivalența termodinamică a celor două tipuri de ansambluri?

25. Care este funcția termodinamică caracteristică în distribuția microcanonică? Dar în cele canonică și macrocanonică?

26. Moleculele unui gaz monoatomic ce se găsesc într-un vas menținut la temperatura T ies printr-un orificiu făcut în unul dintre pereții vasului. Cum va fi energia cinetică medie a moleculelor care ies față de cea a moleculelor din vas: mai mare, mai mică, sau la fel și de ce?

27. Cum se definește temperatura statistică?

28. Dați explicația statistic cuantică a paradoxului lui Gibbs.

29. Exemplificați importanța studiului statistic a fluctuațiilor. Ce rol joacă fluctuațiile în termodinamică și de ce?

30. În ce condiții cunoașterea valorii medii și a dispersiei (fluctuația pătratică medie) descrie în mod suficient comportarea reală a unei mărimi?

31. Întotdeauna valoarea medie a produsului a două mărimi este egală cu produsul valorilor medii respective?

32. Ce este mișcarea browniană și care este procesul macroscopic echivalent ei?

33. În ce condiții ecuația de transport a lui Boltzmann conduce la legea de distribuție a vitezelor lui Maxwell?

34. Pe ce ipoteze fizice simplificatoare se bazează deducerea ecuației lui Boltzmann și în consecință care sînt limitele sale de aplicabilitate?

35. Care este semnificația fizică a teoremei H, dată de Boltzmann?

36. Explică fizica statistică caracterul ireversibil al proceselor macroscopice?

37. Indicați calea prin care se pot stabili ecuațiile hidrodinamicii plecînd de la ecuația lui Boltzmann.

38. Ce ecuații cinetice cunoașteți în cazul gazelor dense?

39. Există o legătură biunivocă între nivelele energetice ale unui sistem și stările lui cuantice?

40. Ce se numește un gaz degenerat, dar un nivel degenerat?

41. Care este criteriul fizic după care stabilim dacă o microparticulă este un boson sau un fermion? Dar cel matematic?

42 Care este principiul fundamental care distinge bosonii de fermioni?

43. În ce condiții îi putem aplica unui sistem statistica clasică și cînd este necesară tratarea cuantică?

44. Ce este pragul (nivelul) Fermi și ce rol joacă el?

45. Există vreo deosebire între distribuția bosonilor și cea a fermionilor pe nivele energetice la $T = 0$ K? Dar la temperaturi obișnuite?

46. Prin ce se deosebește gazul electronic în metale de un gaz obișnuit și ce consecințe atrage aceasta după sine?

47. În termodinamică principiul al III-lea era considerat un rezultat experimental. Arătați că el este o manifestare a proprietăților cuantice ale gazelor bosonic și fermionic.

48. În ce constă fenomenul de condensare bosonică? Pentru ce sisteme are el loc și în ce condiții?

49. Ce este densitatea spectrală de energie? Arătați de ce în cazul corpului negru ea este o funcție universală de frecvență și temperatură.

50. Indicați ce metode statistice de determinare a constantei lui Planck cunoașteți.

51. Cum se explică schimbarea culorii corpului care radiază, cînd temperatura lui variază?

52. Cunoașteți vreo metodă de stabilire a temperaturii corpurilor foarte fierbinți cum ar fi stelele sau unele cuptoare?

53. Știți în ce a constat „catastrofa ultravioletă"? Cine și cum a rezolvat situația critică creată?

54. De ce potențialul chimic al gazului fotonic este egal cu zero?

55. Care sînt fundamentele teoriei cuantice a căldurii specifice la solide și gaze?

EXERCIȚII

Enunțuri

Cap. I. Noțiuni fundamentale. Principiile 0 și I ale termodinamicii

1. Să se arate că dacă fiecare dintre variabilele x, y, z este funcție diferențiabilă de celelalte două, considerate independente, sînt valabile relațiile

a) $\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$; b) $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$

2. a) Să se demonstreze că dacă forma de două variabile

$$df = X(x, y)\,dx + Y(x, y)\,dy,$$

este o diferențială totală exactă, atunci are loc condiția

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y.$$

b) Presupunînd că funcțiile X și Y sînt univoce, continue și derivabile, iar $Y \neq 0$, să se arate că forma $đf$ posedă întotodeauna factor integrant, adică o formă diferențială de două variabile este totdeauna olonomă.

3. Să se stabilească care dintre formele diferențiale de mai jos este diferențială totală exactă, determinînd, acolo unde este cazul, și funcția z respectivă

$đz_1 = xdy + ydx$; $đz_2 = xdy - ydx$;

$đz_3 = xydx + xydy$; $đz_4 = x^2ydy + y^2xdx$;

$đz_5 = (x+y)\,dy + (x-y)\,dx$; $đz_6 = (x+y)\,dx + (x-y)\,dy$.

4. R fiind o constantă nenulă să se arate că expresia

$$đQ = C(T)\,dT + RT\frac{dV}{V},$$

nu este o diferențială totală exactă, dar că ea posedă factor integrant și să se integreze.

5. Să se determine funcția $f(V, T)$ din condiția ca expresiile $\mathrm{d}U$ de mai jos să fie diferențiale totale exacte. Să se calculeze apoi funcțiile U corespunzătoare

a) $\mathrm{d}U = c(T)\,\mathrm{d}T + f(V, T)\,\mathrm{d}V$;

b) $\mathrm{d}U = \left[c(T) + \frac{a(T)}{V}\right]\mathrm{d}T + f(V, T)\,\mathrm{d}V$.

6. a) Să se arate că în cazul unei forme Pfaff de trei variabile (se pot considera, în general, forme de n variabile)

$$\mathrm{d}F = X(x, y, z)\,\mathrm{d}x + Y(x, y, z)\,\mathrm{d}y + Z(x, y, z)\,\mathrm{d}z,$$

condiția ca ea să fie o diferențială totală exactă poate fi scrisă în una dintre formele echivalente

$$\operatorname{rot}\vec{R} = 0, \quad \text{unde} \quad \vec{R} = \vec{R}(X, Y, Z), \quad \text{sau} \quad \oint \mathrm{d}F = 0.$$

b) Formele Pfaff de trei sau mai multe variabile nu posedă, în general, factor integrant. Convingeți-vă de lucrul acesta considerind expresia

$\mathrm{d}F = x\mathrm{d}y + k\mathrm{d}z$, unde k este o constantă diferită de 0.

7. Fie $M_1(x_1, y_1)$ și $M_2(x_2, y_2)$ două puncte în planul xy astfel ca $x_1 \neq x_2$, $y_1 \neq y_2$ și fie formele diferențiale

$$\mathrm{d}z_1 = \mathrm{d}x + \mathrm{d}y; \qquad \mathrm{d}z_2 = x\mathrm{d}x + x\mathrm{d}y.$$

Integrînd pe $\mathrm{d}z_1$ și $\mathrm{d}z_2$ după dreptele

$$(x_1, y_1) \dashrightarrow (x_2, y_1) \dashrightarrow (x_2, y_2) \qquad \text{(I)}$$

$$(x_1, y_1) \dashrightarrow (x_1, y_2) \dashrightarrow (x_2, y_2) \qquad \text{(II)}$$

să se arate că

a) $\int_{(I)} \mathrm{d}z_1 = \int_{(II)} \mathrm{d}z_1 = z_1(M_2) - z_1(M_1)$, unde $z_1 = x + y$;

b) $\int_{(I)} \mathrm{d}z_2 \neq \int_{(II)} \mathrm{d}z_2$ și să se determine factorul integrant al lui $\mathrm{d}z_2$.

8. Mărimile termodinamice numite extensive sînt proporționale cu numărul de particule al sistemului (masa), în vreme ce mărimile intensive sînt parametri de echilibru, independenți de numărul de particule. Care dintre mărimile de mai jos sînt extensive și care intensive: U, L, Q, P, T, S, $H = U + PV$, $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$, $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$, C_P, C_V, V, $F = U - TS$, $G = F + PV$, $\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T}$?

9. Conform legii tranzitivității echilibrului termic, două corpuri în echilibru termic cu al treilea sînt în echilibru între ele. Să se demonstreze că de aici decurge principiul 0 care afirmă că există o funcție de stare numită temperatură empirică, $\theta = f(P, V)$, în așa fel încît echilibrul termic dintre sistemele 1 și 2 reclamă egalitatea temperaturilor celor două sisteme.

10. Să se determine coeficientul de dilatare cubică $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, și coeficientul de compresibilitate izoterm $k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$: a) pentru un gaz ideal; b) pentru un gaz Van der Waals.

11. Propagarea undelor elastice într-un gaz se face în mod adiabatic cu viteza $v_s = \left(\frac{1}{\rho k_S}\right)^{1/2}$, unde ρ este densitatea, iar $k_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$. a) Să se găsească k_S pentru un gaz ideal. b) Să se explice de ce măsurînd v_s se poate calcula $\gamma(\gamma = C_P/C_V)$. c) Să se arate că v_s depinde doar de T.

12. a) Să se stabilească formula care leagă coeficienții termodinamici:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

b) Să se verifice relația $k_T = \alpha/P\beta$ calculînd în mod direct coeficienții α, β, k_T pentru un gaz ideal, sau pentru un gaz Van der Waals.

c) Să se deducă relația ce există între coeficienții α și k_T pentru un gaz Van der Waals.

13. a) Să se demonstreze că într-un proces cvasistatic, avem

$$\mathrm{d}P = k_T^{-1}\left(\alpha\,\mathrm{d}T - \frac{\mathrm{d}V}{V}\right),$$

unde $k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, $\qquad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

b) Să se arate că între coeficienții termodinamici α și k_T există relația : $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial k_T}{\partial T}\right)_P$.

14. a) Să se determine ecuația de stare a unei substanțe pentru care se cunosc coeficienții termodinamici

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = f(T) \text{ și } k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P}.$$

b) În ce condiții se obține chiar ecuația de stare a gazului ideal?

15. Fie o bară caracterizată prin ecuația de stare

$$\mathrm{F} = AT\left[\frac{l}{l_0} - \left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right],$$

unde : F este mărimea forței ce acționează în lungul barei, T — temperatura, A — o constantă, l — lungimea barei l_0 — lungimea în lipsa forței ; l_0 este funcție de temperatură.

a) Să se deducă expresia modulului izoterm al lui Young, Y_T.

b) Să se determine coeficientul de dilatare liniară, λ.

16. Să se deducă ecuația de stare a unei substanțe pentru care coeficientul de dilatare în volum, α, și coeficientul de compresibilitate izoterm, k_T, sînt dați de expresiile : $\alpha = \frac{V-a}{VT}$, $k_T = \frac{3(V-a)}{4PV}$ (a = const).

17. a) Să se găsească ecuația de stare a unui lichid care are coeficientul de compresibilitate izoterm $k_T = a\,[1 + b\,(T - T_0)]$, iar coeficientul de dilatare în volum

$\alpha = c(1 - rP)$, unde $a = 2{,}52 \cdot 10^{-5}$ atm^{-1}, $b = 2 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}, $T_0 = 273$ K, $r = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ atm^{-1}, $c = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}.

b) Inițial lichidul are temperatura $T_0 = 273$ K și $P_0 = 0$. La ce temperatură presiunea devine $P = 100$ atm, dacă în cursul procesului volumul rămîne constant?

18. Se dau : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-b}$, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$. Să se calculeze : $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ și $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ și să se găsească ecuația de stare corespunzătoare.

19. Să se scrie ecuația lui Van der Waals : $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT$, sub forma dezvoltării de virial.

20. Fie un gaz ce se supune ecuației de stare Dietericci

$$P = \frac{nRT}{V - nb}\exp\left(-\frac{na}{PTV}\right),$$

unde a și b sînt constante ce caracterizează substanța, iar n este numărul de moli. Să se arate că în punctul critic, presiunea, volumul și temperatura sînt date de formulele :

$$P_c = \frac{a}{4b^2 e^2}; \quad V_c = 2nb; \quad T_c = \frac{a}{4Rb}.$$

21. Să se arate că în cazul gazului Van der Waals, parametrii de stare a gazului în starea critică verifică relația : $P_c v_c / kT_c = 3/8$.

22. Să se determine temperatura Boyle, T_B, a unui gaz care satisface ecuației de stare Berthelot :

$$\left(P + \frac{a}{V^2 T}\right)(V - b) = RT.$$

23. Să se evalueze temperatura Boyle a oxigenului presupunînd că el satisface ecuația Van der Waals în care : $a = 1{,}35$ m^{6}at/kmol^2, $b = 0{,}03$ m^3/kmol.

24. Pentru sistemele descrise prin parametrii de stare P, V, T căldura elementară primită într-un proces cvasistatic poate fi scrisă în una din formele

$$(1)\quad dQ = C_V dT + l_V dV = C_P dT + l_P dP = m_V dV + m_P dP,$$

unde coeficienții care intervin depind și ei de P, V, T. Să se demonstreze că

a) $m_V = l_V C_P/(C_P - C_V)$; $m_P = -l_P C_V/(C_P - C_V)$;

$m_V/l_V + m_P/l_P = 1$.

b) $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -(C_P - C_V)/l_P$; $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = (C_P - C_V)/l_V$,

indicîndu-se sensul fizic al coeficienților respectivi.

25. Ținînd seama de definițiile coeficienților α, k_T (vezi exercițiul 10) și $\gamma = C_P/C_V$, să se stabilească relațiile

a) $\Gamma = \frac{V}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, unde $\Gamma = \frac{\alpha V}{k_T C_V}$;

b) $\gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$; $\frac{\gamma}{\gamma - 1} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$;

$-\frac{1}{\gamma - 1} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$;

c) $\gamma = k_T/k_S$.

26. a) Să se arate că lucrul mecanic efectuat de un gaz ideal în cursul unei transformări adiabatice este $nR(T_2 - T_1)/(\gamma - 1)$.

b) Ce lucru mecanic efectuează un mol de gaz care se dilată izoterm și cvasistatic la temperatura de 20°C din starea cu presiunea $P_1 = 20$ atm în starea cu presiunea $P_2 = 1$ atm.

27. Un cilindru conține un volum $V_1 = 10$ l aer la presiunea $P_1 = 3$ atm și temperatura $T_1 = 300$ K. Care este noul volum și noua temperatură a gazului dacă presiunea a) se dublează brusc; b) se dublează lent.

28. Să se determine lucrul mecanic de polarizare a unității de volum a unui dielectric izotrop: a) dacă sistemul este adus de la ∞ în cîmpul generat de o sarcină fixă; b) dacă se

aplică o diferență de potențial plăcilor unui condensator care include sistemul.

29. Să se obțină expresiile lucrului mecanic de magnetizare ale unui sistem plasat într-un cîmp magnetic.

30. Un gaz ideal, avînd presiunea $P = 2$ atm și temperatura $T = 300$ K ocupă un volum de 0,5 m^3. Gazul se destinde întîi în mod adiabatic pînă la volumul $V = 1{,}2$ m^3, apoi se comprimă izobar pînă la volumul inițial, iar în final presiunea sa crește izocor pînă cînd gazul revine la starea lui inițială. Reprezentînd procesele într-o diagramă VP să se găsească: a) temperatura la sfîrșitul fiecărei transformări; b) lucrul mecanic efectuat în timpul ciclului. Se dă exponentul adiabatic $\gamma = C_P/C_V = 1{,}4$.

31. Un gaz ideal se găsește inițial în starea descrisă de parametrii: $T_1 = 300$ K, $P_1 = 3$ atm, $V_1 = 4$ m^3. Gazul se destinde izoterm pînă la $V = 16$ m^3. Apoi, are loc un proces izocor, urmat de o comprimare adiabatică, ce aduce gazul în starea inițială. Știind că $\gamma = 1{,}4 : 1$) să se deseneze ciclul în diagramele $P\,V$ și $T\,S$, determinînd datele numerice ale parametrilor de stare în punctele finale ale celor trei procese: 2) să se calculeze lucrul mecanic efectuat de gaz în timpul ciclului.

32. O cantitate de oxigen, care se presupune gaz ideal, ocupă inițial volumul $V_i = 1$ l la presiunea $P_i = 2$ atm. Sistemul este trecut în mod cvasistatic în starea finală cînd $V_f = 4$ l, în următoarele moduri: 1) printr-o expansiune adiabatică $i \to f$; 2) printr-o expansiune izotermă $V_i \to V_f$, urmată de o variație izocoră a presiunii; 3) printr-o transformare izocoră $P_i \to P_f$, urmată de o expansiune izobară. Să se verifice afirmația că lucrul mecanic efectuat de sistem la trecerea $i \to f$ depinde, în general, de drumul urmat. Se dă exponentul adiabatic $\gamma = C_P/C_V = 1{,}4$.

33. a) Un fir metalic de lungime $l = 100$ cm, modul Young $Y = 2 \cdot 10^6$ kgf/cm^2 și arie a secțiunii transversale $s = 0{,}001$ cm^2 se află la 0°C sub acțiunea unei forțe F ce acționează de-a lungul firului. Procesul alungirii firului este cvasistatic și izoterm. Să se calculeze lucrul mecanic efectuat prin creșterea forței de la 0 la 10 kgf.

b) Se consideră o variantă a problemei din a) în care volumul nu mai este constant, iar coeficientul Poisson al firului, $\nu = 0{,}3$. Cît este lucrul mecanic suplimentar efectuat împotriva presiunii atmosferice?

34. Într-un cilindru cu piston sînt 5 l de apă la $T = 293$ K. Se dau coeficientul de dilatare în volum $\alpha = 2 \cdot 10^{-4}$ K^{-1} și cel de compresibilitate $k_T = 4 \cdot 10^{-10}$ m^2/N. Să se calculeze lucrul mecanic efectuat în următoarele procese cvasistatice: a) izoterm, de creștere a presiunii de la 1 atm la 100 atm; b) izobar ($P = 1$ atm), dacă temperatura crește de la 0°C la 80°C.

35. Un gaz ideal trece din starea $P_i = 60$ N/m^2, $V_i = 1$ m^3, în starea $P_f = 3$ N/m^2, $V_f = 4$ m^3 prin procesele descrise de ecuațiile: a) $P = 64/V^2$ și b) $P = 84 - 24\,V$ (vezi figura de la răspuns la exercițiu). a) Să se calculeze lucrul mecanic efectuat în cele două procese; b) să se stabilească dependența temperaturii de presiune pentru fiecare proces.

36. Să se evalueze energia transferată prin contact termic cu un mol de gaz din exercițiul precedent, dacă în ambele procese are loc o creștere infinitezimală a volumului. Se va considera $C_V = \text{const}$.

37. Fie un vas despărțit în două compartimente, A și B, care comunică printr-un robinet. Compartimentul A conține un gaz, iar B este vidat. Deschizînd robinetul, gazul va trece din A în B. Alegeți care dintre alternativele de mai jos se realizează și de ce: a) gazul efectuează lucrul mecanic; b) gazului i se transferă din exterior energie sub formă de lucru mecanic; c) nu există lucru mecanic în acest proces.

38. a) Să se arate că în general cantitatea de căldură $đQ$ nu este diferențială totală exactă.

b) Să se demonstreze același lucru pentru lucrul mecanic $đL = -P\,dV$.

39. a) Un mol de gaz ideal la temperatura T are energia internă: $U = U_0 + C_V T$. Să se determine temperatura finală a gazului după o destindere adiabatică în vid.

b) Să se exprime variația energiei interne a unui gaz ideal ce se dilată izobar de la volumul V_1 la volumul V_2.

40. Să se calculeze variația energiei interne ca urmare a evaporării unui mol de apă la $P = 1$ atm și $T = 100$°C. Se dă volumul molar al apei $= 18{,}8$ cm^3/mol și cel al vaporilor $= 3{,}02 \cdot 10^4$ cm^3/mol în aceste condiții, precum și căldura latentă de evaporare $= 4{,}06 \cdot 10^4$ J/mol.

41. Evaluați energia transferată unui mol de gaz ideal sub formă de lucru mecanic într-o comprimare cvasistatică adiabatică în decursul căreia volumul gazului variază de la V_1 la V_2.

42. Un gaz ideal trece cvasistatic în condiții adiabatice din starea (P_1, V_1, T_1) în starea (P_2, V_2, T_2). Să se arate că dacă se transmite gazului aflat în starea finală (la volum constant), o căldură egală cu lucrul mecanic efectuat de gaz în timpul procesului, temperatura sa devine cea inițială.

43. a) Să se deducă ecuația adiabatei unui gaz ideal.

b) Să se determine în ce condiții adiabata ($đQ = 0$) coincide cu izoterma ($dT = 0$).

44. Să se stabilească formula lui Reech, $\gamma = k_T/k_S$, care leagă coeficienții de compresibilitate izotermă și adiabatică ai unui gaz ideal $\left(\gamma = \dfrac{C_P}{C_V}\right)$.

45. Să se determine viteza unei unde sonore ce se propagă într-un gaz real descris de ecuația Van der Waals.

46. a) Utilizînd relația

$$(1) \qquad T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P,$$

să se determine energia internă a unui mol de gaz ideal.

b) Să se arate că dacă $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, avem și $\left(\dfrac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$.

c) Folosind formula (1) să se determine energia internă a unui mol de gaz Van de Waals.

47. Fie un mol de gaz Van der Waals monoatomic cu energia internă

$$(1) \qquad U = C_V T - \frac{a}{V} = \frac{3RT}{2} - \frac{a}{V} \qquad (a = \text{const}).$$

Care este temperatura finală a gazului, dacă el se găsește inițial la temperatura T_1 și ocupă volumul V_1 și apoi se destinde adiabatic în vid pînă la volumul V_2?

48. Un litru de gaz ideal avînd temperatura $T = 300$ K și presiunea $P = 15$ atm se destinde izoterm pînă la volumul $V = 10$ l. Să se calculeze: lucrul mecanic, L, variația energiei interne, ΔU, căldura, Q, și variația entalpiei, ΔH, ce intervin în acest proces.

49. a) Să se exprime capacitatea calorică, C_P, cu ajutorul entalpiei, $H = U + PV$.

b) Să se arate că în cazul unui proces adiabatic ce are loc într-un sistem a cărui energie internă, $U = U(T, P)$ are loc relația

$$C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right].$$

50. a) Să se demonstreze formula

$$(1) \qquad C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

51. Să se stabilească relația

$$C_P - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \text{ unde } H = U + PV.$$

52. Să se găsească expresiile coeficienților: C_P, C_V, $l = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}V}\right)_T$, $h = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}P}\right)_T$ cu ajutorul energei interne, U, și a entalpiei, $H = U + PV$.

53. Un fluid are energia internă: $U = U_0(T) + PA(T)$ și ecuația de stare: $PV = nRT + V^{-1}B(T)$. Să se calculeze capacitățile lui calorice, C_P și C_V.

54. Un mol de gaz ideal parcurge ciclul: $(P_1, V_1) \to (P_1, V_2)$; $(P_1, V_2) \to (P_2, V_2)$; $(P_2, V_2) \to (P_2, V_1)$; $(P_2 V_1) \to (P_1, V_1)$. Să se evalueze lucrul mecanic efectuat și căldura absorbită de gaz în timpul ciclului.

55. Să se calculeze energia transferată sub formă de căldură și lucrul mecanic efectuat de un mol de gaz ideal în transformarea ciclică: $(T_1, V_1) \to (T_2, V_1) \to (T_2, V_2) \to (T_1, V_2) \to (T_1, V_1)$.

56. Un mol de gaz ideal, care are inițial presiunea P_1 și volumul V_1 se extinde liber, în condiții adiabatice, până la volumul V_2. El este comprimat apoi cvasistatic până la volumul V_1 printr-un proces izobar ($P = P_2$). În sfîrșit, gazul este încălzit la volum constant ($V = V_1$) până cînd presiunea sa devine P_1 (ciclul Mayer). Să se demonstreze cu ajutorul acestui ciclu relația lui Mayer $C_P - C_V = R$.

57. Să se arate că pentru un gaz ideal definit în maniera cea mai generală (C_P și C_V nu sînt constante), are loc relația

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_P.$$

58. Considerînd oxigenul un gaz Van der Waals pentru care se dau: $c_V = 20{,}8 \cdot 10^3$ J mol^{-1} kg^{-1} °C^{-1}; $a = 138 \cdot 10^3$ Nm^4 mol^{-2} kg^{-2} și $u_f - u_i = c_V(\theta_f - \theta_i) + a(v_i^{-1} - v_f^{-1})$, vom presupune că el suferă o destindere adiabată în vid de la densitatea $\rho_i = 0{,}25$ kg mol m^{-3} la $\rho_f = 0{,}083$ kgmolm^{-3}. Să se evalueze variația temperaturii gazului în acest proces.

59. Un gaz ideal se găsește inițial într-un vas izolat la presiunea P_1 și temperatura T_1. El se destinde cvasistatic și adiabatic printr-o supapă într-un cilindru cu piston pînă cînd presiunea sa devine egală cu P_2 — presiunea menținută de cealaltă parte a pistonului. a) Presupunînd cilindrul izolat, fără frecări, iar volumul inițial închis de piston — zero, să se determine temperatura finală T_2 a gazului în vas. b) Să se calculeze numărul de kilomoli rămas după destindere, n_2, dacă se știe că numărul inițial de kilomoli era n_1.

60. Fie din nou sistemul din problema precedentă, în care u_1 și u_2 sînt energiile interne molare ale gazului din vas în stările inițială și finală, iar T', v', u' respectiv: temperatura, volumul molar și energia internă molară a gazului din cilindru după expansiune. Să se arate că au loc relațiile

a) $$u_1 - (n_2/n_1)\, u_2 = \left(1 - \frac{n_2}{n_1}\right)(u' + P_2 v').$$

b) $$T' = (T_1 \gamma^{-1}) \frac{1 - P_2/P_1}{1 - (P_2/P_1)^{1/\gamma}}.$$

61. Un recipient vidat, izolat din punct de vedere termic, este în contact cu atmosfera unde presiunea este P_0 și temperatura T_0, pînă cînd presiunea sa devine egală cu P_0. Presupunînd că aerul se comportă ca un gaz ideal cu capacități calorice constante, să se arate că temperatura finală a aerului din recipient este $T = \gamma T_0$ ($\gamma = C_P/C_V$).

62. Un mol de vapori supraîncălziți au energia internă și ecuația de stare date, respectiv, de relațiile

$$(1) \qquad u = nP(v - b) + c,$$

$$(2) \qquad P(v - b) = RT - aPT^{-n},$$

unde a, b, c, n sînt niște constante. Să se deducă expresiile căldurilor specifice molare: a) c_V; b) c_P.

63. a) Utilizînd principiul I al termodinamicii să se arate pentru coeficientul Γ din exercițiul 25 că: $\Gamma = V\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V^{-1} = V m_P^{-1}$.

b) Să se găsească expresia energiei interne U în presupunerea că Γ nu depinde de presiune.

64. Utilizînd principiul I al termodinamicii și notațiile din exercițiul 24 să se arate că

$$m_P = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V; \quad m_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P; \quad \left(\frac{\partial m_P}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial m_V}{\partial P}\right)_V - 1.$$

65. Să se demonstreze relațiile:

a) $$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P;$$

b) $$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

66. Căldura de formare a apei din O și H este $Q_1 = 28{,}6 \cdot 10^7$ J kmol^{-1}, iar cea de vaporizare a apei este $Q_2 = 3{,}97 \cdot 10^7$ J kmol. Să se determine căldura de formare a vaporilor de apă din elementele constitutive.

67. a) Să se arate că în condițiile cînd V sau P sînt constante, efectul termic nu depinde de reacțiile intermediare, ci doar de stările inițială și finală ale substanțelor care reacționează (regula lui Hess).

b) Să se determine prin ce se deosebește efectul termic al unei reacții la presiune constantă de efectul aceleiași reacții dacă ea se produce fără efectuarea unui lucru mecanic exterior.

68. Să se demonstreze ecuația lui Kirchhoff $\frac{đQ}{dT} = C_i - C_f$, utilizată în calculul efectului termic al unei reacții chimice.

69. Să se arate că pentru o substanță magnetică omogenă, avem $c_H = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H - H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$, în cazul cînd se neglijează variația volumului la magnetizare. Aici: M este magnetizarea, H — intensitatea cîmpului magnetic, c_H este căldura specifică la cîmp magnetic constant, iar u — energia internă a unității de volum.

70. Neglijînd variația volumului la magnetizare, să se demonstreze că are loc următoarea relație între susceptibilitatea magnetică izotermă și cea adiabatică a unei substanțe omogene

$$\varkappa_S = (c_M/c_H)\,\varkappa_T.$$

71. Să se găsească ecuația adiabatei unei substanțe paramagnetice ideale.

72. a) Fie un gaz ideal. Să se arate că într-un proces politrop în care un parametru x se menține constant, are loc ecuația

$$PV^n = \text{const}, \qquad n = (C_P - C_x)/(C_V - C_x).$$

b) În ce procese politrope capacitatea calorică C_x este negativă, pozitivă, respectiv, zero?

Cap. II. Principiile al II-lea și al III-lea ale termodinamicii. Potențiale termodinamice. Transformări de fază

1. Să se demonstreze că intersecția a două adiabate cvasistatice nu este posibilă, deoarece aceasta ar conduce la neîndeplinirea principiului al II-lea, care spune că nu se poate realiza o mașină termică care să funcționeze cu un singur izvor.

2. Două gaze ideale (cîte un mol din fiecare) avînd capacitățile calorice C'_V și C''_V se găsesc într-un cilindru, despărțite unul de altul printr-un piston mobil. Să se arate că acest sistem termic neomogen este neolonom, adică $đQ$ nu posedă factor integrant.

3. a) Să se stabilească expresia randamentului unui ciclu format din două izoterme și două adiabate (ciclul Carnot al unui gaz ideal) în funcționarea lui ca motor și ca mașină frigorifică.

b) Ciclul funcționează ca motor între temperatura $T_1 = 400$ K și $T_2 = 300$ K. Lucrul mecanic efectuat într-un ciclu este de 30 J. Se cere căldura care a fost absorbită de

la sursa T_1 şi cea cedată sursei T_2 precum şi randamentul maşinii.

4. Un gaz cu exponentul adiabatic $\gamma = C_P/C_V = 1{,}4$ este utilizat drept corp de lucru într-o maşină Carnot care funcţionează între rezervoarele $T_1 = 500$ K şi $T_2 = 300$ K. La temperatura mai înaltă maşina operează între presiunile $P_B = 15$ atm şi $P_C = 3$ atm şi volumele $V_B = 0{,}8$ l şi $V_C = 4$ l. Care sînt presiunile P_A şi P_D şi volumele V_A şi V_D între care funcţionează maşina la temperatura mai coborîtă?

5. Se consideră o maşină Carnot cu corpul de lucru un gaz ideal, care evoluează între punctele: $P = 2{,}5$ atm, $V_A = 2{,}9$ l, $T_2 = 300$ K; $P_B = 15$ atm, $V_B = 0{,}8$ l, $T_1 = 500$ K; $P_C = 3$ atm, $V_C = 4$ l, $T_1 = 500$ K; $P_D = 0{,}5$ atm, $V_D = 14{,}3$ l, $T_2 = 300$ K. Ce energie Q_1 este transferată sub formă de căldură de la corpul cald, care este randamentul maşinii şi cîtă căldură Q_2 este transferată rezervorului rece în fiecare ciclu?

6. Să se arate că ciclul Carnot are randamentul cel mai mare în comparaţie cu orice alt ciclu ce funcţionează între aceleaşi temperaturi.

7. a) Să se calculeze randamentul unei maşini termice care funcţionează după ciclul Stirling compus din izotermele $T = T_1$ şi $T = T_2$ şi izocorele $V = V_1$ şi $V = V_2$. Să se compare expresia găsită cu cea a randamentului ciclului Carnot, care funcţionează între aceleaşi temperaturi.

b) Să se figureze ciclul în diagramele $T\,V$, $P\,V$ şi $T\,S$.

8. a) Să se arate că randamentul ciclului Diesel din figură (v. p. 51), executat de un gaz ideal, are expresia

$$R = 1 - \frac{1}{\gamma}\,\frac{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} - \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma}}{\frac{V_2}{V_1} - \frac{V_3}{V_1}}, \qquad \left(\gamma = \frac{C_P}{C_V}\right),$$

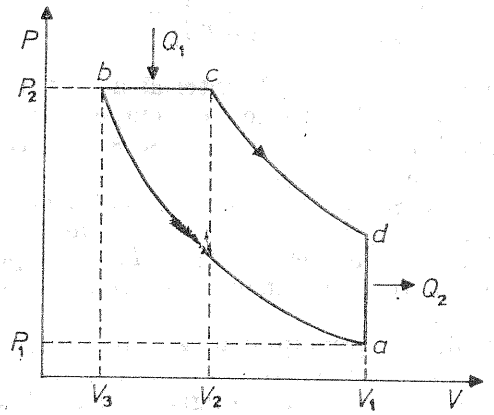
unde procesele ab şi cd sînt adiabatice.

b) Presupunînd temperaturile T_c şi T_a fixate, să se găsească temperaturile T_b şi T_d, astfel încît lucrul mecanic obţinut într-un ciclu să fie maxim.

9. Să se calculeze randamentul unei maşini termice care funcţionează după ciclul Joule, compus din două adiabate şi două izobare ($P = P_1$ şi $P = P_2$). Substanţa de lucru se consideră un gaz ideal.

10. Considerînd substanţa de lucru un gaz ideal să se determine randamentul ciclului compus din următoarele trei procese: izobar, cu temperatura iniţială T_2 şi finală T_1, adiabatic ($Q = 0$) cu temperatura iniţială T_1 şi finală T_2 şi izoterm T_2.

11. a) Fie un sistem (maşina C) care schimbă în decursul unei transformări ciclice căldurile Q_i cu sursele ce au temperaturile T_i ($i = 1,2, \ldots, n$). Să se demonstreze că are loc



inegalitatea lui Clausius: $\sum_{i=1}^{n} Q_i/T_i \leqslant 0$, în care semnul egal se realizează numai pentru ciclurile reversibile.

b) Să se arate cu ajutorul inegalităţii lui Clausius că dacă sistemul revine la starea iniţială printr-o transformare reversibilă izotermă, atunci căldura totală absorbită şi lucrul mecanic efectuat sînt nule.

12. Să se demonstreze egalitatea lui Clausius, considerînd un ciclu Carnot în care se ia drept substanţă de lucru radiaţia termică. Densitatea energiei interne a radiaţiei este $u = \sigma T^4$ ($\sigma > 0$, const), iar presiunea radiaţiei se determină din ecuaţia de stare $P = u/3$.

13. Să se arate că din imposibilitatea transferului spontan al energiei prin contact termic de la un corp rece la unul cald (fără alte schimbări) decurge imposibilitatea realizării unui ciclu în care:

$$\oint đQ/T > 0.$$

14. Se dau pentru un gaz relațiile: $PV = f(\theta)$ și $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0$. Să se demonstreze că mărimea $f(\theta)$ are sensul temperaturii absolute (θ fiind temperatura într-o scară oarecare).

15. Utilizînd ecuația fundamentală a termodinamicii să se stabilească ecuația energiei

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

16. Știind că u — energia internă a unității de volum a unui gaz fotonic este funcție doar de temperatură, iar ecuația de stare a gazului este $P = u(T)/3$, să se determine forma funcțională a funcției $u(T)$.

17. Se stabilește în mod experimental că energia internă a unui gaz și produsul dintre presiune și volumul lui specific, depind doar de temperatura T. Ce se poate spune din punct de vedere termodinamic despre ecuația de stare a unui astfel de gaz?

18. a) Utilizînd principiul al II-lea al termodinamicii să se determine expresia entropiei unui gaz ideal.

b) Să se stabilească: 1) energia internă, 2) entropia și 3) ecuația adiabatei unui mol de gaz Van der Waals.

19. a) Plecînd de la faptul că dS este o diferențială totală exactă, să se demonstreze relația

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{1}$$

b) Să se arate că din formulele: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$, se poate stabili ecuația de stare a gazului ideal. Aici: H este entalpia, P — presiunea, T — temperatura, V — volumul și U — energia internă a gazului.

20. a) Să se arate că: $C_P - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

b) Este posibil ca $C_P = C_V$ și pentru ce substanță?

c) Să se găsească $C_P - C_V$ la 300 K dacă se dau: volumul molar, $18{,}27 \cdot 10^{-3}$ m^3/kmol, coeficientul de dilatare termică, $\alpha = 2{,}89 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}, și coeficientul de compresibilitate izotermă, $k_T = 2{,}237 \cdot 10^{-11}$ m^2/N.

21. a) Fie un mol de gaz Van der Waals în afara regiunii de saturație. Să se arate că pentru acest gaz $C_V = C_V(T)$.

b) Să se determine $C_P - C_V$.

c) Folosind ecuația fundamentală a termodinamicii să se stabilească regula lui Maxwell care prevede egalitatea porțiunilor delimitate într-o diagramă PV de izoterma Van der Waals și izoterma experimentală, care coincide cu o izobară.

22. Cu ajutorul principiului al II-lea al termodinamicii ($dS = dQ/T$), să se stabilească următoarele relații referitoare la coeficienții introduși în exercițiul 24 din capitolul I:

a) $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$; $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$; $m_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$;

$m_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$; $l_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$; $l_P = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

b) $l_P m_V = -TC_P$; $l_V m_P = TC_V$; $l_V l_P = -T(C_P - C_V)$.

23. a) Să se demonstreze relațiile

$$P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P;$$

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

b) Utilizînd cea de a doua formulă din a), precum și faptul că pentru un gaz ideal $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, să se arate că în acest caz este valabilă relația: $Pf(V) = T$, unde $f(V)$ este o funcție oarecare de V.

24. Să se determine adiabata unui gaz a cărui ecuație de stare are forma: $P = P_0(1 + \alpha T - \beta V)$, iar C_V ca și α și β sînt constante.

25. 1000 g apă la 20°C sînt în contact termic cu o sursă la 80°C. a) Cu cît a variat entropia sistemului total (apă + + sursă) după stabilirea echilibrului termic? b) Care este variația entropiei sistemului total dacă apa a fost întîi pusă în contact cu o sursă de 50°C și apoi cu cea de 80°C?

c) În ce condiții apa poate fi încălzită de la 20°C la 80°C fără variație de entropie? Se dă căldura specifică a apei = $= 4{,}2 \cdot 10^3$ J/kg K.

26. a) Un mol de gaz ideal se destinde adiabatic în vid de la volumul V_1 la V_2. Să se calculeze variația de entropie în acest proces. Să se arate că procesul de destindere este ireversibil.

b) Să se calculeze variația entropiei la o comprimare izotermă a gazului de la presiunea $P_1 = 1$ atm la $P_2 =$ $= 10$ atm.

27. O bară de metal avînd temperatura de 20°C este introdusă într-o incintă menținută la temperatura de 300°C.

a) Să se demonstreze că procesul de încălzire a barei este ireversibil.

b) Să se calculeze variația entropiei barei în timpul încălzirii. Se dau: masa barei $m = 0{,}5$ kg și $c_P =$ $= 443$ J kg^{-1} K^{-1}.

28. i) Gazul ideal conținut într-un vas se destinde în altul vidat cu care este pus în legătură. Presupunînd vasele izolate adiabatic să se demonstreze că procesul respectiv este ireversibil.

ii) Să se calculeze variația entropiei în cursul procesului pentru $n = 2$ moli de gaz, dacă $V_i = 1$ l și $V_f = 4$ l.

29. O piesă metalică avînd capacitatea calorică $C_1 =$ $= 250{,}8$ J K^{-1} și temperatura $\theta_1 = 500$°C este scufundată într-o baie de ulei izolată adiabatic, avînd capacitatea calorică $C_2 = 8360$ J K^{-1} și temperatura $\theta_2 = 20$°C.

a) Să se arate că procesul de răcire a piesei este ireversibil.

b) Să se calculeze variația entropiei întregului sistem (baie + piesă).

30. Un vas închis este împărțit în 3 compartimente egale, avînd fiecare volumul V și temperatura T și conținînd cîte un mol din 3 gaze ideale diferite care nu reacționează chimic. Să se calculeze variația entropiei unuia din gaze ca urmare a procesului de difuzie, ce are loc dacă înlăturăm pereții despărțitori.

31. Două corpuri identice cu $m = 10$ kg și $c_P =$ $= 400$ J kg^{-1}K^{-1}, au respectiv temperaturile $T_a = 600$ K și $T_b = 300$ K. Să se evalueze:

a) cantitatea de energie maximă ce poate fi transferată de către sistem sub formă de lucru mecanic în absența altor rezervoare;

b) cantitatea de energie „netransferabilă" prin lucru mecanic.

32. Un corp avînd masa $m_1 = 5$ kg, căldură specifică $c_1 = 120$ J kg^{-1} K^{-1} cade de la înălțimea $h = 80$ m într-o baie de ulei cu $m_2 = 25$ kg, $c_2 = 80$ J kg^{-1}K^{-1}, care este înconjurată de un rezervor mare de apă. Se presupune că inițial cele 3 corpuri au aceeași temperatură, că piatra cade fără frecări și fără a vărsa uleiul din baie. Să se calculeze la ce înălțime s-ar putea ridica piatra din nou dacă pentru aceasta s-ar utiliza energia termică în care s-a transformat energia cinetică avută în cădere.

33. Care este energia necesară pentru a separa un mol de aer $\left(\text{format din } \frac{1}{5}\,O_2 \text{ și } \frac{4}{5}\,N_2\right)$, aflat la temperatura de 300 K și presiunea de o atmosferă, în oxigen și azot, avînd fiecare $T = 300$ K și $P = 1$ atm. Gazele se presupun ideale.

34. Fie două vase A și B ce conțin fiecare cîte un mol din același gaz ideal. Inițial, ele erau izolate termic unul de altul, ambele fiind la aceeași presiune P și avînd respectiv temperaturile T_A și T_B. Cînd cele două recipiente sînt aduse în contact termic presiunea își păstrează valoarea. Să se calculeze variația entropiei sistemului după stabilirea echilibrului termic și să se arate că ea nu este negativă.

35. a) Două vase de volum V, izolate adiabatic, conțin mase egale de gaz ideal la presiuni diferite P_1 și P_2. Vasele sînt unite printr-un tub cu robinet. Să se determine variația entropiei sistemului după deschiderea robinetului și stabilirea echilibrului termic în funcție de presiunile inițiale P_1 și P_2.

b) Cele două vase conțin gaze ideale diferite, menținute în aceleași condiții de temperatură și presiune. Să se arate că și în acest caz, în urma procesului de difuzie ce are loc prin deschiderea robinetului, entropia sistemului crește.

36. Să se stabilească ireversibilitatea proceselor de mai jos:

a) dilatarea adiabatică liberă a unui gaz de la volumul V la $V + \mathrm{d}V$ $(\mathrm{d}V > 0)$;

b) trecerea adiabatică lentă a gazului din starea cu presiunea P în cea cu presiunea $P + \mathrm{d}P$ $(\mathrm{d}P < 0)$, menținînd mereu $P = \text{const}$ (procesul Joule-Thomson).

37. Două gaze cu volumele fixate și capacitățile calorice constante, C_1 și C_2, sînt inițial izolate adiabatic unul de

celălalt și au respectiv temperaturile T_1 și T_2 ($T_1 > T_2$). O mașină Carnot cvasistatică utilizează primul gaz drept sursă caldă și pe al doilea drept sursă rece. Ea funcționează pînă cînd cele două gaze ating temperatura comună T_0. Să se determine: a) T_0 și b) lucrul mecanic efectuat de mașina Carnot. Vom presupune apoi că cele două gaze sînt aduse în contact termic direct. Să se găsească: c) temperatura finală T_0' și d) variația entropiei ΔS în acest proces, arătînd că e) $\Delta S > 0$ dacă C_1 și $C_2 > 0$.

38. a) Să se arate că:

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \equiv \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = 1.$$

b) Să se demonstreze aceeași relație considerînd o mașină termică care efectuează un ciclu ce se poate reprezenta fie în planul PV, fie în planul TS.

39. Să se demonstreze relația: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = C_V^{-1}\left(P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right)$, unde: T este temperatura, V — volumul, P — presiunea, U — energia internă, iar C_V — capacitatea calorică a sistemului la volum constant.

40. Notînd cu V — volumul, cu P — presiunea, cu T — temperatura, iar cu C_V — capacitatea calorică la volum constant a unui sistem oarecare, să se arate că are loc următoarea formulă

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V.$$

41. Să se stabilească relația lui Boltzmann: $S = k \ln W$, care leagă între ele entropia sistemului, S, și probabilitatea lui termodinamică de realizare, W.

42. Să se arate că în cazul unei radiații termice ce se dezvoltă într-o cavitate menținută la temperatură constantă: a) izentropa poate fi pusă sub forma $PV^{4/3} = \text{const}$, unde P este presiunea radiației, iar V volumul cavității; b) capacitatea calorică la presiune constantă a radiației este infinită.

43. a) Să se determine în ce măsură variază probabilitatea termodinamică W a unui sistem format din două corpuri ce au temperaturile de 27°C și, respectiv, 28°C dacă ele sînt aduse în contact termic pentru intervalul în care de la corpul cu temperatura mai mare trece la cel cu temperatura mai mică cantitatea de energie sub formă de căldură, $Q = 10^{-7}$ J.

b) Să se stabilească cum se schimbă rezultatul punctului precedent dacă $Q = 10^{-18}$ J și ce consecințe atrage după sine aceasta.

44. Să se găsească expresia entropiei unui gaz care satisface următoarele relații: $V = V_0\ [1 + a(T - T_0)]$, $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0$, $C_P = \text{const}$, unde: V este volumul gazului, P — presiunea, T — temperatura, C_P — capacitatea calorică la presiune constantă, V_0 și T_0 sînt, respectiv, volumul și temperatura în starea inițială, iar a este o constantă.

45. În cazul unei substanțe paramagnetice pentru care se neglijează lucrul mecanic de variație al volumului, ecuația fundamentală a termodinamicii se scrie sub forma

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u - H\,\mathrm{d}M,$$

unde s și u sînt respectiv entropia și energia internă a unității de volum, H este intensitatea cîmpului magnetic, iar M — magnetizarea. Să se arate că dacă energia internă u nu depinde de cîmpul magnetic H, adică $u = u(T)$, atunci magnetizarea $M = M(H/T)$.

46. Prin măsurători experimentale s-a stabilit că într-un domeniu de temperaturi dat magnetizarea M a unei substanțe paramagnetice depinde doar de raportul H/T, adică $M = M(H/T)$, unde H este intensitatea cîmpului magnetic. a) Să se demonstreze că în acest caz energia internă a unității de volum, u, nu depinde de magnetizare. b) Să se găsească forma funcțională a entropiei substanței paramagnetice.

47. Considerînd o substanță paramagnetică ce se supune legii lui Curie, $M = CH/T$, (M — magnetizarea, H — intensitatea cîmpului magnetic, C — o constantă numită constanta lui Curie), să se stabilească că în condițiile modificării adiabatice a temperaturii, are loc relația

$$\mathrm{d}T = CHc_H^{-1}\,T^{-1}\,\mathrm{d}H,$$

unde c_H este capacitatea calorică a unității de volum la cîmp magnetic constant.

48. a) Să se arate că pentru orice substanţă paramagnetică are loc relaţia

$$\left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T = -T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M + H,$$

unde: u este energia internă a unităţii de volum, M — magnetizarea, iar H — intensitatea cîmpului magnetic.

În condiţiile în care substanţa paramagnetică satisface legea lui Curie, să se demonstreze că: b) energia ei internă depinde doar de temperatură şi că c) c_M — căldura specifică la magnetizare constantă este şi ea funcţie doar de temperatură.

49. a) Ţinînd seama de expresiile diferenţiale ale funcţiilor caracteristice U, H, F şi G (unde U este energia internă, H — entalpia, F — energia liberă şi G — entalpia liberă), să se demonstreze relaţiile lui Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P;$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T.$$

b) Să se determine funcţia caracteristică în variabilele T, F.

c) Să se arate că entropia este funcţie caracteristică în variabilele P şi H. Să se determine apoi coeficientul $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)$, care intervine în efectul Joule-Thomson.

50. Să se găsească funcţiile caracteristice U, H, F şi G ale unui gaz ideal (U — energia internă; H — entalpia; F — energia liberă şi G — entalpia liberă).

51. Să se demonstreze relaţiile

a) $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -C_V T^{-1}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S;$

b) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -k_T C_V \alpha^{-1} T^{-1};$

unde $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$

Aici: P este presiunea, T — temperatura, V — volumul iar S — entropia sistemului.

52. Să se găsească $C_P - C_V$ în variabilele: a) V, T; b) P, T.

53. Să se demonstreze că C_P şi C_V, capacităţile calorice ale unui gaz ideal, nu depind de P sau V.

54. Ecuaţia de stare, coeficientul de dilatare în volum α şi căldura specifică la $P = \text{const}$ ale unei substanţe sînt date respectiv de relaţiile: $P^{3/4}(v - a) = eT$; $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) = v^{-1}T^{-1}(v - a)$; $c_P = bT$, unde a, b şi e sînt nişte constante. Să se deducă pentru substanţa considerată: a) entropia specifică şi b) entalpia specifică.

55. Se dau pentru Ag: viteza sunetului, $v_s = (\rho k_S)^{-1/2} = 2480\ \text{ms}^{-1}$, $c_P = 250\ \text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ şi $\alpha = 6.10^{-5}\text{K}^{-1}$, unde ρ este densitatea, k_S — coeficientul de compresibilitate adiabatică, α — coeficientul de dilatare în volum, iar c_P căldura specifică la presiune constantă. Să se calculeze c_V la $T = 500\text{K}$.

56. Să se calculeze căldura de formare a unui mol de apă la presiunea $P = 1$ atm şi temperatura $T = 298$ K dacă se dau entalpiile molare: $h_H = 8100\ \text{J mol}^{-1}$, $h_O = 17\,200\ \text{J mol}^{-1}$, $h_{H_2O} = -269300\ \text{J mol}^{-1}$. Este reacţia respectivă exo- sau endotermă?

57. Un fir care are iniţial lungimea l_0 este supus acţiunii forţei F. Căldura necesară pentru variaţia temperaturii firului cu dT şi a tensiunii cu dF este

$$(1) \qquad dQ_{rev} = C_F dT + b dF,$$

unde C_F este capacitatea calorică la tracţiune constantă, iar b este energia transferată sub formă de căldură în condiţii izoterme pentru creşterea lui F cu o unitate.

a) Să se găsească variaţia entropiei, S, şi a energiei interne, U, în variabilele T şi F.

b) Să se arate că: $b = T\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F$.

c) Să se determine $C_l - C_F$.

58. Să se evalueze căldura care intervine în cazul alungirii cvasistatice şi izoterme a unui fir de lungime l supus la tensiunea F.

59. Fie un fir de lungime l_0 şi secţiune s, supus acţiunii forţei F. Definind coeficientul de dilatare liniară

$\lambda = \frac{1}{l_0}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F$ și modulul lui Young izoterm $Y = l_0 s^{-1}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T$, să se calculeze coeficientul $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l$ și să se exprime ca funcție de λ, Y și s.

60. Forța F exercită asupra unui fir de lungime l_0 și secțiune s_0 o tracțiune reversibilă izotermă. Să se determine: alungirea firului, Δl, variația entropiei ΔS, variația energiei interne ΔU precum și energia transferată sistemului sub formă de căldură.

61. a) Forța de tracțiune (întindere) a cauciucului poate fi determinată în mod aproximativ din expresia: $f = aT[l\, l_0^{-1} - l^2 l_0^{-2}]$, unde a și l_0 sînt niște constante. Să se calculeze funcțiile: S, U, H, F, G, unde S este entropia, U — energia internă, H — entalpia, F — energia liberă și G — entalpia liberă.

b) Se arată că în cazul cauciucului, $\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T < 0$. Bazat pe aceasta, să se stabilească că λ, coeficientul de dilatare liniară al cauciucului, este și el mai mic decît 0.

62. Pentru a crește cu ds suprafața liberă a unui lichid în contact cu vaporii săi saturați, trebuie furnizat lucrul mecanic $dL = A\,ds$, (A — tensiunea superficială). Energia transferată prin contact termic cu mediul extern în decursul unei transformări în care temperatura variază cu dT și suprafața liberă cu ds, este: $dQ = C_s dT + h\,ds$, C_s fiind capacitatea calorică a lichidului de suprafață constantă, iar h — cantitatea de căldură corespunzătoare unei variații izoterme a suprafeței. a) Aplicînd principiile termodinamicii să se exprime coeficientul h ca funcție de temperatură și de mărimea $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_s$. b) Ce concluzii decurg din faptul că $h > 0$?

63. Să se calculeze variația temperaturii ΔT a unui gram de apă în decursul unei transformări izentrope, care duce la creșterea suprafeței de separare lichid-vapori cu Δs. Se va presupune $\Delta T \ll T$.

64. O bulă de săpun avînd tensiunea superficială A și suprafața s, se dilată cvasistatic și izoterm pe seama trav. sferului de lucru mecanic $dL = A\,ds$. Ce căldură intervine în timpul procesului și care este semnul ei?

65. Un mol de apă supraîncălzit la 110°C și $P = 1$ atm, se evaporă la aceeași temperatură și presiune. a) Să se calculeze variația entropiei știind că: 1) entropia apei lichide la 110°C poate fi considerată constantă între presiunile $P_1 = 1$ atm și $P_2 = 1{,}4$ atm; 2) la 110° C apa lichidă și vaporii ei sînt în echilibru termic la presiunea $P_2 = 1{,}4$ atm, căldura latentă de evaporare fiind $\lambda = 4.10^4$ J/mol; 3) între P_1 și P_2 vaporii de apă la 110°C se comportă ca un gaz ideal. b) Să se calculeze eroarea introdusă de ultima presupunere, dacă pentru un mol de apă în condițiile de presiune și temperatură date, avem: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R/P + 0{,}46 \cdot 10^{-6}$ m^3 K^{-1}.

66. Utilizînd relația lui Ștefan-Boltzmann, $u = \sigma T^4$ (u — densitatea de energie, σ = const), precum și expresia presiunii de radiație, $P = u/3$, să se găsească entropia și celelalte funcții termodinamice ale radiației termice de echilibru.

67. Să se determine dependența de temperatură a densității energiei electromagnetice, u, în interiorul unei cavități cu pereții ideal reflectanți.

68. Un satelit sferic de rază r, perfect absorbant, se rotește în jurul soarelui pe o orbită circulară, la distanța D de centrul lui ($r \ll D$). Soarele, sferă de rază R, radiază ca un corp negru la temperatura $T_0 = 6000$ K. El este văzut din satelit sub un unghi $2\alpha = 32'$. Care este temperatura de echilibru a satelitului?

69. a) Să se arate că ecuația de stare $P = f(V, T)$ determină dependența de presiune a capacității calorice C_P și cea de volum a capacității calorice C_V. Să se particularizeze pentru: $PV = A(T) + B(T) + C(T) P^2 + \ldots$

b) Să se arate că în cazul gazului ideal, avem $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right) = 0$.

70. Să se demonstreze că dacă se cunoaște ecuația de stare $P = P(V, T)$, dependența de temperatură a capacității calorice C_P rezultă din cea a lui C_V și invers.

71. Să se găsească variația energiei libere F și a entalpiei libere G a unui mol de gaz biatomic cînd acesta este încălzit de la 0°C la 100°C: a) la V = const = 1 l; b) la P = const = 1 atm.

72. Să se calculeze variaţia entropiei, S, a energiei libere, F, şi a entalpiei libere, G, în procesul comprimării unui mol de gaz ideal la temperatura de 20°C de la presiunea de 1 atm la 100 atm.

73. Un mol de gaz ideal ocupă la temperatura T un volum V_1, separat de un volum gol V_2 printr-un perete mobil. Sistemul se presupune izolat adiabatic. La înlăturarea peretelui despărţitor gazul va ocupa întregul volum $V_1 + V_2$. Să se arate că : a) temperatura gazului rămîne aceeaşi ; b) entropia variază cu $\Delta S = R \ln (1 + V_1/V_2) > 0$.

74. La descompunerea unui mol de NO în O şi N (sistemul fiind la 25°C şi presiunea de 1 atm atît în starea iniţială cît şi în cea finală), entropia sistemului, S, creşte cu 76 J K^{-1}, iar entalpia scade cu $8{,}2 \cdot 10^4$ J. Să se calculeze variaţia entalpiei libere în acest proces.

75. Să se determine entalpia liberă, G, entropia, S, şi entalpia, H, în funcţie de coeficienţii $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ etc., ce intervin în ecuaţia de stare : $PV = A(T) + B(T)P + C(T)P^2 + \ldots$.

76. a) Să se arate că în cazul dilatării cvasistatice a unui corp omogen la presiunea $P = \text{const}$, entropia lui creşte sau se micşorează după cum coeficientul de dilatare termică la $P = \text{const}$ este > 0 sau < 0.

b) Să se demonstreze că în cazul unui gaz a cărui presiune la volum constant variază proporţional cu temperatura absolută, entropia creşte odată cu creşterea volumului.

77. Să se stabilească formula fundamentală a electrostricţiunii

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{E^2}{2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_{\varphi},$$

care dă variaţia relativă a volumului dielectricului sub acţiunea cîmpului electric (E — intensitatea cîmpului electric, ε — permitivitatea).

78. Să se calculeze $C_E - C_D$ diferenţa dintre capacităţile calorice ale unui dielectric la cîmp electric E şi inducţia electrică D constante.

79. Cunoscînd susceptibilitatea molară, $\varkappa$, şi căldura specifică la cîmp magnetic constant, $c_H = \text{const}\ T^{-2}$, să se evalueze temperatura finală, T', pe care o atinge o substanţă paramagnetică plasată într-un cîmp magnetic, H, care, fiind la temperatura T este demagnetizată adiabatic pînă la valoarea $H = 0$.

80. a) Utilizînd proprietăţile iacobienilor să se deducă o expresie pentru coeficientul Joule-Thomson : $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$. Aici : T este temperatura, P — presiunea şi H — entalpia sistemului.

b) Să se calculeze μ pentru un gaz ideal.

c) Să se calculeze μ pentru un gaz Van der Waals.

81. a) Ce temperatură de inversie are un mol de gaz care satisface ecuaţia de stare Dietericci : $P(V - b) = RT \times \exp(-a/RTV)$.

b) Să se găsească în planul PT ecuaţia curbei de inversie care uneşte toate punctele de inversie.

82. Considerînd oxigenul un gaz Van der Waals pentru care se dă $u_f - u_i = c_V (T_f - T_i) + a (v_i^{-1} - v_f^{-1})$ (vezi exerciţiul 18, b, cap. II), să se calculeze cu cît variază temperatura lui într-un proces de destindere Joule-Thomson cînd densitatea variază de la 0,25 kgmol m^{-3} la 0,083 kgmol $\times$ $\times m^{-3}$. Se mai dau : $c_V = 20{,}8 \cdot 10^3$ J $(\text{kgmol})^{-1}$.

83. a) Să se arate că : 1) într-un proces ireversibil izoterm variaţia cu semn schimbat a energiei libere reprezintă lucrul mecanic maxim efectuat de sistem ; 2) dacă sistemul nu efectuează lucru mecanic şi temperatura lui nu variază, energia sa liberă nu poate creşte ($\Delta F < 0$).

b) Care este lucrul mecanic util maxim care se poate obţine prin răcirea unui mol de gaz ideal la $V = \text{const}$, de la temperatura T la temperatura mediului ambiant, T_0.

84. a) Să se arate că în condiţiile în care P şi $T = \text{const}$: 1) entalpia liberă, G, nu poate creşte, iar în stările de echilibru ia valoare minimă ; 2) variaţia entalpiei libere reprezintă lucrul mecanic minim furnizat sistemului de alte forţe decît cea de presiune.

b) Care este lucrul mecanic util maxim obţinut prin expansiunea unui mol de gaz ideal de la presiunea P_1 la P_2, la temperatura constantă a mediului ambiant, T_0, dacă presiunea mediului ambiant este P_0.

85. Să se demonstreze inegalităţile : $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H < 0$; $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0$, unde S este entropia, P — presiunea, H — entalpia, V — volumul, iar U — energia internă a sistemului.

86. a) Să se arate că

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}-\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)^2=-\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

unde U este energia internă, V — volumul, S — entropia, T — temperatura, iar P — presiunea sistemului.

b) Pe baza acestei relații să se demonstreze că coeficientul de compresibilitate adiabatic este mai mare decît cel izoterm.

87. Să se stabilească condițiile de echilibru ale unui sistem bifazic izolat ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$, unde U este energia lui internă, V — volumul și N — numărul de particule).

88. Să se stabilească condițiile generale de echilibru pentru un sistem termodinamic în contact cu un termostat, dacă: a) $P = \text{const}$ și $T = \text{const}$; b) $V = \text{const}$ și $T = \text{const}$.

89. Să se calculeze raza minimă a picăturilor sferice care apar cînd vaporii de apă pură sînt suprarăciți în condițiile presiunii atmosferice pînă la 98°C. Se va considera că în intervalul de temperatură de la 90°C la 110°C entalpia liberă a unității de masă depinde liniar de temperatură și anume pentru faza lichidă: $g_L = (57{,}4 - 1{,}26\ \theta)\cdot 10^3\ \text{J kg}^{-1}$, iar pentru vapori: $g_V = (67{,}4 - 1{,}36\ \theta)\cdot 10^3\ \text{J kg}^{-1}$, unde θ este temperatura în scara Celsius. Se dă coeficientul de tensiune superficială al apei la 98°C: $A = 59{,}3\cdot 10^{-3}\ \text{Nm}^{-1}$ și densitatea $\rho_L = 960\ \text{kg m}^{-3}$.

90. a) Presupunînd că temperatura și presiunea se mențin constante, să se deducă condițiile de echilibru termic pentru un sistem format din N particule identice care este supus acțiunii unui cîmp extern.

b) Se consideră un gaz ideal format din N particule identice, plasat într-un cîmp gravitațional, în condiții de presiune și temperatură constante. Utilizînd condițiile de echilibru termic din a), să se deducă formula barometrică.

91. Utilizînd condițiile de stabilitate a echilibrului termic, să se arate că orice proces spontan indus de o deviație a sistemului de la starea de echilibru termic și mecanic are o astfel de direcție încît tinde să readucă sistemul în stare de echilibru (principiul lui Chatelier Braun).

92. Să se găsească expresia potențialului chimic al gazului ideal.

93. Se cunoaște capacitatea calorică $C_V = Nf(T)$ a unui gaz ideal format din N particule. Să se determine: entropia, S, energia liberă, F, energia internă, U, și potențialul chimic, μ, al sistemului.

94. Pe baza ecuației: $\sum_{(i)} N_i\,\mathrm{d}\mu_i = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T$, să se arate că expresia $\Omega = -PV$ este funcție caracteristică în variabilele naturale T, V și μ_i.

95. Să se demonstreze că potențialele chimice μ_i sînt funcții omogene de grad nul în raport cu numărul de particule, N_i.

96. a) În condițiile unei transformări de fază de speța întîi, să se deducă ecuația diferențială a curbei de echilibru a celor două faze, dată de relația lui Clapeyron: $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$, în care λ este căldura latentă molară, v — volumul molar, iar cu indicii 1 și 2 am notat cele două faze.

b) Utilizînd relația lui Clapeyron să se comenteze cum reacționează diferitele sisteme la creșterea presiunii.

c) Se știe coeficientul de variație al temperaturii de fierbere a apei cu presiunea (la $T = 100$°C și $P = 1$ atm): $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{3607}\ \text{K m}^2\ \text{N}^{-1}$. Să se calculeze căldura de formare a vaporilor de apă la 100°C.

97. Să se explice de ce în apropierea punctului triplu curba de echilibru, în planul PT, între fazele solidă și gazoasă, (s-g), are de obicei o înclinare mai mare către axa temperaturii decît curba de echilibru dintre fazele lichidă și gazoasă (l—g).

98. Presupunînd că: a) temperatura sistemului nu este în apropierea celei critice, astfel încît presiunea vaporilor saturați este suficient de mică, iar b) căldura latentă de formare a vaporilor, λ, este constantă în întregul domeniu, să se arate că are loc următoarea formulă pentru presiunea vaporilor saturați ai unui lichid: $P \sim \exp\,(-\lambda/(RT))$.

99. Temperatura de tranziție staniu cenușiu-staniu alb la presiunea de 1 atm este de 291 K, staniul cenușiu fiind faza stabilă sub această temperatură. Se dau: densitățile staniului cenușiu și alb, respectiv de $5{,}75\cdot 10^3$ și $7{,}30\cdot 10^3\ \text{kg/m}^3$, greutatea atomică a Sn — 118,7 și căldura latentă a tran-

ziției, $\lambda = 2236{,}3 \cdot 10^3$ J kmol^{-1}. Să se evalueze variația temperaturii de tranziție dacă sistemul este la presiunea de 100 atm.

100. a) Să se determine temperatura punctului triplu al amoniacului dacă se știe că presiunea vaporilor lui este dată de relațiile

$$\ln P = 3064{,}32 - \frac{475342}{T}\,\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2} \text{ și}$$

$$\ln P = 2592{,}17 - \frac{407379}{T}\,\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2},$$

prima, pentru echilibrul solid-vapori și a doua pentru echilibrul lichid-vapori.

b) Presupunînd că vaporii de amoniac se comportă ca un gaz ideal să se determine căldura latentă de sublimare, λ_s, și cea de vaporizare, λ_v.

c) Să se calculeze căldura latentă de topire a amoniacului la punctul triplu.

101. Notînd cu λ_v căldura latentă de vaporizare și cu c_L și c_V căldurile specifice respective ale lichidului saturat și ale vaporilor saturați, să se demonstreze că într-o transformare l—v are loc relația

$$\frac{\mathrm{d}\lambda_v}{\mathrm{d}T} - \frac{\lambda_v}{T} = c_V - c_L.$$

102. Să se determine coordonatele punctului triplu al apei (P_3, T_3), știind că vaporii de apă se comportă ca un gaz ideal și că la temperatura $T = 273{,}15$ K căldurile latente de topire și sublimare sînt respectiv $\lambda_t = 3{,}33 \cdot 10^5$ J kg^{-1}, $\lambda_s = 2{,}83 \cdot 10^6$ J kg^{-1}, volumele specifice ale apei și gheții sînt $v_a = 1.10^{-3}$ m^3 kg^{-1} și $v_g = 1{,}09 \cdot 10^{-3}$ m^3 kg^{-1}, iar presiunea vaporilor de apă în echilibru cu gheața este $P = 6{,}09 \cdot 10^2$ N m^{-2}.

103. Să se deducă relațiile lui Ehrenfest, care dau legătura dintre panta curbei de echilibru în planul PT și mărimile care variază discontinuu într-o transformare de fază de speța a doua: c_P, $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$, $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$. Aici s-a notat cu: c_P — căldura specifică la presiune constantă, v — volumul specific, P — presiunea și T — temperatura.

104. a) Să se explice de ce capacitatea calorică a vaporilor saturați poate fi mai mică decît 0?

b) Să se stabilească relația care există la punctul triplu între căldura latentă de sublimare, λ_s, cea de topire, λ_t, și cea de vaporizare, λ_v?

105. Într-un tub de sticlă este introdusă o cantitate mică de lichid. Din tub este scos apoi tot aerul și tubul se sigilează. Să se stabilească cum se va comporta meniscul față de creșterea temperaturii, dacă: a) volumul tubului, V, întrece cu mult volumul critic al lichidului, V_c ($V \gg V_c$); b) $V \ll V_c$; c) $V = V_c$.

106. Într-un sistem în care energia internă, U, și volumul V, sînt fixate, are loc reacția chimică $\sum_i \nu_i A_i = 0$, unde A_i sînt simbolurile substanțelor ce reacționează, iar ν_i sînt coeficienții stoichiometrici ai reacției. Impunînd condiția de maxim a entropiei să se obțină ecuația echilibrului chimic.

107. a) Utilizînd ecuația echilibrului chimic, dedusă în exercițiul precedent să se demonstreze legea acțiunii maselor, conform căreia: echilibrul într-un sistem multicomponent se stabilește pentru un raport determinat al concentrațiilor substanțelor ce alcătuiesc sistemul, caracterizat printr-o constantă de echilibru, K.

b) Să se studieze dependența constantei de echilibru, K, de presiune.

c) Să se stabilească dependența constantei K, de temperatură.

108. Să se calculeze căldura unei reacții chimice ce are loc la P și $T = \mathrm{const}$, presupunînd cunoscută constanta de echilibru chimic, K.

109. În reacția $H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2$ echilibrul se stabilește pentru temperatura T_0 și componența de echilibru în moli: $CO_2 — n_1$; $CO — n_2$; $H_2O — n_3$; $H_2 — n_4$. Să se determine constanta de echilibru chimic, K.

110. Să se calculeze cîte molecule gram de HI se formează în urma reacției de echilibru ce are loc la $T = \mathrm{const}$: $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$, dacă inițial erau 2,94 molecule gram de I_2 și 8,10 molecule gram de H_2. Se dă constanta de echilibru chimic, $K = 0{,}02$.

111. Să se demonstreze că la echilibru, în condiții de temperatură și presiune constante, într-un sistem multifazic, multicomponent, potențialul chimic al unui component are aceeași valoare în toate fazele.

112. a) Să se arate că într-un sistem eterogen, format din p faze și c componenți, numărul maxim de faze în echilibru îl poate întrece pe cel al componenților cel mult cu doi (regula fazelor a lui Gibbs).

b) Să se calculeze numărul de grade de libertate al sistemului în cazul în care între componenții sistemului există r reacții chimice de echilibru.

113. a) Presupunînd, pe baza teoremei lui Nernst, că entropia rămîne finită și continuă cînd $T \to 0$, să se arate că fiecare dintre mărimile : C_V, C_P, l_V, l_P, m_V, $m_P \to 0$ cînd $T \to 0$. Pentru notații vezi exercițiul 24, cap. I.

b) O consecință a teoremei lui Nernst spune că $\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y \to 0$ cînd $T \to 0$, unde x și y sînt 2 variabile independente (diferite de S). Să se arate atunci că mărimile din punctul a) tind la zero cînd $T \to 0$ mai repede decît liniar, adică raportul dintre mărimea respectivă și T tinde și el la zero cînd $T \to 0$.

114. Fazele solidă și lichidă ale He^4 pot coexista în echilibru la 0 K, densitatea solidului fiind mai mare decît cea a lichidului. Care este panta $\frac{dP}{dT}$ a curbei de echilibru a celor două faze la 0 K?

115. Să se demonstreze că susceptibilitatea magnetică satisface condiția : $\lim \frac{\partial \varkappa_T}{\partial T} \to 0$ cînd $T \to 0$.

116. a) Să se arate că pentru unitatea de volum de substanță are loc relația : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial s}{\partial E}\right)_T$, unde P este polarizarea, s—entropia specifică, iar E intensitatea cîmpului electric.

b) Să se stabilească următoarea consecință a teoremei lui Nernst : $\lim \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = 0$ cînd $T \to 0$.

117. Să se găsească modul cum se comportă funcțiile caracteristice cînd $T \to 0$ K.

118. La temperatura de 0 K au loc relațiile :

$$\lim_{T\to 0} F(T) = \lim_{T\to 0} U(T); \quad \lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V,$$

unde F este energia liberă a sistemului, iar U — energia lui internă. Să se calculeze pentru $T = 0$: entropia, S, coeficientul de dilatare în volum, α, coeficientul izocor al presiunii, β, și diferența capacităților calorice, $C_P - C_V$.

119. Să se arate că din inaccesibilitatea temperaturii de 0 K rezultă imposibilitatea realizării unui ciclu Carnot în care sursa rece să aibă temperatura $T_2 = 0$, adică a unui motor termic cu randamentul $R = 1 - T_2/T_1 = 1$.

120. F.e.m. a unui termocuplu de Cu-constantan este dată de relația : $\mathcal{E} = 3{,}8 \cdot 10^{-5}(T_2 - T_1) + 4{,}1 \cdot 10^{-8}(T_2^2 - T_1^2)$. Ea dă f.e.m. în volți presupunînd că temperatura joncțiunii reci, $T_1 = 273$ K, iar cea a joncțiunii calde este menținută sub 400 K. Să se evalueze ce cantitate de energie trebuie transferată pe secundă sub formă de căldură Peltier pentru a menține joncțiunea caldă la temperatura de 300 K, la trecerea unui curent, $i = 10$ mA.

121. O reacție chimică ce produce căldură cu viteza $Q = 20{,}91$ J s^{-1} are loc într-o cameră cilindrică cu raza $r_i = 0{,}5$ cm și lungimea $l = 20$ cm. Ea este înconjurată de un strat izolator avînd conductivitatea termică $\lambda = 0{,}012$ J s^{-1} cm^{-1} °C^{-1}, care la rîndul său, este înconjurat de un cilindru de răcire cu raza internă $r_0 = 5$ cm. Neglijînd efectele marginale, să se calculeze temperatura θ_0 la care trebuie menținut cilindrul de răcire ca temperatura camerei de reacție să rămînă $\theta_i = 80$°C.

122. O tijă cilindrică de alamă cu raza $r = 0{,}001$ m este ușor încălzită la un capăt de către o sursă de căldură, $Q = 2$J s^{-1}. Tija se află în vid, astfel încît nu există căldură pierdută prin convecție, în schimb nu se pot neglija pierderile prin radiație. Tija are lungimea de 1 m și temperatura celuilalt capăt este menținută la $\theta_0 = 25$°C. Suprafața tijei este înnegrită și are emisivitatea radiantă $\epsilon = 0{,}8$. Conductivitatea termică a alamei este $\lambda = 10$ J s^{-1} m^{-1} °C^{-1}. Să se calculeze și să se deseneze dependența temperaturii tijei, în stare staționară, de distanța x de la sursa de căldură.

123. O tijă de Ag, lungă de 20 cm și avînd aria secțiunii transversale $s = 1{,}5$ cm^2, are un capăt încălzit la o sursă $Q = 12{,}54$ J s^{-1}, iar celălalt este pus în contact cu un termostat. La mijlocul tijei sînt atașate două termocupluri (de probă) de capacitate termică neglijabilă, distanțate cu $\Delta x = 0{,}5$ cm. Dacă prin tijă nu trece curent electric, termocuplurile arată respectiv $T_1 = 320{,}5$ K și $T_2 = 319{,}5$ K, iar dacă în direcția x negativă, adică de la termostat către capă-

tul încălzit al tijei, trece un curent de 5,6 A, atunci citirile respective sînt : $T_1' = 345{,}1$ K și $T_2' = 342{,}9$ K. Se dă conductivitatea electrică a Ag, $\gamma = 0{,}62 \cdot 10^6$ ohm^{-1} cm^{-1} și se presupune că nu sînt pierderi prin părțile laterale ale tijei. Să se calculeze : a) conductivitatea termică, λ, și b) coeficientul Thomson, μ, pentru Ag la temperatura dată.

Cap. III. Statistica clasică a stărilor de echilibru

1. Care este probabilitatea ca la o aruncare cu zarul : a) să cadă o față cu număr par ; b) să cadă fața 1 știind că a căzut o față cu număr impar ; c) care este numărul mediu de puncte care rezultă la o aruncare a zarului ?

2. a) Presupunînd că se aruncă 5 zaruri deodată să se determine probabilitatea să cadă fața 6 : 1) doar pe unul dintre zaruri ; 2) cel puțin pe unul din zaruri ; 3) pe două zaruri.

b) Care este probabilitatea ca aruncînd două zaruri să se obțină de trei ori la rînd o dublă ?

3. Un trăgător nimerește ținta de 9 ori din 10 focuri, iar altul numai de 7 ori. Cei doi țintași trag cîte un foc. a) Care este probabilitatea ca ambii să nimerească ținta ? b) Care este probabilitatea ca cel puțin unul din ei să o atingă ?

4. Se formează cuvîntul MAMAIA din litere decupate. Apoi literele se amestecă și se extrag la întîmplare 4 din ele așezîndu-le în ordinea extragerii. Cu ce probabilitate se obține cuvîntul MAMA ?

5. Într-o urnă sînt 10 000 de bile identice, numerotate de la 1 la 10 000. Care este probabilitatea ca numărul primei bile extrase să nu conțină cifra 8 ?

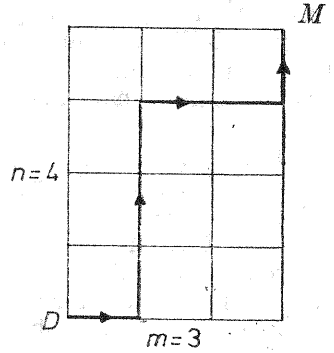
6. Într-o urnă se găsesc 36 bile albe și 64 negre. Se fac două extrageri consecutive, fără a pune bila extrasă înapoi. Să se determine probabilitatea ca ambele bile să fie negre.

7. Într-o fabrică de becuri defectele de fabricație sînt în proporție de 2% iar cele de montaj de 5%. Care este probabilitatea eliminării din comerț a unui bec ?

8. Dintr-un număr $n = 30$ de tranzistoare, $i = 20$ sînt bune, iar $j = 10$ sînt defecte. a) Care este probabilitatea extragerii *succesive* a unui tranzistor bun și unul defect dacă după control ele nu mai sînt puse la loc ? b) Care este probabilitatea ca în urma unei extrageri duble să obținem un tranzistor bun și unul defect ?

9. Efectuarea unei serii de verificări arată că 30% din probe sînt pure iar 70% prezintă impurități. Să se evalueze probabilitatea ca luînd $n = 8$ probe, $k = 5$ să fie impure și $n - k = 3$, pure.

10. Un tînăr care locuiește la blocul din punctul D al planului străzilor orașului din figura de mai jos, se plimbă zilnic



pînă la casa logodnicii lui care stă în blocul M, situat cu m blocuri mai la est și n blocuri mai la nord de D. În cîte moduri diferite poate el ajunge de la D la M ?

11. a) Să se arate că legea lui Poisson, $a^n e^{-a}/n!$, satisface condiția de normare.

b) Să se găsească valoarea medie a unei mărimi aleatorii care se supune distribuției Poisson.

12. a) Să se determine $\bar{x}$ și $\overline{x^2}$ pentru distribuția exponențială normată : $f(x) = a e^{-ax}$, $(0 < x < \infty)$.

b) Să se evalueze $\bar{x}$, $\overline{x^2}$ și $\overline{(\Delta x)^2}$ pentru distribuția gaussiană normată : $f(x) = (a/\pi)^{1/2} e^{-ax^2}$ $(-\infty \leqslant x \leqslant +\infty)$.

13. Se consideră mărimea aleatorie x care ia valorile $1,2,3, \ldots n \ldots$ cu probabilitățile $1/2$, $1/4$, $1/8$, $\ldots 1/2^n \ldots$ Să se calculeze valoarea medie $\bar{x}$.

14. Momentul magnetic μ al unei particule cu spinul $1/2$ este astfel încît componenta sa îndreptată „în sus", avînd valoarea μ_0, se realizează cu probabilitatea p, în vreme ce componenta $-\mu_0$, îndreptată „în jos", are probabilitatea $q = 1 - p$. Să se calculeze : a) $\bar{\mu}$; b) $\overline{\mu^2}$; c) $\overline{(\Delta\mu)^2}$.

15. Pornind dintr-un punct oarecare, un copil păşeşte înainte sau înapoi cu paşi de lungime l. Fie p probabilitatea de a păşi înainte şi $q = 1 - p$ — probabilitatea de a păşi înapoi. Copilul fiind mic, nu ţine minte cum a făcut paşii precedenţi, deci paşii lui vor fi statistic independenţi. Presupunînd că el a făcut N paşi, să se determine: a) cu ce probabilitate, $P(n)$, n dintre paşi sînt făcuţi înainte, iar restul, $N-n$, înapoi? b) Care este probabilitatea $P'(m)$ ca deplasarea copilului din punctul iniţial să fie $= ml$, unde $m = n - n'$ este un număr întreg? c) Fie $p = q$, fiecare pas făcîndu-se cu egală probabilitate înainte sau înapoi. Cu ce probabilitate copilul revine de unde a plecat după ce a făcut N paşi? Să se discute cazurile N-par şi N-impar.

16. Fie N electroni independenţi într-un cristal, adică un sistem de N spini ideali, fiecare avînd momentul magnetic μ. Spinul electronului poate fi îndreptat în sus sau în jos cu probabilităţile p, respectiv q. Dacă nu există cîmp extern, $(B = 0)$, $p = q = 1/2$. În cîmp, $p > q$. Să se determine: a) probabilitatea ca spinul să fie îndreptat în jos; b) probabilitatea ca n spini să fie îndreptaţi în sus; c) momentul magnetic al sistemului şi probabilitatea unei valori date a lui.

17. Într-un vas de volum V sînt N molecule de gaz. Considerînd că în stare de echilibru probabilitatea găsirii unei molecule într-un volum v este $p = v/V$, să se evalueze a) probabilitatea $f(n)$ ca n din moleculele gazului să se afle în volumul v; b) să se calculeze $\bar{n}$ şi $\overline{(n - \bar{n})^2}$.

18. Să se stabilească cu ce probabilitate un punct care vibrează armonic de-a lungul axei x între limitele $-A$ şi $+A$ se găseşte în intervalul dx?

19. Un pendul matematic efectuează vibraţiile armonice: $\theta = \theta_0 \cos \frac{2\pi}{T} t$, unde $T = 2\pi (l/g)^{1/2}$. Să se găsească probabilitatea ca la o măsurare întîmplătoare a elongaţiei pendulului, θ, valoarea sa să fie în intervalul θ, $\theta + d\theta$.

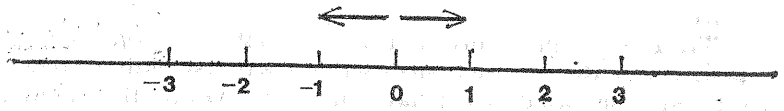
20. În emisia termoelectronică, electronii sînt emişi de pe suprafaţa metalului sau semiconductorului. În ipoteza că: 1) emisia diverşilor electroni constituie evenimente statistic independente şi că 2) probabilitatea emisiei unui electron în intervalul dt este $\lambda\, dt$, unde $\lambda = \text{const}$, a) să se evalueze probabilitatea ca în intervalul de timp t să fie emişi n electroni, b) de asemenea, să se determine $\overline{(\Delta n)^2}$,

presupunînd că în unitatea de timp sînt emişi în medie n_0 electroni.

21. a) Probabilitatea ca pentru un sistem oarecare valorile variabilelor x şi y să fie plasate în intervalele $(x, x + dx)$, $(y, y + dy)$ este dată de expresia: $W(x, y)\, dx\, dy = C \exp[-a(x^2 + y^2)]\, dx\, dy$. Să se determine constanta de normare C, dacă se ştie că variabilele x şi y au valori între $-\infty$ şi $+\infty$.

b) Să se evalueze probabilitatea ca mărimea x să fie plasată în intervalul $(x, x + dx)$.

22. O particulă ce se găsea iniţial în origine, face în momentul următor saltul cu o unitate la dreapta sau la stînga cu probabilitatea 1/2. Să se determine probabilitatea $P_t(n)$ ca după t astfel de salturi particula să ajungă în punctul n al reţelei unidimensionale din figură.



23. Fie $p = ah$ probabilitatea ca un eveniment să se producă în intervalul $(t, t + h)$. Presupunînd probabilitatea apariţiei simultane a două sau mai multe evenimente în acest interval neglijabilă, să se calculeze pentru cazul cînd $h \to 0$: a) probabilitatea ca în timpul t evenimentul să aibă loc de n ori şi, de asemenea, b) valorile medii $\bar{n}$ şi $\overline{n^2}$.

24. N molecule de gaz ideal sînt distribuite uniform într-un vas izolat avînd volumul V. Care este probabilitatea relativă ca ele să se restrîngă de la sine într-o treime din volumul iniţial?

25. Să se calculeze iacobianul transformării de la coordonatele carteziene la cele sferice şi să se verifice invarianţa volumului din spaţiul fazelor în acest caz.

26. Să se calculeze volumul în spaţiul fazelor: a) al unui oscilator armonic liniar unidimensional; b) pentru o particulă relativistă ce se mişcă în volumul V şi are energia E.

27. Să se determine şi să se deseneze traiectoria din spaţiul fazelor a unui corp de masă m, care se mişcă într-un cîmp gravific constant plecînd din punctul z_0 cu viteza iniţială v_0 îndreptată în sus.

28. Să se determine și să se deseneze traiectoria în spațiul fazelor a unui oscilator armonic liniar descris de ecuația

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0, \qquad \omega_0 = (k/m)^{1/2}$$

cu condiția ca $\gamma \ll \omega_0$. Să se evalueze cum variază volumul din spațiul fazelor cu timpul.

29. Să se arate că pentru o densitate arbitrară de probabilitate în spațiul fazelor, $\rho(x, t)$, care satisface ecuația $\frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]$, (în care H este hamiltonianul sistemului), condiția de normare și care se anulează la ∞, integrala $\int F[\rho(x, t)]\, dx$ nu variază cu timpul, dacă $F(\rho)$ este o funcție arbitrară care se anulează cînd $\rho = 0$. Se va considera că energia cinetică depinde doar de impulsuri, iar cea potențială doar de coordonate.

30. Fie planul coordonatelor și vitezelor (q, v) unde $v = \dot{q}$. Să se determine traiectoria într-un astfel de spațiu al fazelor și să se calculeze variația în timp a volumului elementar $dqdv$ al unei particule, a cărei forță de frecare cu mediul este proporțională cu viteza.

31. Să se arate că în cazul unui oscilator clasic cu energia totală constantă, valoarea medie a unei mărimi evaluată în raport cu ansamblul coincide cu valoarea medie evaluată în raport cu perioada de timp.

32. Să se verifice teorema lui Liouville în cazul ciocnirii elastice a două particule ce se mișcă pe aceeași dreaptă.

33. Stările inițiale a 3 particule se găsesc plasate în punctele $A_0(p_0, z_0)$, $B_0(p_0, z_0 + a)$, $C_0(p_0 + b, z_0)$ ale planului fazelor (p, z). Presupunînd că cele 3 particule se mișcă într-un cîmp gravific constant, a) să se determine volumul din spațiul fazelor al sistemului și b) să se verifice teorema lui Liouville.

34. Să se calculeze volumul unei sfere de rază R într-un spațiu n dimensional.

35. a) Fie P_i probabilitatea ca sistemul să se găsească în una din stările i $(i = 1,2, \ldots, n)$, unde $\sum_{i=1}^{n} P_i = 1$. Impunînd condiția de maximum a entropiei, dată de expresia: $S = -k \sum_i P_i \ln P_i$ și utilizînd metoda multiplicatorilor lui Lagrange, (vezi anexa IX), să se arate că: $P_1 = P_2 = \ldots = P_n = 1/n$ și că $S_{\max} \equiv S_1 = k \ln n$.

b) Să se reconsidere găsirea maximului entropiei, dacă se știe că atunci cînd sistemul se află în starea i, mărimea extensivă, x, ia valoarea x_i și că valoarea ei medie, $\bar{x} = \sum_{i=1}^{n} x_i P_i$. Să se arate că în acest caz: 1) $P_i = Z_c^{-1}(x) \exp(-\beta x_i)$, $Z_c(x) = \sum_i \exp(-\beta x_i)$, unde β este un factor nedeterminat, 2) $\bar{x} = -\left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta}\right)_{x_1, x_2, \ldots}$, $S_{\max} \equiv S_2 = k\beta\bar{x} + k \ln Z_c$ și 3) să se dea interpretarea termodinamică a parametrilor statistici β, Z_c.

36. Problema precedentă se extinde la cazul cînd se consideră 2 variabile x și y, ce iau respectiv valorile x_i, y_i atunci cînd sistemul se află în starea i și care au valori medii date $\bar{x}$ și $\bar{y}$. Să se demonstreze că din condiția de maxim a entropiei, rezultă: a) $P_i = Z^{-1} \exp(-\beta x_i - \gamma y_i)$, $i = 1,2, \ldots N$, unde $Z = \sum_i \exp(-\beta x_i - \gamma y_i)$, cu β și γ niște factori nedeterminați; b) $\bar{x} = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{x_1, \ldots y_N}$, $\bar{y} = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \gamma}\right)_{x_1, \ldots y_N}$; c) $S_{\max} \equiv S_3 = k\beta\bar{x} + k\gamma\bar{y} + k \ln Z$; d) Să se determine corespondentul termodinamic al mărimilor statistice care intervin în problemă.

37. Fie distribuția Gauss normată la unitate

$$(1) \quad P(x) = (2\pi\bar{x}^2)^{-1/2} \exp(-x^2/2\bar{x}^2) \qquad (-\infty \leqslant x \leqslant \infty),$$

unde $\bar{x}^2$ coincide cu fluctuația pătratică medie.

a) Să se calculeze entropia, $S = -k \int_{-\infty}^{\infty} P(x) \ln P(x)\, dx$.

b) În condițiile în care se dă fluctuația pătratică medie, $\overline{x^2} = \int_{\infty}^{+\infty} x^2 P(x)\, dx$ și condiția de normare, să se arate că distribuția de probabilitate care realizează maximul entropiei este chiar distribuția lui Gauss (1).

38. Scriind distribuția microcanonică a unui sistem al cărui hamiltonian, H, variază în intervalul E, $E + dE$, sub forma: $\rho(H) = \delta(H - E)/\Omega(E)$, unde $\delta(H - E)$ este

funcția lui Dirac și $\Omega(E)$ — factorul de normare, să se determine $\Omega(E)$ în cazul : a) unui gaz ideal monoatomic format din N particule ; b) a N oscilatori liniar independenți.

39. Un sistem format dintr-un număr mare de particule are capacitatea calorică : $C_V = aT^s$, $(a > 0,\ s > 1)$. Să se determine factorul de normare al distribuției microcanonice $\Omega(E)$.

40. Un gaz ideal format din N particule și având energia E este închis în volumul V. Să se calculeze cu ajutorul distribuției microcanonice : a) volumul corespunzător din spațiul fazelor Γ ; b) entropia S ; c) temperatura T a sistemului precum și d) ecuația de stare a gazului.

41. Să se rezolve exercițiul precedent pentru un sistem ce constă din N oscilatori armonici independenți.

42. a) Fie un mol dintr-o substanță cristalină format din N_A atomi identici care alcătuiesc o rețea tridimensională. Atomii substanței efectuează oscilații sinusoidale în jurul pozițiilor de echilibru având pentru energie șirul de valori : $\varepsilon_1 = \varepsilon,\ \varepsilon_2 = 2\varepsilon,\ \ldots\ \varepsilon_n = n\varepsilon\ \ldots,\ \varepsilon_0 = 0$ fiind energia stării fundamentale. 1) Care este probabilitatea $P(\varepsilon_i)$ de a găsi unul din atomi pe nivelul ε_i? 2) Să se calculeze suma de stare Z_c.

b) Să se determine energia medie $\bar{\varepsilon}$ a mișcării de vibrație în direcția x a unui atom din cristal. Se va exprima $\bar{\varepsilon}$ ca funcție de Z_c și T și apoi ca funcție de ε și $x = \varepsilon/kT$.

43. Fie un mol de metal a unei substanțe aflată în stare cristalină. a) Să se calculeze energia lui internă, U. b) Să se deducă dependența capacității calorice, C_V, de parametrul $x = \varepsilon/kT$ și valorile limită ale acesteia pentru temperaturi joase și înalte. c) Să se determine expresia entropiei cristalului.

44. Prin definiție, integrala de stare în statistica clasică este dată de expresia $Z_c = \int \exp(-E/kT)\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q$. Energia internă U rezultă atunci din formula $U = NkT^2\,\dfrac{\partial \ln Z_c}{\partial T}$. Să se exprime cu ajutorul lui Z_c : capacitatea calorică, C_V, entropia, S, energia liberă, F, a sistemului și să se stabilească formula : $S = UT^{-1} - kN \ln Z_c$.

45. În volumul V se găsește un gaz ideal monoatomic la temperatura T, moleculele căruia au energia $\varepsilon = mv^2/2$. Presupunînd spațiul fazelor μ al unei particule divizat în

celule de volum a, integrala de stare a unei particule va fi dată de expresia : $Z_c = a^{-1} \int \exp(-\varepsilon/kT)\,\mathrm{d}\Gamma$, $(\mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z)$. a) Să se demonstreze că $Z_c = Va^{-1}(2\pi mkT)^{3/2}$. b) Să se deducă expresia energiei interne U și a capacității calorice a unui mol de gaz.

46. Valorile proprii permise ale energiei mișcării de translație ale moleculelor unui mol de gaz ideal dintr-o incintă paralelipipedică de dimensiuni a, b, c, sînt date de formula : $\varepsilon = \pi^2\hbar^2(2\mathrm{m})^{-1}\ (n_x^2 a^{-2} + n_y^2 b^{-2} + n_z^2 c^{-2})$, unde $\hbar = h/2\pi$, $n_x, n_y, n_z = 1,2,\ \ldots$ a) Să se evalueze suma de stare din distribuția canonică Z_c. b) Să se deducă expresia energiei interne și a entropiei în condițiile în care temperatura gazului este T, iar presiunea P.

47. Să se găsească expresiile : entropiei, S, energiei interne, U, entalpiei libere, G, și a entalpiei, H, în funcție de integrala de stare Z_c, în distribuția canonică.

48. Hamiltonianul unui gaz ideal poate fi scris sub forma $H = \sum_{(i)} H_i$, unde H_i este hamiltonianul particulei i. a) Să se exprime integrala de stare a întregului gaz prin integrala de stare a unei particule. b) Să se determine entropia, S, energia medie, E, și presiunea gazului, P.

49. Să se determine expresia energiei interne a unui corp solid utilizînd distribuția canonică. Să se particularizeze apoi pentru 1 kg de carbon la 1200 K știind că masa atomică relativă, $A_C = 12{,}01$ și să se compare rezultatul obținut cu energia de ardere $(33{,}88 \cdot 10^6$ J /kg).

50. a) Utilizînd legea de distribuție canonică să se demonstreze teorema de virial conform căreia : $\overline{q_k \dfrac{\partial H}{\partial q_k}} = \overline{p_j \dfrac{\partial H}{\partial p_j}} = kT$, cu condiția ca pentru $q_k = \pm\infty$ hamiltonianul $H \to \infty$. Aici, q_k sînt coordonatele generalizate ale particulelor sistemului, iar p_j — impulsurile generalizate corespunzătoare, $(k, j = 1,2,3,\ \ldots,\ 3N)$.

Plecînd de la teorema de virial stabilită în a) : b) să se calculeze energia medie a unui oscilator ce posedă energia potențială $E_{\mathrm{pot}} = ax^4$; c) să se găsească energia medie a unei particule ce se află într-un cîmp extern de potențial, $U(q) = aq^{2n}$ (n — un număr natural).

51. Să se calculeze energia medie a unui oscilator armonic a cărui hamiltonian este dat de formula : $H(p, q) = p^2/2m + \alpha q^2/2 - \beta q^4$.

52. O oglindă suspendată de un fir de cuarț suferă oscilații aleatorii avînd $\overline{\varphi^2} = 4{,}18 \cdot 10^{-6}$ pentru un modul de torsiune $D = 9{,}43 \cdot 10^{-16}$ Nm. Să se determine pe baza acestor date constanta lui Boltzmann, k.

53. Utilizînd principiul echipartiției energiei pe grade de libertate să se calculeze capacitatea calorică molară la volum constant a unui gaz ideal : a) monoatonic ; b) biatomic ; c) pluriatomic.

54. Plecînd de la principiul echipartiției energiei pe grade de libertate : a) să se determine capacitatea calorică la presiune constantă a unui gaz ideal mono- și biatomic ; b) să se calculeze exponentul adiabatic $\gamma = C_P/C_V$ utilizînd pentru C_V datele din exercițiul precedent.

55. Într-un cilindru de volum $V = 5$ l se introduce o masă $m_1 = 1$ g de He, aducînd temperatura sistemului la 400 K. a) Să se calculeze întîi integrala pe stare Z_c și apoi : energia liberă, F, energia internă, U, entropia, S, entalpia, H, și entalpia liberă, G. b) Ce energie este transferată de către sistem într-un proces reversibil *izoterm* prin care volumul se dublează ? c) Ce energie va primi gazul prin transfer dacă el trece, menținîndu-și *presiunea constantă*, printr-un sistem de tuburi astfel încît temperatura lui crește de la $T = 400$ K la $T_1 = 500$ K ? d) Ce energie e necesar să fie transferată gazului în condiții *izocore* pentru a-i crește temperatura de la $T = 400$ K la $T_1 = 500$ K ? Pentru toate cazurile indicate să se calculeze variația entropiei și a energiei interne.

56. Un jet de vapori de Ag cu temperatura $T = 1100$ K și momentul magnetic al atomilor $\mu = 0{,}927 \cdot 10^{-23}$ Am^2, este trecut printr-un cîmp magnetic $B = 0{,}15$ Wb m^{-2}. Presupunînd valabilă distribuția lui Boltzmann, să se determine raportul dintre $n_{\uparrow\uparrow}$ — numărul atomilor cu momentul magnetic orientat paralel cîmpului și $n_{\uparrow\downarrow}$ — numărul atomilor cu momentul magnetic orientat antiparalel cu cîmpul.

57. Utilizînd distribuția canonică a lui Gibbs să se obțină diversele forme ale distribuției lui Maxwell care dau : a) probabilitatea ca viteza unei particule a gazului ideal să fie în intervalul $(\vec{v}, \vec{v} + \mathrm{d}\vec{v})$; b) probabilitatea ca modulul vitezei particulei să fie în intervalul $(v, v + \mathrm{d}v)$; c) probabilitatea ca energia cinetică a particulei să aibă valoarea cuprinsă între ε și $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$.

58. Un gaz ideal, ce are n molecule în unitatea de volum, fiecare avînd masa m, este închis într-o incintă la temperatura T. Vitezele moleculelor lui sînt distribuite conform legii : $\mathrm{d}n = nf(v_x) f(v_y) f(v_z)\, \mathrm{d}v_x\, \mathrm{d}v_y\, \mathrm{d}v_z$, unde $\mathrm{d}n$ este numărul de molecule din unitatea de volum cu viteza cuprinsă între $\vec{v}$ și $\vec{v} + \mathrm{d}\vec{v}$, iar $f(v_x)\, \mathrm{d}v_x = (m/2\pi kT)^{1/2} \exp(-mv_x^2/2kT)\, \mathrm{d}v_x$, este probabilitatea ca viteza să aibă componenta x cuprinsă între v_x și $v_x + \mathrm{d}v_x$. a) Să se găsească probabilitatea $F(v)\, \mathrm{d}v$ ca o moleculă să aibă mărimea vitezei cuprinsă între v și $v + \mathrm{d}v$. b) Să se calculeze viteza medie, $\bar{v}$, a unei molecule. c) Să se calculeze viteza pătratică medie, $\overline{v^2}$.

59. Utilizînd rezultatele stabilite în exercițiul 57 să se determine : a) $\overline{v^n}$ pentru $n > -2$; b) $\bar{v}$ și $\overline{v^2}$; c) v_0 — viteza cea mai probabilă a particulei ; d) ε_0 — energia cea mai probabilă a particulei. Coincide ea cu $mv_0^2/2$?

60. Să se găsească, pe baza distribuției canonice, probabilitatea ca o particulă a unui gaz ideal plasat într-un cîmp extern, $U(\vec{r})$, să aibă coordonata cuprinsă în intervalul $(\vec{r}, \vec{r} + \mathrm{d}\vec{r})$.

61. Un gaz ideal ce conține n molecule de masă m în unitatea de volum, este închis la temperatura T într-un vas care are pe unul din pereți un mic orificiu. Care este viteza medie cu care ies moleculele în direcția axei x prin orificiu ?

62. Să se determine $\overline{v_x^2}$ pe baza distribuției maxwelliene a vitezelor moleculelor unui gaz. Să se deducă apoi energia cinetică medie care revine unui grad de libertate în mișcarea de translație.

63. Să se determine : a) ce număr din moleculele unui gaz au modulul vitezei mai mic decît viteza medie $\bar{v}$; b) ce număr de molecule au viteza mai mare decît viteza cea mai probabilă v_0 ; c) ce număr din moleculele gazului au energia cinetică a mișcării de translație superioară energiei cinetice medii $3kT/2$.

64. Să se găsească centrul de greutate al unei coloane de gaz ideal ce se află într-un cîmp gravific omogen. Se dau : accelerația gravitației g, masa moleculei m și temperatura T.

65. Fie un volum de 1 mm^3 de oxigen pur la temperatura de 300 K și presiunea de 2 at. Să se determine ce număr de

molecule au componentele vitezei în intervalele : v_x — de la 200 la 202 m/s ; v_y — de la 450 la 455 m/s ; v_z — de la — 300 la —299 m/s.

66. Fie 1 cm³ de H_2 la temperatura de 1000 K şi avînd presiunea de 0,1 mbar. a) Să se determine numărul de molecule de gaz al căror vector al vitezei face cu axa z un unghi nu mai mare de 1°, iar mărimea absolută a vitezei este plasată în intervalul 5000—5010 m/s.

b) Cît este masa acestor molecule dacă se dă masa molară relativă a H, $M_r = 2{,}016$.

67. Să se determine numărul relativ de molecule de azot a căror viteză este cuprinsă la 0° C în intervalul 250—260 m/s. Se dă masa molară relativă a azotului $M_r = 28{,}013$.

68. Să se evalueze cu ajutorul funcţiei erorilor din anexa VIII$_e$ numărul de molecule dintr-un kgmol de H, cu $T = 500$ K, a) care au proiecţia x a vitezei, $v_x < 500$ m/s ; b) care au mărimea vitezei $v < v_0 = 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$; c) care au $v > v_0 = 2 \cdot 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$.

69. Utilizînd distribuţia lui Maxwell să se determine raportul dintre numărul de particule care au energia mai mică, respectiv mai mare decît kT.

70. Pentru măsurarea numărului lui Avogadro, Perrin a studiat distribuţia unor particule în apă la temperatura de 4°C. Masa unei particule $m = 1{,}25 \cdot 10^{-16}$ kg, iar volumul unei particule, $V = 1{,}03 \cdot 10^{-19}$ m³. a) Să se determine înălţimea h la care densitatea se micşorează de două ori. b) Să se indice o modalitate de calcul a numărului lui Avogadro. c) Care trebuie să fie exactitatea măsurătorilor, dacă eroarea determinării numărului lui Avogadro trebuie să fie mai mică decît 5%.

71. Să se arate că pentru orice mărime fizică $M(q_1, \ldots, q_N, p_1, \ldots, p_N)$, există relaţiile

$$\overline{M \frac{\partial H}{\partial q_i}} = \theta \overline{\frac{\partial M}{\partial q_i}}; \quad \overline{M \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \theta \overline{\frac{\partial M}{\partial p_i}}, \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

unde H este hamiltonianul sistemului, $\theta = kT$, iar p_i şi q_i sînt impulsurile şi coordonatele generalizate ale particulelor sistemului.

72. Fie două eşantioane din acelaşi gaz la aceeaşi temperatură T, compuse din N_1 şi, respectiv, N_2 molecule şi ocupînd volumele V_1, V_2 — separate unul de altul printr-un perete mobil. După înlăturarea peretelui cele $N_1 + N_2$ molecule vor ocupa volumul $V_1 + V_2$. Să se arate că în urma procesului de difuzie temperatura gazului rămîne neschimbată, în vreme ce entropia variază cu

$$\Delta S = kN_1 \ln \frac{(V_1 + V_2) N_1}{(N_1 + N_2) V_1} + kN_2 \ln \frac{(V_1 + V_2) N_2}{(N_1 + N_2) V_2}.$$

73. Într-un sistem format din N particule independente, fiecare particulă se poate plasa pe unul din nivelele : 0 sau ε. Să se determine : a) energia şi capacitatea calorică a sistemului ca funcţii de temperatură şi de asemenea b) entropia.

74. Să se determine energia şi presiunea unui gaz format din N particule ce se găsesc într-un vas de volum V, dacă hamiltonianul unei particule este de forma : $H = ap^s$, ($a > 0$, s — număr pozitiv).

75. Utilizînd distribuţia canonică a lui Gibbs să se determine energia, E, entropia, S, presiunea, P, şi capacitatea calorică, C_V, pentru următoarele sisteme formate din N particule independente ce se găsesc într-un volum V : a) gaz monoatomic ; b) gaz biatomic (rotator rigid cu vibraţiile îngheţate).

76. Un gaz ideal se găseşte într-un cilindru care este închis printr-un piston mobil peste care este pusă masa M. Să se determine ecuaţia de stare a gazului.

77. Să se demonstreze că pentru orice sistem avînd hamiltonianul H, are loc relaţia : $C_V = k^{-1} T^{-2} \overline{(H - \bar{H})^2}$.

78. Să se găsească ecuaţia de stare, energia internă şi capacitatea calorică a unui mol de gaz de particule libere, a căror energie este proporţională cu impulsul ($E = pc$ — — cazul ultrarelativist) şi să se compare cu expresiile corespunzătoare pentru gazul ideal.

79. Un gaz ideal format din N molecule dipolare de moment electric $\vec{p}$, este plasat într-un cîmp electric extern omogen $\vec{E}$. Să se calculeze : a) polarizarea electrică, P, şi b) permitivitatea gazului.

80. a) În condiţiile unui sistem izolat (N, V, $E = \text{const}$), descris de ansamblul microcanonic, entropia joacă rol de

funcție caracteristică, ea fiind dată de formula : $S = k \ln n$ (vezi exercițiul 35 punctul a). Să se arate atunci că

$$\left(\frac{\partial \ln n}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{P}{kT}; \quad \left(\frac{\partial \ln n}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{kT};$$

$$\left(\frac{\partial \ln n}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{kT}.$$

b) Dacă sistemul este în contact termic cu un rezervor avînd temperatura T, el este descris de ansamblul canonic (variabile independente V, N, T), pentru care trebuie arătat că suma statistică Z_c satisface relațiile

$$\left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{P}{kT}; \quad \left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial N}\right)_{V,T} = -\frac{\mu}{kT};$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{E}{kT^2}.$$

c) Sistemele în echilibru cu un termostat avînd temperatura T și un rezervor de particule cu potențialul chimic μ sînt descrise de ansamblul macrocanonic (variabile T, V, μ). Să se arate că suma de stare Z satisface în acest caz relațiile

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \frac{P}{kT}; \quad \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \frac{N}{kT};$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{E-\mu N}{kT^2}.$$

81. Să se demonstreze cu ajutorul distribuției macrocanonice a lui Gibbs că probabilitatea ca sistemul să posede N particule care nu interacționează între ele este dată de o distribuție de tip Poisson.

82. Ținînd seama de proprietățile generale ale distribuției macrocanonice să se demonstreze că : a) $PV = \theta \ln Z$, unde $Z = \sum_N \exp\left(\frac{\mu N}{\theta}\right) \int \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) d\Gamma$; b) $\bar{N} = V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}$; c) $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}$, unde $H = U + PV$ este entalpia. Aici : P este presiunea,

V — volumul, $\theta = kT$, N — numărul de particule, S — entropia, μ — potențialul chimic, $d\Gamma = dpdq$, elementul de volum în spațiul fazelor, iar q, p — coordonatele și impulsurile generalizate ale particulelor sistemului.

83. Să se calculeze, pe baza distribuției macrocanonice : presiunea, P, potențialul chimic, μ, și entropia, S, ale unui gaz ideal monoatomic.

84. Să se găsească energia liberă, F, și entropia, S, a n kilomoli de gaz ținînd seama de primii doi coeficienți de virial.

85. Particulele unui gaz real interacționează conform legii

$$u_{\text{int}} = \begin{cases} \infty & r \leqslant d, \\ -u_0 (d/r)^6 r > d. \end{cases}$$

Să se determine : a) integrala de stare în distribuția canonică Z_c ; b) energia gazului, E, și c) capacitatea lui calorică, C_V.

Cap. IV. Fluctuații. Teoria cinetică

1. Prin măsurarea temperaturii la un moment dat în diverse puncte ale unui sistem au fost obținute valorile : 10,2, 12,4, 14,5, 13, 11,4 și 10,8°C. Să se calculeze în aceste condiții : a) valoarea medie și b) fluctuația patratică medie a temperaturii.

2. Utilizînd pentru distribuția vitezelor funcția lui Maxwell să se determine : a) energia medie și b) dispersia vitezei moleculelor unui kmol de H aflat la 0°C. Se dă masa relativă a H_2, $M_{H_2} = 2{,}016$.

3. Fie un gaz ideal monoatomic format din N particule și avînd energia E. Utilizînd distribuția canonică să se evalueze : a) $\overline{E^n}$, $(n > 0)$; b) fluctuația pătratică medie a energiei $\overline{(\Delta E)^2} \equiv \overline{(E - \bar{E})^2}$; c) fluctuația relativă a energiei, $\delta_E \equiv \bar{E}^{-1} \sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}$.

4. Să se stabilească cu ajutorul distribuției canonice că

$$(1) \qquad \overline{(E - \bar{E})^3} = k^2 \left[T^4 \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V + 2T^3 C_V \right].$$

În particular, să se arate că în cazul unui gaz ideal monoatomic, format din N particule, relația (1) se reduce la

$$(2) \qquad \overline{E}^{-3}\ \overline{(E-\overline{E})^3} = \frac{8}{9}N^2,$$

unde: E este energia, N — numărul de particule, T — temperatura, iar C_V — capacitatea calorică la volum constant.

5. Să se determine limita de sensibilitate a unui galvanometru cu oglindă dacă se dă modulul de torsiune al firului, a, și temperatura.

6. În stare de echilibru cele $2N$ molecule ale unui gaz ideal se repartizează uniform în volumul unui recipient. a) Să se evalueze probabilitatea ca în urma fluctuațiilor n dintre moleculele gazului să se acumuleze în una din jumătățile vasului. b) Care este numărul de microstări W_0, prin care se realizează starea de echilibru? c) Presupunînd că la un moment dat în una din jumătățile vasului, în urma fluctuațiilor, se găsesc $N+n$ particule, să se determine numărul de microstări, W_n, care realizează această stare și legătura dintre W_n și W_0.

7. Fie un sistem izolat format din corpul de studiu și mediul înconjurător. Să se demonstreze că probabilitatea ca un parametru x ce caracterizează proprietățile corpului să varieze în intervalul Δx, este

$$(1) \qquad \rho(x)\,\Delta x = C\exp\left(-\frac{\Delta T\Delta S - \Delta P\Delta V}{2kT_0}\right)\Delta x,$$

unde T_0 este temperatura în starea de echilibru, S este entropia, P — presiunea și V — volumul.

8. a) Ținînd seama de formula (1) din exercițiul precedent, să se calculeze: $\overline{(\Delta T)^2}$, $\overline{(\Delta V)^2}$ și $\overline{\Delta V\Delta T}$.

b) Să se evalueze fluctuația $\overline{(\Delta V)^2}$ pentru un gaz ideal.

9. a) Să se calculeze: $\overline{(\Delta P)^2}$, $\overline{(\Delta S)^2}$ și $\overline{\Delta S\Delta P}$.

b) Să se evalueze fluctuațiile entropiei S și presiunii P într-un volum de 1 mm³ de vapori de Hg dacă valoarea medie a temperaturii este de 2000 K, iar cea a presiunii de $1\,\mathrm{N/m^2}$.

10. Să se determine corelațiile: $\overline{\Delta T\Delta P}$, $\overline{\Delta S\Delta V}$.

11. Să se găsească corelațiile: $\overline{\Delta V\Delta P}$, $\overline{\Delta S\Delta T}$.

12. Să se determine fluctuațiile relative ale temperaturii și volumului unui sistem în condițiile în care temperatura sa medie este de 300 K, presiunea este de $10^{-1}\,\mathrm{N/m^2}$, iar volumul de $10^{-18}\,\mathrm{m^3}$.

13. Să se calculeze fluctuațiile numărului de particule într-un volum $V = 10^{-18}\,\mathrm{m^3}$ de gaz ideal, în condiții normale de presiune și temperatură, ($P = 1$ atm, $T = 273$ K).

14. Să se găsească coeficientul de corelare a fluctuațiilor temperaturii și volumului, precum și coeficientul de corelare a fluctuațiilor temperaturii și presiunii, pentru un gaz ideal monoatomic în condiții normale de presiune și temperatură.

15. Deplasarea s a unei molecule între două ciocniri se poate efectua cu egală probabilitate în ambele sensuri, adică $\overrightarrow{s} = 0$. În prima aproximație diversele deplasări sînt statistic independente. Fie $\vec{R} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \ldots \vec{s}_N$ deplasarea totală după N ciocniri succesive. Să se determine: a) deplasarea medie, $\overline{R}$, și b) dispersia, $\sqrt{\overline{(\Delta R)^2}}$. Cît este dispersia dacă mărimea fiecărei deplasări este egală cu 1?

16. a) Să se determine deplasarea pătratică medie a unei particule browniene de masă m și rază a, ce se mișcă într-un mediu vîscos cu coeficient de vîscozitate dinamică, η.

b) Să se evalueze numărul lui Avogadro știind că deplasarea pătratică medie a particulelor browniene de masă m și raza a, în timpul t, este $\overline{x^2}$.

17. Care este distanța medie la care pătrunde în intervalul t un gaz format din molecule mari de rază a, emis de către un emițător punctual într-un lichid cu coeficient de vîscozitate η și avînd temperatura T.

18. Să se evalueze numărul mediu de ciocniri pe secundă ale unei molecule de gaz. Se dau: raza moleculei, masa ei, temperatura și densitatea gazului.

19. Să se determine densitatea curentului emisiei termoelectronice admițînd că energia potențială a electronului în metal este mai mică decît cea din afara metalului cu mărimea $W = e\varphi$.

20. În incintele 1 și 2, despărțite printr-un perete poros, se află un gaz rarefiat, avînd respectiv temperaturile T_1, T_2 și presiunile P_1, P_2. Să se arate că în stare staționară are loc relația: $P_1/P_2 = (T_1/T_2)^{1/2}$.

21. a) Să se găsească energia medie a unei plasme rarefiate care ocupă volumul V. Prin plasmă înțelegem un sistem

format din două tipuri de particule cu sarcini opuse $+e$ și $-e$ (cîte N particule din fiecare tip).

b) Să se determine apoi: presiunea, P, entropia, S, și capacitatea calorică la volum constant, C_V, a plasmei.

22. Să se determine conductivitatea electrică a unui metal, calculînd mai întîi viteza medie a electronilor, în ipoteza că fiecare electron suferă, după intervale egale de timp, τ, o difuzie izotropă pe impurități.

23. Utilizînd ecuația lui Boltzmann, scrisă sub forma:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - e\vec{E}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = -\frac{f-f_0}{\tau}, \tag{1}$$

să se calculeze conductivitatea electrică a unui metal omogen asupra căruia acționează în direcția axei x un cîmp electric slab, $\vec{E}$. În (1), f este funcția de distribuție, f_0 — funcție de distribuție de echilibru, e — sarcina electronului, $\vec{p} = m\vec{v}$ — impulsul lui, τ — timpul de relaxare.

24. Să se determine pe baza ecuației (1) din exercițiul precedent conductivitatea electrică a unui metal omogen, presupunînd gazul electronic puternic degenerat, descris de funcția de distribuție Fermi-Dirac, $f_0(\varepsilon)$, unde $\varepsilon = \varepsilon(p)$ este energia electronului. Cîmpul electric, $\vec{E}$, se consideră omogen, iar timpul de relaxare dependent doar de T și ε.

25. În interiorul unei sfere de rază a sînt distribuite particule de masă m la temperatura T cu o densitate constantă ρ_0. La momentul $t = 0$ învelișul sferic dispare și are loc expansiunea liberă a particulelor. Să se determine densitatea particulelor $\rho(r, t)$ la distanța r de centrul sferei la momentul t. Ciocnirile se neglijează.

26. Să se demonstreze teorema H a lui Boltzmann care afirmă că dacă funcția de distribuție $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ satisface ecuația lui Boltzmann, atunci, presupunînd starea gazului omogenă $\left(\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = 0\right)$ și forța externă nulă ($\vec{F} = 0$), are loc relația

$$\frac{dH}{dt} \leqslant 0, \qquad H(t) = \int f \ln f \, d\vec{v},$$

unde semnul egal se realizează doar cînd f coincide cu distribuția Maxwell-Boltzmann.

27. Să se arate că în cazul unui gaz omogen a cărui energie medie și număr de particule sînt date, condiția de minim a funcției lui Boltzmann, $H = \int f \ln f \, d\vec{v}$, conduce la distribuția Maxwell-Boltzmann.

28. Să se demonstreze că în prezența unui cîmp extern distribuția Maxwell-Boltzmann reprezintă o soluție staționară a ecuației lui Boltzmann.

29. Să se deducă cu ajutorul ecuației lui Boltzmann legile de conservare ale masei, impulsului și energiei.

30. Plecînd de la expresia entropiei $S = -A\int f \ln f \, d\vec{v}d\vec{r}$, (unde: $\vec{r}$ este coordonata, $\vec{v}$ — viteza, f — funcția de distribuție, iar $A \equiv km^3h^{-3}$) și utilizînd ecuația lui Boltzmann, să se dea deducerea cinetică a legii creșterii entropiei.

Cap. V. Statistici cuantice

1. a) Să se stabilească numărul de modalități de a plasa N obiecte *discernabile* în m celule numerotate, dacă numerele de ocupare ale celulelor sînt respectiv $n_1, n_2, \ldots, n_m$.

b) Să se determine în cîte feluri distincte se pot plasa N obiecte *indiscernabile* în g celule.

c) Să se găsească numărul de posibilități de a plasa N particule *indiscernabile* în g celule, așa fel ca într-o celulă să nu fie mai mult decît o particulă ($g \geqslant N$).

2. Fiecare dintre cele N particule independente ale unui sistem se poate găsi pe unul dintre nivelele $-\varepsilon_0$, $+\varepsilon_0$. Să se determine probabilitatea termodinamică, W_M, a stării macroscopice cu energia $E = M\varepsilon_0$, unde $M = N_+ - N_-$ este diferența numerelor de ocupare ale celor două nivele, și să se discute proprietățile termodinamice ale sistemului în regiunea $E < 0$.

3. Fie un sistem compus din subsistemele $A, B, C \ldots$, care interacționează slab între ele. Să se arate că suma de stare a întregului sistem este egală cu produsul sumelor de stare a sistemelor componente, iar energia liberă a sistemului este egală cu suma energiilor libere a subsistemelor: $Z_{A+B+C\ldots} = Z_A Z_B Z_C \ldots$; $F_{A+B+C+\ldots} = F_A + F_B + F_C + \ldots$

4. O particulă punctiformă de masă m se mişcă în intervalul $0 \leqslant x \leqslant l$, reflectîndu-se în punctele $x = 0$ şi $x = l$.

a) Să se reprezinte traiectoria fazelor particulei în spaţiul (x, p).

b) Să se determine volumul spaţiului fazelor $\Gamma_0(E)$, corespunzător unor energii mai mici decît E.

c) Să se arate că volumul $\Gamma(E)$ rămîne constant la o mişcare lentă a peretelui $x = l$ (invarianţa adiabatică).

d) Să se evalueze numărul de stări cuantomecanice, $W_0(E)$ cu energia mai mică decît E şi să se compare cu $\Gamma_0(E)$.

5. Să se calculeze suma de stare a unui oscilator unidimensional de masă m şi viteză unghiulară ω : a) clasic, b) cuantic şi c) să se găsească dependenţa de temperatură a energiei interne, capacităţii calorice şi entropiei unui sistem ce constă din N astfel de oscilatori.

6. Să se găsească fluctuaţia pătratică a energiei unui sistem cuantic ce posedă temperatura T, dacă se cunoaşte energia medie a sistemului la aceeaşi temperatură.

7. Fie un sistem format din N particule ce se pot plasa doar pe nivelele $+\varepsilon$ şi $-\varepsilon$. Să se arate că există relaţia : $\frac{1}{T} = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{N - U/\varepsilon}{N + U/\varepsilon}$, din care se vede că temperatura sistemului $T > 0$ (< 0), după cum energia lui $U < 0$ (> 0).

8. Un semiconductor posedă n nivele donoare de energie $-\varepsilon_0$. Un nivel donor poate fi ocupat de un electron cu spinul „în sus" sau de unul cu spinul „în jos", dar nu poate conţine doi sau mai mulţi electroni simultan. Utilizînd distribuţia cuantică macrocanonică să se determine suma de stare a electronilor de pe nivelele donoare şi să se găsească numărul de electroni care le ocupă.

9. Fie un cristal ce conţine în stare de echilibru la temperatura T, N atomi cu spin 1 şi moment magnetic μ. Plasaţi într-un cîmp magnetic uniform, B, atomii pot să se orienteze : paralel, antiparalel sau perpendicular pe cîmp. Să se găsească momentul magnetic al cristalului presupunînd că se ia în considerare doar interacţiunea dintre dipoli şi cîmpul magnetic. Să se discute cazurile limită : a) cristalul este plasat într-un cîmp slab la temperatură înaltă ; b) cristalul este plasat într-un cîmp puternic la temperatură joasă.

10. Un sistem constă din N subsisteme care interacţionează slab între ele. Fiecare subsistem posedă doar două nivele energetice nedegenerate, E_1 şi E_2. Să se găsească dependenţa de temperatură a energiei medii a sistemului precum şi expresia capacităţii lui calorice.

11. Să presupunem că energia moleculelor unui sistem este de forma : $E_i = E_{i,\,\mathrm{tr}} + E_{i,\,\mathrm{int}}$, $(i = 1,2,\ldots)$, unde $E_{i,\,\mathrm{tr}}$ se referă la mişcarea de translaţie, iar $E_{i,\,\mathrm{int}}$ — la mişcarea internă (de rotaţie sau vibraţie). De asemenea : $g_i = g_{i,\,\mathrm{tr}}\, g_{i,\,\mathrm{int}}$, unde $g_{i,\,\mathrm{tr}}$ şi $g_{i,\,\mathrm{int}}$ sînt probabilităţile intrinseci corespunzătoare celor două tipuri de mişcări. Să se arate că : a) $Z = Z_{\mathrm{tr}} Z_{\mathrm{int}}$; b) $U = U_{\mathrm{tr}} + U_{\mathrm{int}}$; c) $S = S_{\mathrm{tr}} + S_{\mathrm{int}}$, unde $S_{\mathrm{tr}} = kN + U_{\mathrm{tr}}/T + kN \ln (Z_{\mathrm{tr}}/N)$ şi $S_{\mathrm{int}} = U_{\mathrm{int}}/T + kN \ln Z_{\mathrm{int}}$.

12. O particulă cu spinul 1/2, aflată într-un cîmp magnetic H, posedă două orientări posibile ale momentului magnetic μ şi, corespunzător, două stări cuantice cu energia $-\mu H$ şi $+\mu H$. Fie în cîmpul magnetic H un sistem de N astfel de particule, menţinut la temperatura T. Utilizînd distribuţia cuantică canonică, să se determine : a) energia liberă, b) entropia, c) energia internă şi capacitatea calorică, d) momentul magnetic total al sistemului.

13. Să se determine energia medie a unui sistem care posedă un spectru energetic nedegenerat, dat de formula : $E_n = n\varepsilon$, $(n = 0,1,2,\ldots)$.

14. În modelul Ising unidimensional al feromagnetismului, cele N particule ale sistemului avînd spinul 1/2 sînt aşezate în linie dreaptă. Se consideră că interacţionează doar particulele vecine şi anume interacţiunea $= J$ dacă spinii particulelor sînt $\uparrow\uparrow$ şi $= -J$ dacă spinii sînt $\uparrow\downarrow$. Să se determine suma de stare a sistemului presupunînd că temperatura lui este T.

15. Să se găsească densitatea de probabilitate a coordonatei unui oscilator cuantic ce se află în echilibru cu un termostat la temperatura T.

16. Un sistem posedă două stări cuantice avînd aceeaşi energie. Dacă ambele stări sînt vacante, energia sistemului este egală cu 0. Dacă una dintre stări este ocupată de un electron, energia lui este ε, iar dacă ambele stări sînt ocupate, energia sistemului tinde la ∞. În aceste condiţii, să se arate că : a) Suma de stare macrocanonică $Z = 1 + 2 \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)$; b) numărul mediu de electroni pe nivel este dat de relaţia $\bar{N} = \left[\frac{1}{2} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) + 1\right]^{-1}$.

17. În condițiile distribuției macrocanonice, cînd parametrii μ și $V = \text{const}$, are loc următoarea formulă pentru entropia sistemului

$$S = \frac{\partial}{\partial\theta}(\theta \ln Z), \qquad (\theta = kT). \tag{1}$$

Fie o stare ce poate fi ocupată de 0 sau 1 particulă, avînd energia respectiv 0 sau ε. Să se demonstreze că în acest caz

$$S = -[f \ln f + (1-f)\ln(1-f)],$$

$$\text{unde } f(\varepsilon) = \left[\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right)+1\right]^{-1}. \tag{2}$$

18. Moleculele unui gaz biatomic posedă nivelele de rotație: $E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1)$, $(r = 0,1,2,\ldots;\ I = \text{const})$, nivelul E_r fiind de $(2r+1)$ ori degenerat. Să se determine suma de stare a mișcării de rotație și capacitatea calorică molară a gazului la temperaturi joase și înalte.

19. a) Să se obțină expresiile pentru contribuția adusă de rotație în energia liberă F, entropia S și capacitatea calorică C_V.

b) Să se evalueze contribuția rotației la căldura specifică a HCl, la temperatura $T = 188$ K, dacă momentul de inerție $I = 2{,}6\cdot10^{-47}$ kg·m^2.

20. O moleculă biatomică posedă un set ∞ de nivele energetice nedegenerate de vibrație: $E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$, $(n = 0,1,2,\ldots)$.

a) Să se determine suma de stare de vibrație și capacitatea calorică respectivă, analizînd cazurile temperaturilor înalte și joase.

b) Să se calculeze capacitatea calorică molară de vibrație pentru N_2 la $T = 1000$ K știind că distanța dintre nivele este $\hbar\omega = 0{,}3$ eV.

21. Studiind spectrul de benzi al H molecular s-a stabilit că frecvența unghiulară a vibrațiilor normale este $\omega_0 = 8{,}28\cdot10^{14}\,s^{-1}$. Să se evalueze contribuția vibrațiilor la energia liberă, entropie, energia internă și căldura specifică molară a H, determinînd comportarea funcțiilor respective la temperaturi înalte și coborîte.

22. a) Molecula N_2 posedă șirul discret de stări de vibrație: $E_v = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$, $(n = 0,1,2,\ldots)$. Știind că distanța dintre nivele este $\hbar\omega = 0{,}3$ eV și că gazul este în echilibru la temperatura $T = 1000$ K, să se determine popularea relativă a primei stări excitate $(n=1)$ în raport cu starea fundamentală $(n = 0)$.

b) Aceeași întrebare pentru un gaz de He, care se află în echilibru termic la 10 K, dacă prima stare excitată a atomilor de He, care este triplu degenerată, este distanțată de starea fundamentală (nedegenerată), cu 19,82 eV.

23. O moleculă liniară n-atomică posedă 3 grade de libertate de translație, 2 de rotație și $3n-5$ de vibrație. În cazul moleculei de CO_2, $n = 3$, masa moleculară relativă $M_r = 44{,}01$, momentul de inerție $I = 7{,}11\cdot10^{-46}$ kg·m^2, iar frecvențele de vibrație sînt $\omega_1 = \omega_2 = 1{,}256\cdot10^{14}\,s^{-1}$, $\omega_3 = 2{,}61\cdot10^{14}\,s^{-1}$, $\omega_4 = 4{,}59\cdot10^{14}\,s^{-1}$. a) Să se deducă expresia energiei interne U și b) să se evalueze căldura specifică c_V pentru $T = 800$ K.

24. Să se calculeze căldura specifică molară a moleculei de NH_3 la temperatura $T = 400$ K. Se dau, momentele de inerție: $I_\xi = 4{,}4\cdot10^{-47}$ kg.m^2, $I_\eta = I_\zeta = 2{,}8\cdot10^{-47}$ kg.m^2 și frecvențele de vibrație: $\omega_1 = 1{,}76\cdot10^{14}\,s^{-1}$, $\omega_2 = 6{,}28\cdot10^{14}\,s^{-1}$, $\omega_3 = \omega_4 = 3{,}08\cdot10^{14}\,s^{-1}$, $\omega_5 = \omega_6 = 6{,}43\cdot10^{14}\,s^{-1}$.

25. Să se precizeze ce statistică cuantică satisfac atomii de ^{12}C, ^{13}C, pozitronium și, de asemenea, ionii de $^{12}C^+$, $^4He^+$, H^-.

26. Să se determine sensul parametrilor α și β în legile de distribuție Bose-Einstein și Fermi-Dirac.

$$N_i = g_i\,[\exp(-\alpha+\beta E_i) \mp 1]^{-1}, \tag{1}$$

unde semnul de sus se referă la statistica B—E, iar cel de jos la statistica F—D.

27. Să se stabilească în ce condiții cele două statistici cuantice se reduc la cea clasică.

28. Să se studieze la ce rezultate conduce utilizarea statisticii cuantice în cazul unui gaz ideal format din particule neutre în condiții normale de presiune și temperatură.

29. În cazul statisticilor Bose-Einstein și Fermi-Dirac, avem următoarele expresii pentru potențialul Ω și energia internă a sistemului

$$(1) \quad \Omega = -PV = \pm kT \sum_i g_i \ln\left[1 \mp \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)\right],$$

$$(2) \quad U = \sum g_i \varepsilon_i \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) \mp 1\right]^{-1},$$

unde semnul de sus se referă la bosoni, iar cel de jos la fermioni. Presupunînd că energia particulei se exprimă cu ajutorul impulsului prin formula : $\varepsilon = Bp^s$, ($B = \text{const}$, $s = \text{const}$), care cuprinde atît cazul particulelor nerelativiste, cînd $\varepsilon = p^2/2m$, $s = 2$, cît și cel al particulelor ultrarelativiste cînd $\varepsilon = cp$, $s = 1$, să se stabilească relația $PV = \frac{s}{3} U$.

30. a) Să se arate că numărul de fermioni din volumul V care au la temperatura T mărimea vitezei cuprinsă între v și $v + dv$, este

$$dN = \frac{8\pi V m^3}{h^3} \left[\exp\left(\frac{mv^2}{2kT} - \frac{E_F}{kT}\right) + 1\right]^{-1} v^2 \, dv,$$

(E_F — energia Fermi).

b) Să se arate că în aceleași condiții numărul fermionilor cu componentele vitezei în intervalele : dv_x, dv_y, dv_z, este

$$dN = \frac{2Vm^3}{h^3} \left[\exp\left(\frac{mv^2}{2kT} - \frac{E_F}{kT}\right) + 1\right]^{-1} dv_x \, dv_y \, dv_z.$$

31. a) Pentru ce valori ale energiei ($E > E_F$) distribuția Fermi se scrie sub forma : $N_i = g_i \exp\left[-\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)\right]$?
(E_F — energia Fermi).

b) Pentru energii ce satisfac condiția din punctul a), numărul de electroni cu energia în intervalul dE, este dat de expresia

$$N(E)\, dE = 8\pi V h^{-3} (2m^3)^{1/2} E^{1/2} \exp\left[-\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)\right].$$

Să se arate că numărul de electroni a căror energie întrece o valoare E_0 ($E_0 > E_F$), este

$$N(E > E_0) = \frac{8\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} kT \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) \left\{(\pi kT)^{1/2} \left[\frac{1}{2} - \text{erf}\left(\frac{E_0}{kT}\right)\right] + E_0^{1/2} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)\right\},$$

$$\text{erf}\,(x_0) = 2\pi^{-1/2} \int_0^{x_0} \exp(-x^2)\, dx,$$

unde erf este funcția erorilor (vezi anexa VIII c).

32. a) Să se găsească energia și viteza medie a electronilor unui metal la 0 K.

b) Utilizînd legea de distribuție Fermi-Dirac să se determine presiunea gazului electronic la 0 K.

33. Să se calculeze energia cinetică a nucleonilor (protoni și neutroni) din nucleu, la temperaturi joase, în ipoteza că ei formează două gaze de fermioni.

34. Să se determine : a) energia internă și capacitatea calorică precum și b) entropia și presiunea unui gaz electronic degenerat, la temperaturi joase ($kT \ll \mu$), unde μ este potențialul chimic.

35. a) Să se calculeze viteza maximă a celor $N = 8{,}4 \cdot 10^{24}$ electroni dintr-un cristal de Cu, avînd volumul $V = 10^{-4}\,\text{m}^3$, la temperatura de 0 K.

b) Cît este lungimea de undă de Broglie a acestor electroni ?

36. Cîți electroni liberi, avînd energia între 6,90 și 6,95 eV, se găsesc la temperatura de 300 K într-o bară de Cu cu lungimea de 1 m și secțiunea de 1 cm^2 ? Se dau : masa electronului $m = 9{,}1 \cdot 10^{-31}$ kg, densitatea Cu, $\rho_{Cu} = 8{,}9 \cdot 10^3\,\text{kg m}^{-3}$ și masa lui atomică $m_A = 1{,}05 \cdot 10^{-26}$ kg.

37. Să se calculeze cu cît variază energia internă și presiunea gazului electronic dintr-o tijă metalică cu lungimea de 1 m și secțiunea de 1 cm^2, ce conține $N = 8{,}4 \cdot 10^{24}$ electroni, dacă ea este încălzită de la $T = 0$ K la $T = 300$ K.

38. Să se calculeze densitatea curentului de emisie termoelectronică în ipoteza că electronii satisfac statistica Fermi-Dirac, iar lucrul mecanic de ieșire al electronilor din metal este W. Se va considera că $w = W - E_F \gg kT$, (E_F — energia Fermi).

39. a) Să se arate că o stea neutronică, suficient de densă, poate fi tratată ca un gaz degenerat Fermi-Dirac relativist.

b) Presupunînd realizată o stare de echilibru, să se deducă relația care leagă masa și raza unei astfel de stele.

40. Într-o stea foarte densă, avînd temperatura $T = 10^{11}$ K, densitatea electronilor este $\frac{N}{V} = 10^{42}\,\mathrm{m}^{-3}$. Să se determine : a) energia internă, b) presiunea și c) contribuția electronilor la căldura specifică.

41. a) Să se calculeze raportul temperaturilor critice de rotație pentru moleculele de H_2, HD și D_2, considerînd razele moleculelor egale și ignorînd spinul și indiscernabilitatea moleculelor.

b) Să se determine raportul temperaturilor critice de vibrație pentru aceleași molecule considerînd forța cvasielastică a oscilatorilor aceeași în toate cazurile.

42. a) Să se arate că pentru temperaturi mari în comparație cu temperatura Debye ($T > T_D$), capacitatea calorică a solidului satisface legea Dulong-Petit : $C_V \cong 3Nk$.

b) Să se arate că la temperaturi joase ($T < T_D$), capacitatea calorică a solidului satisface legii Debye : $C_V = \frac{12}{5} Nk\pi^4 (T/T_D)^3$.

c) Fie un solid format din N atomi în domeniul de temperaturi în care este valabilă legea lui Debye : $C_V \sim Nk\,(T/T_D)^3$. Să se arate că în acest caz fluctuația relativă a energiei este de ordinul $N^{-1/2}(T_D/T)^{3/2}$.

43. Să se determine în aproximația temperaturilor joase energia unui corp solid avînd volumul V, ale cărui vibrații elastice sînt tratate ca un gaz fononic ce satisface statistica Bose-Einstein (cu potențialul chimic $\mu = 0$). Viteza de propagare a vibrațiilor longitudinale și transversale în solid sînt respectiv c_l și c_t.

44. Să se arate că la temperaturi joase capacitatea calorică a unui gaz Fermi-Dirac este $C_V = \frac{\pi}{2} Nk^2 T E_F^{-1}$. Ținînd seama de această expresie să se explice de ce, cu excepția temperaturilor foarte joase, capacitatea calorică a gazului electronic este neglijabilă față de cea a rețelei cristaline, dată de teoria Debye.

45. Să se explice de ce capacitatea calorică C_V a corpurilor solide cu structură uni- și bidimensională nu se supune la temperaturi joase legii lui Debye $C_V \sim T^3$, ci respectiv legilor $C_V \sim T$ și $C_V \sim T^2$.

46. În ce măsură s-ar schimba teoria căldurilor specifice a corpurilor solide, dată de Debye, dacă fononii ar satisface nu statistica Bose-Einstein ci statistica Fermi-Dirac. Se vor considera cazurile limită ale temperaturilor joase și înalte.

47. În cazul statisticii Fermi-Dirac :

$$f(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1\right]^{-1}.$$

Să se arate că : a) $-\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{E=E_F} = (4kT)^{-1}$; b) dacă $E = E_F + \delta$, $f(E_F + \delta) = 1 - f(E_F - \delta)$.

48. Să se arate că temperatura la care capacitatea calorică electronică și cea a rețelei cristaline sînt egale, este dată de formula : $T_c = \left(\frac{5T_D^3}{24\pi^2 T_F}\right)^{1/2}$, unde T_D este temperatura Debye, iar T_F este temperatura Fermi, ultima rezultînd din egalitatea $E_F = kT_F$.

49. Să se arate că ecuația de stare a unui gaz Bose ideal, slab degenerat, are forma

$$PV = kTV\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{r\mu}{kT}\right) r^{-5/2},$$

unde μ este potențialul chimic, P — presiunea, V — volumul, T — temperatura, m — masa unei particule, k — constanta lui Boltzmann, h — constanta lui Planck.

50. Fie un metal la 0 K, plasat într-un cîmp magnetic B. Luînd în considerație momentele magnetice de spin μ ale electronilor, să se calculeze magnetizarea, respectiv susceptibilitatea paramagnetică a metalului.

51. Lucrînd cu sistemul din exercițiul precedent, să se evalueze susceptibilitatea paramagnetică a gazului electronic la o temperatură oarecare, considerînd apoi cazurile limită cînd gazul este : a) complet degenerat și b) slab degenerat.

52. În ansamblul macrocanonic, probabilitatea ca N_r particule ale sistemului să se găsească în starea cuantică E_r, este dată de formula:

$$p_r = \exp - \left(\frac{E_r - \mu N_r}{kT}\right) / \sum_r \exp - \left(\frac{E_r - \mu N_r}{kT}\right).$$

a) Să se arate că dispersia numărului de particule este

$$\overline{(\Delta N)^2} = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_T.$$

b) Să se determine dispersia numărului de ocupare pentru stările uniparticulă, în cazul cînd particulele se supun statisticilor: Fermi-Dirac, Bose-Einstein și Maxwell-Boltzmann.

53. Să se demonstreze că pentru corpurile cristaline este valabilă relația lui Mi-Grüneisen: $V\alpha = \gamma C_V k_T$, unde $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ este coeficientul de dilatare în volum, $k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ este coeficientul de compresibilitate izotermă, iar $\gamma = -\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V}$ este o mărime constantă pentru toate frecvențele normale ale cristalului $\nu_i(V)$ $(i = 1,2, \ldots \ldots 3N-6$, unde N este numărul de atomi ai cristalului).

54. a) Utilizînd proprietățile generale, legate de convergența seriei ce intervine în suma de stare Z_c a distribuției canonice, să se determine condițiile în care sînt posibile temperaturile negative.

b) Să se considere un sistem în care densitatea stărilor posibile crește exponențial, $g(E) \sim \exp(\alpha E)$, $(\alpha > 0)$. Să se arate că în acest caz sînt posibile doar stările cu temperaturi $T < \frac{1}{\alpha k}$.

55. Care este numărul de vibrații normale transversale în intervalul de frecvențe $\nu = 5 \cdot 10^{14}$ Hz și $\nu + d\nu = 5{,}1 \cdot 10^{14}$ Hz, într-un corp transparent, cu volumul $V = 1$ cm^3 și avînd indicele de refracție $n = 1{,}5$?

56. Presupunînd că fotonii se comportă ca niște oscilatori liniari, pentru care este valabilă legea echipartiției energiei, să se determine densitatea spectrală de energie a radiației (legea Rayleigh-Jeans). În ce condiții expresia obținută coincide cu cea dată de formula lui Planck?

57. a) Să se demonstreze că potențialul chimic al gazului fotonic este egal cu 0.

b) Să se stabilească dependența numărului mediu de fotoni ai radiației de echilibru de energia totală și volum.

58. Să se calculeze caracteristicile termodinamice ale gazului fotonic: presiunea, energia liberă, entropia și energia internă.

59. Să se găsească maximul distribuției spectrale a energiei radiației termice de echilibru cu ajutorul legii lui Planck. Să se compare valoarea corespunzătoare maximului, calculată pe scara frecvențelor, pentru $T = 1500$ K cu cea pentru $T = 3000$ K.

60. Să se determine numărul de fotoni pe m^3 cu frecvența cuprinsă între ν_{max} și $1{,}05\ \nu_{max}$ în cîmpul radiației termice de echilibru a corpului negru la $T = 300$ K, unde ν_{max} este frecvența corespunzătoare maximului densității spectrale de energie.

61. a) Care este numărul de fotoni cu frecvența între $\nu = 5{,}15 \cdot 10^{14}$ Hz și $\nu + d\nu = 5{,}20 \cdot 10^{14}$ Hz (regiunea vizibilă, lumina galbenă).

b) Să se evalueze energia radiantă care revine acestor fotoni.

62. Să se calculeze constanta σ din legea Stefan-Boltzmann, $u = \sigma T^4$, (u — densitatea de energie a radiației, T — temperatura), utilizînd pentru densitatea spectrală de energie legea lui Planck.

63. Fie un gaz la o temperatură ridicată în echilibru cu radiația. Să se stabilească relația dintre densitatea gazului și temperatură atunci cînd presiunea gazului este egală cu cea a radiației.

64. Energia emisă la temperatura $T = 1000$ K de un corp absolut negru cu volumul $V = 1$ m^3 este $u = 7{,}54 \cdot 10^{-4}$ T^4 J/m^3. Lungimea de undă corespunzătoare maximului densității spectrale de energie la temperatura dată este $\lambda_{max} = 2{,}901 \cdot 10^{-6}$ m. Să se determine constanta lui Planck h și cea a lui Boltzmann k.

65. Considerînd He lichid un gaz ideal Bose-Einstein, să se stabilească: a) la ce temperatură T_c apare fenomenul de condensare bosonică; b) cum variază numărul de particule ale „condensatului" cu temperatura; c) ce densitate are

gazul bosonic, dacă $T_c = 2{,}19$ K; d) care este numărul relativ de particule „condensate" la temperatura $T = 2$K?

66. Capacitatea calorică molară la volum constant a unui gaz bosonic sub temperatura de condensare ($T < T_c$) este $C_V = 1{,}93\, R(T/T_c)^{3/2}$. Să se găsească în aceste condiții: a) energia internă a unui mol de gaz; b) entropia unei particule; c) presiunea gazului.

67. La temperaturi $T = 0{,}6$ K, viteza undelor sonore longitudinale în ^{4}He lichid este $c_s = 2{,}383 \cdot 10^2$ cm s^{-1}. Presupunînd că densitatea este de $0{,}145 \cdot 10^3$ kg m^{-3} și că în lichid nu se propagă unde transversale, să se calculeze: a) temperatura Debye; b) căldura specifică dată de teoria Debye și să se compare cu valoarea experimentală $c_V = 0{,}0204\, T^3$ J kg^{-1}K^{-1}.

68. Pe baza teoriei căldurilor specifice a corpurilor solide, dată de Einstein, să se determine temperatura Einstein caracteristică $T_E = h\nu/k$, pentru Cu la temperatura $T = 100$ K, dacă se știe că $(C_V)_{exper} = 15{,}9$ J mol^{-1}K^{-1}. Apoi, utilizînd valoarea găsită pentru T_E, să se evalueze $(C_V)_{teoretic}$ pentru Cu: a) la $T = 300$ K și să se compare cu $(C_V)_{exper} = 23{,}69$ J mol^{-1}K^{-1}; b) la $T = 15$ K știind că $(C_V)_{exper} = 0{,}161$ J mol^{-1}K^{-1}.

69. Să se calculeze capacitatea calorică molară a Pb la $T = 300$ K și Al la $T = 50$ K știind că temperaturile Debye respective sînt de 90 K pentru Pb și 400 K pentru Al.

70. Găsiți greșelile din această carte și comunicați-le autoarei.

REZOLVĂRI, INDICAȚII ȘI RĂSPUNSURI

Cap. I

1. Dacă dependența funcțională dintre x, y și z este dată de relația $f(x, y, z) = 0$, atunci

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \mathrm{d}z = 0.$$

Pentru $x = \text{const}$,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \Big/ \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}, \text{ sau}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \Big/ \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y},$$

de unde rezultă imediat a). Analog, se obține pentru y și $z = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \Big/ \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}; \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x} \Big/ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}.$$

Făcînd produsul indicat în b) se ajunge la rezultatul cerut.

2. a) Dacă forma $đf$ este o diferențială totală exactă, atunci

$$đf = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y = X\mathrm{d}x + Y\mathrm{d}y$$

unde

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y.$$

b) Scriem ecuația Pfaff corespunzătoare formei $đf$

$$X\,dx + Y\,dy = 0 \to \frac{dy}{dx} = -\frac{X}{Y}.$$

În condițiile problemei această ecuație are întotdeauna soluție. Fie ea

$$F(x,\ y) = \text{const} \to dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy = 0.$$

Comparînd coeficienții ecuațiilor $đf = 0$ și $dF = 0$, găsim

$$\frac{1}{X}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{Y}\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = g(x, y).$$

Ca urmare, avem: $dF = gX dx + gY dy = g\,đf$, adică g este factorul integrant al formei $đf$, care este deci olonomă.

3. $z_1 = xy$; $z_4 = \dfrac{x^2y^2}{2}$; $z_6 = \dfrac{x^2}{2} + yx - \dfrac{y^2}{2}$.

4. Întrucît: $\dfrac{\partial C(T)}{\partial V} \neq \dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{RT}{V}\right)$, forma $đQ$ nu este o diferențială totală exactă. Ea posedă însă factorul integrant $g = 1/T$. Într-adevăr

$$dS = \frac{đQ}{T} = C(T)\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}, \quad \to S = \int \frac{C(T)}{T}\,dT + R\ln V.$$

5. Procedînd ca în problema precedentă, se stabilește că

$$\text{a)}\ \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V = 0 \to f = f(V);\ \text{b)}\ \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V = -\frac{a(T)}{V^2}.$$

6. a) Pentru ca dF să fie o diferențială totală exactă este necesar și suficient ca derivatele mixte de ordinul 2 să nu depindă de ordinea derivării, adică

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_{z,x} = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_{y,z};\ \left(\frac{\partial Y}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_{z,x};\ \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial X}{\partial z}\right)_{x,y}. \tag{1}$$

Notînd $\vec{R} = \vec{R}(X, Y, Z)$, se observă că: $\text{rot}_x \vec{R} = \dfrac{\partial Z}{\partial y} - \dfrac{\partial Y}{\partial z} =$ $= 0$ etc., deci (1) se poate scrie sub forma $\text{rot}\,\vec{R} = 0$. Aplicînd teorema lui Stokes, avem

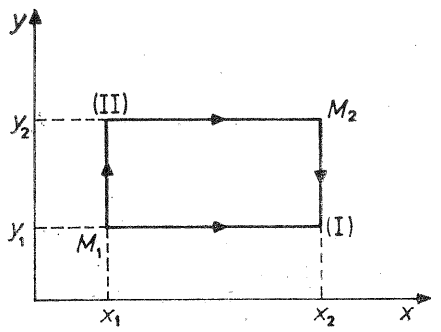
$$\oint \vec{R}\cdot d\vec{l} = \iint \text{rot}\,\vec{R}\cdot d\vec{S} = 0,$$

în care $\vec{R}\cdot d\vec{l} = X dx + Y dy + Z dz = dF$. Ca urmare, condiția de diferențială totală exactă a formei dF devine $\oint dF = 0$, ceea ce este echivalent cu afirmația că F este o funcție de stare, adică integrala $\int_i^f dF$ nu depinde de drum, ci doar de stările inițială și finală.

b) Să presupunem că forma $đF = x dy + k dz$, are pe g drept factor integrant. Atunci $g đF$ este o diferențială totală exactă, care satisface (1). Deci ar trebui ca

$$\frac{\partial}{\partial x}(gx) = 0;\ \frac{\partial}{\partial x}(kg) = 0;\ \frac{\partial}{\partial z}(gx) = \frac{\partial}{\partial y}(kg).$$

Incompatibilitatea primelor două relații arată că de fapt nu există un factor integrant g care să satisfacă aceste condiții.



7. a) Din figura de la pagina 101 rezultă $\int_{(I)} đz_1 = \int_{(I)} (dx + dy) = (x_2 - x_1) + (y_2 - y_1) = \int_{(II)} đz_1 = \int_{(II)} (dx + dy) = (y_2 - y_1) + (x_2 - x_1)$, de unde se vede că : $z_1 = x + y$.

b) $\int_{(I)} đz_2 = \frac{1}{2}(x_2^2 - x_1^2) + x_2(y_2 - y_1) \neq \int_{(II)} dz_2 = x_1(y_2 - y_1) + \frac{1}{2}(x_2^2 - x_1^2)$. Deşi $đz_2$ nu este o diferenţială totală exactă, ea posedă totuşi factorul integrant $g = 1/x$, astfel încît $df = g đz_2 = dx + dy$ este o diferenţială totală exactă.

8. Toate mărimile indicate sînt extensive în afară de următoarele : P, T, $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$, $\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T}$.

9. Dacă corpurile 1 şi 2, avînd parametrii de stare P_1, V_1 şi P_2, V_2, sînt în echilibru termic cu al treilea de parametri P_3, V_3, atunci

$$(1) \qquad F_1(P_1, V_1; P_3, V_3) = 0\,;\; F_2(P_2, V_2; P_3, V_3) = 0.$$

Conform legii tranzitivităţii echilibrului termic, va exista şi ecuaţia

$$(2) \qquad F_3(P_1, V_1; P_2, V_2) = 0\,.$$

Rezolvînd (1) în raport cu P_3, se găseşte

$$(3) \qquad P_3 = f_1(P_1, V_1; V_3)\,;\; P_3 = f_2(P_2, V_2; V_3) \rightarrow$$

$$\rightarrow f_1(P_1, V_1; V_3) = f_2(P_2, V_2; V_3).$$

Pentru ca (3) să fie echivalentă cu (2) trebuie ca

$$(4) \qquad f_1(P_1, V_1) = f_2(P_2, V_2).$$

Notînd : $\theta_1 = f_1(P_1, V_1)$ şi $\theta_2 = f_2(P_2, V_2)$, condiţia de echilibru termic a două sisteme se scrie sub forma : $\theta_1 = \theta_2$, unde mărimea θ astfel definită poartă numele de temperatură empirică.

10. a) Din $PV = nRT$ rezultă $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T}$; $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P} \rightarrow \alpha = T$; $k_T = \frac{1}{P}$.

b) *Indicaţie.* Se calculează $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ şi $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ din ecuaţia Van der Waals. Apoi, din relaţia : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$ se obţine $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ care intră în α. Coeficientul k_T se calculează în mod analog.

11. a) Într-un proces adiabatic avem $PV^\gamma = \text{const} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{P}{V}$ şi deci $k_S = 1/\gamma P$.

b) Întrucît $v_s = (1/\rho k_S)^{1/2} = (\gamma P/\rho)^{1/2}$, măsurînd pe v şi cunoscînd pe ρ şi P, se poate determina γ.

c) Din ecuaţia gazului ideal rezultă : $\frac{P}{\rho} = \frac{RT}{M} = f(T)$, unde M este masa kilomolară.

12. a) Utilizînd relaţia : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$, se găseşte că $k_T = \frac{\alpha}{\beta P}$.

b) Pe baza ecuaţiei gazului ideal rezultă : $\alpha = \frac{1}{T}$; $\beta = \frac{1}{T}$; $k_T = \frac{1}{P}$.

c) Utilizînd aceeaşi relaţie ca în punctul a), se găseşte

$$\frac{\alpha}{k_T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b},$$

unde, în ultima egalitate, s-a ţinut seama de ecuaţia de stare a gazului.

13. a) Ţinînd seama de definiţiile coeficienţilor termodinamici : α, β şi k_T precum şi de relaţia $\alpha = P\beta k_T$ (dedusă

în exercițiul 12, punctul a), se poate scrie

$$dP=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV = P\beta dT-\frac{1}{k_T}\cdot\frac{dV}{V}=$$

$$=\frac{1}{k_T}\left(\alpha dT-\frac{dV}{V}\right).$$

b) Relația cerută rezultă din evaluările

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T=\frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial P\,\partial T}-\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P;$$

$$\left(\frac{\partial k_T}{\partial T}\right)_P=-\frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial P\,\partial T}+\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

14. a) Pe baza relației $\alpha = k_T \beta P$, stabilită în exercițiul 12, punctul a, în care cunoaștem pe k_T și β, găsim : $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P=f(T)$. De asemenea, avem : $k_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T=\frac{1}{P}$. Atunci

$$d\ln V=f(T)dT-\frac{1}{P}dP,\ \rightarrow \ln V=\int f(T)dT-\ln P+\text{const.}$$

b) Punînd const $=\ln nR$ și alegînd $f(T)=1/T$, se obține

$$\ln PV=\ln nRT,\ \rightarrow PV=nRT.$$

15. $\frac{dl}{l}=\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F dT+\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial F}\right)_T dF=\lambda\, dT+\frac{1}{sY_T}dF,$

unde : $\lambda=\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F$; $Y_T=\frac{l}{s}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T$, iar s este secțiunea transversală.

a) Ținînd seama de definiție, rezultă că în cazul de față $Y_T=\frac{F}{s}+\frac{3AT}{s}\left(\frac{l_0}{l}\right)^2$.

b) Pe baza relației : $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-1$, se obține

$$\lambda=\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F=-\frac{1}{l}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l\left(\frac{\partial l}{\partial F}\right)_T=-\frac{1}{sY_T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l.$$

Deoarece l_0 este funcție de temperatură, vom avea

$$\lambda=-\frac{1}{sY_T}A\left\{\frac{l}{l_0}-\left(\frac{l_0}{l}\right)^2-\frac{T}{l_0}\frac{dl_0}{dT}\left[\frac{l}{l_0}+2\left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right]\right\}.$$

Dar

$$\frac{AT}{sY_T}\left[\frac{l}{l_0}+2\left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right]=\frac{AT}{sY_T}\left[\frac{l}{l_0}-\left(\frac{l_0}{l}\right)^2+3\left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right]=$$

$$=\frac{1}{Y_T}\left[\frac{F}{s}+\frac{3AT}{s}\left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right]=1,$$

unde am ținut seama de relația dedusă în a). Deci

$$\lambda=-\frac{F}{sY_TT}+\frac{1}{l_0}\frac{dl_0}{dT}.$$

16. Utilizînd definițiile coeficienților α și k_T, se poate scrie

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP=\alpha V dT-k_T V dP=$$

$$=(V-a)\frac{dT}{T}-\frac{3(V-a)}{4P}dP,$$

de unde rezultă

$$\frac{dV}{V-a}=\frac{dT}{T}-\frac{3}{4}\frac{dP}{P}\rightarrow \ln(V-a)=\ln T+\ln P^{-3/4}+\text{const},$$

ceea ce conduce la ecuația de stare : $P^{3/4}(V-a)=\text{const}\ T$.

17. a) Avem :

$$\mathrm{d}\ln V = c(1 - rP)\,\mathrm{d}T - a[1 + b(T - T_0)]\,\mathrm{d}P,$$

de unde, prin integrare, se determină ecuaţia de stare

$$\ln \frac{V}{V_0} = c\,(1 - rP_0)(T - T_0) - a[1 + b(T - T_0)](P - P_0).$$

b) Înlocuind datele problemei în ecuaţia de stare găsită, se obţine $T - T_0 = 6{,}1°$.

18. $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^{-1} = \frac{V - b}{nR}$; $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -\frac{(V - b)}{nR}\left[-\frac{nRT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right]$, unde pentru scrierea ultimei s-a utilizat faptul că : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$. Ecuaţia de stare rezultă integrînd relaţia

$$\mathrm{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \left(\frac{nR}{V - b}\right)\mathrm{d}T + \left[-\frac{nRT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right]\mathrm{d}V$$

şi ea coincide cu ecuaţia Van der Waals.

19. Pentru a scrie ecuaţia Van der Waals ca o dezvoltare de virial, adică

$$P = \frac{kT}{v}\left[1 + \sum_{j=1}^{\infty} B_j(T)\frac{1}{vj}\right], \tag{1}$$

unde $B_j(T)$ sînt coeficienţii de virial, se utilizează faptul că

$$\frac{1}{v - b} = \frac{1}{v}\left[1 + \frac{b}{v} + \left(\frac{b}{v}\right)^2 + \dots\right],$$

Înlocuind şi comparînd cu (1), se obţine

$$B_1(T) = b - \frac{a}{kT}\ ;\ B_2(T) = b^2;\ B_3(T) = b^3 \dots .$$

20. *Indicaţie.* În starea critică, P, V şi T satisfac simultan condiţiile : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$, precum şi ecuaţia de stare respectivă.

21. Vezi indicaţia de la exerciţiul precedent.

22. Ecuaţia de stare a unui gaz real se poate pune sub forma dezvoltării de virial

$$PV = B_1 + B_2/V + B_3/V^2 + \dots,$$

unde coeficienţii de virial sînt funcţii de temperatură. Temperatura Boyle este acea temperatură la care un gaz real se comportă la presiuni obişnuite ca un gaz ideal, deci în aceste condiţii $B_2 = 0$, iar restul coeficienţilor sînt mici. Scriind ecuaţia de stare din enunţ sub forma

$$PV = RT\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} - \frac{a}{VT},$$

şi ţinînd seama că

$$\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots$$

rezultă

$$PV = RT + \left(RTb - \frac{a}{T}\right)\frac{1}{V} + RTb^2\frac{1}{V^2} + \dots$$

Comparînd această relaţie cu dezvoltarea de virial se vede că : $B_1 = RT$, $B_2 = RTb - aT^{-1}$ etc. Ca urmare, $T_B = (a/Rb)^{1/2}$.

23. Procedînd ca în exercițiul precedent, se scrie ecuația Van der Waals sub forma dezvoltării de virial

$$PV = RT\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} - \frac{a}{V} =$$

$$= RT\left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots\right) - \frac{a}{V}$$

de unde rezultă: $B_2 = RTb - a = 0$, adică $T_B = \frac{a}{Rb} =$ $= 508{,}1$ K.

24. a) Din primele două expresii ale lui $đQ$ din (1), se găsește

$$l_V \mathrm{d}V - l_P \mathrm{d}P = (C_P - C_V)\mathrm{d}T. \tag{2}$$

Explicitînd de aici pe $\mathrm{d}T$ și înlocuind în a doua expresie a lui $đQ$ din (1), se ajunge la

$$đQ = \frac{l_V C_P}{C_P - C_V}\mathrm{d}V + \left(l_P - \frac{l_P C_P}{C_P - C_V}\right)\mathrm{d}P,$$

care, comparată cu ultima expresie a lui $đQ$, ne conduce la formulele pentru m_V și m_P din enunț. Cea de a treia relație din a) este o consecință imediată a primelor două.

b) Vezi formula (2) din a). În ceea ce privește sensul fizic al coeficienților: C_V și C_P sînt capacitățile calorice (reprezentînd căldura necesară pentru ridicarea temperaturii substanței cu un grad) la $V = \text{const}$ și respectiv $P = \text{const}$; l_V și l_P sînt căldurile latente de creștere a volumului și respectiv presiunii în condiții izoterme. Sensul lui m_V și m_P se descifrează în mod analog.

25. a) În virtutea relației b) din exercițiul 1, avem

$$\Gamma = -C_V^{-1} V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = C_V^{-1} V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

b) Ținînd seama de relațiile (1) și a) din exercițiul precedent, se găsește

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -m_V/m_P = C_P l_V / C_V l_P\,; \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = l_V/l_P,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -C_P/l_P \qquad ; \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = (C_P - C_V)/l_P,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -C_V/l_V \qquad ; \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_P/m_V.$$

Raportul mărimilor respective din coloanele 1 și 2 furnizează imediat primele două relații din enunț. Cea de a treia rezultă utilizînd pentru raportul m_V/l_V prima expresie din punctul a) al exercițiului precedent.

26. a) Pe baza ecuației adiabatei, $PV^\gamma = \text{const.}$ și cea a gazului ideal $PV = nRT$, se calculează

$$L = -\int P\,\mathrm{d}V = -\text{const}\int \frac{\mathrm{d}V}{V^\gamma} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1).$$

b) $L = -\int P\,\mathrm{d}V = -RT\ln(P_1/P_2) = -7{,}26.10^3$ J.

27. a) Procesul fiind *adiabatic*: $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma (\gamma = 1{,}4$ deoarece aerul este format din N_2 și O_2 — ambele gaze biatomice), de unde rezultă că $V_2 = 6{,}1$ l. Pentru a stabili noua temperatură se utilizează relația: $P_1 V_1/T_1 = P_2 V_2/T_2 \rightarrow$ $\rightarrow T_2 = 366$ K.

b) Procesul este *izoterm*, adică $T_1 = T_2 = 300$ K. Aplicînd legea lui Boyle, se găsește $V_2 = 5$ l.

28. a) Asupra sistemului, format din dielectric și sarcina fixă, acționează în direcția axei x, care leagă dielectricul de sarcina fixă, forța pe unitate de volum: $F = \vec{P}\cdot\frac{\mathrm{d}\vec{E}}{\mathrm{d}x}$, unde $\vec{P}$ este vectorul de polarizare iar $\vec{E}$ — intensitatea cîmpului electric. Prin apropierea dielectricului cu distanța $\mathrm{d}x$ de sarcina fixă, se efectuează lucrul mecanic $F\,\mathrm{d}x = \vec{P}\cdot\mathrm{d}\vec{E}$. Prin urmare, lucrul mecanic efectuat asupra sis-

temului va fi dat de expresia

$$\mathrm{d}L = -\vec{P}\cdot\mathrm{d}\vec{E}.$$

b) Se consideră că dielectricul umple interiorul unui condensator plan, aria armăturilor fiind notată cu s, iar distanța dintre armături cu d. Cîmpul electric în interiorul condensatorului are valoarea: $E = \mathcal{E}/d$, unde $\mathcal{E}$ este tensiunea electromotoare la bornele bateriei. Dacă pe armăturile condensatorului se găsește sarcina cu densitatea $\pm\sigma$, atunci inducția electrică $D = \sigma$, iar sarcina totală q va fi: $q = Ds$. La trecerea sarcinii $\mathrm{d}q$ de pe o armătură pe alta sistemul efectuează lucrul mecanic: $\mathrm{d}L = \mathcal{E}\,\mathrm{d}q = \vec{E}d\cdot s\mathrm{d}\vec{D} = V\vec{E}\cdot\mathrm{d}\vec{D}$, unde $V = sd$ este volumul dielectricului. În cazul unui dielectric de volum unitar, $\mathrm{d}L = \vec{E}\cdot\mathrm{d}\vec{D}$.

Ținînd seama că $\vec{D} = \vec{E} + \vec{P}$, vom avea: $\mathrm{d}L = \frac{\mathrm{d}E^2}{2} + \vec{E}\cdot\mathrm{d}\vec{P}$. Primul termen al acestei expresii determină lucrul mecanic de excitare al cîmpului electric și doar al doilea reprezintă, propriu-zis, lucrul mecanic de polarizare al unității de volum al unui dielectric izotrop. Deci

$$\mathrm{d}L = \vec{E}\cdot\mathrm{d}\vec{P}.$$

29. Făcînd în exercițiul precedent substituțiile: $E \to H$ și $P \to M$ (H — intensitatea cîmpului magnetic și M — vectorul magnetizării), se obțin următoarele două expresii pentru lucrul mecanic de magnetizare

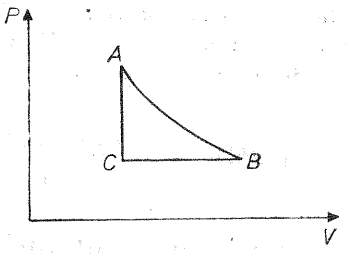
$$\mathrm{d}L = -\vec{M}\cdot\mathrm{d}\vec{H};\ \mathrm{d}L = \vec{H}\cdot\mathrm{d}\vec{M}.$$

30. a) Din datele problemei avem: $V_A = V_C = 0{,}5\ \mathrm{m}^3$; $P_A = 2$ atm; $T_A = 300$ K; $V_B = 12\ \mathrm{m}^3$. Pe adiabata AB: $TV^{\gamma-1} = \mathrm{const}$ adică $T_AV_A^{\gamma-1} = T_BV_B^{\gamma-1}$, de unde rezultă

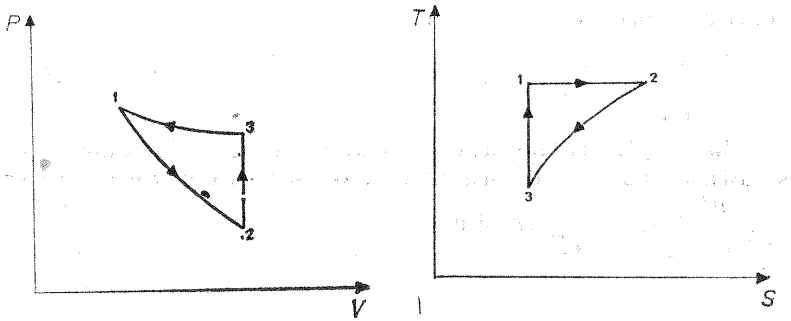
$$T_B = T_A(V_A/V_B)^{\gamma-1} \cong 180\ \mathrm{K}.$$

Pe izobara BC: $\frac{V_B}{V_C} = \frac{T_B}{T_C} \to T_C = T_B\frac{V_C}{V_B} \cong 74$ K.

b) $L_{AB} = -\int_A^B P\mathrm{d}V = \frac{P_BV_B - P_AV_A}{\gamma-1}$; $L_{BC} = -P\Delta V = P_B(V_B - V_C)$; $L = L_{AB} + L_{BC} = -3{,}25\cdot10^4$ J.



31. a) Procesul 12 fiind izoterm, avem $T_2 = T_1 = 300$K iar din ecuația $P_1V_1 = P_2V_2$ rezultă $P_2 = 0{,}75$ atm. În procesul izocor 23, $V_3 = V_2 = 16\ \mathrm{m}^3$, în vreme ce în procesul 31, care este adiabatic, avem



$P_3V_3^{\gamma} = P_1V_1^{\gamma} \to P_3 \cong 0{,}45$ atm; $T_3V_3^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1} \to T_3 = T_1\left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma-1} \cong 180$ K.

b) $L_{12} = -\int_1^2 P\mathrm{d}V = -P_1V_1\ln(V_2/V_1) = -12\cdot\ln 4 \times 1{,}01\cdot10^5$ J $= -16{,}84$ J,

$$L_{23} = 0\,;\ L_{31} = -\int_3^1 P\,dV = \frac{1}{\gamma - 1}\,(P_3V_3 - P_1V_1) =$$

$$= -12{,}12 \cdot 10^5 \text{ J},$$

$$L = L_{12} + L_{23} + L_{31} = -28{,}96 \cdot 10^5 \text{ J}.$$

32. 1) Utilizînd ecuaţia adiabatei, $PV^\gamma = \text{const}$, se determină presiunea finală $P_f = P_i(V_i/V_f)^\gamma = 2\,(1/4)^{1{,}4} = 0{,}287$ atm şi de asemenea lucrul mecanic efectuat

$$L_1 = -\int_i^f P\,dV = \frac{P_fV_f - P_iV_i}{\gamma - 1} =$$

$$= \frac{(2 \cdot 10^{-3} - 0{,}287 \cdot 4 \cdot 10^{-3})1{,}01 \cdot 10^5}{0{,}4} = -215 \text{ J}.$$

2) $L_2 = L_{\text{izot}} + L_{\text{izoc}} = L_{\text{izot}} = -\int_i^f P\,dV = P_iV_i \ln(V_i/V_f) =$

$$= -2 \cdot 1{,}01 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \ln 4 = -140 \text{ J},$$

unde ne-am bazat pe ecuaţia izotermei $PV = \text{const}$.

3) $L_3 = L_{\text{izoc}} + L_{\text{izob}} = L_{\text{izob}} = -P_f\int_i^f dV = P_f(V_i - V_f) \cong$

$\cong -116$ J.

33. a) Lucrul mecanic efectuat de fir într-o întindere cvasistatică : $dL = F\,dl$. Întrucît procesul este izoterm, $dl = \left(\frac{\partial l}{\partial F}\right)_T dF = \frac{l}{sY}\,dF$ şi deci

$$L = \frac{l}{sY}\int_{F_i}^{F_f} F\,dF = \frac{l}{2sY}\,F_f^2 =$$

$$= \frac{1 \cdot (10 \cdot 9{,}81)^2}{2 \cdot 10^{-7} \cdot 2 \cdot 10^6 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4} = 0{,}25 \text{ J}.$$

b) Coeficientul Poisson, $\nu = -(\delta r/r)\,(\delta l/l)^{-1}$, unde δr şi δl sînt respectiv variaţia razei şi a lungimii firului. Lucrul mecanic împotriva presiunii atmosferice constante este dat

de expresia

$$L' = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = P\,(V_1 - V_2), \text{ unde } V_1 - V_2 \cong -2\,\pi r l\,\delta r =$$

$$= 2\pi r^2\,\nu\,\delta l = 2s\,\nu\,\delta l.$$

Utilizînd definiţia modulului lui Young, se obţine $\delta l = lF/sY$ şi atunci

$$L' = \frac{2P\nu lF}{Y} = \frac{2 \cdot 1{,}01 \cdot 10^5 \cdot 0{,}3 \cdot 10 \cdot 9{,}81}{2 \cdot 10^6 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4} = 3 \cdot 10^{-5} \text{J}.$$

Se vede că $L' \ll L$, ceea ce justifică neglijarea lui L' de cele mai multe ori.

34. $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = \alpha V\,dT - Vk_T\,dP$, unde s-a ţinut seama de definiţiile coeficienţilor α şi k_T (vezi exerciţiul 12, a).

a) În condiţii izoterme, $dV = -Vk_T\,dP$ şi ca urmare

$$L = -\int_i^f P\,dV \cong k_TV\int_i^f P\,dP = \frac{V}{2}\,k_T(P_f^2 - P_i^2) = 408 \text{ J}.$$

b) În condiţii izobare, $dV = \alpha V\,dT$ şi deci

$$L \cong -P\alpha V\int_{T_i}^{T_f} dT = -P\alpha V(T_f - T_i) = -8{,}1 \text{ J}.$$

Observaţie. Deoarece α şi k_T sînt mici s-a considerat în integrale $V = \text{const}$.

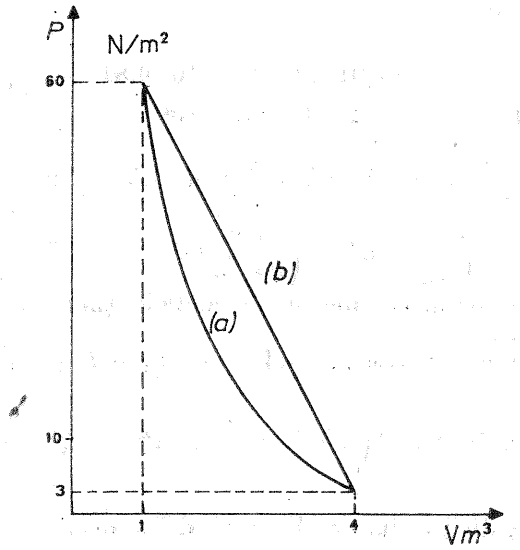
35. a) $L_a = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV = -64\int_1^4 \frac{dV}{V^2} = -48 \text{ J}.$

$$L_b = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV = -84\int_1^4 dV + 24\int_1^4 V\,dV = -72 \text{ J}.$$

b) Gazul fiind ideal, avem : $PV = nRT$. În procesul a), $P = 64/V^2$, de unde rezultă $V = 8P^{-1/2}$. Înlocuind în ecuaţia

de stare, se obține : $T = \frac{8}{nR} P^{1/2}$. În mod analog, în procesul b), rezultă : $T = \frac{P(84 - P)}{24nR}$.

36. a) $đQ_a = C_V dT + P dV$. Din $PV = RT$ și $P = 64/V^2$ eliminînd pe P, se obține : $P dV = 64 dV/V^2$;



$T = 64/RV \rightarrow dT = -64\, dV/RV^2$. Ca urmare

$$đQ_a = 64 \frac{dV}{V^2}\left(1 - \frac{C_V}{R}\right) \rightarrow Q_a = 64\left(1 - \frac{C_V}{R}\right)\int_1^4 \frac{dV}{V^2} =$$

$$= 48\left(1 - \frac{C_V}{R}\right).$$

Întrucît $C_V > R$, (pentru gazele monoatomice $C_V = 3R/2$, iar pentru cele poliatomice C_V este un multiplu al lui R), $Q_a < 0$, deci gazul va transfera energie prin contact termic.

b) Procedînd la fel ca în a), se stabilește că

$$Q_b = 84\left(1 + \frac{C_V}{R}\right)\int_1^4 dV - 24\left(1 + \frac{2C_V}{R}\right)\int_1^4 V dV =$$

$$= 72 - 108\,\frac{C_V}{R} < 0.$$

37. c) În expresia principiului I : $đQ = dU - đL$, $đL$ este lucrul mecanic extern. În cazul de față, gazul extinzîndu-se în vid nu întîmpină rezistență și deci lucrul mecanic e nul. Forța ce se opune expansiunii, exercitată de gazul ce se găsește deja în B este o forță internă a sistemului și ca atare nu contribuie la lucrul mecanic extern.

38. a) $$đQ = dU + P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV.$$

Dacă $đQ$ ar fi diferențială totală exactă ar trebui ca : $\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + P\right) \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$, ceea ce contrazice, în general, datele experimentale. Într-adevăr, în cazul gazului ideal, de exemplu, pentru care $PV = nRT$, avem $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \neq 0$.

b) Presupunînd starea sistemului descrisă de două variabile independente, se poate scrie : $đL = -P dV + y dx$, cu $y = 0$ și $x = P$ sau T. Condiția de diferențială totală exactă a formei $đL$ este : $-\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_V = \left(\frac{\partial y}{\partial V}\right)_x = 0$. De aici se vede că pentru $x = P$ se obține $-1 = 0$, iar pentru $x = T$ se obține : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$, relația care nici ea, în general, nu se îndeplinește. Deci $đL$ nu este, în general, o diferențială exactă.

39. a) Întrucît $đQ = 0$, $đL = 0$, avem din principiul I : $dU = đQ + đL = 0$, adică $U = \text{const} \rightarrow T = \text{const}$.

b) $\Delta U = Q + L$; $L = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -P\Delta V$; $Q = C_p \Delta T$,

unde $\Delta T = \frac{P}{nR}\Delta V$. Atunci: $\Delta U = Q + L = \frac{P\Delta V}{\gamma - 1}$ în care $\gamma = C_P/C_V$; $C_P - C_V = nR$.

40. $\Delta U = Q - P\Delta V = 3{,}75 \cdot 10^4$ J/mol.

41. Pe baza principiului I: $đQ = dU - dL = 0$. Întrucît gazul este ideal, avem $dU = C_V dT$ şi ca urmare: $L = \int dU = C_V(T_2 - T_1)$. Din ecuaţia de stare, $PV = RT$, se obţine $T = PV/R = PV/(C_P - C_V)$. Atunci:

$$L = \frac{C_V}{C_P - C_V}(P_2V_2 - P_1V_1) = \frac{1}{\gamma - 1}(P_2V_2 - P_1V_1);$$

$$(\gamma = C_P/C_V).$$

Ţinînd seama de ecuaţia adiabatei, $PV^\gamma = \text{const}$, rezultatul mai poate fi pus sub forma:

$$L = \frac{P_1V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1\right].$$

42. Procesul 12 fiind adiabatic avem: $\Delta U - L_{12} = 0$, adică $U_2 - U_1 = L_{12}$. În procesul izocor 23 gazului i se transferă energie sub formă de căldură şi anume: $Q_{23} = \Delta U = U_3 - U_2$. Deoarece prin condiţie $Q_{23} = -L_{12}$ de aici se obţine că $U_1 = U_3$, adică $T_1 = T_3$ căci energia internă a unui gaz ideal depinde doar de temperatură.

43. a) Într-un proces adiabatic avem respectiv în variabilele V, T şi P, T următoarele expresii pentru căldura elementară

$$đQ = dU + PdV = C_V dT + PdV = 0 \rightarrow$$

$$\rightarrow PdV = -C_V dT,$$

$$đQ = dH - V\,dP = C_P dT - V\,dP = 0 \rightarrow$$

$$\rightarrow VdP = C_P dT,$$

unde $H = U + PV$ este entalpia. Împărţind a doua relaţie la prima se obţine $dP/P = -\gamma dV/V$, unde $\gamma = C_P/C_V = \text{const}$. Prin integrare, se ajunge la următoarea ecuaţie a adiabatei gazului ideal

$$PV^\gamma = \text{const}, \tag{1}$$

care, pe baza ecuaţiei de stare, mai poate fi scrisă şi sub următoarele forme echivalente

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad \text{sau} \quad TP^{(1/\gamma)-1} = \text{const}. \tag{2}$$

b) $đQ = dU + PdV = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]dV.$

De aici se vede că anularea simultană a lui $đQ$ şi dT necesită, presupunînd $C_V \neq 0$, îndeplinirea condiţiei: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = 0$.

44. Din ecuaţia izotermei gazului ideal, $PV = \text{const}$, şi cea a adiabatei, $PV^\gamma = \text{const}$, calculăm

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma\frac{P}{V}, \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad \text{sau} \quad \frac{k_T}{k_S} = \gamma,$$

unde s-a ţinut seama de definiţiile coeficienţilor de compresibilitate: $k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ şi $k_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$. Întrucît $\gamma > 1$, relaţia obţinută arată că în orice punct al diagramei PV, panta adiabatei $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ este mai mare decît cea a izotermei $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$.

45. Viteza de propagare a undelor sonore este dată de formula $v = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S^{1/2}$, în care ρ este densitatea gazului.

Ea se mai poate scrie

$$v = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial \rho}\right)_s} = \sqrt{\gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial \rho}\right)_s} = V \sqrt{-\frac{\gamma}{m}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T},$$

unde s-a ţinut seama de relaţia lui Reech dedusă în exerciţiul precedent precum şi de faptul că $\rho = m/V$. Pentru gazul Van der Waals, vom avea

$$v = V \sqrt{\frac{\gamma}{m}\left[\frac{nRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right]} \cong \frac{V}{V-b}\sqrt{\frac{\gamma}{M}RT} =$$

$$= \frac{V}{V-b} v_{id}$$

unde $M = m/n$ este masa molară a gazului, iar v_{id} este viteza de propagare a sunetului într-un gaz ideal.

46. a) Utilizînd (1) şi ecuaţia de stare $PV = nRT$, se găseşte că pentru un gaz ideal $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. Atunci, deoarece $\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T$, presupunînd $C_V =$ = const, rezultă următoarea formulă pentru energia internă: $U = C_V T + U_0$.

b) Pe baza proprietăţii de înmulţire a iacobienilor, avem

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial(U, T)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

De aici se vede că dacă $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, atunci şi $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$, cu condiţia ca $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \neq 0$.

c) Cu ajutorul relaţiei (1) şi a ecuaţiei Van der Waals, se găseşte: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{a}{V}$. Ca urmare, $\mathrm{d}U =$ $= C_V \mathrm{d}T + aV^{-2}\mathrm{d}V \to U = C_V T + U_0 - \frac{a}{V}$.

47. Destinderea gazului în vid fiind adiabatică, avem $đQ = 0$, $\mathrm{d}L = 0$, ceea ce conduce, conform principiului I, la $\mathrm{d}U = 0$, adică $U = \text{const}$. Din (1) rezultă atunci: $T_2 = T_1 + \frac{2a}{3R}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$. Întrucît $V_2 > V_1$ temperatura scade.

48. Gazul fiind ideal şi destinderea izotermă avem $PV =$ = const şi $\Delta U = 0$. În aceste condiţii: $L = -\int_1^2 P\,\mathrm{d}V =$ $= -P_1V_1\int_1^2 \frac{\mathrm{d}V}{V} = -P_1V_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$. Ca urmare: $Q = \Delta U -$ $- L = -L$ şi $\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV) = 0$. Înlocuind datele problemei, se găseşte: $L = -Q = -$ $- 15 \cdot 1{,}01 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 10 = -3{,}48 \cdot 10^3$ J.

49. a) Utilizînd principiul I al termodinamicii se poate scrie: $\mathrm{d}H = \mathrm{d}(U + PV) = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P = đQ + V\mathrm{d}P$, de unde rezultă: $C_P = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

b) $\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P$; $\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T +$ $+ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P$. Atunci

$$đQ = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}T +$$

$$+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]\mathrm{d}P,$$

de unde rezultă: $C_P = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Ţinînd seama de aceasta, expresia pentru $đQ$ conduce în cazul unui proces adiabatic la relaţia din enunţ.

50. a) Pe baza principiului I, se poate scrie

$$C_P = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_P = \left(\frac{\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Utilizînd proprietăţile iacobienilor, precum şi b) din exerciţiul 1 se găseşte

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial(U,P)}{\partial(T,P)} = \frac{\partial(U,P)}{\partial(T,V)} \cdot \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,P)} =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

relaţie, care înlocuită în expresia lui C_P, dă (1).

b) Deoarece în cazul gazului ideal : $U = U(T) \to \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, iar din $PV = nRT$, avem $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$, atunci (1) se reduce la $C_P - C_V = nR$.

51. Se rezolvă analog cu exerciţiul 50 a), utilizînd în locul energiei interne entalpia, $H = U + PV$, pentru care avem : $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}P$.

52. $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V$ sau $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}P$.

$$C_V = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad C_P = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P,$$

$$l = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P, \quad l = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T - V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

$$h = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad h = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V.$$

53. Utilizînd formulele din exerciţiul precedent, precum şi relaţia (1) din exerciţiul 50 a), găsim

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = U_0' + PA'; \quad C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P =$$

$$= C_V + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Pentru calculul lui $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ se apelează la relaţia b) din exerciţiul 1.

54. Transformarea fiind ciclică, $\Delta U = 0$, adică $Q = -L$. Atunci

$$L = -Q = -\int_1^2 P_1 \mathrm{d}V - \int_3^4 P_2 \mathrm{d}V = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1).$$

55. $L = -Q = -\int_{V_1}^{V_1} P\mathrm{d}V + \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V = -RT_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} +$

$+ RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = R(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}$.

56. Întrucît pentru ciclu $\Delta U = 0$, din expresia principiului I vom avea $Q = -L$, adică

(1) $$Q_{12} + Q_{23} + Q_{31} = -L_{12} - L_{23} - L_{31}.$$

Dar $Q_{12} = 0$, $L_{12} = 0$ şi deci pe acest parcurs $\Delta U = 0$ ceea ce înseamnă că $T = \text{const}$, sau $T_1 = T_2$ deoarece gazul este ideal. În procesul 23 temperatura variază de la T_2 la T_3 gazul răcindu-se. Atunci : $Q_{23} = \int_{T_2}^{T_3} C_P \mathrm{d}T = C_P(T_3 - T_2) < 0$, iar $L_{23} = -\int_{V_2}^{V_1} P_2 \mathrm{d}V = P_2(V_2 - V_1)$. Pe parcursul 31, avem în mod analog : $Q_{31} = \int_{T_3}^{T_1} C_V \mathrm{d}T = C_V(T_1 - T_3)$, în vreme ce $L_{31} = 0$ întrucît $V = \text{const}$.

Ţinînd seama de toate aceste expresii, (1) se scrie sub forma

(2) $$(C_P - C_V)(T_3 - T_1) + P_2(V_2 - V_1) = 0.$$

În virtutea ecuației de stare și a faptului că $T_2 = T_1$, sînt valabile relațiile: $P_2V_2 = RT_1$, $P_2V_1 = RT_3$ și ca urmare din (2) se obține $C_P - C_V = R$.

57. Utilizînd principiul I, se găsește lucrînd în variabile P, V

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - P\mathrm{d}V = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}P}\right)_V \mathrm{d}P + \left[\left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}V}\right)_P - P\right]\mathrm{d}V =$$

$$= C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \mathrm{d}P + \left[C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P\right]\mathrm{d}V,$$

unde: $C_P = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_P$, $C_V = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_V$. De aici, pe baza ecuației de stare a gazului ideal, $PV = nRT$, se obține

$$\mathrm{d}U = C_V\frac{V}{nR}\mathrm{d}P + \left(C_P\frac{P}{nR} - P\right)\mathrm{d}V.$$

Exprimînd că $\mathrm{d}U$ este o diferențială totală exactă, adică $\frac{\partial}{\partial V}\left(C_V\frac{V}{nR}\right) = \frac{\partial}{\partial P}\left(C_P\frac{P}{nR} - P\right)$, și ținînd seama de faptul că $C_P - C_V = nR$, se ajunge imediat la relația din enunț.

58. Întrucît în acest caz $\mathrm{d}Q = 0$, $\mathrm{d}L = 0$, din principiul I rezultă atunci și $\mathrm{d}U = 0$. Pe baza expresiei lui $\mathrm{d}U$ din enunț, se obține

$$\theta_f - \theta_i = \frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_i}\right) = \frac{a}{C_V}(\rho_f - \rho_i) = -1{,}1\ ^\circ\mathrm{C}.$$

Deoarece procesele reale nu sînt niciodată strict adiabatice, variația reală a temperaturii într-o expansiune liberă va fi mult mai mică decît cea calculată.

59. a) Procesul fiind adiabatic, avem: $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$. Considerînd un mol de gaz, se elimină V_1 și V_2 cu ajutorul ecuațiilor

de stare $P_1V_1 = RT_1$, $P_2V_2 = RT_2$, de unde se obține

$$T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} \to T_2 = T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

b) Se scrie ecuația de stare pentru întreaga cantitate de gaz din vasul cu volumul V, înainte și după destindere: $P_1V = n_1RT_1$, $P_2V = n_2RT_2$. De aici, utilizînd relația dedusă în a), se determină

$$n_2 = n_1P_2T_1/P_1T_2 = n_1(P_2/P_1)^{1/\gamma}.$$

60. a) Conform principiului I, într-un proces adiabatic

$$Q = U_2 - U_1 - L = 0,$$

unde: $U_1 = n_1u_1$, $U_2 = n_2u_2 + (n_1 - n_2)u'$, iar $L = (n_2 - n_1)P_2v'$ este lucrul mecanic efectuat contra presiunii externe. Înlocuind toate aceste expresii în ecuația de mai sus se ajunge la a).

b) Întrucît gazul este ideal, avem

$$P_2v' = RT' = (c_P - c_V)T';\ u_1 = c_VT_1;$$

$$u_2 = c_VT_2 = c_VT_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma};\ u' = c_VT',$$

unde în expresia lui u_2 s-a utilizat a) din exercițiul precedent. Atunci, cu ajutorul rezultatului b) al exercițiului precedent, se obține

$$c_VT_1 - c_VT_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma}\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1/\gamma} =$$

$$= \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1/\gamma}\right][c_VT' + (c_P - c_V)T'],$$

care rearanjată conduce la relația cerută.

61. Destinderea adiabată a aerului în recipient nefiind cvasistatică nu se pot atribui valori definite parametrilor termodinamici în timpul procesului. Totuşi, pentru stările de echilibru iniţială, i, şi finală, f, se poate scrie : $Q = U_f - U_i - L = 0$, unde lucrul mecanic efectuat de cei n moli de aer ce pleacă din atmosferă şi pătrund în recipient este $L = -\int_{V_0}^{0} P_0\,\mathrm{d}V = P_0V_0$. Gazul fiind ideal, energia lui internă va fi dată de expresia $U = nc_VT$, astfel încît avem : $nc_V(T_f - T_0) - P_0V_0 = 0$. Ţinînd seama că : $c_P - c_V = R$ şi $P_0V_0 = nRT_0$, se obţine : $T_f = (c_P/c_V)T_0 = \gamma T_0$.

62. a) Utilizînd succesiv (1) şi (2) , se obţine

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = n\,(v - b)\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V =$$

$$= nR(v - b)\cdot\frac{v - b + a(n+1)T^{-n}}{(v - b + aT^{-n})^2}.$$

b) c_P se poate calcula în două moduri

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P, \qquad \text{sau} \qquad c_P = c_V + \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$

(vezi exerciţiile 52 şi 50, a).

Alegînd prima alternativă : $c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$, unde $h = u + Pv = (n+1)\,Pv - nPb + c$, se elimină v din ultima relaţie cu ajutorul lui (2) şi se înlocuieşte h în c_P. Procedînd astfel, se găseşte : $c_P = (n+1)\,(R + naPT^{-(n+1)})$.

63. a) Pe baza principiului I şi a notaţiilor din exerciţiul 24, avem

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + l_V\mathrm{d}V = m_V\mathrm{d}V + m_P\mathrm{d}P,$$

de unde se determină : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, $m_P = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$. Introducînd aceste expresii în formula coeficientului Γ din exerciţiul 24, a), se ajunge imediat la formula din enunţ.

b) Prin integrarea relaţiei deduse la punctul a), se obţine

$$U = \frac{1}{\Gamma(V)}\,(PV + f(V)),$$

unde $f(V)$ este o funcţie arbitrară de volum. Ecuaţia de stare a corpului solid se alege deseori sub această formă, adică

$$PV = \Gamma(V)U(V,\ T) - f(V).$$

64. Conform principiului I şi a datelor din exerciţiul 24, se poate scrie

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right]\mathrm{d}V +$$

$$+\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V\mathrm{d}P = m_V\mathrm{d}V + m_P\mathrm{d}P.$$

De aici, rezultă : $m_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P$, $m_P = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$. Pentru a deduce ultima relaţie a enunţului se ţine seamă că $\mathrm{d}U$ este o diferenţială totală exactă, adică avem : $\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial P} = \frac{\partial^2 U}{\partial P\partial V}$, şi se înlocuiesc în ea derivatele energiei interne de mai sus.

65. a) $\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P\mathrm{d}T.$

De aici, în cazul $P = \text{const}$, se obţine relaţia căutată şi anume

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

b) Conform principiului I

$$đQ = dU + PdV \rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V;\ C_P = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_P =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Atunci, utilizînd a), se găseşte

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P =$$

$$= C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

66. Ecuaţiile termochimice sînt ecuaţiile unei reacţii chimice în care în locul simbolurilor substanţelor ce intră în reacţie se scriu energiile interne ale acestor substanţe şi efectele termice ale reacţiei. Deoarece energiile interne ale unei substanţe în diferite stări de agregare sînt diferite, pentru a le putea distinge, se notează cu paranteze drepte energiile interne ale solidelor, cu paranteze rotunde cele ale lichidelor şi cu acolade cele ale gazelor.

În cazul nostru, scriind ecuaţiile termochimice de formare şi vaporizare a apei

$$\{H_2\} + \frac{1}{2}\{O_2\} - (H_2O) = Q_1,$$

$$\{H_2O\} - (H_2O) = Q_2,$$

prin scădere, rezultă, ecuaţia de formare a vaporilor de apă din elementele constituente

$$\{H_2\} + \frac{1}{2}\{O_2\} - \{H_2O\} = Q_1 - Q_2 =$$

$$= Q = 24{,}63 \cdot 10^7 \text{ J kmol}^{-1}.$$

Deoarece $Q > 0$, reacţia se produce cu degajare de căldură.

67. a) Conform principiului I al termodinamicii, avem

$$đQ = dU + PdV \rightarrow dQ_V = dU,$$

$$đQ = dH - VdP \rightarrow dQ_P = dH, \text{ unde } H = U + PV$$

este entalpia.

În ambele cazuri $đQ$ este o diferenţială totală exactă, astfel încît efectul termic al reacţiei nu depinde de drum, Q fiind o funcţie de stare.

b) Deoarece avem : $đQ = dU + PdV$, de aici rezultă $dQ_V = dU$, iar $đQ_P = d(U + PV) = dH$. Atunci : $dQ_P - dQ_V = d(PV)$, ceea ce pentru un gaz ideal conduce la $Q_P - Q_V = (n_2 - n_1)RT$, unde n_1 şi n_2 sînt numerele de moli ale substanţelor care reacţionează, înainte şi respectiv după reacţie. De exemplu, în cazul reacţiei de formare a apei : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows H_2O$, avem $n_1 = 3/2$, $n_2 = 1$ şi deci $Q_P - Q_V = -RT/2$.

68. Fie Q şi $Q + đQ$ energiile transferate sub formă de căldură în reacţiile ce au loc respectiv la temperaturile T şi $T + dT$, în condiţiile în care presiunea P sau volumul V se menţin constante şi fie, de asemenea, C_i şi C_f capacităţile calorice în stările : iniţială (înainte de reacţie, cînd temperatura este T) şi finală (după reacţie, cînd temperatura este $T + dT$). Tranziţia $i \rightarrow f$ se poate efectua în două moduri :

1) Sistemul se încălzeşte la $V = \text{const}$, sau $P = \text{const}$, de la T la $T + dT$, transferîndu-i-se sub formă de căldură energia $Q + đQ$. Bilanţul cantităţii de căldură este atunci următorul : $-C_i dT + Q + đQ$.

2) Se efectuează întîi reacţia la temperatura T, căldura emisă fiind Q. Apoi, sistemul se încălzeşte de la T la $T + dT$, menţinînd V sau P constant. Energia transferată sistemului sub formă de căldură este în acest caz $-C_f dT$, iar cea globală $-C_f dT + Q$. Conform regulei lui Hess, stabilite în exerciţiul 67 a, vom avea : $-C_i dT + Q + đQ = -C_f dT + Q \rightarrow đQ/dT = C_i - C_f$.

69. În aceste condiţii, principiul I se scrie sub forma : $đQ = du - HdM$, unde $đL = HdM$ reprezintă lucrul mecanic de magnetizare. Considerînd u şi M funcţii de T şi

H, vom avea

$$đQ = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H - H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H\right]dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial H}\right)_T - H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T\right]dH.$$

Ca urmare,

$$c_H = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_H = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H - H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H.$$

70. Comparînd două formulări ale principiului I

$$dQ = dU + PdV \quad \text{cu} \quad đQ = dU - HdM,$$

se vede că se poate face corespondența : $P \to -H$ și $V \to M$. Ca urmare, mărimile $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$ și $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S$ sînt analoage cu $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ și respectiv $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$. Relația cerută în enunț se obține transpunînd formula lui Reech din exercițiul 44 în variabile H și M.

71. Neglijînd în principiul I lucrul mecanic de variație a volumului și exprimînd în două moduri lucrul mecanic magnetic, avem

$$đQ = c_M dT - H\,dM; \quad đQ = c_H dT + MdH,$$

unde am ținut seamă că pentru un material paramagnetic ideal : $\left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T$ și $\left(\frac{\partial u}{\partial H}\right)_T$ se anulează, iar : $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_M = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_M = c_M$ și $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_H = c_H$ sînt căldurile specifice la magnetizare și respectiv cîmp magnetic constant.

În condiții adiabatice, ($đQ = 0$), împărțind relația a doua la prima, obținem

$$\gamma\frac{dM}{M} = -\frac{dH}{H} \to HM^\gamma = \text{const}, \quad (\gamma = c_H/c_M).$$

72. a) În virtutea principiului I

$$dQ = dU + PdV = C_V dT + (C_P - C_V)T\frac{dV}{V},$$

unde în ultima egalitate s-a utilizat faptul că pentru un gaz ideal sînt valabile formulele : $PV = nRT$, $dU = C_V dT$ și $C_P - C_V = nR$. Pe de altă parte, într-un proces în care $x = \text{const}$, avem $đQ = C_x dT$. Identificînd cele două expresii pentru $đQ$, se găsește

$$(C_x - C_V)\frac{dT}{T} = (C_P - C_V)\frac{dV}{V}.$$

Din ecuația de stare a gazului ideal rezultă atunci imediat că

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V},$$

astfel că se obține

$$(C_x - C_V)\frac{dP}{P} = (C_P - C_x)\frac{dV}{V}.$$

De aici, prin integrare, se determină că un proces politrop este caracterizat prin ecuația

$$PV^n = \text{const}, \qquad n = \frac{C_P - C_x}{C_V - C_x}.$$

b) Din formula indicelui politropei dedusă în a), se găsește

$$n = \frac{C_P - C_x}{C_V - C_x} \to C_x = \frac{C_P - nC_V}{n-1} = C_V\frac{\gamma - n}{n-1}, \quad (\gamma = C_P/C_V).$$

De aici se vede că : $C_x < 0$ în intervalul $1 < n < \gamma$; $C_x = 0$ într-un proces adiabatic, cînd $n = \gamma$, iar pentru $-\infty < n < 1$ și $\gamma < n < \infty$, $C_x > 0$.

9—c.325

41

1. Presupunînd că cele două adiabate se intersectează într-un punct C, va exista totdeauna o izotermă care le taie în punctele A și B, deoarece panta izotermei este inferioară pantei adiabatei. Procesul: $A \to B \to C \to A$ constituie un ciclu reversibil în care sistemului i se transferă cantitatea de căldură Q de la un termostat pe parcursul izotermei AB și, de asemenea, sistemul efectuează lucrul mecanic L, dat de aria ciclului. Conform principiului I, avem $Q = -L > 0$, deci are loc transformarea integrală în lucrul mecanic a căldurii transferate de la un singur izvor. Cum lucrul acesta nu este posibil, rezultă că adiabatele nu se pot intersecta.

2. Conform principiului I, avem pentru cele două gaze

$$\mathrm{d}Q' = C'_V \mathrm{d}T' + P'\mathrm{d}V' ;$$

$$\mathrm{d}Q'' = C''_V \mathrm{d}T'' + P''\,\mathrm{d}V'',$$

în care $P' = P'' = P$, gazele din dreapta și stînga pistonului fiind în echilibru mecanic. Din ecuația de stare, rezultă

$$V = \frac{RT}{P} \to \mathrm{d}V = \frac{R\mathrm{d}T}{P} - RT\frac{\mathrm{d}P}{P^2}, \quad \text{sau}$$

$$P\mathrm{d}V = R\mathrm{d}T - RT\frac{\mathrm{d}P}{P}.$$

Atunci, căldura totală va fi dată de expresia

$$đQ = đQ' + đQ'' = (C'_V + R)\mathrm{d}T' +$$

$$+ (C''_V + R)\mathrm{d}T'' - \frac{R}{P}(T' + T'')\,\mathrm{d}P,$$

ceea ce reprezintă o formă Pfaff de trei variabile, de tipul

$$\mathrm{d}F = X\mathrm{d}x + Y\mathrm{d}y + Z\mathrm{d}z.$$

În virtutea celor arătate în anexa II, condiția de existență a factorului integrant poate fi pusă sub forma

$$(1)\quad X\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right) + Y\left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}\right) + Z\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right) = 0.$$

Punînd: $x = T'$, $y = T''$, $z = P$, $X = C'_V + R$, $Y = C''_V + R$, $Z = -(T' + T'')\frac{R}{P}$, se stabilește imediat că (1) nu are loc și că deci, în condițiile problemei, $đQ$ nu posedă factor integrant. Exemplul acesta arată că într-un sistem în care temperatura nu este omogenă, forma $đQ$ nu posedă factor integrant. De aici decurge că principiul II implică drept condiție necesară ca sistemul studiat să fie omogen din punct de vedere termic.

3. a) Pe porțiunile izoterme ale ciclului, $\mathrm{d}U = 0$, astfel încît principiul I se reduce la $đQ = P\mathrm{d}V$. Ca urmare

$$Q_1 = \int_A^B P\mathrm{d}V = nRT_1 \ln\frac{V_B}{V_A} \quad \text{și} \quad Q_2 = nRT_2 \ln\frac{V_D}{V_C},$$

unde, pentru calcularea integralelor, s-a utilizat ecuația $PV = nRT$.

Pe porțiunile adiabatice, avem

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} ; \quad T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1} \to \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}.$$

Pe baza acestei formule se obține $(|Q_2|/Q_1) = T_2/T_1$ și deci randamentul ciclului, în funcționarea sa ca motor, va fi

$$R = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Pentru ciclul invers, care realizează o mașină frigorifică, randamentul este dat de formula

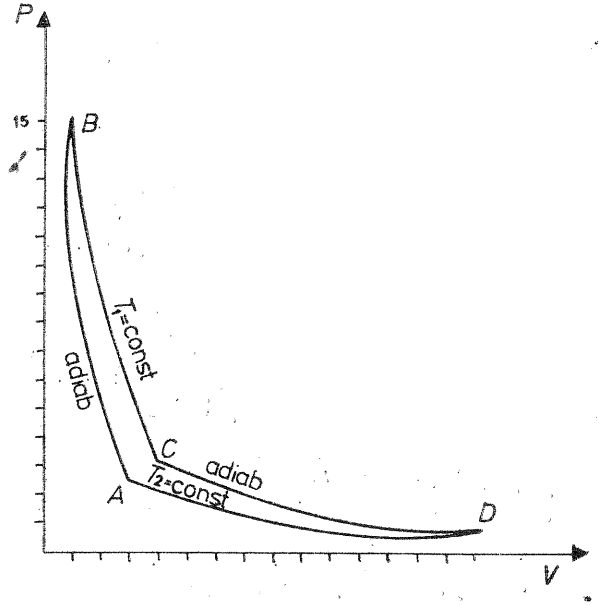
$$R' = \frac{Q_2}{Q_1 - |Q_2|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

b) Potrivit datelor problemei, $-L = Q_1 - |Q_2| = 30\,\text{J}$ şi $(|Q_2|/Q_1) = T_2/T_1 = 3/4$. De aici rezultă: $Q_1 = 120$ J, $Q_2 = 90$ J, iar randamentul, este

$$R = \frac{-L}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 0{,}25.$$

4. Utilizînd ecuaţiile izotermelor BC şi AD, se poate scrie

$$\frac{P_B V_B}{P_A V_A} = \frac{P_C V_C}{P_D V_D} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{1}$$



În ceea ce priveşte adiabatele AB şi CD, aici avem

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma;\quad P_D V_D^\gamma = P_C V_C^\gamma. \tag{2}$$

Cu ajutorul relaţiilor (1) şi (2), se calculează

$$V_A = V_B \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)} = 2{,}9\,\text{l},\quad V_D = V_C \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)} = 14{,}3\,\text{l}.$$

Înlocuind în (1) valorile găsite ale lui V_A şi V_D, se obţine: $P_A = 2{,}5$ atm, $P_D = 0{,}5$ atm.

5. După cum se vede din figura din exerciţiul 4 Q_1 este energia transferată sistemului sub formă de căldură în procesul izoterm BC, iar Q_2 este energia pe care sistemul o transferă sub formă de căldură pe parcursul izoterm DA. Deoarece temperatura şi deci şi energia internă a gazului rămîn constante, vom avea

$$Q_1 = \int_B^C P\,\mathrm{d}V = nRT_1 \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) = P_B V_B \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) =$$

$$= 15 \cdot 1{,}01 \cdot 10^5 \cdot 0{,}8 \cdot 10^{-3} \cdot 2{,}3 \cdot 0{,}70\ \text{J} = 1950\ \text{J}.$$

Calculăm acum randamentul maşinii

$$R = \frac{-L}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0{,}4 \to Q_2 = 1170\ \text{J}.$$

6. Fie $T_{\max}$ şi $T_{\min}$ temperaturile maximă şi minimă atinse de sistem pe parcursul unui ciclu, $Q_1 = \int_{(p)} \mathrm{đ}Q$ — fiind energia transferată sistemului sub formă de căldură (indicele (p) arată că integrarea se face pe porţiunile ciclului unde $\mathrm{đ}Q > 0$), iar $Q_2 = -\int_{(c)} \mathrm{đ}Q$, energia transferată de către sistem sub formă de căldură sursei reci (fapt indicat prin indicele (c)). Conform inegalităţii lui Clausius (vezi exerciţiul 11)

$$\oint \frac{\mathrm{đ}Q}{T} = \int_{(p)} \frac{\mathrm{đ}Q}{T} - \int_{(c)} \frac{\mathrm{đ}Q}{T} \leqslant 0.$$

Dar

$$\oint_{(p)} \frac{\mathrm{đ}Q}{T} \geqslant \frac{\int_{(p)} \mathrm{đ}Q}{T_{\max}} = \frac{Q_1}{T_{\max}};\quad \int_{(c)} \frac{\mathrm{đ}Q}{T} \leqslant \frac{\int_{(c)} \mathrm{đ}Q}{T_{\min}} = \frac{|Q_2|}{T_{\min}}.$$

Atunci, se obține

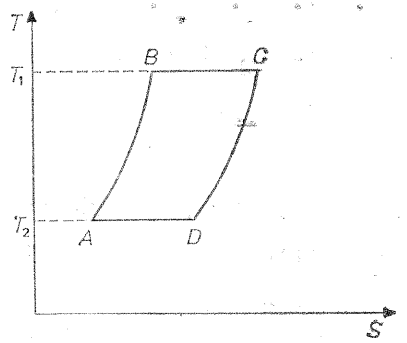
$$\frac{Q_1}{T_{max}} \leqslant \frac{|Q_2|}{T_{min}} \rightarrow \frac{|Q_2|}{Q_1} \geqslant \frac{T_{min}}{T_{max}} \rightarrow R = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leqslant$$

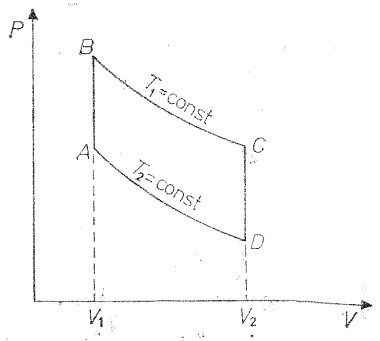
$$\leqslant 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} = R_{Carnot}.$$

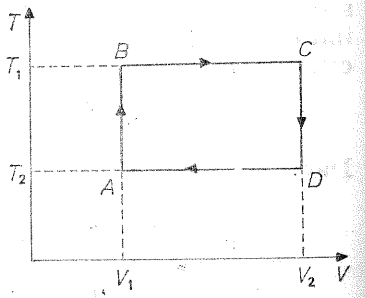
7. a) Utilizînd ecuația de stare a gazului ideal și aplicînd principiul I celor 4 procese din care se compune ciclul, se obține

$$Q_{AB} = C_V(T_1 - T_2), \qquad Q_{BC} = nRT_1 \ln (V_2/V_1),$$

$$Q_{CD} = C_V(T_2 - T_1), \qquad Q_{DA} = nRT_2 \ln (V_1/V_2).$$







Dintre acestea, Q_{AB} și Q_{BC} sînt mai mari decît 0, în timp ce Q_{CD} și Q_{DA} sînt mai mici decît 0. Atunci

$$R = \frac{Q_{AB} + Q_{BC} - |Q_{CD}| - |Q_{DA}|}{Q_{AB} + Q_{BC}} =$$

$$= \frac{nR(T_1 - T_2)\ln(V_2/V_1)}{C_V(T_1 - T_2) + nRT_1 \ln(V_2/V_1)} =$$

$$= \frac{T_1 - T_2}{T_1 + C_V(T_1 - T_2)/nR \ln(V_2/V_1)} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \equiv R_{Carnot}.$$

b) Procesul BC este o dilatare izotermă a gazului ideal și va fi reprezentat în diagrama PV printr-o hiperbolă ce satisface ecuației $PV = nRT = \text{const}$. Procesul CD este o răcire izocoră, entropia trebuie deci să descrească, ceea ce conduce la curba respectivă din diagrama TS. Ecuația acestei curbe este : $dS = C_V dT/T$, adică $S = C_V \ln T + \text{const}$.

8. a) Pe baza principiului I al termodinamicii, avem pentru ciclu

$$-L = Q_1 - |Q_2| = C_P(T_c - T_b) - C_V(T_d - T_a).$$

Atunci

$$R = \frac{-L}{Q_1} = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} =$$

$$= 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{(V_2/V_1)^\gamma - (V_3/V_1)^\gamma}{(V_2/V_1) - (V_3/V_1)},$$

unde, pentru scrierea ultimei egalități au fost utilizate relațiile

$$T_c/T_b = V_2/V_3, \; T_a V_1^{\gamma-1} = T_b V_3^{\gamma-1}, \; T_c V_2^{\gamma-1} = T_d V_1^{\gamma-1}.$$

b) Expresia lucrului mecanic dedusă în punctul a) conține două variabile : T_b și T_d. Urmărind eliminarea uneia dintre ele se ține seama că transformarea fiind ciclică,

$$\Delta S = \Delta S_{bc} + \Delta S_{da} = 0.$$

Dar, deoarece

$$\Delta S_{bc} = \int_b^c \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_b^c C_P \frac{\mathrm{d}T}{T} = C_P \ln (T_c/T_b),$$

$$\Delta S_{da} = \int_d^a \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_d^a C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} = C_V \ln (T_a/T_d),$$

se obține : $C_P \ln (T_c/T_b) = -C_V \ln (T_a/T_d)$, de unde rezultă : $(T_c/T_b)^\gamma = T_d/T_a$. Înlocuind, de exemplu, pe T_d, dat de ultima relație în expresia lucrului mecanic, se găsește

$$-L = C_P (T_c - T_b) - C_V T_a [(T_c/T_b)^\gamma - 1].$$

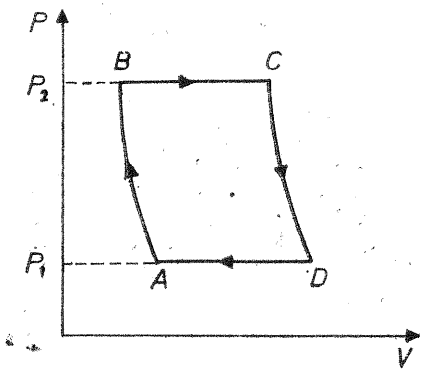
Anulînd derivata acestei relații în raport cu T_b, se obține acea valoare a lui T_b care corespunde unui lucru mecanic maxim. Și anume,

$$T_b = T_d = (T_a T_c^\gamma)^{1/(\gamma+1)}.$$

9. Conform principiului I,

$$Q_{BC} = C_P(T_C - T_B) > 0,$$

$$Q_{DA} = C_P(T_A - T_D) < 0.$$



Randamentul ciclului va avea atunci expresia

$$R = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}.$$

Luînd în considerație ecuația adiabatei în coordonate TP, și anume : $TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const}$, se poate scrie pentru parcursurile AB și CD

$$T_A P_1^{(1-\gamma)/\gamma} = T_B P_2^{(1-\gamma)/\gamma}; \quad T_C P_2^{(1-\gamma)/\gamma} = T_D P_1^{(1-\gamma)/\gamma}.$$

De aici rezultă imediat următoarele relații

$$\frac{T_C}{T_B} = \frac{T_D}{T_A}; \quad \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

Ca urmare,

$$R = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \frac{[(T_D/T_A) - 1]T_A}{[(T_C/T_B) - 1]T_B} =$$

$$= 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

10. Conform principiului I,

$$Q_{AB} = C_P(T_1 - T_2) > 0,$$

$$Q_{CA} = \int_C^A P\mathrm{d}V = nRT_2 \ln \frac{V_1}{V_3} < 0.$$

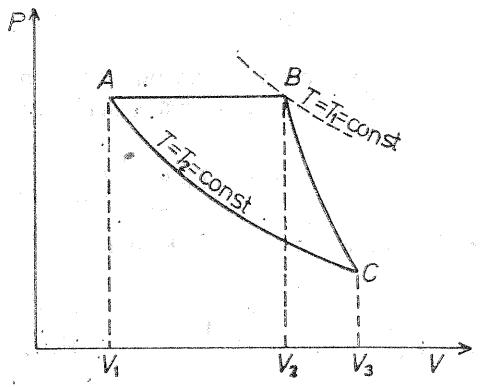
Atunci, randamentul este

$$R = 1 - \frac{|Q_{CA}|}{Q_{AB}} = 1 - \frac{nRT_2 \ln (V_3/V_1)}{C_P(T_1 - T_2)} =$$

$$= 1 - \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{nR/C_P} = 1 - \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} =$$

$$= 1 - \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{T_1}{T_2}\right),$$

unde s-a ţinut seama că pentru un gaz ideal : $\frac{nR}{C_P} = \frac{C_P - C_V}{C_P} =$



$= \frac{\gamma - 1}{\gamma}$. De asemenea, s-a utilizat ecuaţia izobarei AB: $T_2/T_1 = V_1/V_2$ şi adiabatei BC, $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$, pentru a obţine relaţia : $V_3/V_1 = (T_1/T_2)^{\gamma/(\gamma-1)}$, ceea ce a condus la expresia finală a randamentului.

11. a) Fie încă o sursă cu temperatura T_0 şi n maşini auxiliare reversibile, c_i, care primesc prin transfer cantităţile de căldură $-Q_i$ de la sursele T_i şi q_i de la T_0. Ansamblul maşinilor $C + c_i$ realizează transfer de energie sub formă de căldură doar cu sursa T_0. Întrucît în virtutea principiului al II-lea un ciclu monoterm nu poate funcţiona, atunci în mod necesar avem pentru sistemul $C + c_i$

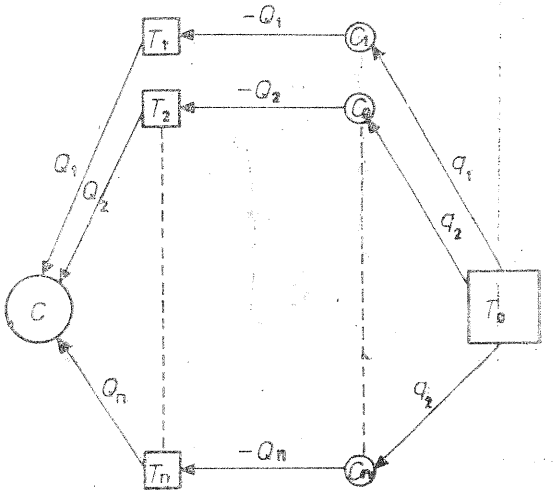
$$q_1 + q_2 + \ldots + q_n \leqslant 0.$$

Maşinile c_i fiind reversibile, sînt valabile formulele

$$\frac{q_i}{-Q_i} = -\frac{T_0}{T_i} \to q_i = \frac{T_0}{T_i} Q_i, \qquad (i = 1,2, \ldots, n),$$

care, substituite în relaţia precedentă, conduc la inegalitatea cerută.

Dacă sistemul schimbă căldură cu o infinitate de surse, suma se transformă într-o integrală, astfel încît inegalitatea



lui Clausius devine

(1) $$\oint \frac{đQ}{T} \leqslant 0,$$

unde semnul egal se realizează doar pentru ciclurile reversibile.

b) Într-un proces izoterm reversibil egalitatea lui Clausius, (1), conduce la

$$\oint \frac{đQ}{T} = \frac{1}{T} \oint đQ = \frac{Q}{T} = 0 \to Q = 0.$$

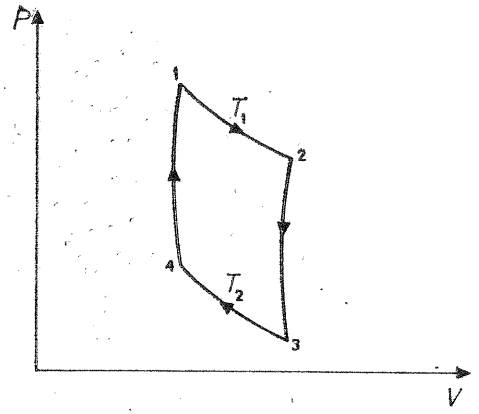
Deoarece într-o transformare ciclică $Q = -L$, rezultă că în acest caz avem şi $L = 0$.

12. În cazul radiaţiei $U = uV = \sigma V T^4$, $P = u/3 = \sigma T^4/3$ şi deci adiabata va avea ecuaţia

$$đQ = dU + PdV = \frac{4}{3} \sigma T^4 dV + 4\sigma T^3 V dT = 0, \to$$

$$\to VT^3 = \text{const, sau } PV^{4/3} = \text{const.}$$

Fie ciclul Carnot 1234 din figură, în care parcursurile 12 şi 34 sînt izoterme, fiind caracterizate respectiv prin temperaturile



T_1 şi T_2, iar 23 şi 41 sînt adiabate. Atunci

$$L_{12} = -\int_1^2 P\,\mathrm{d}V = -\frac{\sigma}{3}\,T_1^4(V_2 - V_1),$$

$$Q_{12} = \frac{4}{3}\,\sigma T_1^4 \int_1^2 \mathrm{d}V = \frac{4}{3}\,\sigma T_1^4(V_2 - V_1) > 0,$$

$$Q_{23} = 0,\quad L_{23} = -\int_2^3 P\,\mathrm{d}V = -\frac{\sigma}{3}\,T_1^4 V_2^{4/3} \times$$

$$\times \int_2^3 V^{-4/3}\,\mathrm{d}V = \sigma T_1^4 V_2^{4/3}(V_3^{-1/3} - V_2^{-1/3}) =$$

$$= \sigma T_1^4(V_2^{4/3} V_3^{-1/3} - V_2),$$

unde s-a utilizat ecuaţia adiabatei $PV^{4/3} = P_2 V_2^{4/3} = \frac{1}{3}\,\sigma T_1^4 V_2^{4/3}$. Cu ajutorul egalităţii $V_2 T_1^3 = V_3 T_2^3$, se găseşte $T_2 = T_1(V_2/V_3)^{1/3}$, astfel încît

$$L_{23} = \sigma T_2^4 V_3 - \sigma T_1^4 V_2.$$

În mod analog, se calculează

$$L_{34} = -\frac{\sigma}{3}\,T_2^4(V_4 - V_3), \qquad Q_{34} = \frac{4}{3}\,\sigma T_2^4(V_4 - V_3) < 0,$$

$$L_{41} = \sigma T_1^4 V_1 - \sigma T_2^4 V_4, \qquad Q_{41} = 0.$$

Pentru întreg ciclul, $Q = -L$, adică : $Q_{12} + Q_{34} = -(L_{12} + L_{23} + L_{34} + L_{41})$.

Scriind ecuaţiile adiabatelor : $V_2 T_1^3 = V_3 T_2^3$, $V_4 T_2^3 = V_1 T_1^3$, rezultă imediat relaţia $V_4/V_3 = V_1/V_2$. De aceea,

$$\frac{Q_{34}}{T_2} = \frac{4}{3}\,\sigma T_2^3(V_4 - V_3) = \frac{4}{3}\,\sigma T_1^3(V_1 - V_2) =$$

$$= -\frac{Q_{12}}{T_1} \to \frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_2} = 0,$$

ceea ce constituie egalitatea lui Clausius.

13. Reducînd la absurd, presupunem existenţa unui dispozitiv care transferă în decursul unei transformări ciclice energie sub formă de căldură Q de la sursa rece T_2 la cea caldă T_1, fără alte schimbări în mediul înconjurător. Pentru ciclul parcurs, avem

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0,$$

deoarece, prin ipoteză, $T_1 > T_2$.
Dar aceasta contrazice inegalitatea lui Clausius, stabilită în exerciţiul 11, a) şi prin urmare căldura nu poate trece de la sine de la un corp rece la unul mai cald.

14. Deoarece $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0$, vom avea $\mathrm{d}U = g(\theta)\mathrm{d}\theta$, cu g o funcţie arbitrară de θ. Conform principiului I,

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = g(\theta)\,\mathrm{d}\theta + P\mathrm{d}V.$$

Împărțind această relație cu $f(\theta)$ se verifică nemijlocit că expresia obținută este o diferențială totală exactă

$$dS = \frac{đQ}{f(\theta)} = \frac{g(\theta)d\theta}{f(\theta)} + \frac{dV}{V}.$$

Aici $f(\theta)$ joacă rolul factorului integrant al formei $đQ$, ca și T.

Pe de altă parte, din considerarea ciclului Carnot rezultă că raportul dintre Q_1, energia transferată sub formă de căldură de la sursa caldă θ_1 și Q_2, energia transferată sub formă de căldură sursei reci θ_2, este

$$\frac{Q_1}{f(\theta_1)} = \frac{Q_2}{f(\theta_2)} \to \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)},$$

ceea ce arată că $f(\theta) = \text{const}\ T$.

15. Relația cerută se obține exprimînd că dS, dat de formula

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV,$$

este o diferențială totală exactă, adică : $\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + P\right)\right]$.

16. Înlocuind : $U = Vu\,(T)$ și $P = u(T)/3$ în ecuația energiei

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P,$$

dedusă în exercițiul 15, se obține după integrare : $u(T) = \text{const}\ T^4$. Gazul cu o astfel de dependență a densității energiei interne de temperatură este gazul fotonic, iar formula respectivă poartă numele de formula lui Stefan-Boltzmann.

17. Avem : $Pv = f(T)$, $U = U(T)$. Din ecuația energiei (vezi exercițiul 15)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P,$$

rezultă atunci

$$T\frac{df}{dT} - f(T) = 0, \quad \to f(T) = \text{const}\ T,$$

astfel încît ecuația de stare va fi de forma : $Pv = AT$, cu $A = \text{const}$.

18. a) Gazul fiind ideal sînt valabile expresiile : $PV = nRT$ și $dU = C_V dT$. Înlocuindu-le în ecuația fundamentală a termodinamicii se obține

$$dS = \frac{đQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = C_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}, \to$$

(1)

$$\to S = C_V \ln T + nR\ln V + \text{const},$$

unde la efectuarea integrării s-a considerat că $C_V = \text{const}$.

Pentru alte perechi de variabile, se stabilește în mod analog

$$S = C_P \ln T - nR \ln P + \text{const},$$

(2)

$$S = C_V \ln P + C_P \ln V + \text{const}.$$

b) 1) $$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

în care : $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$. Utilizînd ecuația Van der Waals, se calculează

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \to \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b},$$

și ca urmare rezultă

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV, \quad \to U = U_0 + C_V T - \frac{a}{V}$$

$(C_V = \text{const})$,

unde U_0 este constanta de integrare.

2) Luînd în considerare expresia lui $\mathrm{d}U$ de mai sus, se găseşte

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V}{T} = \int C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + \int \frac{R}{V-b}\,\mathrm{d}V, \rightarrow$$

$$\rightarrow S = S_0 + C_V \ln T + R \ln (V-b).$$

3) În cazul unui proces adiabatic, $S = S_0 = \text{const}$, astfel încît din expresia entropiei se deduce : $T(V-b)^{R/C_V} = \text{const}$.

19. a) $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}P$, unde $H = U + PV$ este entalpia. De aici rezultă :

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]\mathrm{d}P,$$

Exprimînd condiţia că $\mathrm{d}S$ este o diferenţială totală exactă, avem

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial H}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial P} - V\right)\right],$$

ceea ce conduce imediat la (1).

b) Se pleacă de la relaţiile

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$

(vezi exerciţiul 15),

de unde rezultă : $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T}$, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{P}{T}$. Pe baza lor şi a formulei b) din exerciţiul 1 cap. I, scrisă în variabile P, V, T, se obţine : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}$. Ca urmare,

$$\mathrm{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = -\frac{P}{V}\mathrm{d}V + \frac{P}{T}\mathrm{d}T, \rightarrow \frac{PV}{T} = \text{const}.$$

20. a) Relaţia cerută rezultă ţinînd seama de ecuaţia energiei din exerciţiul 15 în formula (1) stabilită în exerciţiul 50 a) din cap. I.

b) La temperatura de 4°C apa se caracterizează prin aceea că $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$, întrucît pentru $t < 4°\mathrm{C}$, avem $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P < 0$, în vreme ce pentru $t > 4°\mathrm{C}$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0$. Din formula dedusă în punctul a) se vede că în cazul apei la 4°C, $C_P = C_V$.

c) Ţinînd seama de definiţiile coeficienţilor termodinamici α şi k_T (vezi exerciţiul 10, cap. I) precum şi de relaţia b) din exerciţiul 1, cap. I, se găseşte

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{TV\alpha^2}{k_T} =$$

$$= \frac{300 \cdot 18{,}27 \cdot 10^{-3}\,(2{,}9 \cdot 10^{-5})^2}{2{,}24 \cdot 10^{-11}} = 205{,}78\ \mathrm{JK^{-1}kmol^{-1}}.$$

21. a) Derivînd ecuaţia energiei din exerciţiul 15 în raport cu temperatura şi ţinînd seama că $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, se obţine

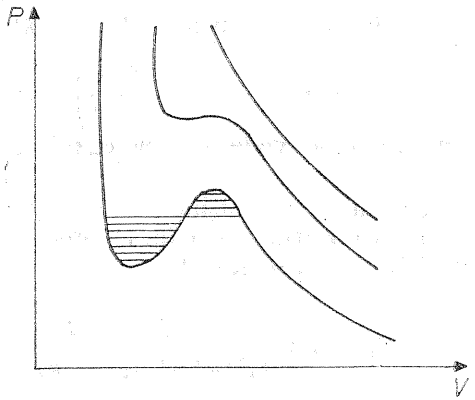
$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V.$$

Dar, după cum rezultă din ecuaţia Van der Waals : $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$, astfel încît C_V nu depinde de volum, adică $C_V = C_V(T)$.

b) Pe baza relaţiei deduse în exerciţiul 20 a), precum şi a ecuaţiei Van der Waals, se calculează

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = R\,\frac{RT/(V-b)^2}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}}.$$

Se observă că în cazul gazului ideal ($a = b = 0$) formula aceasta se reduce la formula lui Mayer $C_P - C_V = R$.



c) Aplicînd ciclului format ecuaţia fundamentală a termodinamicii, se poate scrie

$$T\oint \mathrm{d}S = \oint \mathrm{d}U + \oint P\mathrm{d}V.$$

Transformarea fiind ciclică, $\oint \mathrm{d}S = 0$, $\oint \mathrm{d}U = 0$ şi ca urmare vom avea şi $\oint P\mathrm{d}V = 0$, ceea ce arată egalitatea celor două suprafeţe.

22. a) Expresiile pentru C_V, C_P, m_V şi m_P rezultă direct din ecuaţia (1), exerciţiul 24, cap. I, ţinînd seama că $\mathrm{d}Q = T\mathrm{d}S$. Procedînd analog cu l_V şi l_P şi utilizînd relaţiile lui Maxwell din exerciţiul 49 a), se obţine

$$l_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V;\quad l_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

b) Conform formulelor din punctul a), avem

$$l_P m_V = -T^2\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -TC_P,$$

$$l_V m_P = T^2\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T^2\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = TC_V.$$

Pentru deducerea ultimei relaţii se utilizează formula: $(m_V/l_V) + (m_P/l_P) = 1$ (vezi exerciţiul 24, cap. I, punctul a), scrisă sub forma

$$m_V l_P + m_P l_V = l_V l_P,$$

în care se înlocuiesc $l_P m_V$ şi $l_V m_P$ din formulele de mai sus.

23. a) Pentru deducerea primei formule se scriu în ecuaţia fundamentală a termodinamicii: $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V$, diferenţialele $\mathrm{d}S$, $\mathrm{d}U$ şi $\mathrm{d}V$ în variabile P şi T. În relaţia obţinută,

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T =$$

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]\mathrm{d}P + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}T,$$

se identifică coeficienţii lui $\mathrm{d}P$ din dreapta şi stînga şi se utilizează apoi una dintre relaţiile Maxwell din ex. 49.

A doua formulă rezultă în mod analog lucrînd în variabile V şi T.

b) Deoarece $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, cea de a doua formulă din a) se reduce la

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P \to \ln P + \ln f = \ln T, \text{ sau } Pf(V) = T,$$

unde f reprezintă constanta de integrare şi este o funcţie arbitrară de volum.

24. $đQ = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV = 0.$

Întrucît: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, iar $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$, (vezi exerciţiul 15), vom avea ecuaţia

$$C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = 0.$$

Înlocuind: $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P_0\alpha$ şi integrînd se obţine următoarea expresie a adiabatei

$$C_V \ln T + P_0\alpha V = \text{const}, \quad \text{sau} \quad T^{C_V} e^{\alpha P_0 V} = \text{const}.$$

25. a) Deoarece $đQ = C\,dT = mcdT$, vom avea pentru variaţia entropiei apei expresia

$$\Delta S_{\text{apă}} = mc\int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

În ceea ce priveşte variaţia entropiei sursei, ţinînd seama că ea îşi menţine temperatura constantă, se găseşte

$$\Delta S_{\text{sursă}} = \int \frac{đQ}{T_0} = -\frac{Q}{T_0} = -\frac{mc(T_0 - T_1)}{T_0}.$$

Atunci: $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{apă}} + \Delta S_{\text{sursă}} = mc\left(\ln\frac{T_0}{T_1} - 1 + \frac{T_1}{T_0}\right) =$
$= 1000 \cdot 4{,}2\,(\ln 1{,}2 - 1 + 1{,}2)\text{J/K} = 68{,}4\ \text{J/K}.$

b) În cazul a două surse, se găseşte în mod analog următoarea variaţie a entropiei: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 50{,}4\ \text{J/K}$.

c) După cum s-a văzut în punctul b), la utilizarea a două surse, variaţia entropiei este mai mică decît în cazul unei singure surse. Multiplicînd numărul surselor la infinit, se realizează o încălzire reversibilă a apei, cînd $\Delta S = 0$.

26. a) În condiţiile problemei, $Q = 0$, $L = 0$. Atunci, conform principiului I, avem $\Delta U = 0$, ceea ce pentru un gaz ideal înseamnă $\Delta T = 0$. După cum s-a arătat în exerciţiul

18 punctul a, entropia unui gaz ideal este dată de expresia: $S = C_V \ln T + R \ln V + S_0$. De aici rezultă imediat că procesul considerat este ireversibil, întrucît

$$\Delta S = S(T, V_2) - S(T, V_1) = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

b) Conform ecuaţiei fundamentale a termodinamicii

$$dS = \frac{đQ}{T} = \frac{dU + P\,dV}{T} = \frac{C_V dT + P\,dV}{T}.$$

Procesul fiind izoterm, avem $PV = \text{const} \to PdV = -VdP$ şi ca urmare

$$dS = \frac{P}{T}dV = -\frac{V}{T}dP = -\frac{R}{P}dP \to$$

$$\Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = -19{,}1\ \text{J/mol K}.$$

27. a) Un proces este reversibil dacă sistemul poate fi readus în starea iniţială fără alte schimbări în mediul înconjurător. În cazul de faţă, deoarece prin încălzire barei i s-a transferat energie sub formă de căldură, ar trebui să fie posibilă şi inversa, adică transformarea integrală a căldurii în lucru mecanic. Lucrul acesta fiind interzis de principiul al II-lea al termodinamicii în formularea lui Kelvin, rezultă că procesul de încălzire al barei este ireversibil.

b) Procesul fiind ireversibil nu se poate aplica pentru calculul variaţiei entropiei formula: $\Delta S = \int đQ/T$, valabilă doar în procesele reversibile. Ea poate fi însă aplicată pentru orice proces reversibil care leagă stările i şi f. Ca urmare, se calculează variaţia entropiei într-un proces izobar reversibil de încălzire al apei între stările i şi f.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{đQ}{T} = mc_P \int_i^f \frac{dT}{T} = mc_P \ln T\Big|_{253}^{573} = 148\ \text{J K}^{-1}.$$

Întrucît entropia este funcţie de stare, variaţia ei, ΔS, calculată pentru procesul reversibil $i \to f$ va coincide cu cea din procesul ireversibil care leagă aceleaşi stări.

28. a) Deoarece destinderea gazului ideal este adiabatică ($đQ = 0$) şi are loc în vid ($đL = 0$) principiul I se reduce la $\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T = 0$, ceea ce arată că ea este şi izotermă. Procesul acesta ar fi reversibil dacă sistemul şi mediul înconjurător ar putea reveni la stările lor iniţiale. Pentru ca gazul să revină la starea lui iniţială el trebuie să fie comprimat fără a-i varia temperatura. Energia mecanică cheltuită la comprimare de către mediul înconjurător ar putea fi compensată prin transformarea integrală în lucru mecanic a căldurii degajate la comprimare. Cum însă, conform principiului al II-lea (Kelvin), lucrul acesta este imposibil, procesul respectiv este ireversibil.

b) Procesul $i \to f$ fiind ireversibil nu se poate utiliza direct formula $\Delta S = \int đQ/T$. Dar, pe baza faptului că entropia este o funcţie de stare, variaţia ei, ΔS, într-un proces reversibil izoterm, $i \to f$, va coincide cu cea din procesul nostru. Ca urmare

$$\Delta S = \int_i^f \frac{đQ}{T} = nR\int_i^f \frac{\mathrm{d}V}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} =$$

$$= 2 \cdot 8{,}31 \cdot \ln 4 = 23 \text{ J K}^{-1},$$

unde s-a utilizat faptul că gazul fiind ideal şi transformarea izotermă, avem: $PV = nRT$, $\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T = 0$ şi deci $đQ = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = P\mathrm{d}V = nRT\dfrac{\mathrm{d}V}{V}$.

29. a) Procesul ar fi reversibil dacă s-ar putea transfera energia de la baia rece din nou piesei metalice fierbinţi, fără alte schimbări. Lucrul acesta nefiind posibil în virtutea formulării lui Clausius a principiului al II-lea, rezultă că procesul considerat este ireversibil.

b) Deşi procesul este adiabatic ($đQ = 0$), din cauza ireversibilităţii sale, vom avea $\Delta S > 0$. Temperatura finală a amestecului, θ_f, este

$$\theta_f = \frac{C_1\theta_1 + C_2\theta_2}{C_1 + C_2} = 34°\text{C} \text{ (vezi exerciţiul 37 punctul c).}$$

Înlocuind procesul ireversibil cu unul reversibil ce are loc între aceleaşi limite de temperatură, se găsesc respectiv pentru variaţia entropiei piesei şi băii expresiile

$$\Delta S_1 = C_1\int_{773}^{307} \frac{\mathrm{d}T}{T} = 250{,}8 \ln \frac{307}{773};$$

$$\Delta S_2 = C_2 \int_{293}^{307} \frac{\mathrm{d}T}{T} = 8\,360 \ln \frac{307}{293}.$$

Ca urmare, variaţia entropiei totale va fi $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 158{,}84$ J/K.

30. Pentru calculul variaţiei entropiei se înlocuieşte procesul ireversibil de difuzie cu unul reversibil între aceleaşi stări, în cazul de faţă cu o destindere izotermă reversibilă între volumele V şi $3V$.

Deoarece energia internă rămîne constantă, gazul fiind ideal, vom avea pentru variaţia entropiei

$$S = \int_V^{3V} \frac{đQ}{T} = -\int_V^{3V} \frac{đL}{T} = \int_V^{3V} \frac{P\,\mathrm{d}V}{V} = R\int_V^{3V} \frac{\mathrm{d}V}{V} = R \ln 3.$$

31. a) Energia maximă ce poate fi transferată sub formă de lucru mecanic de la un sistem se determină cu ajutorul unei maşini Carnot care funcţionează între cele două corpuri pînă cînd ele îşi egalează temperatura.

$$-L = Q_1 - |Q_2|,$$

unde Q_1 este energia transferată sub formă de căldură de la corpul cald, iar Q_2—energia transmisă sub formă de căldură corpului rece. Ele sînt date de expresiile

$$Q_1 = mc_P\int_{T_0}^{T_a} \mathrm{d}T = mc_P(T_a - T_0);\ Q_2 = mc_P(T_0 - T_b)$$

şi deci

$$-L = mc_P(T_a + T_b - 2T_0),$$

unde T_0 este temperatura finală. Pentru a o determina reamintim că în cazul unui ciclu Carnot în care sursele au tem-

peraturile constante, T_1 și T_2, avem $Q_1/|Q_2| = T_1/T_2$. În cazul nostru temperaturile surselor sînt variabile, astfel că vom avea

$$\frac{\mathrm{d}Q_1}{|\mathrm{d}Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}, \text{ unde } \mathrm{d}Q_1 = mc_P\,\mathrm{d}T_1 \text{ și } \mathrm{d}Q_2 = mc_P\,\mathrm{d}T_2.$$

Înlocuind și integrînd, se obține

$$\int_{T_a}^{T_0} \frac{\mathrm{d}T_1}{T_1} = -\int_{T_b}^{T_0} \frac{\mathrm{d}T_2}{T_2} \to T_0 = (T_a T_b)^{1/2} = 424\ \mathrm{K}.$$

Ca urmare

$$-L = mc_P\,(T_a + T_b - 2T_0) = 10 \cdot 400\,(300 + 600 -$$

$$- 848) = 208\ \mathrm{kJ}.$$

b) Rezerva de energie pe care o posedă sistemul, este: $Q = mc_P(T_a - T_b)$. Atunci, energia „netransferabilă prin lucru mecanic'' va fi

$$Q - (-L) = mc_P\,(T_a - T_b) - mc_P\,(T_a + T_b - 2T_0) =$$

$$= 2mc_P\,(T_0 - T_b) = 992\ \mathrm{kJ}.$$

Ea coincide cu energia necesară pentru a încălzi ambele corpuri de la temperatura T_b la temperatura T_0.

32. Prin cădere energia potențială a pietrei se transferă sistemului ulei + piatră sub formă de căldură

$$m_1 gh = (m_1 c_1 + m_2 c_2)\,\Delta T = c_t \Delta T, \to$$

$$\Delta T = \frac{5 \cdot 9{,}80 \cdot 80}{5 \cdot 120 + 25 \cdot 80} = 1{,}5\ ^\circ\mathrm{C},$$

unde g este accelerația gravitației. Pentru transformarea căldurii în lucru mecanic util, se pune să funcționeze o mașină Carnot între baia de ulei aflată la temperatura $T_0 + \Delta T$ și rezervorul de apă aflat la temperatura T_0. După cum se

știe, în cazul unei mașini cu surse de temperatură constantă

$$-L = RQ_1 = Q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right).$$

Deoarece în cazul de față sursa caldă are temperatura variabilă, vom avea

$$-\mathrm{d}L = R\,\mathrm{d}Q = -\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) c_t\,\mathrm{d}T, \to$$

$$\to -L = c_t \int_{T_0 + \Delta T}^{T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1\right) \mathrm{d}T = c_t\,\Delta T - c_t T_0 \ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right).$$

Semnul minus din membrul drept al expresiei lui $\mathrm{d}L$ apare deoarece prin funcționarea mașinii, temperatura uleiului scade. Ținînd seama că pentru valori mici ale lui x, $\ln(1+x) \cong x - \frac{x^2}{2}$, se obține

$$-L = c_t \frac{(\Delta T)^2}{2T_0} = \frac{(m_1 gh)^2}{2c_t T_0}.$$

Înălțimea h' la care s-ar putea ridica din nou piatra este dată de relația

$$h' = \frac{-L}{gm_1} = \frac{gh^2 m}{2c_t T_0} = \frac{9{,}8 \cdot 80^2 \cdot 5}{2 \cdot 2\,600 \cdot 300} = 0{,}2\ \mathrm{m}.$$

33. Într-un proces izoterm, energia internă a unui gaz ideal rămîne constantă ($\Delta U = 0$) și deci ecuația fundamentală a termodinamicii se reduce la $T\Delta S = -L$. Întrucît în virtutea teoremei lui Gibbs entropia unui amestec de gaze ideale este egală cu suma entropiilor parțiale ale componenților, vom avea în acest caz $\Delta S = 0$ și prin urmare și $L = 0$. Aceasta înseamnă că pentru separarea constituienților unui amestec nu este necesară efectuarea unui lucru mecanic, atîta timp cît aceștia își păstrează presiunile lor parțiale.

În schimb, este nevoie de un lucru mecanic pentru a aduce fiecare component de la presiunea lui parțială: $P_i =$

$= (n_i / \sum_i n_i) P$ (n_i fiind numărul de moli ai componentului i), la cea finală, atmosferică, P. În cazul nostru, presiunile parțiale sînt: $P_{O_2} = \frac{1}{5}$ atm și $P_{N_2} = \frac{4}{5}$ atm. Lucrul mecanic respectiv se calculează cu ajutorul formulei

$$dL = -P dV = nRT \frac{dP}{P} \rightarrow L_{O_2} + L_{N_2} = \frac{1}{5} RT \ln 5 +$$

$$+ \frac{4}{5} RT \ln \frac{5}{4} = 1\,247 \text{ J}.$$

34. Procesul fiind izobar, $đQ = C_P dT$, iar $\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{đQ}{T}$.

Temperatura finală $T_f = (T_A + T_B)/2$ și ca urmare

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C_P \left[\int_{T_A}^{T_f} \frac{dT}{T} + \int_{T_B}^{T_f} \frac{dT}{T} \right] =$$

$$= C_P \ln \frac{T_f^2}{T_A T_B} = C_P \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4 T_A T_B} \geqslant 0.$$

După cum era de așteptat, dacă $T_A = T_B$, $\Delta S = 0$.

35. a) Conform relației (2_2) din exercițiul 18 punctul a) avem următoarea expresie pentru entropie: $S = S_0 + C_P \ln V + C_V \ln P$. Aplicată celor două gaze, înainte și după amestec, rezultă

$$\Delta S_1 = C_V \ln \frac{P}{P_1}; \quad \Delta S_2 = C_V \ln \frac{P}{P_2}, \text{ unde } P = \frac{P_1 + P_2}{2},$$

este presiunea finală după deschiderea robinetului. În baza aditivității

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \left(\ln \frac{P}{P_1} + \ln \frac{P}{P_2} \right) =$$

$$= C_V \ln \frac{P^2}{P_1 P_2} = C_V \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4 P_1 P_2} \geqslant 0.$$

b) Înainte de amestec, entropia fiecăruia dintre gaze va fi dată de formula (1) din exercițiul 18 punctul a)

$$S_i = C_{V_i} \ln T + nR \ln V + S_{0i} \qquad (i = 1, 2),$$

iar entropia întregului sistem $S = S_1 + S_2$. După amestec, $S' = S'_1 + S'_2$, unde $S'_i = C_{V_i} \ln T + nR \ln 2V + S_{0i}$ $(i = 1,2)$. Variația entropiei în urma difuziei va fi atunci

$$\Delta S = S' - S = 2nR \ln 2 > 0,$$

ceea ce arată că difuzia este un proces ireversibil.

În cazul cînd cele două gaze sînt identice formula își pierde valabilitatea (paradoxul lui Gibbs). Într-adevăr, dacă gazele sînt identice, procesul de difuzie este reversibil (deoarece închiderea robinetului restabilește starea inițială), ceea ce înseamnă că $\Delta S = 0$. Rezolvarea paradoxului se dă abia în statistica cuantică.

36. a) Dilatarea gazului fiind adiabatică ($đQ = 0$) și liberă ($đL = 0$), principiul I se reduce la $dU = 0$. În aceste condiții, ecuația fundamentală a termodinamicii devine

$$T dS - P dV = 0, \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T} > 0.$$

Întrucît $dV > 0$, de aici se vede că entropia crește, adică procesul este ireversibil.

b) Într-un proces izobar, avem conform principiului I,

$$đQ_P = dU + P dV = d(U + PV) = dH,$$

unde H este entalpia. În condiții adiabatice, $đQ_P = dH = 0$. Pe de altă parte, utilizînd ecuația fundamentală a termodinamicii, se găsește că

$$dH = d(U + PV) = dU + P dV + V dP =$$

$$= T dS + V dP = 0, \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_H = -\frac{V}{T} < 0.$$

Întrucît $dP < 0$ și în acest proces entropia crește.

37. a) Într-un proces ciclic reversibil variaţia entropiei este egală cu 0. În cazul de faţă ea se compune din variaţia entropiei celor două gaze, şi anume

$$\Delta S_i = \int_{T_i}^{T_0} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = C_i \int_{T_i}^{T_0} \frac{\mathrm{d}T}{T} = C_i \ln \frac{T_0}{T_i} \qquad (i = 1, 2).$$

Atunci

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0, \quad \rightarrow \quad \ln\left[\left(\frac{T_0}{T_2}\right)^{C_2}\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{C_1}\right] =$$

$$= 0, \quad \rightarrow T_0 = T_1^{\frac{C_1}{C_1+C_2}}\, T_2^{\frac{C_2}{C_1+C_2}}.$$

b) Conform principiului I, într-un proces ciclic : $-L = Q_1 - |Q_2|$, unde Q_1 este energia transferată sistemului prin contact termic de la gazul 1, iar Q_2 este energia transferată prin contact termic de la sistem gazului 2.

$$Q_1 = -C_1 \int_{T_1}^{T_0} \mathrm{d}T = C_1 (T_1 - T_0) \text{ şi } Q_2 = C_2 (T_0 - T_2).$$

Ca urmare, vom avea : $-L = C_1T_1 + C_2T_2 - (C_1 + C_2)T_0$.

c) Egalînd energia transferată prin contact termic de către gazul 1 cu cea transferată gazului 2, se obţine

$$C_1(T_1 - T_0') = C_2 (T_0' - T_2), \quad \rightarrow T_0' = \frac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 + C_2}.$$

d) Variaţia entropiei sistemului se calculează ca şi în a) cu deosebirea că acum temperatura finală este T_0' iar $\Delta S \neq 0$ întrucît procesul este ireversibil. Avem deci

$$\Delta S = \ln\left[\left(\frac{T_0'}{T_2}\right)^{C_2}\left(\frac{T_0'}{T_1}\right)^{C_1}\right] = \ln\left[\frac{T_0'^{\,C_1+C_2}}{T_1^{C_1}\, T_2^{C_2}}\right] =$$

$$= \ln\left[\left(\frac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 + C_2}\right)^{C_1+C_2} \frac{1}{T_1^{C_1}\, T_2^{C_2}}\right].$$

e) Fie şirul de numere pozitive $a(1)$, $a(2)$, ..., $a(2^m)$. Din inegalităţile :

$$a(1)\, a(2) = \left(\frac{a(1) + a(2)}{2}\right)^2 - \left(\frac{a(1) - a(2)}{2}\right)^2 \leqslant \left(\frac{a(1) + a(2)}{2}\right)^2,$$

$$a(1)\, a(2)\, a(3)\, a(4) \leqslant \left(\frac{a(1) + a(2)}{2}\right)^2 \left(\frac{a(3) + a(4)}{2}\right)^2 \leqslant$$

$$\leqslant \frac{[a(1) + a(2) + a(3) + a(4)]^4}{4}$$

se găseşte prin inducţie

$$a(1)\, a(2) \ldots a(2^m) \leqslant \left[\frac{a(1) + a(2) + \ldots a(2^m)}{2^m}\right]^{2^m}.$$

Vom presupune acum că printre numerele $a(i)$, C_1 sînt egale cu T_1 şi C_2 sînt egale cu T_2. Atunci

$$C_1 + C_2 = 2^m, \quad T_1^{C_1}\, T_2^{C_2} \leqslant \left(\frac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 + C_2}\right)^{C_1 + C_2}.$$

Logaritmînd această expresie şi confruntînd-o cu ΔS din d) se constată că $\Delta S \geqslant 0$.

38. a) $\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \mathrm{d}S$. Utilizînd relaţiile Maxwell din exerciţiul 49 punctul a), se obţine

$$1 = \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P =$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T.$$

b) Aria unui ciclu în planul PV reprezintă lucrul mecanic efectuat de sistem în decursul transformării, iar aria unui ciclu în planul TS reprezintă energia transferată sis-

temului sub formă de căldură.

$$-L = \iint \mathrm{d}P\ \mathrm{d}V; \quad Q = \iint \mathrm{d}T\ \mathrm{d}S.$$

Efectuînd o transformare de coordonate din planul PV în planul TS, vom avea

$-L = \iint \mathrm{d}P\,\mathrm{d}V = \iint J\,\mathrm{d}T\,\mathrm{d}S$, unde $J = \dfrac{\partial(P,\ V)}{\partial(T,\ S)}$ este iacobianul transformării. De aici se vede că pentru ca să fie îndeplinită condiția ca lucrul mecanic efectuat de sistem pe parcursul unui ciclu să fie egal cu energia transferată prin contact termic, $-L = Q$, este necesar ca $J = 1$.

39. Utilizînd proprietățile iacobienilor, ecuația energiei din exercițiul 15, precum și formula $C_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ se găsește

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(T,\ U)}{\partial(V,\ U)} = \frac{\partial(T,\ U)}{\partial(T,\ V)}\frac{\partial(T,\ V)}{\partial(V,\ U)} =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]^{-1} = C_V^{-1}\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right].$$

40. Deoarece în baza principiului al II-lea : $C_V = \left(\dfrac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_V = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, vom avea $\left(\dfrac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\dfrac{\partial}{\partial V}\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T$.

Pentru a determina expresia derivatei $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T$, se ține seama că

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V.$$

De asemenea, pe baza ecuației fundamentale a termodinamicii, precum și a ecuației energiei din exercițiul 15, avem

în mod succesiv

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T +$$

$$+ \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\mathrm{d}V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V.$$

Identificînd cele două expresii ale lui $\mathrm{d}S$, rezultă

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \to \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V.$$

Observație. Demonstrația se putea simplifica, dacă pentru derivata $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ se lua în considerare una din relațiile Maxwell din exercițiul 49 punctul a).

41. Existența unei legături funcționale $S = S(W)$ între entropia S și probabilitatea W, dată de o funcție monoton crescătoare, este consecința similitudinii comportării celor două funcții. Ambele, atît entropia cît și probabilitatea, tind să crească în procesele de neechilibru atingînd o valoare maximă în stările de echilibru.

Considerînd un sistem format din două subsisteme independente, în virtutea aditivității entropiei, se poate scrie : $S = S_1 + S_2$, sau

$$S(W) = S(W_1) + S(W_2).$$

Înlocuind în stînga $W = W_1 W_2$, se observă ușor că o astfel de relație este satisfăcută doar de funcția logaritmică. Așadar, rezultă

$$S = k \ln W,$$

unde k este o constantă despre care se poate arăta că este chiar constanta lui Boltzmann.

42. a) După cum rezultă din ecuația fundamentală a termodinamicii, într-un proces izentrop, avem

$$\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\mathrm{d}V = 0.$$

Ținînd seama că în cazul radiației $U = uV = \sigma V T^4$ și $P = u/3 = \sigma T^4/3$, se obține

$$4V\,\sigma T^3\,\mathrm{d}T + \frac{4}{3}\,\sigma T^4\,\mathrm{d}V = 0, \quad \rightarrow VT^3 = \text{const.}$$

Eliminînd temperatura T cu ajutorul expresiei lui P, se găsește : $PV^{4/3} = \text{const.}$

b) Se scrie relația lui Reech, (vezi exercițiul 44 cap. I), sub forma

$$C_P = C_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]^{-1}.$$

Ținînd seama că în cazul radiației : $U = uV = \sigma VT^4$; $P = u/3 = \sigma T^4/3$; $PV^{4/3} = \text{const}$, de aici se calculează,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4\sigma VT^3 \neq 0;$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{4P}{3V} \neq 0.$$

Înlocuind aceste expresii în formula lui Reech, se vede imediat că în cazul radiației $C_P = \infty$.

43. a) În urma transferului de căldură entropia sistemului variază cu

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = \frac{10^{-7}}{300} - \frac{10^{-7}}{301} = 10^{-12}\ \text{J/K}.$$

Conform formulei lui Boltzmann (vezi exercițiul 41) : $\Delta S = k \ln (W_f/W_i)$, unde W_f și W_i sînt respectiv probabilitățile termodinamice ale sistemului în stările finală și inițială. De aici, se obține

$$\frac{W_f}{W_i} = \exp\,(\Delta S/k) = \exp\,(10^{-12}/1{,}38 \cdot 10^{-23}) = e^{10^{11}}.$$

Așadar, probabilitatea termodinamică a stării finale este cu mult mai mare decît cea a stării inițiale, adică la nivel macroscopic sensul transferului de energie la contactul termic are loc de la corpul cu temperatura mai mare la cel cu temperatura mai mică.

b) În cazul în care căldura transferată este $Q = 10^{-18}$ J, obținem : $W_f/W_i \cong e = 2{,}7$, de unde se vede că la nivel microscopic este posibil și transferul de la corpul rece la cel cald.

44. Exprimînd ecuația fundamentală a termodinamicii cu ajutorul entalpiei, $H = U + PV$, se poate scrie

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]\mathrm{d}P,$$

în care se înlocuiește : $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$ și $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (vezi exercițiul 19, punctul a)). Atunci, ținînd seama de datele problemei, se obține

$$\mathrm{d}S = C_P\frac{\mathrm{d}T}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P = C_P\frac{\mathrm{d}T}{T} - aV_0\,\mathrm{d}P, \rightarrow$$

$$\rightarrow S = S_0 + C_P \ln T - aV_0 P.$$

45. În ecuația fundamentală a termodinamicii

$$\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}u(T)}{T} - \frac{H}{T}\mathrm{d}M,$$

termenul din stînga și primul termen din dreapta sînt diferențiale totale exacte. În consecință, și al doilea termen din dreapta trebuie să fie o diferențială totală exactă. Pentru aceasta este necesar ca : $M = M\left(\frac{H}{T}\right)$.

46. a) Se scrie ecuația fundamentală a termodinamicii pentru un volum unitar, neglijînd lucrul mecanic de variație

al volumului și considerînd că $u = u(T, M)$

$$ds = \frac{du - H\,dM}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_M dT +$$

$$+ \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T - H\right] dM.$$

Exprimînd condiția că ds este o diferențială totală exactă, se obține

$$\frac{\partial}{\partial M}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_M\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T - H\right]\right\}, \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T = -T^2\left(\frac{\partial\left(\frac{H}{T}\right)}{\partial T}\right)_M = 0.$$

Partea dreaptă a ultimei relații se anulează, întrucît în condițiile cînd magnetizarea este constantă, raportul H/T este și el constant, în virtutea relației $M = f\left(\frac{H}{T}\right)$.

b) Deoarece $M = f\left(\frac{H}{T}\right)$, vom avea $dM = f'\left(\frac{H}{T}\right) \times$ $\times\, d\left(\frac{H}{T}\right)$ și ca urmare

$$ds = \frac{du\,(T)}{T} - \frac{H}{T} f'\left(\frac{H}{T}\right) d\left(\frac{H}{T}\right),$$

de unde se obține

$$\Delta s = \int \frac{du\,(T)}{T} - \int_0^{H/T} y f'(y)\,dy = g(T) - \frac{H}{T} f\left(\frac{H}{T}\right) +$$

$$+ \int_0^{H/T} f(y)\,dy.$$

47. Fie u, s, M, respectiv, energia internă, entropia și momentul magnetic ale unității de volum. Neglijînd variația volumului la magnetizare, avem conform ecuației fundamentale a termodinamicii: $du = Tds + HdM$. Exprimînd diferențialele du, ds și dM în variabile T și H, se găsește imediat

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H + H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H;$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial H}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T + H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T,$$

cu ajutorul cărora, din condiția de diferențială totală a lui du, se obține

$$\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial H} = \frac{\partial^2 u}{\partial H \partial T}, \rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H.$$

Ținînd seama de această relație precum și de faptul că $T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H = c_H$, vom avea exprimînd ds în variabile T și H

$$Tds = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T dH =$$

$$= c_H\,dT + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH.$$

De aici, în condiții adiabate ($Tds = 0$), utilizînd legea lui Curie, rezultă

$$dT = -\frac{T}{c_H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH = \frac{CH}{c_H T}\,dH.$$

48. a) Presupunînd $u = u\,(T, M)$ și neglijînd lucrul mecanic de variație al volumului, ecuația fundamentală a

termodinamicii se scrie sub forma

$$\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}u}{T} - \frac{H}{T}\mathrm{d}M = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_M \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T - H\right]\mathrm{d}M.$$

Deoarece $\mathrm{d}s$ este o diferenţială totală exactă, vom avea

$$\frac{\partial}{\partial M}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_M\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T - H\right]\right\}, \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T = -T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M + H.$$

b) Se evaluează derivata : $\left(\frac{\partial u}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$. Întrucît pentru o substanţă care satisface legea lui Curie $M = \mathscr{C}H/T$, avem $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \neq 0$, iar pe baza relaţiei deduse în a), avem $\left(\frac{\partial u}{\partial M}\right)_T = 0$, rezultă atunci că $\left(\frac{\partial u}{\partial H}\right)_T = 0$, adică $u = u(T)$.

c) $T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u - H\mathrm{d}M, \rightarrow c_M = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_M = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_M = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_M$. Întrucît după cum s-a văzut în b), $u = u(T)$ şi c_M va fi funcţie doar de T.

49. a) Conform ecuaţiei fundamentale a termodinamicii şi a definiţiei funcţiilor caracteristice, avem

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V, \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V,$$

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}(U + PV) = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P, \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P,$$

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) = -S\,\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V, \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(U + PV - TS) = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P, \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

unde relaţiile Maxwell din dreapta se obţine impunînd condiţia ca formele liniare : $\mathrm{d}U$, $\mathrm{d}H$, $\mathrm{d}F$ şi $\mathrm{d}G$ să fie diferenţiale totale exacte, adică să aibă derivatele mixte egale (vezi exerciţiul 2, punctul a, cap. I).

b) Scriind relaţia diferenţială pentru energia liberă : $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V$, sub forma

$$\mathrm{d}V = -\frac{S}{P}\mathrm{d}T - \frac{1}{P}\mathrm{d}F, \rightarrow$$

$$P = -\left(\frac{\partial V}{\partial F}\right)_T^{-1} \; ; \; S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_F \left(\frac{\partial V}{\partial F}\right)_T^{-1},$$

rezultă că volumul este funcţie caracteristică în variabile T şi F.

c) Se transcrie relaţia diferenţială a entalpiei din punctul a) astfel

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}H}{T} - \frac{V}{T}\mathrm{d}P.$$

Exprimînd condiţia că $\mathrm{d}S$ este o diferenţială totală exactă şi utilizînd faptul că $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, rezultă

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_H = -\left[\frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{V}{T}\right)\right]_P, \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{T^2}{C_P}\left[\frac{\partial\left(\frac{V}{T}\right)}{\partial T}\right]_P.$$

50. Pentru ca o funcție termodinamică să fie caracteristică, adică să servească la obținerea proprietăților termodinamice ale sistemului, ea trebuie exprimată în variabilele ei naturale și anume

$$U = U(S, V); \quad H = H(S, P); F = F(V, T);$$

$$G = G(P, T).$$

Cu privire la gazul ideal, se știe că

(1) $PV = nRT$; $U = U_0 + C_V T$; $H = H_0 + C_P T$, (vezi exercițiul 46, a cap. I).

(2) $S = S_0 + C_V \ln T + nR \ln V$, sau $S = S_0 + C_P \ln T - nR R \ln P$ (vezi exercițiul 18a).

Se poate obține energia internă U în variabile S și V prin eliminarea temperaturii T din (1_2) cu ajutorul lui (2_1)

$$T = \exp\left(\frac{\Delta S}{C_V}\right) V^{-nR/C_V}, \rightarrow U = U_0 + C_V \exp\left(\frac{\Delta S}{C_V}\right) V^{-nR/C_V}.$$

Se procedează analog pentru găsirea entalpiei înlocuind T din (2_2) în (1_3).

$$T = \exp\left(\frac{\Delta S}{C_P}\right) P^{nR/C_P}, \rightarrow H = H_0 + C_P \exp\left(\frac{\Delta S}{C_P}\right) P^{nR/C_P}.$$

Expresia energiei libere F în variabile V și T se obține introducînd în relația de definiție pe U, dat de (1_2) și pe S, dat de (2_1)

$$F = U - TS = F_0 + C_V T(1 - \ln T) - nRT \ln V,$$

$$F_0 = U_0 - TS_0.$$

În mod similar, rezultă următoarea expresie pentru entalpia liberă

$$G = H - TS = G_0 + C_P T(1 - \ln T) + nRT \ln P,$$

$$G_0 = H_0 - TS_0.$$

51. a) Scriind relația b) din exercițiul 1, cap. I, pentru variabilele: S, V și T, avem

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1, \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S,$$

unde s-a ținut seama că $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$. Dar, conform uneia dintre relațiile Maxwell din exercițiul 49, a), obținută exprimînd faptul că $dF = -S dT - P dV$ este o diferențială totală exactă, rezultă că $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, ceea ce conduce imediat la formula din enunț.

b) Se transcrie relația dedusă în a), sub forma

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V.$$

Utilizînd b) din exercițiul 1, cap. I, pentru variabilele P, V, T, se obține atunci

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1, \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{k_T}{\alpha},$$

care, înlocuită mai sus, dă relația dorită.

52. a) Pe baza proprietăților iacobienilor, precum și a relației Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ (vezi exercițiul 49, a)), dedusă exprimînd faptul că $dF = -S dT - P dV$ este

o diferențială totală, se obține

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\,\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)}\,\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T -\right.$$

$$\left. -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T =$$

$$= C_V - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T =$$

$$= C_V - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T .$$

b) Procedînd similar, rezultă

$$C_V = T\,\frac{\partial(S, V)}{\partial(P, T)}\,\frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} = C_P + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T .$$

53. Pe baza definițiilor capacităților calorice C_V și C_P precum și a relațiilor Maxwell din exercițiul 49, a), se poate scrie

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V,$$

sau

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = \frac{C_P}{T}\,\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P.$$

Impunînd ca $\mathrm{d}S$ să fie o diferențială totală exactă, se obțin relațiile

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V ; \quad \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P ,$$

în care părțile din dreapta se anulează în virtutea ecuației de stare a gazului ideal. Deci, vom avea $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$ și $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T =$

$= 0$. Dar

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial C_V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 ;$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial C_P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0.$$

Întrucît pentru un gaz ideal $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \neq 0$, de aici rezultă că și $\left(\frac{\partial C_V}{\partial P}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial C_P}{\partial V}\right)_T = 0$. Ca urmare, capacitățile calorice ale unui gaz ideal sînt funcții cel mult de temperatură.

54. a) Utilizînd una din relațiile Maxwell, (vezi exercițiul 49, a)) și formula $c_P = T\left(\frac{\partial s}{T}\right)_P$, vom avea

$$\mathrm{d}s = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = \frac{c_P}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P.$$

De aici, obținem prin integrare

$$s - s_0 = \int_{T_0}^{T} b\,\mathrm{d}T - \int_{P_0}^{P} \alpha\, v\,\mathrm{d}P = b(T - T_0) - \mathrm{e}\int_{P_0}^{P} P^{-3/4}\,\mathrm{d}P =$$

$$= b(T - T_0) - 4\mathrm{e}\,(P^{1/4} - P_0^{1/4}).$$

b) Pe baza definiției entalpiei specifice $h = u + Pv$, precum și a ecuației fundamentale a termodinamicii, se găsește că: $\mathrm{d}h = T\mathrm{d}s + v\mathrm{d}P$. Ținînd seama de expresia pentru $\mathrm{d}s$ din a), se obține atunci

$$\mathrm{d}h = bT\,\mathrm{d}T + (-\alpha v T + v)\,\mathrm{d}P = bT\mathrm{d}T + a\mathrm{d}P, \rightarrow$$

$$\rightarrow h - h_0 = \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + a\,(P - P_0).$$

55. Utilizînd relaţiile

$$\frac{c_P}{c_v} = \frac{k_T}{k_s}, \text{ (vezi exerciţiul 44, cap. I)}; \quad c_P - c_v = \frac{Tv\alpha^2}{k_T}$$

(vezi exerciţiul 20, c)), precum şi definiţia lui v_s, se obţine cu uşurinţă

$$c_v = \frac{c_P^2}{T\alpha^2 v_s^2 + c_P} = 240 \text{ J kg}^{-1}(K)^{-1}.$$

56. În condiţii cînd presiunea este constantă, principiul I dă $đQ_P = du + Pdv = d(u + Pv) = dh$, unde h este entalpia molară. Ca urmare

$$Q_P = \Delta h = h_{H_2O} - (n_H h_H + n_O h_O).$$

În această relaţie, n_H şi n_O sînt numerele de moli ale substanţelor care intră în reacţie. Înlocuind datele problemei, rezultă

$$Q_P = -269\,300 - \frac{17\,200}{2} - 8\,100 = -286 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1},$$

reacţia fiind exotermă.

57. a) Deoarece transformarea este reversibilă

$$(2) \qquad dS = \frac{đQ}{T} = C_F \frac{dT}{T} + \frac{b}{T} dF.$$

De asemenea, conform principiului I: $dU = đQ + đL$, unde lucrul mecanic $đL = Fdl$, iar $dl = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F dT + \left(\frac{\partial l}{\partial F}\right)_T dF$, astfel încît

$$(3) \quad dU = \left[C_F + F\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F\right] dT + \left[b + F\left(\frac{\partial l}{\partial F}\right)_T\right] dF.$$

b) Exprimînd faptul că dS şi dU, date de formulele (2) şi (3) sînt diferenţiale totale exacte, rezultă

$$(4) \quad \frac{\partial}{\partial F}\left(\frac{C_F}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{b}{T}\right); \quad \frac{\partial}{\partial F}\left(C_F + F\frac{\partial l}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(b + F\frac{\partial l}{\partial F}\right); \rightarrow b = T\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F.$$

c) Fie capacitatea calorică la lungime constantă, $C_l = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_l$. Din (1) şi (4), se obţine atunci

$$C_l - C_F = T\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l.$$

58. După cum s-a arătat în exerciţiul 57

$$đQ = C_F dT + T\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F dF.$$

În cazul unei creşteri izoterme a tensiunii, firului i se transferă energie prin contact termic. În adevăr, avem atunci: $đQ_T = T\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F dF > 0$, deoarece $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F > 0$.

59. Variabilele care caracterizează firul, F, l şi T, satisfac ecuaţia de stare $f(F, l, T) = 0$. Aceste variabile verifică o relaţie de tip b) din exerciţiul 1, cap. I

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_F \left(\frac{\partial l}{\partial F}\right)_T = -1, \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = -\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F = -\lambda Ys.$$

60. Întrucît tracţiunea firului este izotermă, avem $dT = 0$ şi deci

$$dl = \left(\frac{\partial l}{\partial F}\right)_T dF = \frac{l_0}{sY} dF, \rightarrow \Delta l = \frac{l_0}{sY} F,$$

unde $Y = l_0 s^{-1} \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T$ este modulul lui Young. Punînd în relaţia (2) din exerciţiul 57 $\mathrm{d}T = 0$ şi utilizînd formula (4) din acelaşi exerciţiu se găseşte

$$\mathrm{d}S = \frac{b}{T}\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F \mathrm{d}F = \lambda l_0 \,\mathrm{d}F, \quad \rightarrow \Delta S = \lambda\, l_0 F.$$

Ca urmare,

$$đQ = T\mathrm{d}S = \lambda\, l_0\, T\mathrm{d}F, \quad \rightarrow Q = \lambda\, l_0 TF.$$

Transformarea fiind izotermă, relaţia (3) din exerciţiul 57, în care se ţine seama de expresia pentru b, dată de formula (4), se reduce la

$$\mathrm{d}U = \left[\, T\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F + F\left(\frac{\partial l}{\partial F}\right)_T \right] \mathrm{d}F = Tl_0\lambda\,\mathrm{d}F +$$

$$+ \frac{l_0}{sY} F\mathrm{d}F, \rightarrow \Delta U = Fl_0\left(\lambda T + \frac{F}{2sY}\right).$$

61. a) $\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \mathrm{d}l = C_l \frac{\mathrm{d}T}{T} - \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l \mathrm{d}l,$

unde s-a utilizat definiţia $C_l = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l$ precum şi relaţia de tip Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l$. Ea rezultă exprimînd condiţia de diferenţială totală exactă pentru energia liberă $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + f\mathrm{d}l$. Pe baza expresiei lui f, presupunînd $C_l = \text{const}$, se găseşte

$$\mathrm{d}S = C_l \frac{\mathrm{d}T}{T} - a\left[\frac{l}{l_0} - \left(\frac{l}{l_0}\right)^2\right]\mathrm{d}l, \rightarrow$$

$$S = S_0 + C_l \ln T - \frac{al^2}{2l_0} + \frac{al^3}{3l_0^2}.$$

De asemenea, deoarece $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}l$, vom avea $U = C_l T + U_0$ şi ca urmare

$$H = U - fl = U_0 + C_l T - aT\left[\frac{l^2}{l_0} - \frac{l^3}{l_0^2}\right],$$

$$F = U - TS = F_0 + C_l\, T\,(1 - \ln T) +$$

$$+ \frac{aTl^2}{2l_0} - \frac{aTl^3}{3l_0^2}, \quad F_0 = U_0 - TS_0,$$

$$G = F - fl = F_0 + C_l\, T\,(1 - \ln T) -$$

$$- \frac{aTl^2}{2l_0} + \frac{2aTl^3}{3l_0^2}.$$

b) Se pleacă de la expresia diferenţialei entalpiei libere (vezi exerciţiul 49, a)) $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$, în care se înlocuieşte $V \rightarrow l$ şi $P \rightarrow -f$. Se ajunge astfel la relaţia: $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T - l\mathrm{d}f$. Exprimînd condiţia că $\mathrm{d}G$ este o diferenţială totală exactă, se găseşte: $\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f =$ $= l_0\,\lambda$. Întrucît $\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T < 0$ vom avea şi $\lambda < 0$.

62. a) Pe baza datelor problemei, avem

$$\mathrm{d}U = đQ + đL = C_s\mathrm{d}T + (A + h)\,\mathrm{d}s;$$

$$\mathrm{d}S = \frac{đQ}{T} = C_s \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{h}{T}\mathrm{d}s.$$

Întrucît $\mathrm{d}U$ şi $\mathrm{d}S$ sînt diferenţiale totale exacte, se poate scrie

$$(1) \qquad \left(\frac{\partial C_s}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_s + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_s;$$

$$\left(\frac{\partial C_s}{\partial s_s}\right)_T = -\frac{h}{T} + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_s, \quad \rightarrow h = -T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_s.$$

b) Pentru ca h, dat de (1_3), să fie mai mare ca 0 este necesar ca $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_s < 0$, adică tensiunea superficială a lichidului trebuie să fie o funcție descrescătoare de temperatură.

63. Ținînd seama de expresia pentru dS din punctul a) al exercițiului precedent, în care se înlocuiește h dat de formula (1_3), se găsește

$$dS = C_s \frac{dT}{T} + \frac{h}{T} ds = 0, \rightarrow$$

$$dT = -\frac{h}{C_s} ds = \frac{T}{C_s}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_s ds.$$

În ipoteza că $\Delta T \ll T$, de aici se obține : $\Delta T = \frac{T}{C_s}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_s \Delta s$. Întrucît, după cum s-a văzut în punctul b) al exercițiului precedent, $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_s < 0$, rezultă atunci că $\Delta T < 0$, adică lichidul se va răci.

64. Utilizînd formula $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ și ecuația energiei din exercițiul 15, ecuația fundamentală a termodinamicii se reduce la

$$đQ = TdS = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V_T}\right) + P\right] dV =$$

$$= C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T_V}\right) dV.$$

Se transcrie această relație făcînd înlocuirile : $P \rightarrow -A$, $V \rightarrow s$, ce rezultă din compararea expresiilor celor două lucrări mecanice : $đL = -PdV$ și $đL = Ads$. Ca urmare,

$$đQ = C_s dT - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_s ds, \rightarrow đQ_T = -T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_s ds > 0.$$

Deci, căldură implicată într-o creștere izotermă a suprafeței este mai mare ca 0, întrucît, după cum am văzut în punctul b) din ex 62, $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_s < 0$.

65. a) $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$.

1) În tranziția : lichid la 1 atm și 110°C → lichid la 1,4 atm și 110°C, avem $S_1 = \text{const}$ și deci $\Delta S_1 = 0$.

2) În tranziția : lichid la 1,4 atm și 110°C → vapori la 1,4 atm și 110°C, avem $\Delta S_2 = \frac{\lambda}{T} = \frac{4 \cdot 10^4}{383{,}15} = 104$ J/K.

3) În tranziția : vapori la 1,4 atm și 110°C → vapori la 1 atm. și 110°C, energia internă nu variază, astfel încît

$$\Delta S_3 = \int \frac{đQ}{T} = \int \frac{dU + PdV}{T} = \int \frac{PdV}{T} = -R\int_{P_2}^{P_1} \frac{dP}{P} =$$

$$= R \ln 1{,}4 = 2{,}8 \text{ J/K}.$$

Sumînd toate contribuțiile, se găsește : $\Delta S = 106{,}8$ J/K.

b) Dacă în etapa a treia vaporii de apă nu pot fi tratați ca un gaz ideal, avem, conform uneia dintre relațiile Maxwell din exercițiul 49, a) : $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, ceea ce în condiții izoterme ne conduce imediat la

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP.$$

În consecință,

$$\Delta S_3' = -\int \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{R}{P} + 0{,}46\right) dP =$$

$$= R\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} + 0{,}46\int_{P_1}^{P_2} dP = \Delta S_3 + 0{,}46 \cdot 10^{-6} \times$$

$$\times 0{,}4 \cdot 1{,}01 \cdot 10^5 = (2{,}8 + 0{,}019) \text{ J/K}.$$

Evaluarea făcută arată că această corecție de 0,019 J/K, care se datorește caracterului neideal al gazului, este neglijabilă.

66. Deoarece energia internă $U = uV$, vom avea $\mathrm{d}U = u\mathrm{d}V + V\mathrm{d}u$, astfel încît

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V}{T} = 4V\sigma T^2\,\mathrm{d}T + \frac{4}{3}\sigma T^3\mathrm{d}V, \rightarrow$$

$$\rightarrow S = \frac{4}{3}\sigma V T^3.$$

Atunci

$$F = U - TS - uV - TS = -\frac{1}{3}\sigma\, VT^4,$$

$$H = U + PV = \frac{4}{3}\sigma V T^4; G = H - TS = 0.$$

67. Se consideră în planul PV un ciclu Carnot infinitezimal în care substanța de lucru este gazul fotonic. Despre gazul fotonic se știe că exercită o presiune $P = u/3$, unde u este densitatea de energie, funcție doar de temperatură. Lucrul mecanic efectuat coincide cu suprafața ciclului și este egal cu : $-đL = \mathrm{d}P\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}u}{3}\mathrm{d}V$. Energia transferată sistemului sub formă de căldură va fi : $đQ = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = \mathrm{d}(uV) + P\mathrm{d}V = u\mathrm{d}V + P\mathrm{d}V = \frac{4}{3}u\mathrm{d}V$. Atunci randamentul

$$R = \frac{-đL}{\mathrm{d}Q} = \frac{\mathrm{d}u}{4u} = \frac{\mathrm{d}T}{T}, \rightarrow u = \sigma T^4$$ (relația Stefan-Boltzmann).

68. Energia absorbită de satelit de la Soare este dată de expresia : $(4\pi R^2 \cdot \sigma T_0^4)\left(\frac{\pi r^2}{4\pi D^2}\right)$. La echilibru ea este egalată de către energia radiată de satelit și anume : $\sigma T^4 \cdot 4\pi r^2$. Ca urmare

$$T^4 = T_0^4 R^2/4D^2 = \alpha^2 T_0^4/4, \rightarrow T = 288\ \mathrm{K}.$$

69. a) Plecînd de la definiția capacității calorice, se calculează

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)\right] = T\,\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) =$$

$$= T\,\frac{\partial}{\partial T}\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P,$$

unde a fost utilizată relația Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, (vezi exercițiul 49, a)). De aici, prin integrare, se obține

$$C_P(P,\ T) = C_P(P_0,\ T) - T\int_{P_0}^{P}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \mathrm{d}P,$$

care, ținînd seama de ecuația de stare dată în enunț, devine

$$C_P(P,\ T) = C_P(P_0, T) - T\Big[A''(T)\ln\frac{P}{P_0} + B''(T)(P - P_0)] +$$

$$+ \frac{C''(T)}{2}(P^2 - P^2) + \ldots\Big].$$

În mod analog, se evaluează

$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$, pe baza relației Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, de unde, prin integrare, rezultă

$$C_V(T,\ V) = C_V(T,\ V_0) + T\Big[A''(T)\ln\frac{V}{V_0} - B''(T)(V^{-3} -$$

$$- V_0^{-3})\,\frac{1}{3} + \ldots\Big].$$

b) În cazul gazului ideal: $A(T) \sim T$, iar $B = C = \ldots = 0$, astfel că $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = 0$. În consecință, $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = 0$.

70. Plecînd de la definiția capacităților calorice și utilizînd proprietățile iacobienilor, se pot stabili următoarele formule pentru capacitățile calorice C_P și C_V (vezi exercițiul 52)

$$C_P = C_V - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1};$$

$$C_V = C_P + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T^{-1}.$$

Din ele se vede că în condițiile cînd se cunoaște ecuația de stare a sistemului, dependența de temperatură a capacității calorice la presiune constantă rezultă din cea a capacității calorice la volum constant și invers.

71. a) Se calculează variația energiei libere F și a entalpiei libere G ținînd seama de expresiile energiei interne și entropiei unui gaz ideal, deduse, respectiv, în exercițiul 46, a), cap. I și în exercițiul 18, a)

$$\Delta F = \Delta(U - TS) = \Delta U - \Delta(TS) = C_V(T_2 - T_1) - R(T_2 \ln V_2 - T_1 \ln V_1) - C_V(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1)S_0,$$

$$\Delta G = \Delta(F + PV) = \Delta F + \Delta(PV) = \Delta F + R\,\Delta T.$$

Înlocuind aici: $V_1 = V_2 = 1$ l, $T_1 = 273$ K, $T_2 = 373$ K, $C_V = 20{,}9$ J/K mol (întrucît gazul este biatomic), rezultă

$$\Delta F = (-12\,061{,}2 - 400\,S_0)\ \text{J/mol};\ \Delta G = (-11\,221{,}6 - 400\,S_0)\ \text{J/mol}.$$

b) Un calcul similar, făcut în variabile P și T, conduce la

$$\Delta F = (-16\,640 - 400\,S_0)\ \text{J/mol};$$

$$\Delta G = (-15\,884 - 400\,S_0)\ \text{J/mol}.$$

72. Pentru calculul variației entropiei se utilizează formula (2_1) din exercițiul 18, a), conform căreia: $S = S_0 + C_P \ln T - R \ln P$. În aceste condiții

$$\Delta S = S(T, 100) - S(T, 1) = -R(\ln P_f - \ln P_i) = -R \ln 100 = -38{,}2\ \text{J/K}.$$

Transformarea fiind izotermă, variația energiei interne va fi nulă și ca urmare, vom avea

$$\Delta F = \Delta(U - TS) = \Delta U - T\,\Delta S = -T\Delta S = RT \ln 100 = 11{,}2\ \text{kJ}.$$

$$\Delta G = \Delta(F + PV) = \Delta F + \Delta(PV) = \Delta F = 11{,}2\ \text{kJ}.$$

73. a) Destinderea gazului avînd loc liber, în condiții adiabatice, avem $đL = 0$ și $đQ = 0$. Din principiul I rezultă atunci că și $dU = 0$. Dar

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

În cazul gazului ideal $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ și deci $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \times dT = C_V dT = 0$. Cum C_V este $\neq 0$, de aici rezultă că $dT = 0$.

b) Conform formulei entropiei unui gaz ideal din exercițiul 18, a), avem pentru stările inițială și finală

$$S_i = S_0 + C_V \ln T + R \ln V_1;$$

$$S_f = S_0 + C_V \ln T + R \ln (V_1 + V_2).$$

Atunci

$$\Delta S = S_f - S_i = R \ln\left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right) > 0.$$

74. Pentru un proces în care stările inițială și finală au aceeași temperatură T_0 și presiune P_0, avem

$$\Delta G = \Delta(U + PV - TS) = \Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S;$$

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P_0 \Delta V,$$

de unde se vede că: $\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = -1{,}05 \cdot 10^5$ J/mol.

75. *Indicație.* Se înlocuiește expresia volumului, dată de ecuația de stare, în relația $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ și se integrează. Se obține în acest mod entalpia liberă a sistemului. Cu ajutorul ei, din formula $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ se determină entropia și apoi din relația $H = G + TS$ și entalpia.

76. a) Luînd în considerație formulele $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ și $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, se evaluează pe baza proprietăților iacobienilor

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{T} \frac{1}{V\alpha}.$$

De aici se vede că întrucît: $T \geqslant 0$, $V \geqslant 0$, $C_P \geqslant 0$, semnul derivatei $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$ coincide cu cel al coeficientului α.

b) În acest caz, ecuația de stare a gazului este de forma: $P = Tf(V)$. Aplicînd una din relațiile Maxwell din exercițiul 49, a), vom avea

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = f(V) = \frac{P}{T} > 0.$$

Deoarece P și T sînt mărimi mai mari ca 0, înseamnă că $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T > 0$, adică entropia crește odată cu creșterea volumului.

77. Electrostricțiunea reprezintă fenomenul de deformare al unui dielectric sub acțiunea cîmpului electric. Se consideră un dielectric ce umple interiorul unui condensator plan, avînd aria armăturilor s și distanța dintre armături d. Lucrul mecanic furnizat sistemului pentru variația volumului dielectricului cu dV și a sarcinii armăturilor cu dq, este

$$đL = đL_{mec} + đL_{el} = -P dV + \varphi\, dq.$$

unde φ este potențialul electric. În acest caz, ecuația fundamentală a termodinamicii se scrie sub forma

$$(1) \qquad TdS = dU - đL = dU + PdV - \varphi dq,$$

iar expresia entalpiei libere G se generalizează astfel: $G = U - TS + PV - \varphi q$. Atunci, pe baza ecuației (1), se obține

$$dG = d(U - TS + PV - \varphi q) = -SdT + VdP - q d\varphi.$$

Întrucît dG este o diferențială totală exactă $\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_P = -\left(\frac{\partial q}{\partial P}\right)_\varphi$. Dacă armăturile sînt fixe, ținînd seama de formulele: $V = ds$, $E = \varphi/d$, $q = Ds$, $D = \varepsilon E$ (V — volumul dielectricului; D — inducția electrică), se ajunge la

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_P = -\left(\frac{\partial q}{\partial P}\right)_\varphi = -\frac{V}{d} E \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_\varphi, \rightarrow$$

$$\frac{dV}{V} = -E\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_\varphi dE,$$

care integrată, dă: $\frac{dV}{V} = -\frac{E^2}{2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_\varphi$.

78. Într-un dielectric, neglijînd lucrul mecanic de variație al volumului, avem $đL = EV dD$ (vezi exercițiul 28, b), cap. I), astfel că ecuația fundamentală a termodinamicii

devine

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + EV\mathrm{d}D.$$

De aici, ținînd seama că pentru un dielectric omogen și izotrop $D = \varepsilon(T)E$, se găsește pentru variația energiei libere

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) = -S\mathrm{d}T + EV\mathrm{d}D \to \mathrm{d}F_T = EV\mathrm{d}D = \mathrm{d}\left(\frac{D^2}{2\varepsilon}V\right),$$

de unde, prin integrare, rezultă: $F(D,\ T) = F(0,\ T) + \frac{D^2}{2\varepsilon}V$.

Atunci

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_D = S\,(0,\ T) - \frac{VD^2}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right),$$

iar

$$\text{(2)} \qquad U = F + TS = U(0,\ T) + \frac{VD^2}{2}\left[\frac{1}{\varepsilon} - T\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)\right].$$

Ca urmare

$$\text{(3)} \qquad C_D = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_D = C_0 - \frac{VD^2}{2}T\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}T^2}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right).$$

Ecuația (1), în care se înlocuiește $T\mathrm{d}S$ cu $\mathrm{d}Q$, mai poate fi scrisă sub forma

$$\text{(4)} \qquad \mathrm{d}(U - EVD) = \mathrm{d}Q - VD\mathrm{d}E.$$

Introducînd entalpia dielectricului

$$\text{(5)} \qquad H_d = U - EVD,$$

rezultă, după cum se vede din (4), $C_E = \left(\frac{\partial H_d}{\partial T}\right)_E$. Înlocuind (2) în (5), se găsește: $H_d = U(0,\ T) + \frac{1}{2}VE^2\left(T\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T} - \varepsilon\right)$

și de aici

$$C_E = \left(\frac{\partial H_d}{\partial T}\right)_E = C_0 + \frac{1}{2}VE^2T\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}T^2}, \text{ iar}$$

$$C_E - C_D = \frac{VTE^2}{\varepsilon}\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T}\right)^2.$$

79. Pe baza formulelor: $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ și $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (pentru ultima, vezi exercițiul 49, a)), se poate scrie

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P,$$

în care se face substituția: $P \to -H$, $V \to M$. Ținînd seama că procesul este adiabatic, se obține

$$c_H\,\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \mathrm{d}H = 0.$$

Cu ajutorul legii lui Curie $M = \frac{CH}{T}$, se calculează derivata $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{CH}{T^2}$. Atunci

$$c_H\,\mathrm{d}T - \frac{CH}{T}\mathrm{d}H = 0, \text{ sau } \mathrm{const}\,\frac{\mathrm{d}T}{T} = CH\mathrm{d}H,$$

de unde, integrînd, rezultă

$$\mathrm{const}\,\ln\frac{T'}{T} = \frac{CH^2}{2} \to T' = T\exp\,(aH^2),\ a = \frac{C}{\mathrm{const}}\,\frac{1}{2}.$$

80. a) $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, H)} = -$

(1) $$-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right],$$

unde în ultima egalitate s-au utilizat formulele: $C_P = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ și (1) din exercițiul 1, a).

b) După cum rezultă din ecuația de stare $PV = nRT$, în cazul gazului ideal $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T}$ și ca urmare, μ dat de formula (1) se anulează, $\mu = 0$.

c) Din ecuația Van der Waals, se găsește pentru un mol

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^3}(V-b)}, \rightarrow$$

$$\rightarrow \mu = \frac{1}{C_P}\left[\frac{2aV(V-b)^2 + RTbV^3}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}\right].$$

81. a) La temperatura de inversie T_i, $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0$. Pe baza relației (1) din punctul a) al exercițiului precedent, se găsește atunci

$$T_i = V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^{-1}.$$

Calculul derivatei de la numitor se face logaritmînd ecuația de stare, ceea ce dă

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{(1/T) + (a/RVT^2)}{1/(V-b) - a/RTV^2}, \rightarrow T_i = \frac{2a(V-b)}{RbV}.$$

b) Ecuația curbei de inversie în planul PT se obține eliminînd volumul din ecuația de stare și relația care dă temperatura de inversie a gazului, stabilită în punctul a)

$$P(V-b) = RT\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right), \quad T = \frac{2a(V-b)}{RbV},$$

de unde rezultă: $P = \left(\frac{2a}{b^2} - \frac{RT}{b}\right)\exp\left(\frac{1}{2} - \frac{a}{RTb}\right)$.

82. Într-un proces Joule-Kelvin, entalpia molară rămîne constantă, adică $h_i = h_f$. Întrucît $h = u + Pv$, utilizînd relația din enunț, vom avea

$$P_i v_i - P_f v_f = u_f - u_i = c_V(T_f - T_i) - a\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_i}\right).$$

Pe baza ecuației Van der Waals, ea devine

$$T_f\left(c_V + \frac{Rv_f}{v_f - b}\right) - T_i\left(c_V + \frac{Rv_i}{v_i - b}\right) = 2a\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_i}\right),$$

de unde, neglijînd contribuția lui b, se obține

$$T_f - T_i \cong \frac{2}{c_V + R}(\rho_f - \rho_i) \cong -1{,}6\ \text{K}\left(\rho = \frac{1}{v}\right).$$

83. a) 1) Inegalitatea fundamentală a termodinamicii

$$T\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}U - đL$$

integrată în condiții izoterme, dă

(1) $$-L \leqslant -\int_i^f \mathrm{d}U + T\int_i^f \mathrm{d}S = -(U_f - U_i) + TS_f -$$

$$- TS_i = (U_i - TS_i) - (U_f - TS_f) = -\Delta F.$$

2) În cazul cînd sistemul nu efectuează lucru mecanic, $đL = 0$ și (1) se reduce la $\Delta F \leqslant 0$. Aceasta arată că la echilibru energia liberă ia valoare minimă.

b) Conform celor din punctul 1), avem : $-L_{max} = -\Delta F = -(\Delta U - T_0 \Delta S)$. Deoarece pentru un gaz ideal : $\Delta U = C_V(T_0 - T)$ (vezi exercițiul 46, a), cap I), iar $\Delta S = C_V \times \ln (T_0/T)$ (vezi exercițiul 18, a)), va rezulta

$$-L_{max} = C_V(T - T_0) + C_V T_0 \ln \frac{T_0}{T}.$$

34. a. 1) După cum am văzut în exercițiul precedent, în orice transformare izotermă : $-L \leqslant -\Delta F$. Dacă în plus, avem și $P = \text{const}$, atunci $-L = \int P \mathrm{d}V = P \int \mathrm{d}V = P\Delta V = \Delta(PV)$ și ca urmare $\Delta(PV) \leqslant -\Delta F$, $\rightarrow \Delta(F+PV) = \Delta G \leqslant 0$. De aici se vede că în procesele ireversibile, care au loc în condiții cînd P și $T = \text{const}$, entalpia liberă descrește, avînd o valoare minimă în starea de echilibru.

2) Se pleacă de la inegalitatea fundamentală a termodinamicii

$$T\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}U - \mathrm{đ}L, \text{ unde } \mathrm{đ}L = -P\mathrm{d}V - \sum_i X_i \mathrm{d}x_i,$$

ultimul termen din expresia lui đL reprezentînd lucrul mecanic al altor forțe decît cele de presiune. În acest caz

$$\mathrm{đ}G = \mathrm{d}(U - TS + PV) \leqslant -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_i Y_i \mathrm{d}x_i,$$

de unde rezultă că în condițiile în care P și $T = \text{const}$, $\mathrm{d}G \leqslant -\sum_i X_i \mathrm{d}x_i$, adică variația entalpiei libere reprezintă lucrul mecanic minim furnizat sistemului de alte forțe decît cea de presiune. *Observație.* Dacă am înmulți inegalitatea obținută cu -1, ea devine $-\mathrm{d}G \geqslant \sum_i X_i \mathrm{d}x_i$, ceea ce înseamnă că variația cu semn schimbat a entalpiei libere reprezintă lucrul maxim efectuat de sistem în condiții cînd P și $T = \text{const}$.

b) Pe baza observației din punctul precedent, avem

$$-L_{max} = -\Delta G = \Delta(U + P_0 V - T_0 S) = -$$

$$-(\Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S) = P_0(V_2 - V_1) - T\int_{P_1}^{P_2} \frac{V\mathrm{d}P}{T} =$$

$$= -P_0\left(\frac{RT_0}{P_2} - \frac{RT_0}{P_1}\right) - T_0 R \int_{P_1}^{P_2} \frac{\mathrm{d}P}{P} = P_0 RT_0\left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2}\right) +$$

$$+ RT_0 \ln \frac{P_1}{P_2},$$

unde s-a ținut seama că în cazul gazului ideal, în condiții izoterme, sînt valabile relațiile : $PV = RT$, $\Delta U = 0$, $P\mathrm{d}V = -V\mathrm{d}P$.

85. a) $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P = 0$, $\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0$.

b) $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V = 0$, $\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$.

86. a) Din ecuația fundamentală a termodinamicii, $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$, rezultă că : $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$, $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$. Atunci, utilizînd proprietățile iacobienilor, precum și formula $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, se deduce

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)^2 = \frac{\partial\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right), \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)\right]}{\partial(V, S)} =$$

$$= \frac{\partial(-P, T)}{\partial(V, S)} = -\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)}\frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} =$$

$$= -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

b) Prin definiție : $k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, $k_S = -\frac{1}{V} \times$

$\times \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$. Înlocuind $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$ și $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S =$

$= -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ în relaţia dedusă în a) se găseşte

$$-\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S+\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V^2=-\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

de unde rezultă imediat afirmaţia din enunţ.

87. În condiţiile unui sistem izolat, la echilibru, entropia realizează un maxim şi, prin urmare, din condiţia generală de extrem, vom avea : $(\delta S)_{U,V,N}=0$. Se consideră un sistem bifazic, pentru care

$$U=U_1+U_2;\quad V=V_1+V_2;\quad N=N_1+N_2,\rightarrow$$

$$\rightarrow \delta U_1=-\delta U_2;\quad \delta V_1=-\delta V_2;\quad \delta N_1=-\delta N_2.$$

Atunci

$$\delta S=\frac{\partial S}{\partial U_1}\delta U_1+\frac{\partial S}{\partial U_2}\delta U_2+\frac{\partial S}{\partial V_1}\delta V_1+\frac{\partial S}{\partial V_2}\delta V_2+$$

$$+\frac{\partial S}{\partial N_1}\delta N_1+\frac{\partial S}{\partial N_2}\delta N_2.$$

Utilizînd expresiile derivatelor parţiale ale entropiei ce rezultă din ecuaţia fundamentală a termodinamicii, $TdS=dU+PdV-\mu\,dN$, unde μ este potenţialul chimic al sistemului, se obţine

$$\delta S=\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\delta U_1+\left(\frac{P_1}{T_1}-\frac{P_2}{T_2}\right)\delta V_1-$$

$$-\left(\frac{\mu_1}{T_1}-\frac{\mu_2}{T_1}\right)\delta N_1=0,$$

de unde rezultă că : $T_1=T_2=$const, $P_1=P_2=$ const, $\mu_1=\mu_2=$ const. Aşadar, la echilibru, parametrii intensivi : presiunea, temperatura şi potenţialul chimic, trebuie să se menţină constanţi în orice punct al sistemului, indiferent de fază.

88. Fie inegalitatea fundamentală a termodinamicii : $TdS\geqslant dU+PdV$. Deoarece $G=U+PV-TS$, vom avea atunci

$$dG=d(U+PV-TS)\leqslant -SdT+VdP.$$

De aici se vede că în condiţii cînd P şi T sînt constante, $dG\leqslant 0$, adică entalpia liberă descreşte realizînd un minim în starea de echilibru stabil. Notînd cu G entalpia liberă a sistemului într-o stare de neechilibru şi cu G_0 valoarea ei la echilibru, vom avea $\Delta G=G-G_0$, iar condiţia de minim a entalpiei libere poate fi scrisă sub forma

$$\Delta G>0, \text{ sau } \delta G=0,\ \delta^2G>0,$$

unde anularea primei variaţii este condiţia necesară de extrem, iar inegalitatea $\delta^2G>0$, condiţia suficientă de stabilitate a echilibrului.

89. Apariţia întîmplătoare a unei picături de lichid poate servi drept bază pentru formarea fazei lichide, dacă mărirea dimensiunilor ei este însoţită de o micşorare a entalpiei libere, G. Lucrul acesta se întîmplă dacă descreşterea funcţiei G, care se manifestă la trecerea moleculelor din stare instabilă de vapori în cea stabilă de lichid ($g_L<g_V$) prevalează asupra creşterii funcţiei G, ce se datoreşte lucrului mecanic al tensiunii superficiale. În condiţiile problemei, variaţia entalpiei libere

$$dG=VdP-SdT+Ads+\mu_L dN_L+\mu_V dN_V,$$

unde s este suprafaţa picăturii, μ_L şi μ_V — potenţialele chimice ale fazelor lichidă şi de vapori $\left(\mu_i=\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)$, iar dN_L şi dN_V — variaţiile numerelor de molecule corespunzătoare. Dacă P şi $T=$ const, vom avea

$$dG=Ads+\mu_L dN_L+\mu_V dN_V=Ads+g_L dm_L+g_V dm_V,$$

unde m_L şi m_V sînt respectiv masa apei şi cea a vaporilor. Notînd cu r raza picăturii

$$\frac{dG}{dr}=A\frac{ds}{dr}+g_L\frac{dm_L}{dr}+g_V\frac{dm_V}{dr}=$$

$$=A\frac{ds}{dr}+(g_L-g_V)\rho_L\frac{dV_L}{dr},$$

unde s-a ţinut seama că : $dm_L = -dm_V$ şi $m_L = \rho_L V_L$, (V_L — volumul picăturii). Impunînd condiţia ca la echilibru $\left.\frac{dG}{dr}\right|_{r=r_0} = 0$, pe baza formulelor : $s = 4\pi r^2$ şi $V_L = 4\pi r^3/3$, obţinem

$$r_0 = \frac{2A}{\rho_L(g_V - g_L)} = 6{,}2 \cdot 10^{-7}\text{m}.$$

90. a) În absenţa cîmpului extern, condiţia de echilibru cere ca potenţialul chimic μ să fie constant în tot sistemul. Pentru a deduce condiţia valabilă în prezenţa cîmpului extern, se împarte sistemul într-un număr de faze ce conţin fiecare cîte N_i particule, ($N = \sum_i N_i$). Variaţia entalpiei libere pentru fiecare fază este dată atunci de formula

$$dG_i = V_i dP_i - S_i dT_i + (\mu_i + \Phi_i)\, dN_i,$$

unde Φ_i este energia potenţială a unei particule datorită cîmpului extern. Deoarece P şi $T = \text{const}$, vom avea la echilibru

$$dG = \sum_i dG_i = \sum_i (\mu_i + \Phi_i) dN_i = 0, \qquad \sum_i dN_i = 0.$$

Din cele două relaţii, pe baza metodei multiplicatorilor lui Lagrange, (vezi anexa IX), obţinem

$$\sum_i (\mu_i + \Phi_i - a)\, dN_i = 0, \quad \rightarrow \mu_i + \Phi_i = a = \text{const}.$$

Deci, condiţia de echilibru, este în acest caz : $\mu + \Phi = \text{const}$.

b) Se înlocuieşte în condiţia $\mu + \Phi = \text{const}$, expresia potenţialului chimic μ dedusă în exerciţiul 92 şi anume $\mu = kT \ln P + f(T)$ şi $\Phi = mgh$, pentru o particulă de masă m aflată în cîmpul gravific la înălţimea h. Se obţine astfel

$$kT \ln P + mgh = \text{const}, \quad \rightarrow P = C \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right),$$

care este formula barometrică.

91. Fie un sistem a cărui stare este descrisă de variabilele x_1 şi x_2 şi funcţiile generalizate corespunzătoare, y_1 şi y_2. Dacă $f(x_1, x_2)$ este o funcţie de stare a sistemului, atunci şi $f - x_1y_1 - x_2y_2$ va fi tot o funcţie de stare şi în consecinţă

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{x_2}; \quad \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2}\right)_{y_1} = \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1}\right)_{y_2}.$$

Pe baza acestor relaţii, utilizînd proprietăţile iacobienilor, se găseşte

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(y_1, x_2)} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(y_1, y_2)} \frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(y_1, x_2)} =$$

$$= \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2}\right)^2_{y_1} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{y_1} < \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2}$$

deoarece din condiţia de echilibru, $\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{y_1} > 0$. Inegalitatea găsită exprimă principiul Le Chatelier Braun şi ea se interpretează astfel. Acţiunea externă, y_1, determină schimbarea parametrilor x_1, x_2, y_2. Se ia mărimea $\partial x_1/\partial y_1$ drept măsură a acestei acţiuni. La început, cînd y_2 îşi păstrează încă valoarea sa iniţială, acţiunea externă va fi caracterizată prin derivata $\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2}$. Cu trecerea timpului, în sistem se va instaura o nouă valoare a coordonatei x_2 şi acţiunea externă se va caracteriza prin derivata $\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2}$ despre care s-a arătat că este inferioară primei.

92. Conform formulei entalpiei unui gaz ideal, stabilită în exerciţiul 50,

$$G = G_0 + C_P T(1 - \ln T) + n\,RT \ln P, \quad G_0 = H_0 - TS_0.$$

Ţinînd seama că $nR = Nk$, unde N este numărul de particule ale sistemului, această relaţie poate fi scrisă sub forma

$$G = Nk\,[f(T) + T \ln P],$$

$$\text{unde } f(T) = [G_0 + C_P T\ (1 - \ln T)]\,(Nk)^{-1}.$$

Întrucît pentru o substanţă pură, $\mu = G/N$, de aici rezultă următoarea expresie pentru potenţialul chimic al gazului ideal: $\mu = k\ [f(T) + T \ln P]$.

93. *Indicaţie.* Integrînd relaţia $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V/T$, obţinem entropia. Se ţine apoi seama că: $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$, din care rezultă $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$. Prin integrare relaţia aceasta furnizează energia liberă F. În continuare, potenţialul chimic şi energia internă se obţin respectiv din formulele: $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}$ şi $U = F + TS$. Precizarea funcţiilor provenite prin integrare se face cu ajutorul relaţiilor: $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P = -\frac{NkT}{V}$

şi $G = F + PV = F + NkT = \mu N$.

94. Din ecuaţia dată, rezultă

$$\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}(-PV) = -P\mathrm{d}V - V\mathrm{d}P = -P\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T - \sum_i N_i\,\mathrm{d}\mu_i,$$

ceea ce arată că $\Omega = -PV$ este într-adevăr funcţie caracteristică în variabilele V, T şi μ_i. Proprietăţile termodinamice ale sistemului se obţin atunci cu ajutorul următoarelor formule

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu_i} = -P, \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_i}\right)_{V,T} = -N_i \text{ etc.}$$

95. O funcţie f este omogenă de grad q în variabilele $x_1, x_2 \ldots x_n$, dacă

(1) $$f(\gamma x_1,\ \gamma x_2,\ \ldots) = \gamma^q f(x_1,\ x_2,\ \ldots).$$

Are loc în acest caz teorema lui Euler, care afirmă că: $\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = qf$. Ea poate fi dedusă derivînd (1) în raport cu γ şi punînd în relaţia obţinută $\gamma = 1$. În cazul de faţă, pentru a arăta că potenţialele chimice sînt funcţii omogene de grad nul în raport cu numărul de particule, trebuie demonstrat

că: $\sum_i N_i \frac{\partial\mu_k}{\partial N_i} = 0$. Într-adevăr

$$\sum_i N_i \frac{\partial\mu_k}{\partial N_i} = \sum_i N_i \frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial N_k} = \frac{\partial}{\partial N_k}\left(\sum_i N_i \frac{\partial G}{\partial N_i}\right) - \frac{\partial G}{\partial N_k} =$$

$$= \frac{\partial G}{\partial N_k} - \frac{\partial G}{\partial N_k} = 0.$$

96. a) În cazul sistemelor cu număr de particule variabil, avem

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}N.$$

Dacă sistemul este unicomponent: $G(P,T,N) = N\mu(P,T)$ şi deci $\mathrm{d}G = N\mathrm{d}\mu + \mu\,\mathrm{d}N$. Confruntînd această relaţie cu cea de mai sus, se obţine

(1) $$N\mathrm{d}\mu = -S\,\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P, \quad \text{sau} \quad \mathrm{d}\mu = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}P,$$

$$\text{unde } s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N}.$$

Condiţia de echilibru a două faze cere egalitatea parametrilor intensivi, adică, în particular,

$$\mu_1(P,\ T) = \mu_2(P,\ T), \ \rightarrow \mathrm{d}\mu_1(P,\ T) = \mathrm{d}\,\mu_2(P,\ T).$$

Pe baza relaţiei (1) se găseşte ecuaţia diferenţială a curbei de transformare şi anume: $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = (s_2 - s_1)/(v_2 - v_1)$. Saltul entropiei fiind legat de căldura molară a tranziţiei, λ, prin formula: $\lambda = T(s_2 - s_1)$, se ajunge, în final, la ecuaţia Clapeyron

(2) $$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}.$$

b) Presupunînd $\lambda > 0$ (tranziţie cu absorbţie de căldură), avem din formula (2), $\mathrm{d}P/\mathrm{d}T > 0$ pentru $v_2 > v_1$ şi

invers. Aceasta înseamnă că la o tranziție în care volumul crește, temperatura tranziției crește cu creșterea presiunii (de exemplu, în condițiile fierberii unui lichid), în vreme ce la o tranziție însoțită de micșorarea volumului (topirea gheții), pe măsura creșterii presiunii, temperatura tranziției scade.

c) Neglijînd în (2) volumul lichidului în raport cu cel al vaporilor ($v_G \gg v_L$) și utilizînd ecuația de stare a gazului ideal : $v_G = RT/PM_{H_2O} = 1\,699 \cdot 10^{-3}\text{m}^3/\text{kg}$, unde M_{H_2O} este masa molară a apei, se obține

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_G - v_L)} = \frac{\lambda}{Tv_G}, \rightarrow \lambda = Tv_G\frac{dP}{dT} = 2\,286{,}4 \cdot 10^3\,\text{J/kg},$$

care este comparabilă cu valoarea experimentală : $\lambda = 2\,253{,}15 \cdot 10^3$ J/kg.

97. Se scrie formula lui Clapeyron (vezi exercițiul 96, a)) pentru echilibrele $(s—g)$ și $(l—g)$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{s-g} = \frac{s_g - s_s}{v_g - v_s}; \qquad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{l-g} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l}.$$

Se face apoi presupunerea că $v_g \gg v_l$ și $v_g \gg v_s$, iar $s_g > s_l > s_g$, în virtutea faptului că entropia este o măsură a dezordinii. Atunci, vom avea

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{s-g} \cong \frac{s_g - s_s}{v_g} > \frac{s_g - s_l}{v_g} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{l-g}.$$

98. Conform formulei lui Clapeyron (vezi exercițiul 96, a)),

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_G - v_L)}.$$

Condiția a) înseamnă că $v_G \gg v_L$. Neglijînd pe v_L și utilizînd pentru v_G aproximația gazului ideal, $v_G = RT/P$, obținem relația : $\frac{dP}{P} = \frac{\lambda}{R}\frac{dT}{T}$, care, integrată ținînd seama de a), conduce la formula : $P \sim \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right)$,

99. Se utilizează ecuația lui Clapeyron din exercițiul 96, a)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}.$$

În cazul analizat

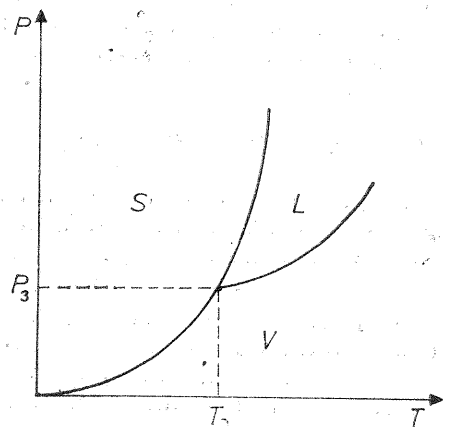
$$\Delta v = v_2 - v_1 = M_{Sn}\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right) = 2\,118{,}7 \cdot 10^{-3}\left(\frac{1}{7{,}3} - \frac{1}{5{,}75}\right) =$$

$$= -8{,}766 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3/\text{kmol}.$$

Atunci

$$\Delta T = \frac{T}{\lambda}\,\Delta P\,\Delta v = -\frac{291 \cdot 100 \cdot 1{,}01 \cdot 10^5 \cdot 8{,}68}{2\,236{,}3 \cdot 10} = -12\,\text{K}.$$

100. a) Punctul triplu (de coordonate P_3, T_3) este într-o diagramă $P\,T^*$ punctul în care se realizează echilibrul celor



3 faze : solidă, lichidă și gazoasă. Ca urmare, în punctul triplu, cele două relații din enunț trebuie să fie valabile simultan. Făcînd calculele, rezultă : $T_3 = 143{,}9$ K.

* Nu numai în diagrama PT.

b) Conform ecuației Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_f - v_i)},$$

unde λ este căldura latentă molară, v_i și v_f—volumele molare ale fazelor inițială și finală. Considerînd vaporii de amoniac un gaz ideal, pentru care $Pv = RT$ și neglijînd volumul solidului sau lichidului, în comparație cu volumul vaporilor, se obține

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda P}{RT^2}, \rightarrow \ln P = -\frac{\lambda_s}{RT} + \text{const}; \ln P = -\frac{\lambda_v}{RT} + \text{const},$$

relații, care, comparate cu cele din enunț, conduc la valorile

$$\lambda_s = 3\,754\,R = 31{,}2 \cdot 10^3 \text{ J/mol};$$
$$\lambda_v = 3\,063R = 25{,}5 \cdot 10^3 \text{ J/mol}.$$

c) Se notează cu indicii s, t, v mărimile respective pentru sublimare, topire sau vaporizare și cu indici majusculi S, L, G stările : solidă, lichidă și respectiv gazoasă. Atunci, în punctul triplu

$$\Delta H_s = H_G - H_S = H_G - H_L + H_L - H_S = \Delta H_t + \Delta H_v,$$

unde H este entalpia. Ținînd seama că într-un proces la $P = \text{const}$, $\Delta H = Q_P$, relația pentru căldurile latente este : $\lambda_s = \lambda_t + \lambda_v$. Pe baza valorilor obținute în punctul b), se găsește $\lambda_t = 5{,}7 \cdot 10^3$ J/mol.

101. În cazul nostru, putem scrie ecuația care exprimă principiul al II-lea al termodinamicii : $Tds = đQ$, sub forma : $T(s_V - s_L) = \lambda_v$, unde s_v și s_L sînt entropiile unității de masă a vaporilor saturați și lichidului saturat. Derivarea acestei relații în raport cu temperatura, ținînd seama că : $T\left(\frac{\partial s_V}{\partial T}\right) = c_V$ și $T\left(\frac{\partial s_L}{\partial T}\right) = c_L$, rezultă imediat relația cerută.

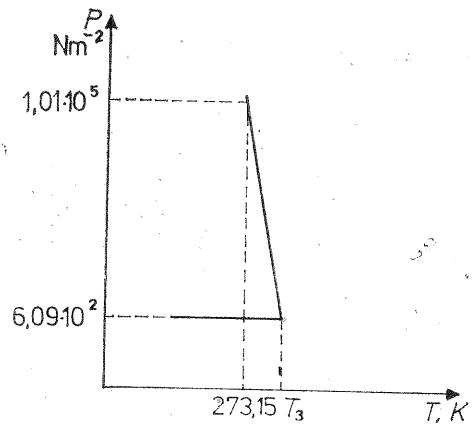
102. Punctul triplu (P_3, T_3) este punctul de intersecție a celor 3 curbe de echilibru din figura de la exercițiul 100, a), care, pe o distanță mică pot fi aproximate prin drepte.

Pentru a determina pe P_3 și T_3 este suficient să se cunoască pe curbele de topire și sublimare coordonatele cîte unui punct și pantele respective. Pe curba de topire se cunoaște punctul de topire al gheții avînd temperatura $T = 273{,}15$ K și presiunea $P = 1{,}01 \cdot 10^5$ Nm^{-2}, iar pe cea de sublimare se dă punctul : $T = 273{,}15$ K, $P = 6{,}09 \cdot 10^2$ Nm^{-2}. Pantele curbelor de topire și sublimare se deduc pe baza ecuațiilor Clapeyron corespunzătoare

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_t = \frac{\lambda_t}{T(v_a - v_g)}; \qquad \left(\frac{dP}{dT}\right)_s = \frac{\lambda_s}{T(v_a - v_g)},$$

unde volumul specific al vaporilor de apă la $T = 273{,}15$K și $P = 6{,}09 \cdot 10^2$ Nm^{-2} se determină cu ajutorul ecuației gazului ideal a fi $v_v = 2{,}07 \cdot 10^2$ m^3 kg^{-1}. Atunci, pe baza datelor problemei, se calculează

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_t = -13{,}5 \cdot 10 \text{ Nm}^{-2}\text{K}^{-1}; \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_s = 50{,}1 \text{ Nm}^{-2}\text{K}^{-1}.$$



Ultima pantă fiind mult inferioară primei, poate fi considerată orizontală. Urmărind figura, se vede că

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_t = -13{,}5 \cdot 10^6 = \frac{1{,}01 \cdot 10^5 - 6{,}09 \cdot 10^2}{T_3 - 273{,}15}$$

de unde rezultă : $T_3 = 273{,}16$ K, temperatură căreia îi corespunde presiunea $P_3 = 6{,}09 \cdot 10^2$ N m^{-2}.

103. Prin definiție, într-o transformare de speța a doua derivatele potențialului chimic de ordinul II variază discontinuu, în vreme ce derivatele de ordinul I variază în mod continuu. După cum se vede din formula : $\mathrm{d}\mu = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}P$ (vezi exercițiul 96, a)), derivatele de ordin I ale potențialului chimic sînt : $-s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P$ și $v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_t$ iar cele de ordinul II, sînt : $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -v k_T$, $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T}$, $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = v\alpha$, unde s-a făcut uz de definițiile coeficienților α și k_T din exercițiul 10, cap. I.

Ca urmare, la trecerea de la o fază la alta, entropia și volumul nu suferă salt : $\Delta s = 0$, $\Delta v = 0$. De-a lungul curbei de transformare aceste formule se păstrează nu numai pentru variații ci și pentru diferențialele lor, adică

$$\mathrm{d}\Delta s = \Delta \mathrm{d}s = \Delta\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \Delta\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = 0 ;$$

$$\mathrm{d}\Delta v = \Delta \mathrm{d}v = \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = 0.$$

Ținînd seama că : $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$, (vezi exercițiul 49, a)),

cele două formule devin

$$\Delta c_P \frac{\mathrm{d}T}{T} - v\,\Delta\,\alpha\,\mathrm{d}P = 0 ; \qquad v(\Delta\alpha \mathrm{d}T - \Delta k_T \mathrm{d}P) = 0,$$

de unde rezultă relațiile Ehrenfest

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta k_T} = \frac{\Delta c_P}{Tv\Delta\alpha}.$$

104. a) După cum s-a arătat în exercițiul 44

$$đQ = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}P = c_P \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right]\mathrm{d}P =$$

$$= c_P\,\mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P.$$

De aici rezultă că

$$c_{sat} = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_{sat} = c_P - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_{sat}.$$

Luînd în considerație ecuația Clapeyron : $\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_{sat} = \frac{\lambda}{T\Delta v}$, și făcînd aproximațiile $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \cong \frac{v}{T}$ și $\Delta v \cong v$, se găsește că $c_{sat} = c_P - \lambda/T$. Întrucît entropia molară a formării vaporilor la punctul de fierbere, λ/T, este pentru gazele obișnuite de ordinul lui 83,66 J/K, în timp ce $c_P < 41{,}83$ J/K, în aceste condiții rezultă $c_{sat} < 0$.

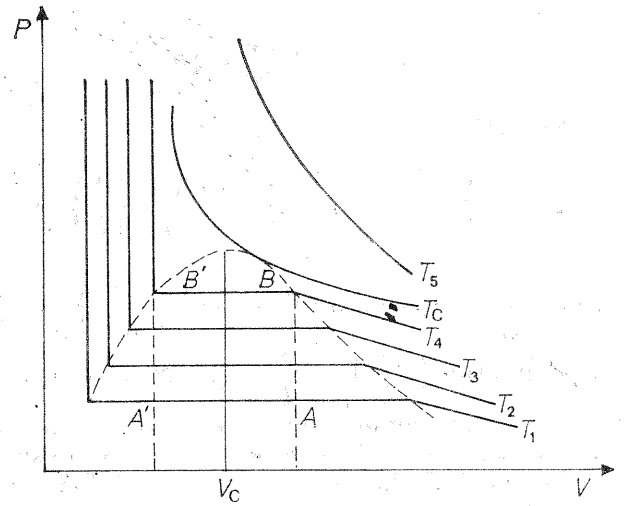
b) Se pornește de la observația că într-un proces ciclic izoterm, lucrul mecanic și prin urmare și căldura ($Q = -L$) se anulează. Într-adevăr, în condiții izoterme, $P = P(V)$ și lucrul mecanic $L = -\int P(V)\mathrm{d}V$ devine o funcție de stare astfel încît variația sa după parcurgerea ciclului va fi nulă. Deci, avem pentru o transformare ciclică izotermă

$$Q = Q_{S-L} + Q_{L-G} + Q_{G-S} = 0,$$

unde Q_{S-L}, Q_{L-G}, Q_{G-S} sînt căldurile transformărilor : solid-lichid, lichid-gaz și gaz-solid. Pe baza datelor din enunț, relația obținută mai poate fi scrisă sub forma : $\lambda_s = \lambda_t + \lambda_v$.

105. a) Fie izotermele fluidului într-o diagramă PV. Pe diversele orizontale, în punctele din extremitatea stîngă a diagramei, fluidul este în stare lichidă, iar în cele din extremitatea dreaptă, în stare de vapori. Deci, pe măsura deplasării pe orizontală spre dreapta, faza lichidă descrește în favoarea vaporilor. Tubul fiind sigilat, încălzirea fluidului are

loc la $V = \text{const}$, ceea ce se reprezintă în diagramă printr-o verticală. După cum se vede din figură, odată cu deplasarea pe verticala AB (pentru care $V \gg V_c$) de la A către B (pe



măsură ce temperatura crește) raportul lichid/vapori descrește pînă cînd în B ($T = T_4$) fluidul este în întregime sub formă de vapori. Ca urmare, pe măsură ce temperatura crește meniscul în tub scade, dispărînd la fundul tubului.

b) Pentru $V \ll V_c$ fie verticala $A'B'$. Deplasarea de la A' către B', însoțită de creșterea temperaturii, conduce la creșterea raportului lichid/vapori pînă în punctul B' cînd sistemul se găsește în întregime în stare lichidă. Corespunzător, în tub meniscul crește pînă cînd dispare în vîrf.

c) În cazul cînd $V = V_c$, prin deplasarea de jos în sus pe verticala corespunzătoare, raportul lichid/vapori rămîne finit pînă la atingerea temperaturii critice, T_c, peste care fluidul există doar sub formă gazoasă. Atunci cînd temperatura crește meniscul rămîne în interiorul tubului și dispare doar cînd este atinsă temperatura critică.

106. La echilibru, entropia $S(U, V, N_1, \ldots, N_n)$ este maximă. În ipoteza că U și V sînt fixați, condiția de echilibru se reduce la

$$(1) \qquad dS = \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U, V, N_{j \neq i}} dN_i = 0,$$

unde se pot introduce potențialele chimice ale substanțelor date de formulele : $\mu_i = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U, V, N_j}$. În plus, deoarece numerele de particule ale diferiților componenți nu variază independent ci sînt legate prin ecuația reacției, rezultă că $dN_i \sim \nu_i$. Ca urmare, din (1) se obține atunci condiția de echilibru chimic $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$.

107. a) Fie un amestec de gaze ideale ce formează o fază omogenă, în care are loc reacția chimică de echilibru $\Sigma \nu_i A_i = 0$, unde A_i sînt simbolurile substanțelor care reacționează, iar ν_i — coeficienții stoichiometrici ai reacției. Înlocuind în condiția echilibrului chimic, stabilită în exercițiul precedent, expresia potențialului chimic al gazului ideal din exercițiul 92 și anume : $\mu_i = k(f_i(T) + T \ln P_i)$, unde P_i este presiunea parțială a componentului i, legată de fracția molară x_i prin formula $x_i = P_i/P$, obținem

$$\sum_i \nu_i \mu_i = k\left[\sum_i \nu_i f_i(T) + T \sum_i \nu_i \ln (P x_i)\right] = 0.$$

Luînd exponenta acestei relații se ajunge la legea acțiunii maselor

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = P^{-\sum_i \nu_i} \exp\left(-\frac{1}{T}\sum_i \nu_i f_i(T)\right) = K(P, T),$$

unde K este constanta de echilibru chimic. În condițiile cînd presiunea și temperatura sînt date, $\prod_i x_i^{\nu_i} = \text{const}$, indiferent de starea inițială a sistemului.

b) Conform legii acțiunii maselor, dependența de presiune a constantei de echilibru, K, rezultă din evaluarea derivatei

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_P = -\frac{\sum_i \nu_i}{P},$$

din care se vede că semnul derivatei depinde de semnul sumei

$\sum_i \nu_i$. Pot avea loc trei cazuri :

1) $\sum_i \nu_i > 0$, adică reacţia merge cu creşterea numărului de molecule. Creşterea presiunii duce în acest caz la micşorarea constantei K.

2) $\sum_i \nu_i < 0$. Cu creşterea presiunii constanta de echilibru creşte. Reacţia continuă, micşorîndu-se produsele iniţiale şi sporind cele finale.

3) $\sum_i \nu_i = 0$. Numărul de molecule este constant. Constanta de echilibru nu depinde de presiune.

c) Procedînd ca în punctul precedent, se stabileşte relaţia dată de Van't Hoff şi anume

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T^2}\sum_i \nu_i \left(f_i - T\frac{\mathrm{d}f_i}{\mathrm{d}T}\right) = \frac{1}{kT^2}\sum_i \nu_i \left(g_i - T\frac{\partial g_i}{\partial T}\right) =$$

$$= \frac{1}{kT^2}\sum_i \nu_i (g_i + Ts_i) = \frac{1}{kT^2}\sum_i \nu_i h_i = \frac{\Delta H}{kT^2} = \frac{Q_P}{kT^2},$$

unde s-a utilizat faptul că $G = \sum_i N_i g_i$, luînd pentru entalpia liberă specifică expresia dată în exerciţiul 92, precum şi formula entalpiei specifice, $h_i = g_i + Ts_i$. După cum se vede din formula dedusă, sînt posibile cazurile : 1) $Q_P > 0$, cînd reacţia este endotermă (absoarbe căldură) şi avem $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P > 0$. Echilibrul se deplasează în sensul formării produselor reacţiei. 2) $Q_P < 0$, reacţia este exotermă şi $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P < 0$. Cu creşterea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul unei reacţii endoterme şi invers.

108. $Q_P = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U+PV) = \Delta H$.
Din ecuaţia Gibbs-Helmholtz, avem următoarea formulă pentru entalpie

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \rightarrow \Delta H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right).$$

Variaţia entalpiei libere, G, într-o reacţie chimică reversibilă ce are loc în condiţii cînd P şi T = const, poate fi evaluată

astfel

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta N_i = \sum_i \mu_i \nu_i = -kT\ln K(P, T) + kT \sum_i \nu_i \ln x_i,$$

unde ν_i sînt coeficienţii stoichiometrici ai reacţiei, iar $K(P, T)$ este constanta echilibrului chimic. În ultima egalitate a fost utilizată expresia constantei K din punctul a) al exerciţiului 107. Înlocuind, obţinem atunci

$$Q_P = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K(P, T).$$

109. Deoarece în reacţia dată $\sum_i \nu_i = 0$, constanta de echilibru chimic, K, nu va depinde de presiune şi va avea expresia : $K(T) = n_2 n_3 / n_1 n_4$.

110. Scriind reacţia chimică sub forma $\sum_i \nu_i A_i = 0$, unde A_i sînt simbolurile substanţelor care reacţionează, iar ν_i sînt coeficienţii stoichiometrici ai reacţiei se determină : $\nu_{H_2} = 1$, $\nu_{I_2} = 1$, $\nu_{HI} = -2$. Legea acţiunii maselor va fi în acest caz (vezi exerciţiul 107, a))

$$x_{H_2} x_{I_2} x_{HI}^{-2} = K(P, T).$$

Dacă y din cei 8,1 moli de H_2 iniţiali intră în reacţie cu y moli de I_2 (din totalul de 2,94 moli), vor rezulta, în urma reacţiei, $2y$ moli de HI. La echilibru

$$x_{H_2} = \frac{8{,}1 - y}{8{,}1 + 2{,}94}; \qquad x_{I_2} = \frac{2{,}94 - y}{8{,}1 + 2{,}94}; \qquad x_{HI} = \frac{2y}{8{,}1 + 2{,}94}.$$

Înlocuind în legea acţiunii maselor, se obţine

$$\frac{(8{,}1 - y)\ (2{,}94 - y)}{4y^2} = 0{,}02, \rightarrow y = 2{,}82$$

şi deci numărul de moli de HI va fi $n_{HI} = 2y = 5{,}64$.

111. Într-un sistem format din c componenţi şi p faze, diferenţiala entalpiei libere are expresia

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{c}\sum_{r=1}^{p}\mu_i^r\,\mathrm{d}N_i^r,$$

unde indicele r indică faza, iar i—componentul. La echilibru, în condţiile în care presiunea şi temperatura sînt constante, vom avea

$$\mathrm{d}G = \sum_{i=1}^{c}\sum_{r=1}^{p}\mu_i^r\,\mathrm{d}N_i^r = 0, \tag{1}$$

la care se adaugă relaţiile

$$\sum_{r=1}^{p}\mathrm{d}N_i^r = 0, \tag{2}$$

ce rezultă din legile de conservare : $\sum_{r=1}^{p}N_i^r = N_i = \text{const}$. Utilizînd metoda multiplicatorilor lui Lagrange (vezi anexa IX), se înmulţeşte (2) cu factorii constanţi, μ_i, şi se scade expresia obţinută din (1). Rezultă atunci

$$\sum_{i=1}^{c}\sum_{r=1}^{p}(\mu_i^r - \mu_i^r)\,\mathrm{d}N_i^r = 0, \;\rightarrow\; \mu_i^r = \mu_i = \text{const},$$

de unde se vede că potenţialul chimic al componentului i trebuie să fie acelaşi în toate fazele.

112. a) În cazul unui sistem format din c componenţi distribuiţi în p faze, există două variabile P, T, aceleaşi în toate fazele. În afară de aceasta, în fiecare fază vor fi $c-1$ concentraţii independente. Ele sînt în număr de c—1 deoarece între concentraţiile tuturor celor c componenţi în fiecare fază există legătura

$$\sum_{i=1}^{c}x_i^r = \sum_{i=1}^{c}\frac{N_i^r}{\sum_{i=1}^{c}N_i^r} = 1.$$

În total, pentru p faze, avem $(c-1)\,p+2$ variabile. După cum a fost arătat în exerciţiul precedent, la echilibru sînt valabile relaţiile

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \ldots = \mu_i^p.$$

Pentru fiecare component există $p-1$ astfel de relaţii. De aceea, pentru c componenţi ele vor fi $c(p-1)$ la număr. Ca sistemul acesta să aibă soluţie trebuie ca numărul ecuaţiilor să fie inferior numărului necunoscutelor, adică :

$$(c-1)\,p + 2 \geqslant c(p-1), \;\rightarrow p \leqslant 2 + c.$$

b) În evaluarea făcută în punctul a) diferenţa dintre numărul total de variabile şi cel al ecuaţiilor reprezintă numărul de variabile care variază independent, sau numărul gradelor termodinamice de libertate ale sistemului : $f = c + 2 - p$. În cazul în care între componenţii sistemului sînt r reacţii chimice de echilibru, numărul componenţilor independenţi scade la $c' = c - r$ şi, în consecinţă, vom avea : $f = c' + 2 - p$.

113. a) $$T\mathrm{d}S = C_V\mathrm{d}T + l_V\mathrm{d}V =$$

$$= C_P\,\mathrm{d}T + l_I\mathrm{d}P = m_V\,\mathrm{d}V + m_P\,\mathrm{d}P.$$

Dacă S rămîne finită şi continuă cînd $T \rightarrow O$, atunci

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y + l_V\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y = \ldots \rightarrow 0. \qquad T \rightarrow 0.$$

Punînd pe rînd

$$(x, y) \quad (T, V) \quad (T, P) \quad (V, T) \quad (P, T) \quad (V, P) \quad (P, V)$$

rezultatul $C_V \rightarrow 0$ $C_P \rightarrow 0$ $l_V \rightarrow 0$ $l_P \rightarrow 0$ $m_V \rightarrow 0$ $m_P \rightarrow 0$.

b) Întrucît $\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y \rightarrow 0$ cînd $T \rightarrow 0$, din (1) rezultă că mărimile C_V/T, C_P/T, ... $\rightarrow 0$ cînd $T \rightarrow 0$.

114. Din ecuaţia lui Clapeyron, utilizînd principiul al III-lea al termodinamicii şi faptul că stările solidă şi lichidă au densităţi diferite, se obţine : $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \rightarrow 0$, cînd $T \rightarrow 0$, adică o pantă orizontală.

115. Conform principiului al III-lea al termodinamicii, la 0 K entropia încetează să mai depindă de vreun parametru, adică : $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \rightarrow 0$ cînd $T \rightarrow 0$ (H — intensitatea cîm-

pului magnetic). În ecuația fundamentală a termodinamicii pentru substanțele paramagnetice $TdS = dU - HdM$, adăugăm ambelor părți diferențiala $d(-TS - HM)$. Se obține atunci expresia

$$d(U - TS - HM) = -SdT - MdH,$$

de unde, impunînd condiția de diferențială totală exactă se găsește relația $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$. Ținînd seama de remarca inițială, rezultă atunci că: $\lim \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \to 0$ cînd $T \to 0$, iar deoarece $M = \varkappa_T H$, va rezulta de asemenea că: $\lim \frac{\partial \varkappa_T}{\partial T} = 0$ cînd $T \to 0$.

Observație. Legile lui Curie ($\varkappa = C/T$) și Curie-Weiss ($\varkappa = C/T - \theta$), sînt valabile doar pentru temperaturi finite. Cînd $T \to 0$ se pun în evidență deviații de la aceste legi. Rezultatele experimentale arată că la temperaturi suficient de joase $\varkappa$ încetează să depindă de temperatură, devenind o mărime constantă.

116. Se rezolvă în mod cu totul analog cu exercițiul precedent, pornind de la observația că $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \to 0$ cînd $T \to 0$, iar ecuația fundamentală a termodinamicii va fi în acest caz: $TdS = dU - EdP$.

117. Principalele funcții caracteristice: energia internă U, entalpia, H, energia liberă, F, și entalpia liberă, G, sînt legate una de alta prin relațiile: $U = F + TS$, $H = G + TS$. Utilizînd principiul al III-lea, conform căruia $\lim_{T\to 0} S = 0$, obținem: $U_{T=0} = F_{T=0}$, $H_{T=0} = G_{T=0}$. Mărimile:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P;$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

tind la zero odată cu temperatura. Ca urmare, U, H, F și G, ca funcții de temperatură, cînd cealaltă variabilă care

definește starea se menține constantă, au pentru $T = 0$ tangentă orizontală.

118. Din formulele: $F = U - TS$ și $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, rezultă că $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{F - U}{T}$. La 0 K, în dreapta, se anulează și numărătorul și numitorul. Utilizînd regula lui l'Hopitale, obținem pe baza datelor problemei

$$S = -\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 0.$$

Relația aceasta rămîne valabilă pentru orice valori ale presiunii și volumului. De aceea: $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T=0} = 0$, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T=0} = 0$. Ținînd seama de definițiile coeficienților α și β din exercițiul 12, a), cap. I, precum și de două dintre relațiile Maxwell din exercițiul 49, a), se găsește

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T;$$

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

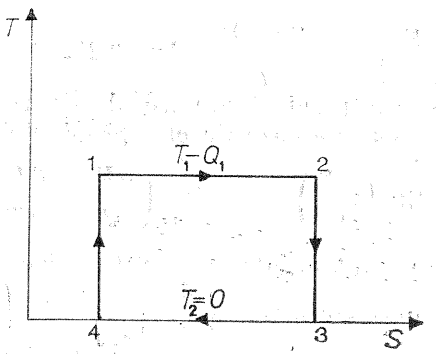
Ca urmare: $\lim_{T\to 0} \alpha = 0$ și $\lim_{T\to 0} \beta = 0$. De asemenea, conform formulei dedusă în exercițiul 52, avem pentru diferența capacităților calorice

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1} = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P =$$

$$= \alpha\beta\, PVT \underset{T\to 0}{\to} 0.$$

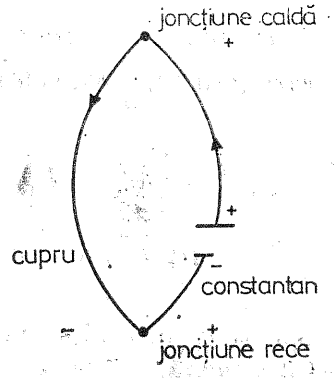
119. Presupunînd că temperatura de 0K este accesibilă, fie ciclul 1234 din figură, cu sursa caldă T_1 și cea rece avînd temperatura $T_2 = 0$K. Întrucît entropia este o funcție de stare vom avea pentru întregul ciclu: $\Delta S = \oint \frac{đQ}{T} = 0$.

Dar $\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta_{41}$, unde $\Delta S_{12} = Q_1/T_1$, $\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$ (procesele fiind adiabatice), $\Delta S_{34} = 0$ în virtutea principiului al III-lea al termodinamicii. În con-



secință : $\Delta S = \Delta S_{12} = Q_1/T_1 = 0$, cu toate că atît Q_1 cît și T_1 sînt diferite de 0. S-a ajuns la o contradicție, ceea ce arată că temperatura $T = 0$ K nu poate fi atinsă decît asimptotic.

120. Avem $Q = i\Pi$, unde coeficientul Peltier Π este legat de puterea termoelectrică ϵ prin relația a doua a lui Thomson $\epsilon = \Pi/T$. Prin definiție, pentru o pereche de



metale date, $\epsilon = \mathrm{d}\mathcal{E}/\mathrm{d}T$. Atunci, pe baza relației din enunț, în presupunerea că $T_1 = \text{const}$, se obține : $\epsilon = 3{,}8 \cdot 10^{-5} + 8{,}2 \cdot 10^{-8} T_2$. Ca urmare, se găsește pentru joncțiunea

caldă că : $\Pi = \epsilon T = 3{,}8 \cdot 10^{-5} T_2 + 8{,}2 \cdot 10^{-8} T_2^2$ și apoi $Q = i\Pi = 10^{-2}\,(3{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 300 + 8{,}2 \cdot 10^{-8} \cdot 9 \cdot 10^4) = 18{,}78 \cdot 10^{-5}\,Js^{-1} = 18{,}78 \cdot 10^{-5}\,W$.

121. Densitatea fluxului termic, $\vec{I} = \dfrac{dQ}{ds\,dt}\,\vec{n}$, $|\vec{n}| = 1$, adică fluxul de căldură $\Phi = \dfrac{dQ}{dt}$ pe unitate de arie este dat de formula : $\vec{I} = -\lambda \operatorname{grad} \theta$. În stare staționară, totală căldura generată în unitatea de timp în camera de reacție trece prin izolație către mantaua răcitor. În cazul fluxului radial : $\operatorname{grad} \theta = \dfrac{\mathrm{d}\theta}{dr}\,\vec{n}$. Atunci, pentru o pătură cilindrică de arie $2\pi rl$ (unde r variază de la r_i la r_0), se obține

$$\vec{I} = \frac{Q\,\vec{n}}{2\pi rl} = -\lambda \frac{\mathrm{d}\theta}{dr}\,\vec{n},$$

care, după integrare, dă

$$-\frac{Q}{2\pi l\lambda} \ln \frac{r_0}{r} = \theta_0 - 80°, \rightarrow \theta_0 = 49{,}5°\mathrm{C}.$$

122. În condițiile problemei, este valabilă următoarea ecu-

ație de continuitate, sau ecuația energiei : $\dfrac{du}{dt} + \operatorname{div} \vec{I} = 0$, unde u este energia internă a unității de masă, ρ — — densitatea, iar $\vec{I}$ — vectorul fluxului de căldură dat de formula : $\vec{I} = -\lambda \operatorname{grad} \theta$. De asemenea, se consideră că $du/dt = c\,\mathrm{d}\theta/dt$, unde c este căldura specifică. Înlocuind, se obține ecuația

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \operatorname{div} \operatorname{grad} \theta,$$

la care trebuie adăugat termenul pierderilor radiative. Dacă diferența dintre temperatura tijei și cea a mediului înconjurător este mică, pierderile radiative pe unitate de suprafață sînt $K(\theta - \theta_0)$, unde K coeficientul de transfer termic prin

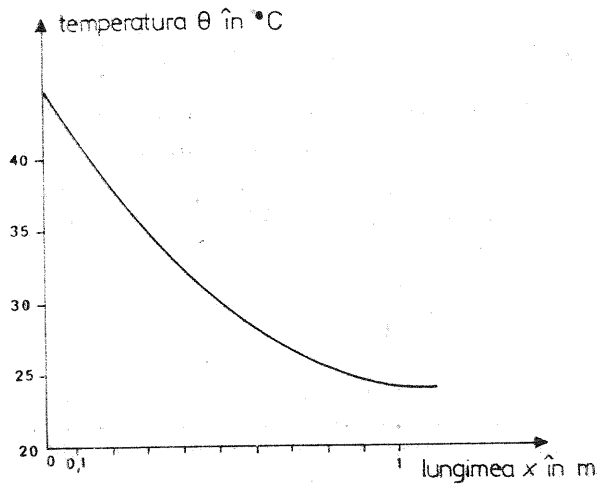
suprafață este o mărime constantă ce va fi determinată mai tîrziu. Pentru a găsi pierderile radiative pe unitate de volum, se înmulțește $K(\theta - \theta_0)$ cu aria unității de volum. Pentru o tijă cilindrică, aceasta dă $2K(\theta - \theta_0)/r$. Ca urmare, în cazul unidimensional, vom avea

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c}\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{2K}{c\rho r}(\theta - \theta_0),$$

care, considerînd o distribuție de temperatură staționară $\left(\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0\right)$, devine

$$\frac{\mathrm{d}^2\theta'}{\mathrm{d}x^2} = a^2\,\theta', \quad \text{unde} \quad \theta' = \theta' - \theta_0, \quad a^2 = \frac{2K}{\lambda r}.$$

Soluția acestei ecuații este : $\theta' = A \exp(ax) + B \exp(-ax)$. Pentru determinarea constantelor A și B se impun condițiile la limită și anume : a) pentru $x = 0$, $Q = -\pi r^2 \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x}$ deoarece $I = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x}$; b) pentru $x = l$, $\theta' = 0$ căci capătul îndepărtat al tijei ($x = lm$) este menținut la temperatura mediului θ_0. Impunînd b), se obține : $Ae^a + Be^{-a} =$



$= 0, \rightarrow A = -Be^{-2a}$. Din a), rezultă, de asemenea : $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}x = a(A - B) = -Q/\lambda\,\pi r^2$. Ca urmare

$$\theta' = \frac{Q}{\pi r^2 a\lambda\,(1 + \mathrm{e}^{-2a})}(\mathrm{e}^{ax} - \mathrm{e}^{-a(x-2)}.$$

Determinăm acum constanta K. Conform legii lui Stefan-Boltzmann, energia radiată în unitate de timp pe unitate de suprafață este $\epsilon\sigma'(T^4 - T_0^4)$, unde $\sigma' = 5{,}6 \times 10^{-8}$ $\mathrm{Js^{-1}m^{-2}K^{-4}}$. Punînd $T = T_0 + \Delta T$, avem, presupunînd $\Delta T \ll T_0$

$$T^4 = T_0^4 + 4\Delta T T_0^3 + \ldots, \rightarrow \epsilon\sigma'(T^4 - T_0^4) \cong 4\,\epsilon\,\sigma' T_0^3\,\Delta T = 4\epsilon\,\sigma' T_0^3\,(\theta - \theta_0)$$

și, prin urmare, $K = 4\,\epsilon\,\sigma' T_0^3 = 4 \cdot 0{,}8 \cdot 5{,}67 \cdot 10^{-8}(298)^3 = 4{,}8\ \mathrm{Js^{-1}m^{-2}(K)^{-1}}$. Atunci (vezi fig.)

$$\theta' = \frac{2(\mathrm{e}^{3{,}1x} - \mathrm{e}^{-3{,}1(x-2)})}{3{,}14 \cdot 10^{-4} \cdot 3{,}1 \cdot 100\,(1 + 0{,}002} = 20{,}5\,(\mathrm{e}^{3{,}1x} - \mathrm{e}^{-3{,}1(x-2)}).$$

Pentru a obține temperatura în °C trebuie să adăugăm la θ' pe $\theta_0 = 25°\mathrm{C}$.

123. a) Avem : $I = \frac{Q}{s} = 8{,}36 \cdot 10^4\ \mathrm{Js^{-1}cm^{-2}}$. Pe de altă parte, în cazul unidimensional : $I = -\lambda\ \mathrm{grad}\,T = -\lambda\frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda(T_2 - T_1)/\Delta x = -\lambda\,\frac{319{,}5 - 320{,}5}{0{,}5}$, de unde se găsește că : $\lambda = 4{,}18 \cdot 10^2\ \mathrm{Js^{-1}cm^{-1}\,(K)^{-1}}$.

b) În condițiile problemei, ecuația energiei este de forma

$$(1) \qquad \rho\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = \mathrm{div}\,(\lambda\ \mathrm{grad}\ T) + \mu j\ \mathrm{grad}\ T + \frac{j^2}{\gamma},$$

unde : ρ este densitatea tijei, u — energia internă pe unitate de masă, j — densitatea curentului electric, μ — coeficientul Thomson. Ecuația conține în partea stîngă viteza de variație a energiei interne pe unitate de volum, iar în dreapta sînt

indicate procesele de variație a energiei tijei : fluxul termic, căldura Thomson și căldura Joule. Scrisă pentru o stare staționară unidimensională, (1) ia forma

$$0 = \lambda \frac{\mathrm{d}^2 T}{\mathrm{d}x^2} + \mu j \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} + \frac{j^2}{\gamma}.$$

Pentru a determina soluția acestei ecuații, se fac substituțiile : $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = y$, $\mu j/\lambda = M$, $j^2/\gamma\lambda = N$, ceea ce conduce la : $y' + My + N = 0$. Fie $y = uv$, unde u și v sînt funcții independente de x. Înlocuind, se obține

$$u(v' + Mv) + u'v + N = 0.$$

Întrucît u și v sînt funcții independente, se poate considera : $v' + Mv = 0, \rightarrow v = a \exp(-Mx)$. În acest caz, în plus : $u'v + N = 0 \rightarrow u = -\frac{N}{Ma} \mathrm{e}^{Mx} + b$, de unde

$$(2) \qquad y = uv = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = -\frac{j}{\mu\gamma} + C \exp\left(-\frac{\mu j x}{\lambda}\right),$$

în care C este o constantă care se determină punînd în (2) $j = 0$. Aceasta ne conduce la $C = \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)_{j=0}$, adică se obține o ecuație doar pentru fluxul termic. Ținînd seama că $I = Q/s = -\lambda \operatorname{grad} T$, se găsește $\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)_{j=0} = -I/\lambda = -Q/s\lambda$, astfel că : $C = -Q/s\lambda$. Atunci, (2) devine

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = -\frac{j}{\mu\gamma} - \frac{Q}{s\lambda} \exp\left(-\frac{\mu j x}{\lambda}\right).$$

Presupunînd $\mu \ll \lambda$, ne putem limita în dezvoltarea în serie a exponențialei la primul termen, ceea ce furnizează relația

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \cong -\frac{j}{\mu\gamma} - \frac{Q}{s\lambda}.$$

Pe baza datelor numerice indicate în enunț și a valorii lui λ, calculată în a), se obține : $\mu \cong -2{,}5 \cdot 10^{-6} \mathrm{K}^{-1}$.

CAP. III

1. a) $P_{\text{par}} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$; b) $P(1/\text{impar}) = \frac{1}{3}$;

c) $\bar{x} = \sum_i x_i P_i = 1\frac{1}{6} + 2\frac{1}{6} + \ldots + 6\frac{1}{6} = 3{,}5$.

2. a) 1) Apariția la un zar a feței 6 are probabilitatea $p = 1/6$; neapariția sa are probabilitatea $q = 5/6$. Atunci, conform distribuției binomiale, probabilitatea ca pe unul din zaruri să cadă fața 6 este

$$P_6 = p\, q^4\, C_5^1 = \frac{1}{6}\left(\frac{5}{6}\right)^4 \frac{5!}{4!1!} = \left(\frac{5}{6}\right)^5 \cong 0{,}4.$$

2) Notînd probabilitatea ca fața 6 să cadă cel puțin pe unul din cele 5 zaruri cu P', iar cu P_0 — probabilitatea ca fața 6 să nu apară pe nici unul din zaruri, avem : $P_0 + P' = 1$. De aici, ținînd seama că $P_0 = q^5 = \left(\frac{5}{6}\right)^5$, se obține

$$P' = 1 - P_0 = 1 - \left(\frac{5}{6}\right)^5 \cong 0{,}6.$$

3) Procedînd ca în 1), se găsește

$$P_{66} = p^2\, q^3\, C_5^2 = \left(\frac{1}{6}\right)^2 \left(\frac{5}{6}\right)^3 \frac{5!}{3!2!} = \frac{1}{3}\left(\frac{5}{6}\right)^4 \cong 0{,}16.$$

b) În cazul aruncării a două zaruri, sînt 6^2 cazuri posibile. Dintre acestea, 6 sînt favorabile apariției unei duble. Deci probabilitatea apariției unei duble este $P_d = 6/6^2 = 1/6$, iar probabilitatea apariției de 3 ori la rînd a unei duble va fi : $P_{ddd} = P_d P_d P_d = \left(\frac{1}{6}\right)^3$.

3. a) $P_1 = \frac{9}{10}$; $P_2 = \frac{7}{10}$, $\rightarrow P_{12} = P_1 P_2 = \frac{63}{100}$.

b) Avînd în vedere că cele două evenimente sînt compatibile, legea de adunare a probabilităţilor va da :

$$P = P_1 + P_2 - P_{12} = \frac{97}{100}.$$

4. $P_M = \frac{2}{6}$; $P_A = \frac{3}{5}$; $P_M = \frac{1}{4}$; $P_A = \frac{2}{3}$.

$$P_{MAMA} = P_M P_A P_M P_A = \frac{12}{360} = \frac{1}{30} = 0{,}033.$$

5. Din cele 10 000 de numere posibile, sînt favorabile evenimentului nostru toate numerele cu 4 cifre care nu conţin cifra 8. Există 9^4 astfel de numere, obţinute asociind cele 9 valori posibile ale primei cifre, cu cele 9 valori posibile ale celei de a doua ş.a.m.d. Ca urmare

$$P = \frac{9^4}{10\,000} = (0{,}9)^4 = 0{,}6561.$$

6. Utilizînd legea de înmulţire a probabilităţilor pentru cazul evenimentelor dependente, se obţine

$$P_n = \frac{64}{100}; \quad P_n(n) = \frac{63}{99}, \to P_{nn} = P_n P_n(n) = \frac{112}{275} = 0{,}4.$$

7. Deoarece un bec poate avea ambele defecte, evenimentele sînt compatibile. În acelaşi timp, ele sînt independente căci defectele de montaj nu sînt determinate de cele de fabricaţie sau invers. Ca urmare, nu vor fi bune becurile care posedă cel puţin unul dintre defecte, adică

$$P = 0{,}02 + 0{,}05 - 0{,}02 \cdot 0{,}05 = 0{,}069 = 6{,}9\ \%.$$

8. a) Probabilitatea ca la prima extragere să iasă un tranzistor bun este : $P_i = i/n = 20/30 = 0{,}66 \ldots$. După ce evenimentul i a avut loc, probabilitatea ca la următoarea extragere să apară un tranzistor defect, este : $P_j(i) = (n - i)/(n - 1) = 10/29 = 0{,}344 \ldots$. Atunci, probabilitatea apariţiei succesive a ambelor evenimente, i şi j, va fi dată, conform legii de înmulţire a probabilităţilor, de formula

$$P_{ij} = P_i P_j(i) = \frac{i}{n} \cdot \frac{(n-i)}{(n-1)} = \frac{20}{30} \cdot \frac{10}{29} = 0{,}229 \ldots$$

b) Probabilitatea ca în urma unei extrageri duble să se obţină un tranzistor bun şi unul defect, indiferent de ordinea obţinerii lor, va fi dată, conform legii de adunare a probabilităţilor, de expresia

$$P_i P_j(i) + P_j P_i(j) = 2\, P_i P_j(i) = 0{,}458 \ldots,$$

unde s-a ţinut seama că (după cum se poate verifica)

$$P_i P_j(i) = P_j P_i(j), \text{ adică } P_{ij} = P_{ji}.$$

9. Conform datelor problemei, probabilitatea apariţiei unei probe impure (pure), este respectiv : $p = 0{,}70$ şi $q = 0{,}30$. Întrucît evenimentele sînt independente, iar succesiunea apariţiei a 3 probe pure şi 5 impure, din totalul de 8 probe, nu ne interesează, prababilitatea cerută va fi dată de legea binomială

$$P = p^k q^{n-k} C_n^k = p^k q^{n-k} \frac{n!}{k!(n-k)!} = (0{,}7)^5 \cdot (0{,}3)^3 \frac{8!}{3!5!} = 0{,}2541.$$

10. La fiecare colţ, tînărul poate merge în sus (s) sau în dreapta (d), cu condiţia ca numărul total de s^{uri} şi d^{uri} să fie respectiv n şi m. De exemplu, drumul din figură este dat de succesiunea (d, s, s, s, d, d, s). Numărul de moduri diferite prin care se poate merge de la D la M este $(m + n)!/m!n!$.

11. a) $$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n e^{-a}}{n!} = e^{-a} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} = e^{-a} e^{a} = 1.$$

b) $$\bar{x} = \sum_{n=0}^{\infty} a \frac{a^n e^{-a}}{n!} = a\, e^{-a} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} = a.$$

12. a) Integrînd prin părţi, rezultă

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x f(x) dx = a \int_0^{\infty} x\, e^{-ax} dx = \frac{1}{a} \int_0^{\infty} y\, e^{-y} dy =$$

$$= \frac{1}{a} \left[-y\, e^{-y} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-y} dy \right] = \frac{1}{a}.$$

$$\overline{x^2} = \int_0^\infty x^2 f(x)\,dx = a\int_0^\infty x^2 e^{-ax}\,dx = \frac{1}{a^2}\int_0^\infty y^2 e^{-y}\,dy =$$

$$= \frac{\Gamma(3)}{a^2} = \frac{2}{a^2} \text{ (vezi anexa VII).}$$

b) Utilizînd integralele Poisson din anexa VIII$_a$, se stabileşte

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x)\,dx = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty} x\, e^{-ax^2}\,dx = 0,$$

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x)\,dx = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2}\,dx =$$

$$= \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2}\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2} = \frac{1}{2a}.$$

$$\overline{(\Delta x)^2} = \bar{x}^2 - \overline{x^2} = \frac{1}{2a}.$$

13.

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i P_i}{\sum_i P_i} = \frac{1\cdot\frac{1}{2} + 2\cdot\frac{1}{4} + 3\cdot\frac{1}{8} + \ldots + n\cdot\frac{1}{2^n} + \ldots}{\frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \ldots + \frac{1}{2^n} + \ldots}.$$

Pentru evaluarea celor două sume se pleacă de la binecunoscuta dezvoltare în serie

$$(1) \qquad 1 + x + x^2 + x^3 + \ldots = \frac{1}{1-x},$$

pe care întîi o derivăm, iar relaţia obţinută se înmulţeşte cu x, punîndu-se apoi $x = 1/2$. Procedînd astfel, se ajunge la

$$\sum_i x_i P_i = 1\cdot\frac{1}{2} + 2\cdot\frac{1}{4} + 3\cdot\frac{1}{8} + \ldots + n\cdot\left(\frac{1}{2}\right)^n + \ldots = \frac{1/2}{1-1/2} = 2.$$

Pentru evaluarea sumei de la numitor, se pune în (1) $x = 1/2$, ceea ce conduce la

$$\sum_i P_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \ldots + \left(\frac{1}{2}\right)^n + \ldots = \frac{1}{1-1/2} - 1 = 1.$$

Înlocuind rezultatele găsite în expresia iniţială, se obţine: $\bar{x} = 2$.

14. a) $\bar{\mu} = \mu_0 p - \mu_0 q = \mu_0 (2p - 1)$.

b) $\overline{\mu^2} = \mu_0^2 p + \mu_0^2 q = \mu_0^2$.

c) $\overline{(\Delta\mu)^2} = \overline{\mu^2} - \bar{\mu}^2 = \mu_0^2 - \mu_0^2 (4p^2 - 4p + 1) = 4pq\mu_0^2$.

15. a) Conform distribuţiei binomiale, avem

$$(1) \qquad P_n = p^n q^{N-n} C_N^n, \quad \text{unde} \quad C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

b) Din formula: $m = n - n' = 2n - N$, se vede că valorile posibile ale lui m au aceeaşi paritate ca şi N; deci unui n dat îi corespunde un m dat şi invers, $n = \frac{1}{2}(N + m)$. Atunci

$$(2) \qquad P'(m) = P\left(\frac{N+m}{2}\right) = p^{\frac{N+m}{2}} q^{N-\frac{N+m}{2}} C_N^{\frac{N+m}{2}}.$$

c) Punînd în (2) $p = q = 1/2$ şi $m = 0$, se obţine pentru N par

$$P'(0) = \frac{N!}{[(N/2)!]^2}\left(\frac{1}{2}\right)^N.$$

În cazul în care N este impar, $P'(0) = 0$, deoarece revenirea în punctul iniţial implică un număr par de paşi.

16. a) $q = 1 - p$.

b) $P(n) = p^n q^{N-n} C_N^n, \quad C_N^n = \dfrac{N!}{n!(N-n)!}$.

c) $M = n\mu_0 - (N-n)\mu_0 = (2n-N)\mu_0 = m\mu_0,$

$(m = 2n - N).$

Unei valori a numărului m îi corespunde o valoare a lui n și invers : $n = (m+N)/2$. Ca urmare : $P'(m) = P\left(\dfrac{m+N}{2}\right)$.

17. a) Pe baza distribuției binomiale, rezultă

$$f(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}.$$

b) $$\bar{n} = \sum_{n=1}^{N} n f(n) = Np \sum_{n=1}^{N} \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} p^{n-1}(1-p)^{N-n} =$$

$$= Np[p + (1-p)]^{N-1} = Np = \frac{Nv}{V},$$

unde am utilizat formula binomului lui Newton

$$(x+y)^N = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} x^n y^{N-n}.$$

Atunci : $\overline{(n-\bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \overline{n(n-1)} + \bar{n} - \bar{n}^2)$. Printr-un calcul analog cu cel pentru $\bar{n}$, rezultă : $\overline{n(n-1)} = p^2 N(N-1)$. În consecință,

$$\overline{(n-\bar{n})^2} = p^2 N(N-1) + Np - N^2p^2 = Np(1-p) =$$

$$= N\frac{v}{V}\left(1 - \frac{v}{V}\right).$$

18. Punctul efectuează oscilații armonice continue pe axa x, conform legii $x = A \sin (2\pi t)/T$. Probabilitatea ca punctul să fie în intervalul dx este dată de raportul dintre dt — timpul în care se găsește în intervalul dx și $\dfrac{T}{2}$ — timpul în care punctul trece prin toate pozițiile posibile, între $-A$ și $+A$. Ținînd seama că : $dt = dx/\dot{x}$, unde $\dot{x} = \dfrac{dx}{dt}$,

$$dW(x) = \frac{2\,dt}{T} = \frac{2}{T}\frac{dx}{\dot{x}} = \frac{dx}{\pi A \cos\dfrac{2\pi t}{T}} = \frac{dx}{\pi(A^2 - x^2)^{1/2}}.$$

19. Printr-un raționament analog celui din exercițiul precedent, se găsește

$$dW(\theta) = \frac{2\,dt}{T} = \frac{d\theta}{\pi(\theta_0^2 - \theta^2)^{1/2}}.$$

20. a) Fie $P_n(t)$ probabilitatea ca în timpul t să fi fost emiși n electroni și P_0 — probabilitatea ca în același interval să nu fi fost emis nici un electron. Ținînd seama de 1) și de regula de calcul a probabilității a două evenimente succesive, se obține

$$(1) \qquad \begin{aligned} P_n(t+dt) &= P_{n-1}(t)\,P^+ + P_n(t)(1-P^+), \\ P_0(t+dt) &= P_0(t)(1-P^+), \end{aligned}$$

unde P^+ reprezintă probabilitatea de emisie a unui electron în intervalul dt; conform cu 2), avem $P^+ = \lambda\,dt$. Dezvoltăm părțile din stînga ale ecuațiilor (1) în serie în raport cu puterile lui dt, limitîndu-ne la primii termeni. După înlocuirea lor în (1), se găsesc relațiile

$$(2) \qquad \frac{dP_n(t)}{dt} = \lambda\,[P_{n-1}(t) - P_n(t)] \quad ; \quad \frac{dP_0}{dt} = -\lambda P_0(t),$$

la care se adaugă condițiile inițiale ale problemei

$$(3) \qquad P_n(0) = \begin{cases} 1 & n = 0, \\ 0 & n \neq 0. \end{cases}$$

Soluția sistemului (2), ținînd seama de (3), va fi dată de

distribuția Poisson și anume

$$P_n(t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t}.$$

b) $$\overline{(\Delta n)^2} = \bar{n}^2 - \bar{n}^2 = \overline{n(n-1)} + \bar{n} - \bar{n}^2 =$$

$$= \sum_n n(n-1)P_n(t) + \sum_n nP_n(t) - \left[\sum_n nP_n(t)\right]^2 =$$

$$= \sum_n n(n-1)\frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t} + \sum_n n\frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t} -$$

$$-\left[\sum_n n\frac{(\lambda t)^n e^{-\lambda t}}{n!}\right]^2 = \lambda^2 t^2 e^{-\lambda t} \sum_n \frac{(\lambda t)^{n-2}}{(n-2)!} +$$

$$+ \lambda t e^{-\lambda t} \sum_n \frac{(\lambda t)^{n-1}}{(n-1)!} - \lambda^2 t^2 e^{-2\lambda t}\left[\sum_n \frac{(\lambda t)^{n-1}}{(n-1)!}\right]^2 =$$

$$= \lambda^2 t^2 + \lambda t - \lambda^2 t^2 = \lambda t,$$

unde s-a utilizat dezvoltarea în serie a exponențialei : $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} x^n/n!$. Rezultatul obținut se mai poate pune sub forma : $\overline{(\Delta n)^2} = \lambda t = \bar{n} = n_0 t$.

21. a) Constanta C se determină din condiția de normare. Utilizînd integralele Poisson din anexa $VIII_a$, se găsește

$$W(x, y)\,dx dy = C\int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-a(x^2+y^2)}\,dx dy =$$

$$= C\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2}\,dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2}\,dy = C\frac{\pi}{a} = 1,$$

de unde se obține : $C = a/\pi$.

b) Conform legii de adunare a probabilităților

$$W(x)dx = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} W(x, y)\,dy\right]dx = \frac{a}{\pi} e^{-ax^2}\,dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2}dy =$$

$$= \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} e^{-ax^2}\,dx.$$

22. Se pleacă de la expresia : $\frac{1}{2}(e^{i\theta} + e^{-i\theta})$, unde θ variază între $-\pi$ și $+\pi$. În această expresie, coeficientul 1/2 de pe lîngă $e^{i\theta}$ se poate interpreta ca probabilitatea saltului particulei la dreapta, iar cel de pe lîngă $e^{-i\theta}$, ca probabilitatea unui pas analog la stînga. În aceste condiții, probabilitatea ca particula după t salturi să ajungă în punctul n, va fi dată de coeficientul lui $e^{i\theta n}$ din dezvoltarea binomială

$$\left[\frac{1}{2}(e^{i\theta} + e^{-i\theta})\right]^t = \frac{1}{2^t} e^{i\theta t} + \ldots + P_t(n)e^{i\theta n} + \ldots +$$

$$+ \frac{1}{2^t} e^{-i\theta t}.$$

Pentru a obține probabilitatea $P_t(n)$ se înmulțește această relație cu $(2\pi)^{-1} e^{-i\theta n}$ și se integrează în raport cu θ între $-\pi$ și $+\pi$, ținînd seama că

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} e^{i\theta(j-k)}\,d\theta = \delta_{jk} = \begin{cases} 1 & k = j, \\ 0 & k \neq j. \end{cases}$$

Ca urmare, probabilitatea căutată va fi dată de formula

$$P_t(n) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\left[\frac{1}{2}(e^{i\theta} + e^{-i\theta})\right]^t e^{-i\theta n}\,d\theta =$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \cos^t\theta\, e^{-i\theta n} d\theta.$$

23. a) Se împarte timpul t în intervale h, care vor fi N la număr , $N = t/h$. Dintre acestea, n sînt favorabile apariţiei evenimentului studiat, iar în $N - n$ dintre ele, evenimentul respectiv nu apare. Numărul distinct de moduri de a alege n intervale dintre cele N totale este $N!/n!\,(N-n)!$ şi, ca urmare, probabilitatea ca în timpul t să se producă n evenimente, va fi

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}\,p^n(1-p)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}\,(ah)^n(1-ah)^{N-n}.$$

Întrucît $h \to 0$, înseamnă $N \to \infty$, utilizînd formula lui Stirling (vezi anexa VII) : $N! \cong (2\pi N)^{1/2} N^N e^{-N}$, precum şi faptul că

$$\lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{at}{N}\right)^N = \lim_{N\to\infty}\left[1-\frac{at}{1!}+\frac{N(N-1)}{2!}\left(\frac{at}{N}\right)^2 - \frac{N(N-1)(N-2)}{3!}\left(\frac{at}{N}\right)^3+\ldots\right] = 1 - \frac{at}{1!}+\frac{(at)^2}{2!}-\frac{(at)^3}{3!}+\ldots = e^{-at},$$

se obţine distribuţia lui Poisson : $P_n = \frac{(at)^n}{n!}e^{-at}$.

b) $\bar{n} = \sum_{n=0}^{N} nP_n = e^{-at}\sum_n \frac{n(at)^n}{n!} = e^{-at}at\sum_n \frac{(at)^{n-1}}{(n-1)!} = at.$

$$\overline{n^2} = e^{-at}\sum_{n=0}^{N}\frac{n^2(at)^n}{n!} = e^{-at}at\frac{\partial}{\partial(at)}(at\,e^{at}) = (at)^2 + at.$$

24. Se presupune volumul V împărţit în n celule. Probabilitatea relativă ca gazul care era conţinut iniţial în volumul V să ocupe la un moment dat doar o treime din el coincide cu raportul W/W', dintre numărul de căi de a distribui N molecule în n celule, sau numai în o treime dintre

ele. În general, numărul de moduri în care N particule se pot distribui în n celule (ignorînd permutările dintr-o celulă), este

$$W = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{n} N_i!}.$$

După cum cele N particule se distribuie în toate n celulele, sau numai în o treime dintre ele, vom avea respectiv

$$W = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{n}\right)!\right]^n} \quad ; \quad W' = \frac{N!}{\left[\left(\frac{3N}{n}\right)!\right]^{n/3}(0!)^{2n/3}}, \quad (0! = 1)$$

Ca urmare

$$\frac{W'}{W} = \frac{\left[\left(\frac{N}{n}\right)!\right]^n}{\left[\left(\frac{3N}{n}\right)!\right]^{n/3}},$$

de unde, pe baza formulei lui Stirling $\ln N! \cong N\ln N - N$, (vezi anexa VII), se găseşte : $\ln W'/W = -N\ln 3 = -\ln 3^N$. De aici rezultă atunci : $W'/W = 1/3^N$, ceea ce reprezintă o probabilitate mică, dar diferită de 0. Evenimentul respectiv nefiind imposibil este doar foarte puţin probabil.

25. Deoarece : $x = r\cos\varphi\sin\theta$, $y = r\sin\varphi\sin\theta$, $z = r\cos\theta$, vom avea

$$J = \frac{\partial(x,\,y,\,z)}{\partial(r,\,\theta,\varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial\theta} & \frac{\partial x}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial\theta} & \frac{\partial y}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial\theta} & \frac{\partial z}{\partial\varphi} \end{vmatrix} = r^2\sin\theta.$$

După cum se ştie, elementul de volum în spaţiul fazelor este $d\Gamma = dV\,d\vec{p}$. Întrucît în subspaţiul impulsurilor nu au

fost operate transformări, este suficient să fie arătată invarianța față de trecerea de la coordonatele carteziene la cele sferice ale volumului din subspațiul coordonatelor, adică

$$V = \iiint \mathrm{d}V\,(x,\ y,\ z) = \iiint \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = \iiint J\,\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi =$$

$$= \iiint r^2\,\mathrm{d}r \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = \iiint \mathrm{d}V\,(r,\ \theta,\ \varphi) = V.$$

26. a) În cazul unui oscilator unidimensional, traiectoria din spațiul fazelor este o elipsă, și anume

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} = E,$$

$$\text{cu semiaxele : } a = (2mE)^{1/2},\quad b = \left(\frac{2E}{m\omega^2}\right)^{1/2}.$$

Volumul corespunzător din spațiul fazelor va fi atunci egal cu aria închisă de această elipsă : $\Gamma(E) = \pi ab = 2E/\omega$.

b) Legătura dintre energia și impulsul unei particule relativiste, dată de formula : $cp(E) = (E^2 - m^2c^4)^{1/2}$ arată că doar mărimea impulsului (nu și direcția lui) este limitată și ca urmare, integrarea în subspațiul impulsurilor se poate face în coordonate sferice, în limitele unei sfere cu raza $p(E)$. În consecință, vom avea

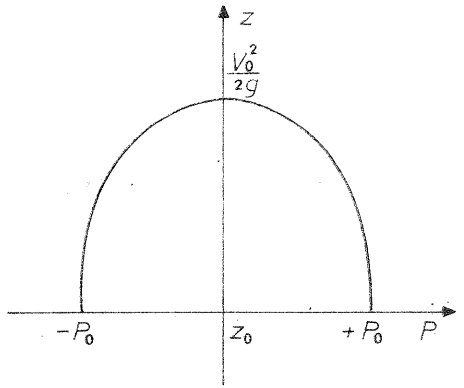
$$\Gamma(E) = \int_{(V)} \mathrm{d}V \int \mathrm{d}\vec{p}(p,\ \theta,\ \varphi) = V \int_0^{p(E)} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} p^2\mathrm{d}p \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi =$$

$$= V\,\frac{4}{3}\,\pi\,p^3(E).$$

27. Din legea de conservare a energiei,

$$\frac{p_0^2}{2m} + mgz_0 = \frac{p^2}{2m} + mgz\ \ (p = mv),$$

rezultă că traiectoria corpului în spațiul fazelor este o parabolă (vezi figura).



28. Pentru ecuația dată avem următoarea ecuație caracteristică

$$r^2 + \gamma r + \omega_0^2 = 0, \rightarrow$$

$$r_{1,2} = -\frac{\gamma}{2} \pm \frac{1}{2}\,\mathrm{i}(\omega_0^2 - \gamma^2)^{1/2} = -\frac{\gamma}{2} \pm \mathrm{i}\omega.$$

De aici, considerînd că la momentul inițial coordonata și viteza sînt respectiv x_0 și v_0, se obține soluția

$$x = \mathrm{e}^{-\gamma t/2}\left[x_0 \cos\omega t + \frac{v_0}{\omega}\sin\omega t\right]$$

și, în continuare, deoarece $\gamma \ll \omega_0$, vom avea

$$p = m\dot{x} = \mathrm{e}^{-\gamma t/2}\left[p_0 \cos\omega t - mx_0\,\omega\,\sin\omega t\right].$$

Ca urmare, ecuația traiectoriei în spațiul fazelor va fi o spirală, și anume

$$\frac{x^2}{\omega^2} + \frac{p^2}{k^2} = \mathrm{e}^{-\gamma t}\left(\frac{x_0^2}{\omega^2} + \frac{p_0^2}{k^2}\right).$$

15—c.325 22

Pentru a stabili modul în care variază volumul din spaţiul fazelor cu timpul, se calculează

$$\Gamma(t) = \iint \mathrm{d}p\mathrm{d}x = \iint \frac{\partial(p,\ x)}{\partial(p_0, x_0)}\,\mathrm{d}p_0\mathrm{d}x_0 =$$

$$= \mathrm{e}^{-\gamma t}\begin{vmatrix} \cos\omega t & -m\omega\sin\omega t \\ \dfrac{\sin\omega t}{m\omega} & \cos\omega t \end{vmatrix}\iint \mathrm{d}p_0\mathrm{d}x_0 = \mathrm{e}^{-\gamma t}\Gamma(0).$$

29. Considerînd $X = (p, q)$ un punct al spaţiului fazelor şi $\mathrm{d}X$ volumul elementar corespunzător se evaluează

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int F[\rho(X,\ t)]\,\mathrm{d}X = \int F'\frac{\partial\rho}{\partial t}\,\mathrm{d}X = \int F'[H, \rho]\,\mathrm{d}X =$$

$$= \int F'\left[\sum_{k=1}^{3N}\left(\frac{\partial H}{\partial q_k}\frac{\partial\rho}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial\rho}{\partial q_k}\right)\right]\mathrm{d}X =$$

$$= \sum_{k=1}^{3N}\int\left(\frac{\partial H}{\partial q_k}\frac{\partial F}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial F}{\partial q_k}\right)\mathrm{d}X = 0,$$

unde cu prim a fost notată derivata în raport cu argumentul. Ţinînd seama că prin ipoteză $\dfrac{\partial H}{\partial q_k}$ nu depinde de p_k, iar, $\dfrac{\partial H}{\partial p_k}$ de q_k, precum şi de faptul că F se anulează cînd $\rho = 0$ iar $\rho \to 0$ dacă impulsurile şi coordonatele iau valori infinite, obţinem într-adevăr

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial F}{\partial p_k}\mathrm{d}p_k = F\Big|_{p_k=-\infty}^{p_k=+\infty} = 0\,; \quad \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial F}{\partial q_k}\,\mathrm{d}q_k =$$

$$= F\Big|_{q_k=-\infty}^{q_k=+\infty} = 0, \to \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int F\,[\rho(X,\ t)]\,\mathrm{d}X = 0.$$

30. Ecuaţia de mişcare a particulei : $m\dot{v} + \gamma v = 0$, unde γ este coeficientul de frecare, are drept soluţie : $v = v_0\mathrm{e}^{-kt}$,

($k = \gamma/m$). Ţinînd seama că $v = \dot{q}$ şi integrînd încă o dată se obţine

$$q = q_0 + \frac{v_0}{k}(1 - \mathrm{e}^{-kt}), \to q + \frac{v}{k} = q_0 + \frac{v_0}{k},$$

ceea ce arată că în planul fazelor (q, v) traiectoriile formează o familie de drepte. În absenţa frecării, $k = 0$, $v = \text{const}$, traiectoriile sînt paralele cu axa coordonatelor. Iacobianul transformării este

$$J = \frac{\partial(q,\ v)}{\partial(q_0,\ v_0)} = \mathrm{e}^{-kt}.$$

De aici rezultă că volumul din planul fazelor scade exponenţial cu timpul.

31. După cum s-a văzut în exerciţiul 26, a), traiectoria din spaţiul fazelor a unui oscilator este o elipsă. Deoarece pe parcursul unei perioade punctul din spaţiul fazelor descrie întreaga elipsă, evaluarea mediei în timp trebuie făcută în raport cu ea. Pe de altă parte, ansamblul stărilor oscilatorilor cu energie totală constantă dată este reprezentat prin puncte ale spaţiului fazelor de pe aceeaşi elipsă, întrucît unei valori date a energiei îi corespunde o anumită elipsă şi reciproc (vezi tot exerciţiul 26, a)). Valoarea medie în raport cu ansamblul va implica deci o mediere în raport cu aceeaşi elipsă. De aici se vede că în cazul considerat, ambele modalităţi de calcul al valorii medii coincid.

32. Fie : q_i, p_i şi q_i', p_i' $(i = 1, 2)$, coordonatele şi impulsurile particulelor înainte şi respectiv după ciocnire. Din legile de conservare ale impulsului şi energiei

$$p_1' + p_2' = p_1 + p_2\,; \quad \frac{p_1'^2}{2m_1} + \frac{p_2'^2}{2m_2} = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2},$$

se găseşte

$$p_1' = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}p_1 + \frac{2m_1}{m_1 + m_2}\,p_2,$$

$$p_2' = -\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}p_2 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2}\,p_1.$$

Atunci, iacobianul transformării va fi

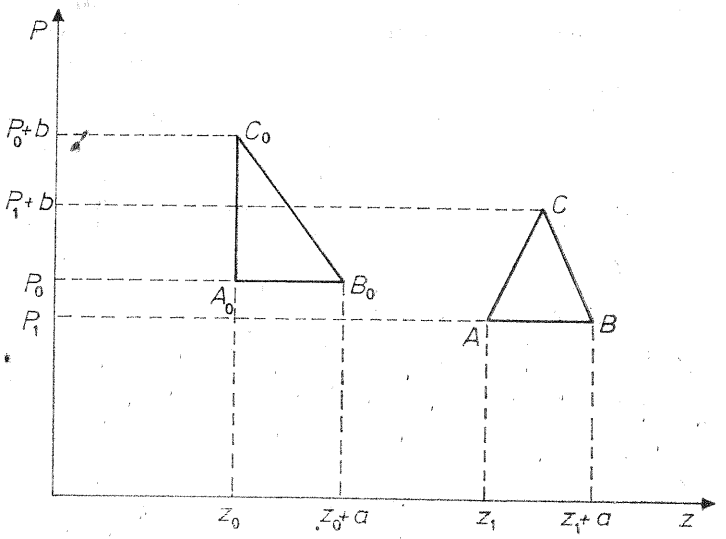
$$J = \frac{\partial(q_1', q_2', p_1', p_2')}{\partial(q_1, q_2, p_1, p_2)} = \frac{\partial(p_1', p_2')}{\partial(p_1, p_2)} = 1,$$

pentru că

$$\frac{\partial p_i'}{\partial q_j} = 0, \frac{\partial q_i'}{\partial q_j} = \delta_{ij}, \text{ unde } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j, \\ 0 & i \neq j. \end{cases}$$

Faptul că iacobianul, $J = 1$, arată că volumul din spațiul fazelor se conservă.

33. a) În cazul dat, volumul din spațiul fazelor al sistemului coincide cu suprafața triunghiului $A_0B_0C_0$, care este $s_0 = ab/2$.



b) La momentul t, vîrfurile triunghiului ABC vor ocupa pozițiile

$$A(p_1, z_1) \text{ unde } p_1 = p_0 - mgt, \quad z_1 = z_0 + \frac{p_0}{m} t - \frac{gt^2}{2},$$

$$B(p_2, z_2) \text{ unde } p_2 = p_1, \; z_2 = z_1 + a,$$

$$C(p_3, z_3) \text{ unde } p_3 = p_1 + b, \; z_3 = z_1 + \frac{b}{m} t.$$

După cum se vede din figură, deși forma triunghiului s-a schimbat, suprafața lui rămîne aceeași, adică: $s = ab/2 = s_0$, ceea ce arată că teorema lui Liouville se verifică.

34. Volumul unei sfere n-dimensionale, dată de ecuația

$$x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_n^2 = R^2,$$

va fi

$$V_n(R) = \int\ldots\ldots\int_{(x_1^2 + \ldots + x_n^2 \leqslant R^2)} dx_1 \ldots\ldots dx_n.$$

Făcînd schimbarea de variabile, $x_i = y_i R$, $(i = 1, \ldots, n)$, se obține

$$(1)\; V_n(R) = R^n V_n(1), \text{ unde } V_n(1) = \int\ldots\ldots\int_{(y_1^2 + \ldots + y_n^2 \leqslant 1)} dy_1 \ldots dy_n.$$

În continuare, se calculează $V_n(1)$ ținînd seama de formulele (1) precum și de rezultatele din anexa VII cu privire la funcțiile lui Euler B și Γ

$$V_n(1) = \int_{-1}^{+1} dy_1 \left(\int\ldots\ldots\int_{(y_2^2 + \ldots + y_n^2 \leqslant 1 - y_1^2)} dy_2 \ldots dy_n \right) =$$

$$= \int_{-1}^{+1} dy_1 \, V_{n-1}\left(\sqrt{1 - y_1^2}\right) = \int_{-1}^{+1} (1 - y_1^2)^{\frac{n-1}{2}} \, dy_1 V_{n-1}(1) =$$

$$= V_{n-1}(1) \, B\left(\frac{1}{2}, \frac{n+1}{2}\right),$$

relație, care, pe baza legăturii dintre funcțiile B și Γ, mai poate fi scrisă și sub forma

$$V_n(1) = \frac{\Gamma(1/2)\Gamma((n+1)/2)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)} V_{n-1}(1).$$

Aplicînd în mod succesiv această formulă de recurență, se obține

$$V_n(1) = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \cdots V_1(1) =$$

$$= -\frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)}, \quad V_1(1) = 1.$$

De aici rezultă că : $V_n(R) = R^n \dfrac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)}$.

35. a) Trebuie evaluat maximul expresiei $S = -k\sum_i P_i \times \ln P_i$, cu condiția ca $\sum_i P_i = 1$. Pentru aceasta se caută maximul funcției

$$= -k\sum_i (P_i \ln P_i - \alpha P_i),$$

unde α este un factor nedeterminat (vezi anexa IX). Calculînd, se găsește

$$\frac{\partial f}{\partial P_i} = -k(\ln P_i + 1 - \alpha) = 0, \rightarrow \ln P_i = \alpha - 1,$$

pentru orice i. Ca urmare, toți P_i sînt egali între ei și, după cum rezultă din condiția de normare, $P_i = 1/n (i = 1, \ldots, n)$.

Valoarea maximă a entropiei este atunci dată de expresia

$$S_1 = S_{\max} = -k\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{n} \ln\left(\frac{1}{n}\right) = k \ln n.$$

b) 1) Avînd două condiții suplimentare, se caută maximul expresiei

$$f = -k\sum_i (P_i \ln P_i - \alpha P_i + \beta P_i x_i), \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{\partial f}{\partial P_i} = -k(\ln P_i + 1 - \alpha + \beta x_i) = 0,$$

de unde rezultă

$$P_i = Z_c^{-1}(x)\, e^{-\beta x_i}, \quad Z_c = \sum_i e^{-\beta x_i}, \quad (i = 1, 2, \ldots).$$

$$2)\ \bar{x} = \sum_i P_i x_i = Z_c^{-1}(x) \sum_i x_i e^{-\beta x_i} = -\left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta}\right)_{x_1\, x_2, \ldots}$$

$$S_{\max} = S_2 = k\sum_i p_i(\beta x_i + \ln Z_c(x)) = k\beta\bar{x} + k \ln Z_c.$$

c) În condițiile ansamblului canonic, $\bar{x}$ este energia internă a sistemului, U. Identificînd S_2 cu formula termodinamică corespunzătoare,

$$S_2 = k\beta U + k \ln Z_c = \frac{U - F}{T},$$

se găsește : $\beta = \dfrac{1}{kT}$ și $-kT \ln Z_c = F$, unde F este energia liberă.

36. a) Se caută maximul expresiei (vezi anexa IX)

$$f = -k\sum_i (P_i \ln P_i - \alpha P_i + \beta P_i x_i + \gamma P_i y_i).$$

Formulele din punctul a) al enunțului rezultă imediat, pe baza relației

$$\frac{\partial f}{\partial P_i} = -k(\ln P_i + 1 - \alpha + \beta x_i + \gamma y_i) = 0.$$

b) și c) se demonstrează la fel ca în exercițiul precedent.

d) În condițiile ansamblului macrocanonic, $\overline{x}$ este energia internă a sistemului, U, iar $\overline{y}$ este numărul mediu de particule N. Atunci

$$S_3 = k\,\beta\,U + k\gamma N + k\ln Z = \frac{U - \mu N + PV}{T},$$

de unde rezultă: $\beta = \frac{1}{kT}$, $\gamma = -\frac{\mu}{kT}$, $kT\ln Z = PV$.

37. a) $S = -k\int_{-\infty}^{+\infty} p(x)\ln P(x)\mathrm{d}x = -$

$$-k\int_{-\infty}^{+\infty} P(x)\left[-\frac{1}{2}\ln(2\pi\overline{x^2}) - x^2/2\overline{x^2}\right]\mathrm{d}x =$$

$$= \frac{k}{2}\ln(2\pi\overline{x^2}) + \frac{k}{2\overline{x^2}}\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x)\mathrm{d}x = \frac{k}{2}[1 + \ln(2\pi\overline{x^2})].$$

b) Pe baza metodei multiplicatorilor lui Lagrange (vezi anexa IX), se caută maximul funcției

$$f(P(x)) = -k\int_{-\infty}^{+\infty} P(x)\ln P(x)\mathrm{d}x - a\int_{-\infty}^{+\infty} P(x)\mathrm{d}x -$$

$$-b\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x)\mathrm{d}x,$$

ceea ce conduce la relația

$$-k - k\ln P(x) - a - bx^2 = 0, \rightarrow p(x) = a\mathrm{e}^{-bx^2}.$$

Constanta a se determină impunînd condiția de normare, iar b — calculînd pe $\overline{x^2}$. Într-adevăr

$$a\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-bx^2}\mathrm{d}x = a\left(\frac{\pi}{b}\right)^{1/2} = 1, \rightarrow a = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{1/2}$$

și, respectiv,

$$\overline{x^2} = a\int_{-\infty}^{+\infty} x^2\,\mathrm{e}^{-bx^2}\,\mathrm{d}x = \frac{a}{2}\left(\frac{\pi}{b^3}\right)^{1/2} = \frac{1}{2b}, \rightarrow b = \frac{1}{2\overline{x^2}}.$$

Înlocuind pe a și b, se găsește: $P(x) = (2\pi\overline{x^2})^{-1/2}\exp(-x^2/2\overline{x^2})$.

38. Se știe că: $\Omega(E) = \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial H}\right)\Big|_{H=E}$, unde Γ este volumul din spațiul fazelor limitat de hipersuprafața de energie constantă $H(p_i, q_i) = E$.

a) $$\Gamma(H) = \int\ldots\int_{(H\leqslant E)}\mathrm{d}X = V^N\int\ldots\int\mathrm{d}^N\vec{p} = \frac{V^N\pi^{3N/2}(2mH)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}.$$

În subspațiul impulsurilor, integrarea s-a făcut în raport cu hipersfera $p_1^2 + \ldots + p_N^2 \leqslant 2mH$, utilizîndu-se rezultatele exercițiului 34. La numitor, figurează funcția Γ a lui Euler, din anexa VII. Calculînd pe $\Omega(E)$, se obține

$$\Omega(E) = \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial H}\right)\Big|_{H=E} = \frac{3N}{2}\,\frac{V^N\pi^{3N/2}(2m)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}\,E^{\frac{3N}{2}-1}.$$

b) Energia unui oscilator este dată de expresia: $\frac{p^2 + m^2\omega^2 q^2}{2m}$. Atunci, integrînd în raport cu hipersfera: $\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{2m}(p_k^2 + m^2\omega^2 q_k^2) \leqslant H$, ținînd seama de rezultatul exercițiului 34 și de faptul că $\Gamma(N+1) = N!$, se găsește

$$\Gamma(H) = \int\ldots\int\mathrm{d}^N q\,\mathrm{d}^N p = \left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^N\frac{H^N}{N!},$$

$$\rightarrow \Omega(E) = \frac{E^{N-1}}{(N-1)!}\left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^N.$$

39. $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V, \rightarrow E = \int C_V \mathrm{d}T = a\int T^s \mathrm{d}T =$

$$= \frac{aT^{s+1}}{s+1}, \rightarrow T = \left[\frac{E}{a}\ (s+1)\right]^{\frac{1}{s+1}}.$$

Deoarece

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \rightarrow S = \int \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T = a\int T^{s-1}\mathrm{d}\,T = \frac{a}{s}T^s$$

și, de asemenea : $S = k\ln \Omega$. Atunci

$$\Omega \sim \exp\left(\frac{S}{k}\right) \sim \exp\left[\frac{1}{k}\, a^{\frac{1}{s+1}}\,(s+1)^{\frac{s}{s+1}}\,\frac{1}{s}\,E^{\frac{s}{s+1}}\right].$$

40. a) $\Gamma(E,\ V) = \int\ldots\int_{(H\leqslant E)} \mathrm{d}X =$

$$= V^N \int\ldots\int (\mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z)_1 \ldots (\ldots)_N.$$

Domeniul după care se integrează în subspațiul impulsurilor, dat de condiția :

$$H = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{2m}\,(p_{x_k}^2 + p_{y_k}^2 + p_{z_k}^2) \leqslant E,$$

reprezintă o sferă cu raza $R = (2mE)^{1/2}$ și volumul $\sim R^{3N}$ (vezi exercițiul 34). Deci

$$\Gamma(E,\ V) = A_N V^N E^{3N/2},$$

unde A_N este o constantă ce nu depinde de volum și energie.

b) $S = k\ln \Gamma = k \ln A_N + k\,N \ln V + \frac{3}{2}\,kN\ln E.$

c) $T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V^{-1} = \frac{2}{3k}\,\frac{E}{N}, \quad E = \frac{3N\,kT}{2}.$

d) $P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{kNT}{V}.$

41. Domeniul de integrare în spațiul fazelor se stabilește acum din condiția : $H(X) = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{2m}\,(p_k^2 + m^2\omega^2 q_k^2) \leqslant E$. În variabile p_k și $x_k = m\,\omega\,q_k$ aceasta este ecuația unei sfere $2N$ — dimensionale cu raza $\sim E^{1/2}$. Ca urmare (vezi exercițiul 34)

$$\Gamma = \int\ldots\int \mathrm{d}^N q\,\mathrm{d}^N p = B_N E^N, \rightarrow$$

$$S = k\ln \Gamma = k\ln B^N + kN \ln E,$$

unde B_N este o constantă ce nu depinde de energie. Temperatura sistemului se determină din relația : $T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1} =$

$= \frac{E}{kN}, \rightarrow E = NkT$. Ultimul rezultat este conform cu principiul echipartiției energiei pe grade de libertate.

42. a) 1) Probabilitatea de a găsi unul dintre atomi pe nivelul ε_i este

$$P(\varepsilon_i) = \frac{\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum\limits_{(i)} \exp(-\varepsilon_i/\mathrm{k}T)}, \quad \text{unde} \sum_{(i)} P(\varepsilon_i) = 1.$$

$$2)\ Z_c = \sum_{i=0}^{\infty} \exp\,(-\varepsilon_i/kT) = \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + \ldots =$$

$$= \frac{1}{1 - \exp\,(-\varepsilon/kT)},$$

deoarece este vorba de o progresie geometrică.

b) $\bar{\varepsilon} = \sum\limits_{(i)} \varepsilon_i\, P\,(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z_c} \sum\limits_{(i)} \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i/kT) = kT^2\,\frac{\mathrm{d}\ln Z_c}{\mathrm{d}T}.$

Înlocuind valoarea lui Z_c, găsită în 2), se obţine cunoscuta formulă a lui Planck pentru energia medie a unui oscilator liniar

$$\bar{\varepsilon} = -kT^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} [\ln (1 - \mathrm{e}^{-x})] = \frac{\varepsilon}{\exp (\varepsilon / kT) - 1}.$$

43. a) Într-un mol de metal ce conţine N_A atomi, fiecare atom poate să oscileze în 3 direcţii perpendiculare. Sistemul celor $3N_A$ oscilatori va avea energia internă

$$U = 3N_A \bar{\varepsilon} = \frac{3N_A \varepsilon}{\exp (\varepsilon/kT) - 1},$$

unde s-a ţinut seama pentru energia medie a unui oscilator de formula dedusă în punctul b) al exerciţiului 42.

$$\text{b) } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3N_A \varepsilon^2}{kT^2} \frac{\exp (\varepsilon/kT)}{[\exp (\varepsilon/kT) - 1]^2} =$$

$$= \begin{cases} 0 & T \to 0 \\ 3kN_A = 3R & T \to \infty. \end{cases}$$

Rezultatul valabil pentru temperaturi mari se obţine dacă la numitor se utilizează dezvoltarea în serie a exponenţialei: $\mathrm{e}^x = 1 + x + x^2/2 + \ldots$, limitîndu-se la primii doi termeni, iar la numărător se înlocuieşte exponenţiala cu 1.

c) Conform evaluării făcute în exerciţiul 42, a, 2), avem: $\ln Z_c = -\ln (1 - \mathrm{e}^{-x}) \cong \mathrm{e}^{-x}$. Atunci (vezi exerciţiul următor)

$$S = kN \ln Z_c + \frac{U}{T} \cong kN\mathrm{e}^{-x}$$

$$\frac{U}{T} = kN \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) + \frac{3N\varepsilon}{T(\exp (\varepsilon/kT) - 1)}.$$

44. $C_V = \dfrac{\partial U}{\partial T} = \dfrac{\partial}{\partial T}\left[NkT^2 \dfrac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right].$

Pentru calculul entropiei, se utilizează formula: $T^{-1} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_V$, $\to S = \int \dfrac{\mathrm{d}U_V}{T}$.

$$\mathrm{d}U_V = \mathrm{d}\left(NkT^2 \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right)_V = \left(2NkT \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} + NkT^2 \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial T^2}\right) \mathrm{d}T.$$

Atunci

$$S = \int \frac{\mathrm{d}U_V}{T} = Nk \int \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} \mathrm{d}T + \mathrm{d}\left(NkT \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right) =$$

$$= Nk\left[\ln Z_c + T \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right].$$

În consecinţă: $F = U - TS = -NkT \ln Z_c$, $\to S = \dfrac{U}{T} + kN \ln Z_c$.

45. a) Utilizînd integralele Poisson din anexa VIII$_a$, se calculează

$$Z_c = \frac{1}{a} \int \ldots \int \mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z m^3 \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z =$$

$$= \frac{m^3}{a} \iiint \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \cdot \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \mathrm{d}v_x\right)^3 = \frac{V}{a} (2\pi mkT)^{3/2}.$$

b) Deoarece: $\bar{\varepsilon} = Z_c^{-1} \int \ldots \int \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT} \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\vec{p} = kT^2 \dfrac{\partial \ln Z_c}{\partial T}$,

energia internă a unui mol de gaz ce conţine N molecule va fi

$$U = N\bar{\varepsilon} = \frac{3NkT}{2} = \frac{3RT}{2}, \to C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3R}{2}.$$

46. a) $Z_c = \sum_{n_x,n_y,n_z=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} =$

$$= \sum_{n_x=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 kT}\right) \sum_{n_y=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2 n_y^2}{8mb^2 kT}\right] \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_z^2}{8mc^2 kT}\right)$$

unde s-a ţinut seama că $\pi^2\hbar^2 = h^2/4$. Deoarece se constată că

$$A = \frac{h^2}{8ma^2 kT} \ll 1\,;\; B = \frac{h^2}{8mb^2 kT} \ll 1\,;\; C = \frac{h^2}{8mc^2 kT} \ll 1\,,$$

sumele pot fi înlocuite cu integrale, ceea ce, ţinînd cont de valorile integralelor Poisson din anexa VIII$_a$, dă

$$Z_c = \int_0^{\infty} e^{-An_x^2} dn_x \int_0^{\infty} e^{-Bn_y^2} dn_y \int_0^{\infty} e^{-Cn_z^2} dn_z = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \left(\frac{\pi^3}{ABC}\right)^{1/2}.$$

Înlocuind valorile lui A, B şi C se obţine : $Z_c = V\left(\frac{2\pi\, mkT}{h^2}\right)^{3/2}$, ($V = abc$).

b) Luînd în considerare ecuaţia gazului ideal,

$$Z_c = \left(\frac{2\pi\, MkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{RT}{P} = D\, T^{5/2},\; D = \left(\frac{2\pi\, Mk}{h^2}\right)^{3/2} \frac{R}{P},$$

unde M este masa molară a gazului. Atunci : $\ln Z_c = \frac{5}{2} \ln T + \ln D$, astfel că : $U = RT^2 \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} = \frac{5RT}{2}$, $\rightarrow C_V = \frac{5R}{2}$, iar conform formulei deduse în exerciţiul 44

$$S = \frac{U}{T} + R \ln Z_c = RT \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} + R \ln Z_c = R\left(\frac{5}{2} \ln T - \ln P + \text{const}\right),$$

unde $\text{const} = \ln R \left(\frac{2\pi\, Mk}{h^2}\right)^{3/2} + \frac{5}{2}$.

47. Cu ajutorul formulei termodinamice : $dF = -S\,dT - P\,dV$, precum şi a formulei : $F = -kT \ln Z_c$, care exprimă energia liberă în funcţie de integrala de stare Z_c, se găseşte

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k\left[\ln Z_c + T\left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right)_V\right],$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial V}\right)_T,$$

de unde rezultă în mod succesiv

$$U = F + TS = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right)_V;$$

$$G = F + PV = kT\left[\left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \ln V}\right)_T - \ln Z_c\right],$$

$$H = G + TS = kT\left[\left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \ln V}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \ln T}\right)_V\right].$$

48. a) $Z_c = \int \ldots \int \exp\left(-\sum_i H_i/kT\right) d^N\vec{r}\, d^N\vec{p} =$

$$= V^N \prod_{i=1}^{N} z_i = V^N z^N,$$

unde integrala de stare a unei particule este dată de expresia

$$z_i = \frac{1}{V} \iiint \exp\left(-\frac{H_i}{kT}\right) d\vec{r}_i\, d\vec{p}_i.$$

b) Pentru început, se calculează energia liberă a sistemului

$$F = -kT \ln Z_c = -NkT\,(\ln V + \ln z).$$

De aici, luînd în considerare formula termodinamică : $dF = -S\,dT - P\,dV$, se găsește pe rînd

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk\left[\ln V + \ln z + \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_V\right],$$

$$E = F + TS = NkT^2\left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V}.$$

49. Conform distribuției canonice, energia medie a unei particule este dată de expresia

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int \varepsilon \exp(-\varepsilon/kT)\, d\vec{r}\, d\vec{p}}{\int \exp(-\varepsilon/kT)\, d\vec{r} d\vec{p}}.$$

Ca urmare, energia internă a întregului sistem va fi : $U = N\bar{\varepsilon}$. În cazul solidului, $\varepsilon = \varepsilon_{cin} + \varepsilon_{pot} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{k}{2}(x^2+y^2+z^2)$, energia este funcție pătratică de coordonate și impulsuri, funcție ce poate fi scrisă sub forma : $\varepsilon = \sum_{n=1}^{6} a_n x_n^2$. Atunci

$$U = N\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\sum_{n=1}^{6} a_n x_n^2\, e^{-\frac{\sum_n a_n x_n^2}{kT}}\, dx_1 \ldots dx_6}{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\sum_n a_n x_n^2}{kT}}\, dx_1 \ldots dx_6} =$$

$$= N\sum_{n=1}^{6}\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} a_n x_n^2\, e^{-\frac{a_n x_n^2}{kT}}\, dx_n}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a_n x_n^2}{kT}}\, dx_n}.$$

Făcînd schimbarea de variabile $y_n = a_n x_n^2/kT$ și ținînd seama de paritatea integrandelor, se obține (pentru funcția Γ vezi anexa VII)

$$U = N\sum_{n=1}^{6} kT\,\frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} = N\frac{6kT}{2} = 3NkT,$$

rezultat ce exprimă legea echipartiției energiei pe grade de libertate. De aici, se găsește energia internă pe kmol

$$U_{kmol} = 3N_A kT = 3RT = 3 \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 1\,200 =$$
$$= 29{,}93 \cdot 10^6 \text{J/Kmol}$$

și, de asemenea, pentru cea pe kg

$$U_{kg} = \frac{3\,RT}{A_r} = \frac{29{,}93 \cdot 10^6}{12{,}01} = 2{,}49 \cdot 10^6 \text{J/kg},$$

valoare, care, după cum se vede, este cu un ordin de mărime mai mică decît energia de ardere.

50. a) Scriind distribuția canonică sub forma $\exp\left(\frac{F-H}{kT}\right)$, avem

$$\overline{q_k\frac{\partial H}{\partial q_k}} = \int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty} q_k\frac{\partial H}{\partial q_k}\exp\left(\frac{F-H}{kT}\right) dq_1 \ldots dp_{3N} =$$

$$= -kT\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty} q_k\frac{\partial}{\partial q_k}\left[\exp\left(\frac{F-H}{kT}\right)\right]\times$$
$$\times\, dq_1 \ldots dp_{3N}.$$

De aici, printr-o integrare prin părți în raport cu variabila q_k, se obține

$$\overline{q_k\frac{\partial H}{\partial q_k}} = -kT\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\left[q_k\exp\left(\frac{F-H}{kT}\right)\Big|_{-\infty}^{+\infty} -\right.$$
$$\left. - \exp\left(\frac{F-H}{kT}\right) dq_k\right] dq_1 \ldots dq_{k-1}\, dq_{k+1} \ldots dp_{3N} = kT,$$

unde s-a utilizat condiția de normare a distribuției canonice, precum și faptul că termenul din afara integralei se anulează.

A doua relație din enunț se demonstrează similar. Mărimea $B_k = \frac{1}{2} q_k \frac{\partial H}{\partial q_k}$ se numește virial, în timp ce, pentru același grad de libertate, mărimea $\frac{1}{2}\overline{p_k \frac{\partial H}{\partial p_k}} = \bar{E}_{\text{cin}}$, este energia cinetică medie pe grad de libertate. Egalitatea demonstrată, $\bar{E}_{\text{cin}} = \bar{B} = kT/2$, poartă numele de teoremă de virial. Ea extinde la cazul valorilor medii în raport cu ansamblul o binecunoscută teoremă din mecanică, referitoare la valorile medii temporale.

b) Avem

$$\bar{E} = \bar{H} = \bar{E}_{\text{cin}} + \bar{E}_{\text{pot}} = \overline{\frac{p_x^2}{2m}} + \overline{ax^4}.$$

Conform teoremei de virial

$$\bar{E}_{\text{cin}} = \overline{\frac{x}{2}\frac{\partial H}{\partial x}} = 2\overline{ax^4} = \frac{kT}{2}, \rightarrow \overline{a\,x^4} = \frac{kT}{4}.$$

Ca urmare

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{cin}} + \bar{E}_{\text{pot}} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{4} = \frac{3kT}{4}.$$

c) $\bar{E} = \bar{H} = \bar{E}_{\text{cin}} + \bar{E}_{\text{pot}}$. Pe baza teoremei de virial

$$\bar{E}_{\text{cin}} = \overline{\frac{q}{2}\frac{\partial H}{\partial q}} = na\overline{q^{2n}} = \frac{kT}{2}, \rightarrow \overline{aq^{2n}} = \frac{kT}{2n}.$$

Atunci

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{cin}} + \bar{E}_{\text{pot}} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2n} = \frac{kT}{2}\left(1 + \frac{1}{n}\right).$$

51. Conform teoremei demonstrate în exercițiul precedent, virialul mediu al sistemului, va fi

$$\overline{\frac{q}{2}\frac{\partial H}{\partial q}} = \frac{\overline{\alpha q^2}}{2} - \overline{2\beta q^4} = \frac{kT}{2}.$$

Atunci

$$\bar{E}_{\text{pot}} = \frac{kT}{2} + \overline{\beta q^4}\ ;\ \bar{E}_{\text{cin}} = \frac{\overline{p^2}}{2m} = \frac{kT}{2}, \rightarrow$$

$$\rightarrow \bar{E} = \bar{E}_{\text{cin}} + \bar{E}_{\text{pot}} = kT + \overline{\beta q^4}.$$

52. În cazul micilor oscilații, conform principiului echipartiției energiei pe grade de libertate,

$$\bar{E} = \frac{\overline{D\varphi^2}}{2} = \frac{kT}{2}, \rightarrow k = \frac{\overline{D\varphi^2}}{T} =$$

$$= \frac{9{,}43 \cdot 10^{-16} \cdot 4{,}18 \cdot 10^{-6}}{300} = 1{,}37 \cdot 10^{-23}\ \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

53. Pe baza principiului echipartiției, energia internă pe kmol

$$U_{\text{kmol}} = f N_A \frac{kT}{2} = f \frac{RT}{2}, \qquad (kN_A = R),$$

unde f este numărul de grade de libertate ale unei molecule. Atunci

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = f \frac{R}{2} = f \frac{8{,}314}{2} 10^3\ \text{J/kmol K}.$$

a) În cazul gazelor monoatomice avem 3 grade de libertate ale mișcării de translație ($f = 3$). În consecință,

$$C_V^{(\text{mono})} = \frac{3}{2} R = 12{,}45 \cdot 10^3\ \text{J/kmol K},$$

valoare concordantă cu datele experimentale.

b) În cazul moleculelor biatomice rigide (tip haltere), există 3 grade de libertate ale mișcării de translație și 2 corespunzătoare mișcării de rotație ($f = 5$)

$$C_V^{(\text{biat})} = \frac{5}{2} R = 20{,}78 \cdot 10^3\ \text{J/kmol K},$$

valoare care se confirmă experimental pentru temperaturi nu prea ridicate. În modelul moleculei biatomice oscilante, $f = 7$, astfel încît

$$C_V^{(\text{biat})} = \frac{7}{2} R = 29{,}08 \cdot 10^3 \text{ J/kmol K},$$

ceea ce corespunde datelor experimentale doar la temperaturi foarte înalte. Aceasta înseamnă că gradele de libertate de vibrație se excită doar la temperaturi suficient de mari, ele „înghețînd" sub o anumită temperatură. După cum arată experiența, cu scăderea mai departe a temperaturii, capacitatea calorică a gazelor biatomice descreşte tinzînd la valoarea corespunzătoare gazelor monoatomice. Deci şi gradele de libertate de rotație intră în acțiune doar de la o anumită temperatură. Conform teoremei lui Nernst, $C_V \to 0$ cînd $T \to 0$ adică în final „îngheață" şi gradele de libertate corespunzătoare mişcării de translație.

c) Mişcarea unei molecule n-atomice ($n \geqslant 3$) este descrisă de $3n$ coordonate, dintre care 3 corespund mişcării de translație, 3 — mişcării de rotație şi restul de $3n - 6$ corespund mişcării de vibrație a atomilor. De exemplu, pentru o moleculă triatomică oarecare, $f = 12$ şi deci

$$C_V^{(\text{triat})} = \frac{12}{2} R = 49{,}88 \cdot 10^3 \text{ J/kmol K},$$

valoarea ce concordă cu cele experimentale doar la temperaturi înalte.

54. a) În cazul gazului ideal, conform formulei lui Mayer

$$C_P = C_V + R = C_V + 8{,}314 \cdot 10^3 \text{ J/kmol K}.$$

Avînd în vedere rezultatele exercițiului precedent, se găseşte că pentru moleculele monoatomice

$$C_P^{(\text{mono})} = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R = 20{,}78 \cdot 10^3 \text{ J/kmol K}.$$

Pentru moleculele biatomice, în domeniul temperaturilor medii, vom avea

$$C_P^{(\text{biat})} = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R = 29{,}08 \cdot 10^3 \text{ J/kmol K},$$

iar pentru temperaturi înalte

$$C_P^{(\text{biat})} = \frac{9}{2} R = 37{,}41 \cdot 10^3 \text{ J/kmol K}.$$

b) Conform calculelor din punctul a)

$$\gamma^{(\text{mono})} = \frac{\frac{5}{2} R}{\frac{3}{2} R} = 1{,}66,$$

$$\gamma^{(\text{biat})} = \frac{7R/2}{5R/2} = 1{,}4 \text{ (pentru temperaturi medii)},$$

sau

$$\gamma^{(\text{biat})} = \frac{9R/2}{7R/2} = 1{,}28 \text{ (pentru temperaturi înalte)}.$$

55. a) Considerînd gazul ideal, energia sa va fi $\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} p_i^2$ şi ca urmare

$$Z_c = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \int \ldots \int \exp\left(-\frac{\sum_i p_i^2}{2mkT}\right) \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}\vec{r}_i \, \mathrm{d}\vec{p}_i =$$

$$= \frac{V^N}{N!\, h^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \mathrm{d}p\right)^{3N} = \frac{V^N}{N!\, h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2},$$

unde m este masa unei particule.

De aici, utilizînd formula lui Stirling, $\ln N! \cong N \ln N - N$, se obține

$$F = -kT \ln Z_c = -NkT \left[\ln \frac{V(2\pi\, mkT)^{3/2}}{Nh^3} + 1\right].$$

Deoarece masa atomului de He este $m = M_r/N_A$, vom avea numărul de particule (M_r — masa moleculară relativă, N_A — — numărul lui Avogadro)

$$N = \frac{N_A m_1}{M_r} = \frac{6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 10^{-3}}{4{,}003} = 1{,}5 \cdot 10^{23}.$$

Atunci

$$F = -1{,}5 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 400 \left(\ln \frac{5 \cdot 10^{-3}}{1{,}5 \cdot 10^{23}} + \right.$$

$$\left. + \frac{2 \cdot 3{,}14 \cdot 4{,}003 \cdot 1{,}38}{6{,}02 \cdot 10^{26}} \times \frac{10^{-23} \cdot 400}{(6{,}62 \cdot 10^{-34})^2} + 1 \right) = -11{,}52 \text{ kJ},$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = kN \left[\ln \frac{V}{N} \frac{(2\pi\, mkT)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2} \right],$$

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V = \frac{3}{2} NkT,$$

ceea ce corespunde principiului echipartiției energiei pe gradele de libertate. Avem astfel

$$\Delta U = \frac{3}{2} 1{,}5 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 400 = 1\,242 \text{ J},$$

de unde

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{1\,242 + 11\,520}{400} = 31{,}9 \text{ J/K}.$$

Pentru a calcula entalpia trebuie găsită întîi presiunea

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}, \quad n = \frac{N}{N_A} = \frac{m_1}{M_r},$$ numărul de kilomoli.

În condițiile problemei

$$P = \frac{10^{-3}}{4{,}003} \frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 400}{5 \cdot 10^{-3}} \text{ N/m}^2 = 1{,}69 \text{ atm}.$$

Atunci

$$H = U + PV = 1\,242 + 1{,}69 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 2\,070 \text{ J}.$$

$$G = H - TS = 2\,070 - 400 \cdot 3{,}57 = 642 \text{ J}.$$

b) Într-un proces izoterm $dF_T = -PdV$, adică lucrul mecanic efectuat de sistem este egal cu micșorarea energiei libere. În cazul nostru

$$\Delta F = F(2V,\ T) - F(V,\ T) = -NkT \ln 2 =$$

$$= -1{,}5 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 400 \cdot 0{,}6931 = -574 \text{ J}.$$

Deci într-o expansiune izotermă a gazului în care volumul său se dublează, sistemul efectuează lucrul mecanic = = — 574 J. Avem, de asemenea, în acest caz

$$\Delta S = S(2V,\ T) - S(V,\ T) = Nk \ln 2;$$

$$\Delta U = U(2V,\ T) - U(V,\ T) = 0.$$

c) $dQ_P = dH$, $H = U + PV = \frac{3}{2} NkT + NkT =$ $= \frac{5NkT}{2}$. Ca urmare, energia termică necesară pentru creșterea temperaturii gazului cu 100° este

$$\Delta H = \frac{5}{2} Nk\, \Delta T = \frac{5}{2} \cdot 1{,}5 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 100 = 517 \text{J},$$

în vreme ce

$$\Delta U = \frac{3}{2} Nk\,(T_1 - T) = 310 \text{ J},$$

$$\Delta S = kN \ln \frac{V_1 T_1^{3/2}}{V T^{3/2}} = \frac{5}{2} kN \ln \frac{T_1}{T} =$$

$$= \frac{5}{2} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1{,}5 \cdot 10^{23} \ln \frac{500}{400} = 1{,}15 \text{ J/K}.$$

unde în penultima egalitate a ultimei formule au fost utilizate ecuațiile gazului ideal : $V = nRT/P$ și $V_1 = nRT_1/P$.

d) Deoarece $V = \text{const}$, vom avea

$$\Delta S = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_1}{T} = 0{,}69 \text{ J/K},$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} Nk(T_1 - T) = 310 \text{ J}.$$

Conform principiului I scris pentru procese izocore, $\mathrm{d}Q_V = \mathrm{d}U$, căldura necesară sistemului într-un proces izocor este egală cu creșterea energiei interne. De aici, rezultă :

$$Q_V = \Delta U = \frac{3}{2} Nk\,(T_1 - T) = 310 \text{ J}.$$

56. În cîmp magnetic, momentele magnetice ale atomilor posedă energia de interacțiune : $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \times \cos\theta$. În cazul analizat, există doar două orientări posibile ale momentului magnetic μ în raport cu B : $\theta = 0$, $\cos\theta = 1$, $E_{\uparrow\downarrow} = -\mu B$ și $\theta = 180°$, $\cos\theta = -1$, $E_{\downarrow\uparrow} = \mu B$. Conform legii de distribuție a lui Boltzmann, avem

$$n_{\uparrow\uparrow} \sim \exp\left(-\frac{E_{\uparrow\uparrow}}{kT}\right); \quad n_{\downarrow\uparrow} \sim \exp\left(-\frac{E_{\downarrow\uparrow}}{kT}\right),$$

de unde, rezultă

$$\frac{n_{\uparrow\uparrow}}{n_{\downarrow\uparrow}} = \exp\left(\frac{2\mu B}{kT}\right) =$$

$$= \exp\left(\frac{2 \cdot 0{,}927 \cdot 10^{-23} \cdot 0{,}15}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1\,100)}\right) = \exp\,(1{,}83 \cdot 10^{-4}).$$

57. a) Conform distribuției canonice

$$\rho\,(\vec{q}_1, \ldots \vec{q}_N, \vec{p}_1, \ldots \vec{p}_N) = \frac{\exp\,(-H/kT)}{\int\cdots\int \exp\,(-H/kT)\,\mathrm{d}^N\vec{p}\,\mathrm{d}^N\vec{q}},$$

unde hamiltonianul gazului ideal are expresia

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{q}_1, \ldots \vec{q}_N).$$

Pe baza legii de adunare a probabilităților, se poate trece de la distribuția în spațiul $6N$-dimensional al fazelor la cea în subspațiul 3-dimensional al impulsurilor unei particule. Presupunînd, pentru preciziune, particula aleasă cea cu numărul 1, se obține

$$\mathrm{d}\rho(\vec{p}_1) =$$

$$= \frac{\exp\left(-\frac{p_1^2}{2mkT}\right)\mathrm{d}\vec{p}_1 \left(\int\cdots\int \exp\left(-\sum_{i=2}^{N}\frac{p_i^2}{2mkT}\right)\prod_{i=2}^{N}\mathrm{d}\vec{p}_i\right)}{\left(\int\cdots\int \exp\left(-\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2mkT}\right)\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}\vec{p}_i\right)} \times$$

$$\times \frac{\left(\int\cdots\int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}\vec{q}_i\right)}{\left(\int\int\int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}\vec{q}_i\right)} =$$

$$= \frac{\exp\left(-\frac{p_1^2}{2mkT}\right)\mathrm{d}\vec{p}_1}{\int\int\int \exp\left(-\frac{p_1^2}{2mkT}\right)\mathrm{d}\vec{p}_1}.$$

Omițind indicele 1 care nu are vreo semnificație și ținînd cont că $\vec{p} = m\vec{v}$, se poate trece de la distribuția după impulsuri la cea după viteze și anume

$$\mathrm{d}\rho(\vec{v}) = \frac{\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\vec{v}}{\int\int\int \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\vec{v}}.$$

Calculînd integrala de la numitor, rezultă

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\vec{v} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v_x\right)^3 = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2}.$$

Ca urmare

$$\mathrm{d}\rho(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi\, kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\vec{v}. \tag{1}$$

b) Pentru a găsi probabilitatea cerută, se scrie elementul de volum $\mathrm{d}\vec{v}$ în coordonate sferice : $\mathrm{d}\vec{v} = v^2\,\mathrm{d}v\,\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$ și aplicînd legea de adunare a probabilităților, se integrează apoi (1) în raport cu unghiurile θ și φ. Procedînd astfel, se obține

$$\mathrm{d}\rho(v) = \int_{(\theta)}\int_{(\varphi)}\mathrm{d}\rho(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2\,\mathrm{d}v\times$$

$$\times\int_0^{\pi}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2\mathrm{d}v. \tag{2}$$

c) Ținînd seama că $\varepsilon = mv^2/2$, din (2) rezultă imediat

$$\mathrm{d}\rho(\varepsilon) = 2\pi^{-1/2}\,(kT)^{-3/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon.$$

58. Conform datelor problemei, avem

$$\frac{\mathrm{d}n(\vec{v})}{n} = f(v_x)\,f(v_y)\,f(v_z)\;\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z =$$

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\vec{v}.$$

Întrucît se cere probabilitatea ca mărimea vitezei moleculare să fie cuprinsă în intervalul $\mathrm{d}v$, indiferent de direcția vitezei, în virtutea legii de adunare a probabilităților, trebuie

integrat $\dfrac{\mathrm{d}n(\vec{v})}{n}$ în raport cu toate direcțiile. Pentru aceasta se scrie elementul de volum $\mathrm{d}\vec{v}$ în coordonate sferice : $\mathrm{d}\vec{v} = v^2\,\mathrm{d}v\,\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$, de unde va rezulta

$$F(v)\,\mathrm{d}v = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2\mathrm{d}v\int_0^{\pi}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi =$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2\,\mathrm{d}v.$$

b) Evaluăm viteza medie utilizînd integralele Poisson din anexa VIII$_a$

$$\bar{v} = \int_0^{\infty}vF(v)\,\mathrm{d}v = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}v^3\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v =$$

$$= \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}\Gamma(2) = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}.$$

c) $$\overline{v^2} = \int_0^{\infty}v^2F(v)\,\mathrm{d}v = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi\, kT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}v^4\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{2kT}{m}\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3\,kT}{m},$$

unde a fost luată în considerație formula :

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\,\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4}\,\pi^{1/2}.$$

59. a) Utilizînd distribuția maxwelliană după viteze, dedusă în exercițiul 57, b), se obține

$$\overline{v^n} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}v^{n+2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{n/2}\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

b) Luînd în considerare valorile funcției Γ din anexa VII, se găsește

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}; \qquad \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}.$$

c) $$\frac{\partial}{\partial v}\left(\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2\right)\Big|_{v=v_0} = 0, \to v_0 = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}.$$

d) Avînd în vedere distribuția după energii, stabilită în exercițiul 57, c), trebuie impusă condiția de extrem a funcției

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left(\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\varepsilon^{1/2}\right)\Big|_{\varepsilon=\varepsilon_0} = 0, \to \varepsilon_0 = \frac{kT}{2} \neq \frac{mv_0^2}{2}.$$

60. Folosind expresia hamiltonianului unui gaz ideal: $H = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i)\right]$, distribuția canonică poate fi scrisă sub forma

$$\rho(\vec{r}_1, \ldots, \vec{p}_N) = \text{const}\ e^{-\frac{H}{kT}} = \text{const}\exp\left(-\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2mkT} - \right.$$

$$\left. -\frac{1}{kT}\sum_{i=1}^{N} U(\vec{r}_i)\right).$$

Integrînd-o după toate variabilele canonice, cu excepția lui $\vec{p}_i$ și $\vec{r}_i$, se realizează trecerea de la spațiul fazelor Γ la spațiul μ al unei particule, cînd

$$\rho(\vec{p}, \vec{r}) = A\ \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{U(\vec{r})}{kT}\right), \quad A = \text{const},$$

unde indicele i a fost omis. Această formulă dă distribuția simultană a particulelor după coordonate și impulsuri.

Pentru a obține doar distribuția după coordonate, aplicînd legea de adunare a probabilităților, se integrează funcția $\rho(\vec{p}, \vec{q})$ în raport cu impulsurile

$$\rho(\vec{r}) = \iiint \rho(\vec{p}, \vec{r})\, d\vec{p}, \to \rho(\vec{r})\, d\vec{r} = \text{const}\exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r}.$$

Expresia obținută reprezintă legea de distribuție dată de Boltzmann.

61. Presupunem că distribuția vitezelor moleculare este cea maxwelliană și anume

$$dn = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}\, dv_x\, dv_y dv_z.$$

Viteza medie a moleculelor ce ies prin orificiu în direcția axei x se evaluează pe baza integralelor Poisson din anexa VIII$_a$, astfel

$$\bar{v}_x = \frac{1}{n}\int v_x dn = \left(\frac{m}{2\pi\, kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v_x\, e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\, dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}}\, dv_y \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}\, dv_z = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}.$$

Ținînd seama de expresia vitezei medii: $\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$, (vezi exercițiul 58, b)), rezultă că: $\bar{v}_x = \bar{v}/4$.

62. Cu ajutorul integralelor Poisson din anexa VIII$_a$, se calculează

$$\overline{v_x^2} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2\, e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\, dv_x =$$

$$= \frac{2kT}{m}\,\frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\pi^{1/2}} = \frac{kT}{m}, \to \frac{\overline{mv_x^2}}{2} = \frac{kT}{2}.$$

63. a) Se pleacă de la distribuția Maxwell după viteze

$$dN(v) = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)dv,$$

de unde se obține

$$N(v<\bar{v}) = \int_1^{\bar{v}} dN(v) = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\bar{v}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv.$$

Împărțind cu N, făcînd schimbarea de variabilă $y^2 = mv^2/2kT$ și ținînd cont de valoarea medie a vitezei, $\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$ calculată în exercițiul 58, b) și de integrala erorilor din anexa VIII$_c$, se găsește următoarea valoare pentru numărul relativ de particule cu viteza $v < \bar{v}$

$$N_r(v<\bar{v}) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{1,13} y^2 e^{-y^2} dy = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[-y \frac{e^{-y^2}}{2} \Big|_0^{1,13} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \int_0^{1,13} e^{-y^2} dy \right] = -0,35 + \Phi = -0,35 + 0,89 = 0,54.$$

Deci $N_r(v<\bar{v}) = 54\%$.

b) Procedînd ca în punctul precedent, se obține

$$N(v > v_0) \cong 0,57 = 57\%, \quad v_0 = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}.$$

c) Un calcul analog cu cel din punctul a) conduce la

$$N_r(\varepsilon > \bar{\varepsilon}) \cong 0,39 = 39\%, \qquad \bar{\varepsilon} = \frac{3kT}{2}.$$

64. Distribuția particulelor după coordonate este dată de formula lui Boltzmann (vezi exercițiul 60)

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} = C \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right)d\vec{r}.$$

În cazul nostru, $U = mgz$ și ca urmare vom avea

$$dm(z) \sim \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz.$$

Ținînd seama de aceasta, centrul de greutate al coloanei de gaz va fi

$$z_0 = \frac{\int_0^\infty z \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz} =$$

$$= \frac{kT}{mg} \frac{\int_0^\infty y e^{-y}\, dy}{\int_0^\infty e^{-y}\, dy} = \frac{kT}{mg}\Gamma(2) = \frac{kT}{mg}.$$

65. Conform distribuției lui Maxwell, numărul particulelor gazului care au componentele vitezei în intervalele: dv_x, dv_y și dv_z este dat de formula

$$dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z.$$

Masa unei molecule de oxigen

$$m = \frac{M_r}{N_A} = \frac{32 \text{ kg/kmol}}{6,02 \cdot 10^{26} \text{kmol}^{-1}} = 5,316 \cdot 10^{-26} \text{kg},$$

unde M_r este masa moleculară relativă, iar N_A — numărul lui Avogadro. Din ecuația de stare a gazului ideal: $PV = nRT$, se poate determina n — numărul de kilomoli. Pentru aceasta se exprimă presiunea în N/m²: $P = 2$ at $= 2 \cdot 9,81 \cdot 10^4$ N/m². Numărul de molecule din 1 mm³, va fi atunci

$$N = nN_A = \frac{PV}{RT} N_A = \frac{2 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 10^{-9}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 300} 6,02 \cdot 10^{26} = 4,74 \cdot 10^{16}.$$

De asemenea,

$$\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) =$$

$$= \frac{5{,}316 \cdot 10^{-26}}{2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} 200^2 + 450^2 + (-300)^2 = 2{,}13,$$

$$\exp\left(-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) = \exp\ (-2{,}13) = 0{,}118.$$

În consecință,

$$dN = N e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} dv_x dv_y dv_z = 1{,}63 \cdot 10^8.$$

66. a) Se pleacă de la distribuția Maxwell după viteze

$$dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\vec{v}.$$

Scriind elementul de volum al spațiului vitezelor în coordonate sferice,

$$d\vec{v} = v^2\, dv\, d\Omega,\ d\Omega = \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi =$$

$$= -2\pi\left(1 - \frac{\pi^2}{2 \cdot 180^2} + \ldots - 1\right) = \frac{\pi^3}{180^2}.$$

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} d\vec{v} = \left(\frac{\pi M_r}{2RT}\right)^{3/2} \frac{v^2\, dv}{180^2} =$$

$$= \left(\frac{3{,}14 \cdot 2{,}016}{2 \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 10^3}\right)^{3/2} \frac{(5 \cdot 10^3)^2 \cdot 10}{180^2} = 0{,}182 \cdot 10^{-5}.$$

De asemenea,

$$N = nN_A = \frac{PV}{RT} N_A = \frac{PV}{kT} = \frac{10 \cdot 10^{-6}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000} = 7{,}24 \cdot 10^{14},$$

unde s-au utilizat formulele: 1 mbar $= 10^2$ N/m^2, $\rightarrow P = 10$ N/m^2; $V = 1$ cm$^3 = 10^{-6}$ m^3. În plus,

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = \exp\left(-\frac{M_r v^2}{2RT}\right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{2{,}016 \cdot (5 \cdot 10^3)^2}{2 \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 10^3}\right) = e^{-3{,}035} = 0{,}048.$$

Atunci

$$dN = 7{,}24 \cdot 10^{14} \cdot 0{,}048 \cdot 0{,}182 \cdot 10^{-5} = 6{,}34 \cdot 10^7.$$

b) $$dm = \frac{M_r}{N_A} dN = \frac{2{,}016}{6{,}02 \cdot 10^{26}} 6{,}34 \cdot 10^7 = 2{,}12 \cdot 10^{-19} \text{kg}.$$

67. Plecînd de la distribuția maxwelliană după viteze

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv,$$

se calculează

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = \exp\left(-\frac{M_r\, v^2}{2N_A kT}\right) = \exp\left(-\frac{M\, v^2}{2RT}\right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{28{,}013 \cdot (250)^2}{2 \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 273,\ 16}\right) = \exp\,(-0{,}386) = 0{,}679,$$

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2\, dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{M_r}{2RT}\right)^{3/2} v^2\, dv =$$

$$= \frac{4}{\sqrt{3{,}14}} \left(\frac{28{,}013}{2 \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 273{,}16}\right)^{3/2} \cdot 250^2 \cdot 10 = 0{,}0216,$$

de unde rezultă: $dN/N = 0{,}0216 \cdot 0{,}679 = 0{,}0147$.

68. a) Numărul respectiv de molecule se află integrînd distribuția Maxwell pentru componenta x a vitezei, între limitele 0 și 500

$$N(v_x < 500) = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^{500} \exp(-a^2 v_x^2)\, dv_x,$$

unde: N este numărul total de molecule, m — masa unei molecule, iar $a = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2}$. Făcînd substituția $y = av_x$, se obține

$$N(v_x < 500) = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_0^{500} e^{-y^2} dy = \frac{N}{2} \operatorname{erf}(500\, a).$$

Ținînd seama că în cazul hidrogenului: $m = \frac{M_r}{N_A} = \frac{2{,}02}{6{,}02 \cdot 10^{26}} = 3{,}3 \cdot 10^{-27}$ kg·mol, se găsește $a = 4{,}93 \cdot 10^{-4}$, $\rightarrow 500\, a = 0{,}247$. Ca urmare, vom avea $N(v_x < 500) = 0{,}82 \cdot 10^{26}$.

b) Distribuția Maxwell în raport cu mărimea vitezei

$$dN = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp(-a^2 v^2)\, dv, \quad a = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2},$$

se integrează prin părți, utilizînd substituția $y = av$, ceea ce dă

$$N(v < v_0) = 4\pi^{-1/2} N \int_0^{v_0} y^2 \exp(-y^2)\, dy =$$

$$= 4\pi^{-1/2} N\left[-\frac{y}{2} e^{-y^2} \Big|_0^{y_0} + \frac{1}{2} \times \right.$$

$$\left. \times \int_0^{y_0} \exp(-y^2)\, dy \right] = N \operatorname{erf}(y_0) - 2\pi^{-1/2} N y_0 \exp(-y_0^2).$$

Se calculează în continuare

$$a = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} = 4{,}93 \cdot 10^{-4}, \rightarrow y_0 = av_0 = 0{,}493.$$

Ca urmare,

$$N(v < v_0) = N\,[\operatorname{erf}(0{,}493) - 2\pi^{-1/2} \cdot 0{,}493\, e^{-(0{,}493)^2}] \cong$$
$$\cong 0{,}48 \cdot 10^{26},$$

unde s-a avut în vedere că: $N = N_A 10^3 = 6{,}02.10^{26}$ kgmol^{-1}.

c) $N(v > v_0) = N - N(v < v_0) = N\,[1 - \operatorname{erf}(y_0) + 2\pi^{-1/2} y_0 \exp(-y_0^2)]$.

Întrucît în cazul analizat; $y_0 = av_0 = 0{,}986$, se obține

$$N(v > v_0) = N\,[1 - \operatorname{erf}(0{,}986) + 2\pi^{-1/2} \cdot$$

$$\cdot 0{,}986 \cdot e^{-0{,}972}\,] \cong 3{,}5 \cdot 10^{26}.$$

69. Conform distribuției lui Maxwell, numărul de particule cu mărimea vitezei cuprinsă între v și $v + dv$ este

$$(1) \qquad dN = C \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2\, dv, \qquad C = \text{const.}$$

Observînd că energiei kT îi corespunde viteza $\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$, numărul de particule cu energia $< kT$ (respectiv $> kT$) se obține integrînd (1) după cum urmează

$$N(\varepsilon < kT) = C \int_0^{\sqrt{\frac{2kT}{m}}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv = C' \int_0^1 y^2 e^{-y^2} dy,$$

$$N(\varepsilon > kT) = C \int_{\sqrt{\frac{2kT}{m}}}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2\, dv = C' \int_1^{\infty} y^2\, e^{-y^2}\, dy$$

și

$$\frac{N(\varepsilon < kT)}{N(\varepsilon > kT)} = \frac{\int_0^1 y^2 e^{-y^2} dy}{\int_1^\infty y^2 e^{-y^2} dy}.$$

În virtutea formulei (11), din anexa VIII$_c$, se găsește atunci că

$$\int_1^\infty y^2 e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-1} - \frac{1}{2} \text{ erf } (1)\right].$$

De asemenea, ținînd seama de formula (4) din anexa VIII$_a$, rezultă

$$N(\varepsilon < kT) + N(\varepsilon > kT) = C' \int_0^\infty y^2 e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{4} C'.$$

Atunci

$$\int_0^1 y^2 e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \text{ erf } (1) - \frac{1}{2} e^{-1}.$$

Ca urmare

$$\frac{N(\varepsilon < kT)}{N(\varepsilon > kT)} = \frac{(\pi^{1/2}/2) \text{ erf } (1) - e^{-1}}{\frac{\sqrt{\pi}}{2} + e^{-1} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{ erf } (1)} = 0{,}4.$$

70. a) Conform formulei barometrice, densitatea de distribuție este descrisă de expresia

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{m^+ gz}{kT}\right),$$

unde (pe baza principiului lui Arhimede) : $m^+ = m - \rho_{lich} V =$

$$= (1{,}25 \cdot 10^{-16} - 1000 \cdot 1{,}03 \cdot 10^{-19}) = 0{,}22 \cdot 10^{-16} \text{kg}.$$

Impunem ca

$$\rho_0 \exp\left(-\frac{m^+ gz}{kT}\right) = \rho_0/2, \to h = \frac{kT}{m^+ g} \ln 2 =$$

$$= \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 277{,}16 \cdot 0{,}693}{0{,}22 \cdot 10^{-16} \cdot 9{,}81} = 12{,}3 \cdot 10^{-6} \text{ m}.$$

b) $N_A = R/k$, în care se înlocuiește k din expresia pentru h de la punctul a)

$$N_A = \frac{RT \ln 2}{m^+ gF}.$$

c) Eroarea măsurării numărului lui Avogadro se determină astfel

$$dN_A = \frac{dN_A}{dh} dh = -\frac{RT}{m^+ g} \ln 2 \frac{dh}{h^2} = -\frac{N_A}{h} dh.$$

Conform condițiilor problemei

$$\frac{dN_A}{N_A} = -\frac{dh}{h} < 0{,}05, \to |dh| < 0{,}05h = 0{,}615 \cdot 10^{-6} \text{m}.$$

71. Pentru evaluarea valorii medii indicate se utilizează distribuția canonică scrisă sub forma $\rho = \exp\left(\frac{F - H}{kT}\right)$

$$\overline{M \frac{\partial H}{\partial q_i}} = \int \ldots \int M \frac{\partial H}{\partial q_i} \exp\left(\frac{F - H}{kT}\right) d^N \vec{q} d^N \vec{p} =$$

$$= -kT \int \ldots \int M \frac{\partial}{\partial q_i} \exp\left(\frac{F - H}{kT}\right) d^N \vec{q} d^N \vec{p}.$$

Integrînd prin părți în raport cu variabila q_i și presupunînd

că $H \to \infty$ cînd p_i sau $q_i = \pm\infty$, se obține

$$\overline{M\frac{\partial H}{\partial q_i}} = kT\int\ldots\int\left[-M\exp\left(\frac{F-H}{kT}\right)\Big|_{-\infty}^{+\infty} + \right.$$

$$\left. + \int\exp\left(\frac{F-H}{kT}\right)\frac{\partial M}{\partial q_i}\,\mathrm{d}\vec{q}_i\right]\mathrm{d}^{N-1}\vec{q}\,\mathrm{d}^N\vec{p} = kT\,\overline{\frac{\partial M}{\partial q_i}}.$$

A doua relație se arată în mod analog.

Observație. Relațiile demonstrate aici constituie o generalizare a celor din exercițiul 50, a) care au servit la deducerea teoremei de virial.

72. Presupunem că sistemul total este izolat adiabatic, deci $đQ = 0$. Întrucît îndepărtarea peretelui despărțitor se poate face fără efectuare de lucru mecanic, $đL = 0$. Conform principiului I al termodinamicii, vom avea atunci pentru un gaz ideal : $\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T = 0$, $\to \mathrm{d}T = 0$, adică în procesul de difuzie temperatura rămîne constantă.

În continuare, se transcrie expresia entropiei unui gaz ideal dedusă în exercițiul 55, a) cu luarea în considerare a indiscernabilității particulelor, sub forma

$$S = Nk\ln\frac{V}{N}\,h^{-3}\,(2\pi\,mkT)^{3/2} + \frac{5}{2} =$$

$$= S_0 + C_V\ln T + Nk\ln\frac{V}{N},$$

unde s-a ținut seama că în cazul gazului ideal, $C_V = 3Nk/2$. Ca urmare, vom avea pentru cele două gaze

$$S_i = S_0 + C_V\ln T + N_i k\ln\frac{V_i}{N_i}, \qquad (i = 1,2).$$

În starea finală, ambele gaze vor ocupa volumul total $V_1 + V_2$ și, de aceea,

$$S_i' = S_0 + C_V\ln T + N_i k\ln\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}, \qquad (i = 1,2).$$

Entropia stării finale, $S_f = S_1' + S_2'$, de unde va rezulta pentru variația entropiei, $\Delta S = S_f - S_i$, relația din enunț.

73. a) Suma de stare și, respectiv, energia medie a unei particule sînt date în acest caz de expresiile

$$z_1 = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{z_1}\sum_i \varepsilon_i\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \frac{1}{z_1}\left(0 + \varepsilon\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right) =$$

$$= \frac{\varepsilon\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)} = \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)+1},$$

de unde rezultă următoarea expresie pentru energia întregului sistem

$$E = N\bar{\varepsilon} = \frac{N\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)+1} \to$$

$$\to C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = Nk\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2\frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)+1\right)^2}.$$

Cazuri limită : a) $kT \gg \varepsilon \quad C_V \cong \frac{Nk}{4}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \sim T^{-2}$,

b) $kT \ll \varepsilon \quad C_V \cong Nk\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$.

b) Se evaluează entropia sistemului, făcînd uz de formula

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N \to S = \int\frac{\mathrm{d}E}{T}.$$

Pentru aceasta se exprimă $1/T$ din expresia energiei

$$\frac{1}{T}=\frac{k}{\varepsilon}\ln\left(\frac{N\varepsilon}{E}-1\right)=\frac{k}{\varepsilon}\left[\ln\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)-\ln\frac{E}{N\varepsilon}\right].$$

Atunci

$$S(E)=\int_0^E\frac{\mathrm{d}E}{T}=\frac{k}{\varepsilon}\int_0^E\left[\ln\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)-\ln\frac{E}{N\varepsilon}\right]\mathrm{d}E.$$

Întrucît: $\int\ln x\mathrm{d}x=x\ln x-x$, vom avea

$$S(E)=\frac{k}{\varepsilon}\left[N\varepsilon\ln N\varepsilon-E\ln E-(N\varepsilon-E)\ln(N\varepsilon-E)\right].$$

74. Gazul fiind ideal, avem: $P=NkT/V$ și $H=\sum_i H_i$.

Atunci

$$Z_c=\int\ldots\int\exp\left(-\frac{\sum_i H_i}{kT}\right)\mathrm{d}^N\vec{r}\,\mathrm{d}^N\vec{p}=V^N\left[\iiint\exp\left(-\frac{ap^s}{kT}\right)\mathrm{d}\vec{p}\right]^N$$

Scriind elementul de volum $\mathrm{d}\vec{p}$ din subspațiul impulsurilor în coordonate sferice, $\mathrm{d}\vec{p}=p^2\,\mathrm{d}p\,\sin\theta\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$ și făcînd schimbarea de variabile $x=ap^s/kT$, se găsește

$$Z_c=V^N\left[4\pi\int_0^\infty\exp\left(-\frac{ap^s}{kT}\right)p^2\,\mathrm{d}p\right]^N=$$

$$=V^N\left[\frac{4}{s}\,\pi\,\Gamma\left(\frac{3}{s}\right)\left(\frac{kT}{a}\right)^{3/s}\right]^N,$$

de unde

$$E=kT^2\left(\frac{\partial\ln Z_c}{\partial T}\right)_V=\frac{3NkT}{s},$$

$$P=kT\left(\frac{\partial\ln Z_c}{\partial V}\right)_T=\frac{NkT}{V}=\frac{sE}{3V}.$$

75. Deoarece în cazul gazului ideal $H=\sum_i H_i$, vom avea

$$Z_c=\int\ldots\int\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)\mathrm{d}^N\vec{r}\,\mathrm{d}^N\vec{p}=V^Nz^N,$$

unde H_i este hamiltonianul unei particule, iar z — integrala de stare corespunzătoare.

a) Pentru un gaz ideal monoatomic, $H_i=p_i^2/2m$, astfel că (omițînd indicele i)

$$z=\frac{1}{V}\iiint\mathrm{d}\vec{r}\iiint\exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)\mathrm{d}\vec{p}=$$

$$=4\pi\int_0^\infty\exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)p^2\,\mathrm{d}p=(2\pi\,mkT)^{3/2},$$

în care elementul de volum din subspațiul impulsurilor a fost scris în coordonate sferice, $\mathrm{d}\vec{p}=p^2\,\mathrm{d}p\,\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$ și am utilizat formula (4) din anexa VIII_2. Atunci

$$Z_c=V^Nz^N=V^N(2\pi\,m\,k\,T)^{\frac{3N}{2}},\to F=-kT\ln Z_c=$$

$$=-NkT\ln V-\frac{3NkT}{2}\ln(2\pi mkT),$$

$$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=\frac{NkT}{V},\quad S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=$$

$$=\frac{3Nk}{2}\left[1+\ln(2\pi mkT)+\frac{2}{3}\ln V\right],$$

$$E=kT^2\left(\frac{\partial\ln Z_c}{\partial T}\right)_V=\frac{3\,NkT}{2},\to C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=\frac{3Nk}{2}.$$

b) Cînd se ia în considerație și energia de rotație, hamiltonianul unei particule este dat de expresia

$$H_i = \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2\mu r_0}\left(p_{\theta,i}^2 + \frac{p_{\varphi,i}^2}{\sin^2\theta}\right),$$

$$\left(M = m_1 + m_2;\ \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right),$$

unde r_0 este distanța dintre atomi în moleculă. Atunci

$$z = \frac{1}{V}\iiint \mathrm{d}\vec{r}\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\iiint \mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2MkT}}\mathrm{d}\vec{p}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{p_\theta^2}{2\mu r_0^2 kT}}\,\mathrm{d}p_\theta \times$$

$$\times\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{p_\varphi^2}{2\mu r_0^2\sin^2\theta kT}}\,\mathrm{d}p_\varphi.$$

Utilizînd integrala Poisson, dată de formula (2), din anexa $\mathrm{VIII_a}$, se găsește

$$z = (2\pi\, mkT)^{3/2}\, 8\pi^2 r_0^2 \mu\, kT = AT^{5/2},$$

$$A = 8\pi^2 r_0^2\, \mu\, k^{5/2}(2\pi M)^{3/2}.$$

De aici, procedînd ca în punctul a), va rezulta că în acest caz

$$P = \frac{NkT}{V}, \qquad S = N\ln(VA) + \frac{5N}{2}(\ln T + 1),$$

$$E = \frac{5NkT}{2}, \qquad C_V = \frac{5\,Nk}{2}.$$

76. În condițiile problemei, hamiltonianul sistemului este dat de expresia

$$H = \sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m} + \frac{p_M^2}{2M} + Mgz,$$

unde p_M și z sînt respectiv impulsul și coordonata pistonului de masă M. Întrucît : $Mg = Ps$, (s — suprafața pistonului), iar $sz = V$, distribuția canonică ia forma

$$\rho = \frac{1}{Z_c}\exp\left[-\frac{1}{kT}\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m} + \frac{p_M^2}{2M} + PV\right)\right],$$

unde

$$Z_c = \int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{PV}{kT}}\,\mathrm{d}V\left[\iiint\mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2mkT}}\mathrm{d}\vec{p}\iiint\mathrm{d}\vec{r}\right]^N\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{p_M^2}{2MkT}}\,\mathrm{d}p_M =$$

$$= (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}(2\pi MkT)^{\frac{1}{2}}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{PV}{kT}}V^N\mathrm{d}V =$$

$$= N!\,(2\pi m)^{\frac{3N+1}{2}}\left(\frac{M}{m}\right)^{\frac{1}{2}}(kT)^{\frac{5N+3}{2}}P^{-(N+1)}.$$

Pentru rezolvarea integralelor în raport cu impulsurile s-a făcut uz de formula (2) din anexa $\mathrm{VIII_a}$, iar în ceea ce privește integrala în raport cu volumul, cu ajutorul substituției $PV/kT = x$, am redus-o la o integrală Euler (vezi anexa VII).

Volumul mediu al sistemului se calculează astfel

$$\bar{V} = \int V\rho\,\mathrm{d}\Gamma =$$

$$= \frac{1}{Z_c}\int_0^{\infty}V\,\mathrm{e}^{-\frac{PV}{kT}}\mathrm{d}V\left[\iiint\mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2mkT}}\mathrm{d}\vec{p}\iiint\mathrm{d}\vec{r}\right]^N\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{p_M^2}{2MkT}}\,\mathrm{d}p_M =$$

$$= \frac{1}{Z_c}(2\pi\, mkT)^{\frac{3N}{2}}(2\pi\, MkT)^{\frac{1}{2}}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{PV}{kT}}V^{N+1}\,\mathrm{d}V =$$

$$= \frac{kT}{P}\,\frac{(N+1)!}{N!} = (N+1)\frac{kT}{P}.$$

Relația dedusă suplinește ecuația de stare a gazului în cazul cînd volumul sistemului nu este constant.

77. Fie o mărime $M = M(p_i, q_i)$, $(i = 1, \ldots, 3N)$. Ținînd seama de distribuția canonică

$$\rho = \frac{1}{Z_c} e^{-\frac{H}{kT}}, \qquad \text{unde} \qquad Z_c = \int e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma,$$

valoarea medie a mărimii M va fi dată de expresia

$$\bar{M} = \int M \rho \, d\Gamma = \frac{1}{Z_c} \int M e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma.$$

Derivînd această relație în raport cu mărimea $\theta = kT$, obținem

$$\frac{\partial \bar{M}}{\partial \theta} = -\frac{1}{Z_c^2} \frac{\partial Z_c}{\partial \theta} \int M e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma + \frac{1}{Z_c} \int M \frac{H}{\theta^2} e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma =$$

$$= \frac{1}{Z_c^2} \int e^{-\frac{H}{\theta}} \frac{H}{\theta^2} d\Gamma \int M e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma + \frac{1}{\theta^2} \overline{MH} = -$$

$$-\frac{1}{\theta^2} \bar{H}\bar{M} + \frac{1}{\theta^2} \overline{MH} = \frac{1}{\theta^2} (\overline{MH} - \bar{M}\bar{H}) =$$

$$= \frac{1}{\theta^2} \overline{(M - \bar{M})(H - \bar{H})}.$$

Punînd în această formulă $M = H$ și ținînd seama că $\bar{H} = E$, unde E este energia sistemului, iar $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$, se găsește: $\overline{(H - \bar{H})^2} = kT^2 C_V$.

78. Se calculează mai întîi integrala de stare în distribuția canonică

$$Z_c = \int e^{-\frac{H}{kT}} d^N\vec{r} d^N\vec{p} = V^N \left[\int_0^\infty e^{-\frac{cp}{kT}} 4\pi p^2 dp \right]^N =$$

$$= \left[4\pi V \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \int_0^\infty e^{-x} x^2 \, dx \right]^N =$$

$$= \left[4\pi V \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \Gamma(3) \right]^N = \left[8\pi V \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \right]^N,$$

unde a fost scris elementul de volum $d\vec{p}$ în coordonate sferice, $d\vec{p} = p^2 \, dp \sin\theta d\theta \, d\varphi$, iar în integrala obținută s-a folosit substituția $x = cp/kT$ ceea ce a condus la funcția lui Euler $\Gamma(3) = 2$. Cunoscînd integrala de stare se poate afla energia liberă a sistemului

$$F = -kT \ln Z_c = -NkT \ln \left[8\pi V \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \right],$$

iar de aici rezultă pentru un mol $(kN_A = R)$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V}; E = kT^2 \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} = 3RT, \rightarrow C_V = 3R.$$

Așadar, presiunea gazului este aceeași cu cea a unui mol de gaz ideal, dar energia internă și capacitatea calorică diferă respectiv de: $E = \frac{3RT}{2}$ și $C_V = \frac{3R}{2}$.

79. a) Energia potențială a unui dipol electric în cîmp extern este: $U = -(\vec{p} \cdot \vec{E}) = -pE \cos\theta$. Conform distribuției canonice, probabilitatea ca dipolul să fie plasat într-un unghi solid $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ (θ și φ sînt unghiurile într-un sistem de coordonate sferice cu centrul în centrul dipolului și cu axa z îndreptată de-a lungul cîmpului) este dată de relația

$$dW = \frac{1}{Z_c} e^{-\frac{U}{kT}} d\Omega = e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} \sin\theta d\theta d\varphi \left[\iint e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} \sin\theta d\theta d\varphi \right]^{-1}.$$

Atunci, polarizarea, adică momentul electric total al unității de volum al gazului va fi

$$P = n\bar{p}_z = n \int p \cos\theta \, dW,$$

unde $n = N/V$, este numărul de molecule în unitatea de volum. Înlocuind expresia lui dW și făcînd schimbarea de variabile $x = \cos\theta$, $A = pE/kT$, se găsește că

$$P = np\int_{-1}^{+1} x\,e^{Ax}\,dx\left[\int_{-1}^{+1} e^{Ax}\,dx\right]^{-1} = np\frac{d}{dA}\left[\ln\int_{-1}^{+1} e^{Ax}\,dx\right] =$$

$$= np\frac{d}{dA}\left[\ln\left(\frac{e^{A}-e^{-A}}{A}\right)\right] = np\,(\mathrm{cth}\,A - \frac{1}{A}) = npL(A),$$

în care $L(A) = L(pE/kT)$ este funcția lui Langevin.

b) În cazul temperaturilor mari sau cîmpurilor electrice slabe, raportul $A = pE/kT \ll 1$, astfel că dezvoltînd $\mathrm{cth}A$, care intră în funcția lui Langevin L, în serie se obține

$$\mathrm{cth}A \cong \frac{1}{A}\left(1 + \frac{A^2}{3}\right), \rightarrow L(A) = \mathrm{cth}A - \frac{1}{A} \cong \frac{A}{3} + 0(A^2).$$

Atunci

$$P = np\,L\left(\frac{pE}{kT}\right) \cong \frac{np^2E}{3kT} = \varkappa E, \rightarrow \varkappa = \frac{np^2}{3kT}.$$

Ca urmare, permitivitatea va avea expresia

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\varkappa = 1 + \frac{4\pi np^2}{3kT}, \qquad n = \left(\frac{N}{V}\right).$$

80. a) Conform ecuației fundamentale a termodinamicii și a expresiei entropiei date în enunț,

$$TdS = kT\,d\ln n = dE + PdV - \mu\,dN,$$

de unde, calculînd derivatele parțiale ale funcției $\ln n$, rezultă imediat formulele cerute.

b) Din termodinamică se știe că diferențiala energiei libere este dată de expresia

$$dF = -S\,dT - PdV + \mu\,dN.$$

Pe de altă parte, în statistică

$$dF = -d(kT\ln Z_c) = -k\ln Z_c\,dT - kTd(\ln Z_c).$$

Din cele două relații, avînd în vedere că $E = F + TS$, se obține

$$d\ln Z_c = \frac{E}{kT^2}dT + \frac{P}{kT}dV - \frac{\mu}{kT}dN,$$

ceea ce conduce la relațiile din enunț.

c) Se pleacă de la funcția $\Omega = -PV$, pentru care (vezi exercițiul 94, cap. II)

$$d\Omega = d(F - \mu N) = -SdT - PdV - Nd\mu.$$

În statistică

$$\Omega = -kT\ln Z \rightarrow d\Omega = -k\ln Z dT - kTd\ln Z.$$

Identificînd cele două expresii ale lui $d\Omega$, se găsește

$$d\ln Z = \frac{E - \mu N}{kT^2}\,dT + \frac{P}{kT}dV + \frac{N}{kT}d\mu,$$

unde s-a utilizat faptul că $G = \mu N = E - TS + PV$.

81. Probabilitatea ca sistemul să conțină un număr N de particule și să posede hamiltonianul H, este dată, conform distribuției macrocanonice, de formula

$$\rho d\Gamma = \frac{1}{h^{3N}N!}\exp\left(\frac{\Omega - H + \mu N}{kT}\right)d\Gamma,$$

unde s-a ținut seama de indiscernabilitatea particulelor identice. Pentru a găsi, cum cere problema, probabilitatea ca sistemul să posede N particule, se integrează relația de mai sus în raport cu toate stările energetice posibile ale sistemului, adică în raport cu variabilele spațiului fazelor

$$\rho_N = \int \rho\,d\Gamma = \frac{1}{h^{3N}N!}\exp\left(\frac{\Omega + \mu N}{kT}\right)\int\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)d^N\vec{r}\,d^N\vec{p}.$$

Întrucît s-a presupus că particulele sistemului nu interacţionează, $H = \sum_i p_i^2/2m$ şi ca urmare, utilizînd formula (4) din anexa VIII$_a$,

$$\int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \mathrm{d}^N\vec{r}\,\mathrm{d}^N\vec{p} = V^N\left[\int_0^\infty \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) 4\pi\, p^2\mathrm{d}p\right]^N =$$

$$= V^N\,(2\pi mkT)^{3N/2}.$$

Notînd $\lambda = h/(2\pi\, mkT)^{1/2}$,

$$\varrho_N = \frac{1}{N\,!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \exp\left(\frac{\Omega + \mu N}{kT}\right).$$

În virtutea condiţiei de normare,

$$\sum_{N=0}^{\infty} \varrho_N = 1, \text{ sau } \exp\left(\frac{\Omega}{kT}\right) \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N\,!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\,\mathrm{e}^{\frac{\mu}{kT}}\right)^N =$$

$$= \exp\left(\frac{\Omega}{kT}\right) \exp\left(\frac{V}{\lambda^3}\mathrm{e}^{\frac{\mu}{kT}}\right) = 1, \to \Omega = -kT\frac{V}{\lambda^3}\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right).$$

De aici rezultă: $\bar{N} = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \frac{V}{\lambda^3}\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$ şi deci $\Omega = -kT\bar{N}$. Ca urmare $\varrho_N = \frac{1}{N\,!}\,\mathrm{e}^{-\bar{N}}\,\bar{N}^N$,

ceea ce reprezintă într-adevăr o distribuţie de tip Poisson.

82. a) Plecînd de la distribuţia macrocanonică $\varrho = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}\right)$, impunem condiţia de normare

$$\mathrm{e}^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\frac{\mu N}{kT}} \int \mathrm{e}^{-\frac{H}{kT}}\,\mathrm{d}\Gamma = 1, \text{ sau } \mathrm{e}^{\frac{\Omega}{kT}} Z = 1, \to \Omega = -kT\ln Z.$$

Întrucît, după cum s-a văzut în exerciţiul 80, c), $\Omega = -PV$, rezultă într-adevăr că $PV = kT\ln Z$.

b) $\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}(-PV) = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V - \bar{N}\mathrm{d}\mu, \to$
$\bar{N} = \left(\frac{\partial(PV)}{\partial\mu}\right)_{V,T} = V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{V,T}$.

c) Relaţiile cerute se obţin imediat utilizînd următoarele expresii diferenţiale ale energiei interne şi entalpiei

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N; \quad \mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}N.$$

83. Ţinînd seama de indiscernabilitatea particulelor, suma statistică în distribuţia macrocanonică este

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}N\,!} \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \mathrm{d}\Gamma.$$

Deoarece în cazul gazului ideal $H = \sum_{i=1}^{N} p_i^2/2m$, iar $\mathrm{d}\Gamma = \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}\vec{r}_i\,\mathrm{d}\vec{p}_i$, $\mathrm{d}\vec{p} = 4\pi p^2\,\mathrm{d}p$,

$$\int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \mathrm{d}\Gamma = V^N\left[\int_0^\infty \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) 4\pi\, p^2\mathrm{d}p\right]^N =$$

$= V^N\,(2\pi\, mkT)^{3N/2}$, de unde, notînd $\lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$, rezultă că

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N\,!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\,\mathrm{e}^{\frac{\mu}{kT}}\right)N = \exp\left(\frac{V}{\lambda^3}\,\mathrm{e}^{\frac{\mu}{kT}}\right),$$

$$\to \Omega = -kT\ln Z = -kT\,\frac{V}{\lambda^3}\,\mathrm{e}^{\frac{\mu}{kT}}.$$

Cu ajutorul funcţiei Ω, se găseşte în mod succesiv

$$\bar{N} = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \frac{V}{\lambda^3}\mathrm{e}^{\frac{\mu}{kT}}, \; Z = \mathrm{e}^{\bar{N}} = \exp\left(\frac{V}{\lambda^3}\,\mathrm{e}^{\frac{\mu}{kT}}\right),$$

$$\to \mu = kT\,\ln\left(\frac{\bar{N}\lambda^3}{V}\right),$$

$$P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \frac{kT}{\lambda^3} e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{\bar{N} kT}{V},$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda^3} e^{\frac{\mu}{kT}} - \frac{\mu}{T} \frac{V}{\lambda^3} e^{\frac{\mu}{kT}} =$$

$$= \frac{5k\bar{N}}{2} - k\bar{N} \ln \left(\frac{\bar{N}\lambda^3}{V}\right).$$

84. Se știe că : $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$. De aici se găsește energia liberă

$$F = -\int P \mathrm{d}V + \text{const}\ (T). \tag{1}$$

Se face presupunerea că presiunea se determină cu ajutorul dezvoltării de virial

$$P = nRT\left(\frac{1}{V} + \frac{nB}{V^2} + \frac{n^2C}{V^3} + \ldots\right), \tag{2}$$

în care coeficienții de virial B, C etc. sînt funcții de temperatură. Dacă $B = C = \ldots = 0$, (2) se reduce la ecuația de stare a gazului ideal. Înlocuind (2) în (1), rezultă

$$F = nRT\left(-\ln V + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{2V^2} + \ldots\right) + \text{const}\ (T).$$

Punînd aici $B = C = \ldots = 0$, se regăsește expresia energiei libere a unui gaz ideal : $F_{id} = -nRT \ln V + \text{const}\ (T)$. Ca urmare, se poate scrie

$$F = F_{id} + nRT\left(\frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{2V^2} + \ldots\right),$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S_{id} - nR\left(\frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{2V^2} + \ldots\right) -$$

$$- nRT\left(\frac{n}{V}\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + \frac{n^2}{2V^2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} + \ldots\right).$$

85. a) Hamiltonianul unui gaz real : $H = H_{id} + H_{int} = H_{id} + \sum_{i<k} u_{ik}$. Atunci, integrala de stare a gazului va fi dată de expresia

$$Z_c = \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \mathrm{d}^N\vec{r}\, \mathrm{d}^N\vec{p} = \int \exp\left[-\frac{1}{kT}(H_{id} + \right.$$

$$\left. + \sum_{i<k} u_{ik})\right] \mathrm{d}^N\vec{r}\, \mathrm{d}^N\vec{p} = Z_{id} \frac{1}{V^N} \int \exp\left(-\frac{1}{kT}\sum_{i<k} u_{ik}\right) \mathrm{d}^N\vec{r} =$$

$$= Z_{id}\, Z_{int}.$$

Introducînd notația : $f_{ik} = \exp\left(-\frac{1}{kT} u_{ik}\right) - 1$,

$$\exp\left(-\frac{1}{kT}\sum_{i<k} u_{ik}\right) = \prod_{i<k} \exp\left(-\frac{u_{ik}}{kT}\right) = \prod_{i<k} (1 + f_{ik}) =$$

$$= (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \ldots (1 + f_{N-1,N}) = 1 +$$

$$+ \sum_{i<k} f_{ik} + \sum f_{ik} f_{mn} + \ldots \cong 1 + \sum_{i<k} f_{ik}.$$

În consecință, integrala de interacțiune va lua forma

$$Z_{int} \cong \frac{1}{V^N} \int \ldots \int (1 + \sum_{i<k} f_{ik})\, \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N =$$

$$1 + \frac{1}{V^2} \sum_{i<k} \iint f_{ik}\, \mathrm{d}\vec{r}_i\, \mathrm{d}\vec{r}_k = 1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int_0^\infty f(r)\, 4\pi r^2\, \mathrm{d}r \cong$$

$$\cong 1 + \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty f(r)\, 4\pi r^2\, \mathrm{d}r,$$

unde cu r a fost notată distanța dintre cele două molecule ce interacționează și elementul de volum a fost scris în coordonate sferice : $\mathrm{d}\vec{r} = 4\pi r^2\, \mathrm{d}r$. Înlocuind Z_{int} în expresia lui Z_c, se găsește că

$$Z_c = Z_{id}\left(1 + \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty f(r)\, 4\pi r^2\, \mathrm{d}r\right), \quad f(r) = \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) - 1.$$

Se calculează

$$4\pi\int_0^\infty f(r)\,r^2\,dr = -4\pi\int_0^d r^2\,dr + 4\pi\int_d^\infty (e^{-\frac{u_0 d^6}{kTr^6}} - 1)\,r^2\,dr \cong$$

$$\cong -\frac{4\pi d^3}{3} - \frac{4\pi u_0 d^6}{kT}\int_d^\infty \frac{dr}{r^4} = -\frac{4\pi d^3}{3}\left(1 - \frac{u_0}{kT}\right) =$$

$$= -8v_0\left(1 - \frac{u_0}{kT}\right),$$

unde $v_0 = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{d}{2}\right)^3$ este volumul părții rigide a moleculei. Ca urmare

$$Z_c = Z_{id}\left[1 - \frac{4N^2 v_0}{V}\left(1 - \frac{u_0}{kT}\right)\right].$$

b) $$E = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}\right)_V = E_{id} - \frac{4N^2 v_0 u_0}{V - 4N^2 v_0\left(1 - \frac{u_0}{kT}\right)}.$$

c) $$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = (C_V)_{id} - \frac{1}{kT^2}\frac{(4N^2 v_0 u_0)^2}{\left[V - 4N^2 v_0\left(1 - \frac{u_0}{kT}\right)\right]^2}.$$

Cap. IV

1. a) $\bar{\theta} = \sum_{i=1}^{6} \theta_i p_i$, unde p_i este probabilitatea unei valori date a temperaturii. În cazul analizat, diversele măsurători fiind echivalente, $p_i = 1/6$, $(i = 1, \ldots, 6)$. Ca urmare: $\bar{\theta} = \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{6}\theta_i = \frac{72{,}9}{6} = 12{,}15\ ^\circ\text{C}$.

b) $\overline{\theta^2} = \sum_{i=1}^{6}\theta_i^2 p_i = \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{6}\theta_i^2$, $\rightarrow [\overline{(\Delta\theta)^2}]^{1/2} = (\overline{\theta^2} - \bar{\theta}^2)^{1/2} = 1{,}52\ ^\circ\text{C}$

2. a) Conform principiului echipartiției, energia cinetică a unei molecule: $\bar{\varepsilon} = 3kT/2$. Atunci, energia medie pe care o posedă gazul va fi

$$E = N_A\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kN_A T = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}\cdot 8{,}31\cdot 10^3 \times$$

$$\times\, 273{,}16 = 3{,}4\cdot 10^3\ \text{kJ}.$$

b) Prin definiție: $\overline{(\Delta v)^2} = \overline{v^2} - \bar{v}^2$. Mărimea $\overline{v^2}$ se determină din egalitatea: $\bar{\varepsilon} = m\overline{v^2}/2 = 3kT/2$ și anume

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M}.$$

În ceea ce privește viteza medie ea se calculează astfel

$$\bar{v} = \int_0^\infty v\,f(v)\,dv, \text{ unde } f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Pe baza formulei (5) din anexa VIII$_a$, se găsește

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 \exp\left(\cdot\frac{mv^2}{2kT}\right)dv =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}.$$

Ca urmare: $\overline{(\Delta v)^2} = \overline{v^2} - \bar{v}^2 = \frac{RT}{M}\left(3 - \frac{8}{\pi}\right) = 0{,}453\,\frac{RT}{M}$, iar dispersia

$$[\overline{(\Delta v^2)}]^{1/2} = 0{,}673\left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2} =$$

$$= 0{,}673\left(\frac{8{,}31\cdot 10^3\cdot 273{,}16}{2{,}016}\right)^{1/2} = 715\ \text{m/s}.$$

3. a) Prin definiție

$$\overline{E^n} = Z_c^{-1} \int \dots \int E^n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \mathrm{d}^N\vec{r}\,\mathrm{d}^N\vec{p}, \text{ unde}$$

$$Z_c = \int \dots \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \mathrm{d}^N\vec{r}\,\mathrm{d}^N\vec{p}.$$

Întrucît gazul fiind ideal energia lui depinde doar de impulsurile particulelor, integralele în raport cu coordonatele pot fi efectuate în mod independent ceea ce dă factorul V^N care se simplifică. Din același motiv, printr-o substituție de variabilă, elementul de volum din subspațiul $3N$ dimensional al impulsurilor, poate fi înlocuit cu cel cuprins între sferele corespunzătoare valorilor energiei E și $E + \mathrm{d}E$. După cum s-a văzut în exercițiul 34 din cap. III, volumul sferei $3N$ dimensionale, cu raza $R \sim E^{1/2}$, este $\sim E^{3N/2}$, de unde, diferențiind în raport cu energia, se obține că volumul păturii sferice va fi $\sim E^{(3N/2)-1}\,\mathrm{d}E$. Utilizînd funcția Γ din anexa VII, se găsește

$$\overline{E^n} = \frac{\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{3N}{2}-1+n}\,\mathrm{d}E}{\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{3N}{2}-1}\,\mathrm{d}E} = (kT)^n \frac{\int_0^\infty \mathrm{e}^{-x} x^{\frac{3N}{2}-1+n}\,\mathrm{d}x}{\int_0^\infty \mathrm{e}^{-x} x^{\frac{3N}{2}-1}\,\mathrm{d}x} =$$

(1)

$$= (kT)^n \frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+n\right)}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}.$$

b) Aplicînd formula (1) pentru cazurile : $n = 1$, $n = 2$, se obține

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{3Nk^2T^2}{2}.$$

c) $\delta_E \equiv \dfrac{[\overline{(\Delta E)^2}]^{1/2}}{\bar{E}} = \left(\dfrac{2}{3N}\right)^{1/2}$.

4. Prin definiție

$$\overline{(E - \bar{E})^3} = \overline{E^3 - 3E^2\bar{E} + 3E\bar{E}^2 - \bar{E}^3} = \overline{E^3} - 3\overline{E^2}\,\bar{E} + 2\bar{E}^3.$$

În distribuția canonică

$$\bar{E} = \frac{1}{Z_c} \int E \exp(-\beta E)\,\mathrm{d}\Gamma = -\frac{1}{Z_c}\frac{\partial Z_c}{\partial \beta}, \quad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right).$$

Se calculează derivata

$$\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}\left(\frac{1}{Z_c}\frac{\partial Z_c}{\partial \beta}\right) = \frac{3}{Z_c^2}\left(\frac{\partial^2 Z_c}{\partial \beta^2}\right)\left(\frac{\partial Z_c}{\partial \beta}\right) - \frac{1}{Z_c}\left(\frac{\partial^3 Z_c}{\partial \beta^3}\right) -$$

$$- \frac{2}{Z_c}\left(\frac{\partial Z_c}{\partial \beta}\right)^3 = -3\overline{E^2}\,\bar{E} + \overline{E^3} + 2\bar{E}^3 \equiv \overline{(E - \bar{E})^3}.$$

Pe de altă parte, ținînd seama de valoarea lui β precum și de faptul că $C_V = \left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_V$, se găsește

$$\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left[kT^2\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)\right] = kT^2\frac{\partial}{\partial T}(kT^2 C_V) =$$

$$= k^2T^2\left(2TC_V + T^2\frac{\partial C_V}{\partial T}\right).$$

Identificînd cele două expresii ale derivatei $\dfrac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \beta^2}$ se ajunge la (1). Formula (2) se obține din (1) dacă se consideră că : $\bar{E} = \dfrac{3NkT}{2}$; $C_V = \dfrac{3Nk}{2}$.

5. În cazul unui oscilator armonic, conform teoremei de virial (vezi exercițiul 50, a), cap. III), vom avea : $a\,\overline{\varphi^2}/2 = kT/2$, de unde, deoarece $\bar{\varphi} = 0$, rezultă

$$\Delta\varphi = [\overline{(\varphi - \bar{\varphi})^2}]^{1/2} = \left(\frac{kT}{a}\right)^{1/2}.$$

6. a) Fiecare moleculă se plasează în una dintre jumătățile vasului cu probabilitatea 1/2. Moleculele fiind independente, probabilitatea ca toate să se concentreze în aceeași jumătate de vas este $P_{2N} = 1/2^{2N}$, ceea ce reprezintă un număr extrem de mic atunci cînd N este mare. Dacă interesează probabilitatea ca n molecule să fie în una dintre jumătățile

vasului, fără a preciza care anume, aceasta va fi egală cu: $P_n = C_{2N}^n \frac{1}{2^{2n}}$, cu cazurile extreme: $C_{2N}^{2N} = C_{2N}^0 = 1$. În starea de echilibru, care are o probabilitate maximă, $n = N$.

b) Deoarece fiecare moleculă se poate plasa în una dintre jumătățile vasului, numărul total de stări microscopice va fi $W = 2^{2N}$. Microstările corespunzătoare stării celei mai probabile (de echilibru), cînd în fiecare jumătate a vasului sînt cîte N particule, sînt în număr de $W_0 = \frac{(2N)!}{N!\,N!}$. Pentru a compara pe W cu W_0, se calculează pe baza formulei lui Stirling (5) din anexa VII

$$\ln \frac{W_0}{W} = \ln (2N)! - 2 \ln N! - 2N \ln 2 \cong$$

$$\cong -\frac{1}{2} \ln (\pi N), \rightarrow \frac{W_0}{W} = \frac{1}{(\pi N)^{1/2}}.$$

Prin urmare, microstările corespunzătoare stării de echilibru sînt doar o fracțiune de ordinul $N^{-1/2}$ din numărul total de microstări ce se pot realiza cu egală probabilitate în decursul timpului.

c) În cazul în care în cele două jumătăți ale vasului sînt respectiv $N + n$ și $N - n$ particule, numărul de microstări este

$$W_n = \frac{2N!}{(N+n)!\,(N-n)!}.$$

Ținînd seama de formula: $\ln (1 \pm x) \cong \pm x - \frac{x^2}{2} \pm \ldots$, se obține atunci

$$\ln W_n = \ln W_0 - \frac{n^2}{N}, \rightarrow W_n = W_0 \exp\left(-\frac{n^2}{N}\right),$$

ceea ce arată că probabilitatea este maximă cînd $n = 0$. Dacă n crește, prin valori pozitive sau negative, probabilitatea scade după legea lui Gauss.

7. Fluctuațiile diverselor mărimi fizice determină fluctuații ale entropiei. Ca mărime aditivă: $\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_0$, unde indicele c se referă la corp, iar o — la mediu. În virtutea

formulei lui Boltzmann, $S = k \ln W$. Atunci, probabilitatea ca parametrul x să varieze în intervalul Δx, este dată de formula

$$\rho(x)\,\Delta x \sim \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)\Delta x = \exp\left(\frac{\Delta S_c + \Delta S_0}{k}\right)\Delta x.$$

Sistemul total fiind izolat, energia și volumul lui sînt constante, astfel încît $\Delta E_c + \Delta E_0 = 0$, $\Delta V_c + \Delta V_0 = 0$. Ecuația fundamentală a termodinamicii pentru corp poate fi scrisă sub forma: $\Delta E_c = T_0 \Delta S_c - P_0 \Delta V_c + L$, unde L este lucrul mecanic al fluctuațiilor, efectuat la trecerea reversibilă a corpului din starea de echilibru în cea caracterizată prin deviațiile: ΔE, ΔS, ΔV, ΔP ale mărimilor corespunzătoare. Pentru mediu, avem în mod analog: $\Delta E_0 = T_0 \Delta S_0 - P_0 \Delta V_0$. În consecință,

$$\Delta S_c + \Delta S_0 = -\frac{L}{T_0} = -\frac{\Delta E_c + P_0 \Delta V_c - T_0 \Delta S_c}{T_0},$$

$$\rightarrow \rho(x) \sim e^{-\frac{\Delta E_c + P_0 \Delta V_c - T_0 \Delta S_c}{kT_0}}.$$

Dacă fluctuațiile sînt mici

$$\Delta E \cong \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta V + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V (\Delta S)^2 + \right.$$

$$\left. + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S (\Delta V)^2\right].$$

Ținînd cont că: $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T$; $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P$, se găsește

$$\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\Delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta V\right]\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial S}\right)_V \Delta S =$$

$$= \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Delta S = \Delta T \Delta S,$$

$$\left[\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta S\right]\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial V}\right)_S \Delta V =$$

$$= \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta V = -\Delta P \Delta V,$$

ceea ce conduce la

$$(1) \qquad \rho(x) \sim \exp\left(-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2kT_0}\right).$$

8. a) Lucrînd în variabile V și T, se poate scrie

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V;$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta P + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V.$$

În virtutea relațiilor

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ (vezi exercițiul } 49_a\text{,}$$

cap. II); $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0,$

rezultă

$$\Delta S = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V.$$

Înlocuind ΔS și ΔP în formula (1) din exercițiul precedent, se găsește că

$$\rho(x) \sim \exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 - \left|\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T \frac{(\Delta V)^2}{2kT}\right].$$

Expresia aceasta este formată din doi factori independenți și anume

$$(1) \quad \rho(T)\,\Delta T \sim e^{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2} \Delta T, \; \rho(V)\Delta V \sim e^{-\frac{(\Delta V)^2}{2kT}\left|\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T} \Delta V,$$

care sînt ambii distribuții de tip Gauss, adică sînt de forma : $\rho(y) = C \exp(-ay^2/2)$, unde constanta C rezultă din condiția de normare

$$C\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{ay^2}{2}\right) dy = 1, \quad \to C = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^{1/2},$$

iar

$$\overline{y^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 \rho(y)\, dy = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 \exp\left(-\frac{ay^2}{2}\right) dy = \frac{1}{a}.$$

Ca urmare, distribuția gaussiană devine

$$(2) \qquad \rho(y) = C \exp\left(-\frac{y^2}{2\overline{y^2}}\right).$$

Confruntarea formulelor (1) cu (2), arată că

$$\overline{(\Delta T)^2} = kT^2/C_V; \quad \overline{(\Delta V)^2} = kT\left|\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T; \quad \overline{\Delta V \Delta T} = 0.$$

b) Cu ajutorul ecuației de stare : $PV = NkT$, se stabilește pentru gazul ideal că : $\overline{(\Delta V)^2} = kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = V^2/N.$

9. a) Se scriu variațiile ΔV și ΔT în variabile P și S. Procedînd mai departe ca în punctul a) al exercițiului precedent, rezultă

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_P; \quad \overline{(\Delta P)^2} = -kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S; \quad \overline{\Delta S \Delta P} = 0.$$

b) Se pleacă de la expresiile pentru $\overline{(\Delta S)^2}$ și $\overline{(\Delta P)^2}$, deduse în punctul a). Utilizînd ecuația adiabatei $PV^\gamma =$ $=$ const precum și ecuația de stare a gazului ideal, $PV =$ $= nRT$, ele devin

$$\overline{(\Delta S)^2} = knc_P; \quad \overline{(\Delta P)^2} = -kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = kT\gamma\frac{P}{V} = \gamma\frac{P^2}{N}.$$

Aici : n este numărul de kilomoli, c_P — căldura specifică molară și N — numărul mediu de particule în volumul $V = 1$ mm^3. Din ecuația de stare

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{10^{-9}}{8{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot 2000} = 6{,}01 \cdot 10^{-17},$$

$$\to N = nN_A = 3{,}16 \cdot 10^{10}.$$

În ceea ce privește c_P și γ, pentru un gaz monoatomic, conform principiului echipartiției (vezi exercițiul 54, cap. III), acestea vor fi: $c_P = \frac{5R}{2}$, $\gamma = \frac{5}{2}$.

Atunci

$$\overline{(\Delta S)^2} = knc_P = kn\frac{5R}{2} = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 6{,}01 \cdot 10^{-17} \times$$

$$\times \frac{5}{2} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 = 1{,}72 \cdot 10^{-35}\ \mathrm{J^2/K^2},$$

$$\rightarrow [\overline{(\Delta S)^2}]^{1/2} = 4{,}15 \cdot 10^{-18}\ \mathrm{J/K}.$$

$$\overline{(\Delta P)^2} = \gamma \frac{P^2}{N} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 3{,}61 \cdot 10^{10}} = 6{,}9 \cdot 10^{-11}\ (\mathrm{N/m^2})^2;$$

$$[\overline{(\Delta P)^2}]^{\frac{1}{2}} = 8{,}3 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{N/m^2}.$$

10. Lucrînd în variabile V, T și utilizînd rezultatele exercițiilor precedente, se găsește

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V, \rightarrow \overline{\Delta P \Delta T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \overline{(\Delta T)^2} +$$

$$+ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta V \Delta T} = kT^2 \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

În mod analog, se stabilește că: $\overline{\Delta V \Delta S} = kT \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

11. Procedînd ca în exercițiul precedent și folosind rezultatele exercițiilor 8 și 9 se determină că: $\overline{\Delta V \Delta P} = -kT$, $\overline{\Delta S \Delta T} = kT$.

12. După cum s-a arătat în exercițiul 8

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{nc_V}, \qquad \overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

în care n este numărul de kilomoli, iar c_V — căldura specifică molară. Întrucît la 300 K în molecule nu sînt excitate încă vibrațiile, pe baza principiului echipartiției energiei avem $c_V = \frac{5R}{2}$ (vezi exercițiul 53, cap III), astfel că fluctuația relativă a temperaturii va fi

$$\delta_T = \left[\frac{\overline{(\Delta T)^2}}{T^2}\right]^{1/2} = \left(\frac{k}{nc_V}\right)^{1/2} = \left(\frac{2k}{5Rn}\right)^{1/2} =$$

$$= \left(\frac{2}{5N}\right)^{1/2}, \quad (kN = nR).$$

De asemenea, folosind ecuația de stare a gazului ideal, se obține

$$\delta_V = \left[\frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2}\right]^{1/2} = \left(\frac{kT}{PV}\right)^{1/2} = N^{-1/2},$$

unde $N = \frac{PV}{kT} = \frac{10^{-6} \cdot 10^5 \cdot 10^{-18}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 24{,}15$. Ca urmare, $\delta_T = 0{,}129$, $\delta_V = 0{,}203$.

Valorile relativ mari ale fluctuațiilor obținute se datoresc presiunii mari și faptului că volumul considerat este mic.

13. Fie formula fluctuației pătratice medii a volumului, dedusă în exercițiul 8, a,

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Considerînd, N, numărul de particule al sistemului fix, de aici se obține următoarea expresie pentru fluctuația pătratică medie a densității numărului de particule, $n = N/V$

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{\left(\Delta \frac{N}{V}\right)^2} = \frac{N^2}{V^4} \overline{(\Delta V)^2} = -\frac{kTN^2}{V^4} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Evident, același rezultat se aplică și unui sistem cu volumul V fix și numărul de particule fluctuant. Ca urmare

$$\overline{(\Delta N)^2} = V^2 \overline{(\Delta n)^2} = -\frac{kTN^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{kTN^2}{nRT} = N.$$

În cazul considerat, din datele problemei, se obține : $N = PV/kT = 2{,}69 \cdot 10^7$. Atunci

$$[\overline{(\Delta N)^2}]^{1/2} = N^{1/2} = 5180\,;$$

$$\delta_N = \frac{[\overline{(\Delta N)^2}]^{1/2}}{N} = N^{-1/2} = 0{,}19 \cdot 10^{-3}.$$

14. Prin definiție, coeficienții de corelare căutați sînt dați de expresiile

$$r_{\Delta T,\,\Delta V} = \frac{\Delta\overline{T\Delta V}}{[\overline{(\Delta T)^2}\;\overline{(\Delta V)^2}]^{1/2}}\,; \qquad r_{\Delta T,\,\Delta P} = \frac{\Delta\overline{T\Delta P}}{[\overline{(\Delta T)^2}\;\overline{(\Delta P)^2}]^{1/2}}.$$

Utilizînd formula (1) din exercițiul 8, avem

$$\overline{\Delta T\Delta V} = \iint \Delta T\Delta V\, \rho(\Delta T, \Delta V)\, \mathrm{d}\Delta T\, \mathrm{d}\Delta V \sim$$

$$\sim \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta T\Delta V \exp\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2kT} - \frac{C_V(\Delta T)^2}{2kT^2}\right] \times$$

$$\times \mathrm{d}\Delta T\mathrm{d}\Delta V = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta V \exp\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2kT}\right] \mathrm{d}\Delta V \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta T \exp\left[-\right.$$

$$\left. - \frac{C_V(\Delta T)^2}{2kT^2}\right] \mathrm{d}\Delta T = 0.$$

În virtutea imparității integrandelor, ambii factori se anulează. Rezultă atunci $r_{\Delta T;\,\Delta V} = 0$, întrucît $\overline{(\Delta T)^2}$ și $\overline{(\Delta V)^2}$ sînt diferiți de 0 (vezi exercițiul 8, a)). Deci fluctuațiile temperaturii și volumului nu sînt corelate.

Pentru calculul celui de-al doilea coeficient de corelare se evaluează

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T, \;\rightarrow$$

$$\overline{\Delta P\Delta T} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta V\Delta T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \overline{(\Delta T)^2}.$$

După cum s-a arătat în exercițiul 8_a și 9_a

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{C_V}, \qquad \overline{(\Delta P)^2} = -\,kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S.$$

Atunci, ținînd seama de ecuația de stare $PV = NkT$ precum și de ecuația adiabatei $PV^\gamma = \text{const}$, se obține

$$\overline{\Delta P\Delta T} = \frac{kT^2}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \;\rightarrow r_{\Delta T,\,\Delta P} = \left(\frac{Nk}{C_P}\right)^{1/2} \qquad (C_P = \gamma C_V).$$

În cazul unui gaz monoatomic, din principiul echipartiției rezultă $C_P = 5R/2$ (vezi exercițiul 54_a, cap. III), astfel că : $r_{\Delta T,\,\Delta P} = (2/5)^{1/2} = 0{,}63$.

15. a) $\bar{R} = \sum_{i=1}^{N} \vec{s}_i = 0.$

b) $[\overline{(\Delta R)^2}]^{1/2} = (\overline{R^2} - \bar{R}^2)^{1/2} = [\overline{R^2}]^{1/2}.$

$$\overline{R^2} = \sum_{i=1}^{N} \overline{s_i^2} = \sum_{i=1}^{N} l^2 = Nl^2, \;\rightarrow [\overline{(\Delta R)^2}]^{1/2} = (\overline{R^2})^{1/2} = lN^{1/2}.$$

16. a) Se scrie bilanțul forțelor ce acționează asupra particulei

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -\,h\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + F(t),\; h = 6\pi a\eta \text{ (legea lui Stokes)},$$

unde $F(t)$ este forța fluctuantă cu care moleculele lichidului acționează asupra particulei. Ținînd seama de identitatea : $x\dfrac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x^2 - \left(\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2$, ecuația respectivă, după înmulțirea cu x, devine

$$\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x^2 - m\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 = -\frac{h}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2 + xF(t).$$

Se mediază această ecuație, observînd că : $\overline{m\left(\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2} = m\overline{v_x^2} = kT$, conform principiului echipartiției energiei,

iar $\overline{xF(t)} = \bar{x}\bar{F}(t) = 0$, întrucît mărimile x și F sînt independente și în plus $\bar{F}(t) = 0$. Se obține atunci

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\overline{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2}\right) - \frac{kT}{m} = -\frac{h}{2m}\overline{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2}, \text{ sau } \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} + \frac{h}{m}y = \frac{2kT}{m}.$$

Soluția acestei ecuații se compune din soluția generală a ecuației omogene, plus o soluție particulară a ecuației neomogene

$$\overline{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2} = A\exp\left(-\frac{ht}{m}\right) + \frac{2kT}{h}, \qquad A = \text{const.}$$

Presupunînd $t \gg m/h$, se poate neglija exponențiala în raport cu celălalt termen, de unde rezultă, prin integrare,

$$\overline{x^2} = \frac{2kTt}{6\pi a\eta} \quad \text{(formula lui Einstein).}$$

b) Înlocuind în relația lui Einstein $k = R/N_A$, se găsește

$$\overline{x^2} = \frac{RTt}{3\pi a\eta N_A}, \quad \rightarrow N_A = \frac{RTt}{3\pi a\eta}(\overline{x^2})^{-1}.$$

17. Conform relației lui Einstein dedusă în exercițiul precedent

$$\overline{x^2} = \frac{kTt}{3\pi a\eta}, \quad \rightarrow \overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} =$$

$$= \frac{kTt}{a\pi\eta}, \quad (\overline{r^2})^{1/2} = \left(\frac{kTt}{\pi a\eta}\right)^{1/2}.$$

18. În drumul său, molecula aleasă se ciocnește cu toate moleculele ale căror centre sînt la o distanță nu mai mare decît $2r_0$ (unde r_0 este raza moleculei). S-a presupus valabil modelul moleculelor rigide. Pentru simplitate, se consideră toate moleculele fixe, cu excepția celei alese, care se mișcă cu o viteză relativă v_{rel} și posedă masa redusă $\mu = m/2$ (dacă moleculele au aceeași masă). Atunci, în timp

de o secundă, ea se va ciocni cu toate moleculele ale căror centre se găsesc în interiorul cilindrului cu suprafața bazei $= \pi(2r_0)^2$ și înălțimea $= v_{\mathrm{rel}}$, adică cu $nv_{\mathrm{rel}}4\pi r_0^2$ molecule, unde n este numărul de molecule din unitatea de volum. Notînd numărul de ciocniri pe secundă cu N_1, vom avea: $\bar{N}_1 = 4\pi r_0^2\, n\bar{v}_{\mathrm{rel}}$. Cu ajutorul distribuției Maxwell după viteze, se găsește că: $\bar{v}_{\mathrm{rel}} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$, (vezi exercițiul 58, b), cap. III), ceea ce, ținînd seama că densitatea gazului $\rho = mn$, conduce la: $\bar{N}_1 = 16\, r_0^2\rho\left(\frac{\pi kT}{m^3}\right)^{1/2}$.

19. În ipoteza că electronii se supun distribuției Maxwell,

$$j_x = e\int v_x\,\mathrm{d}n = en\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_{v_{0x}}^{\infty} v_x\,\mathrm{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\,\mathrm{d}v_x\iint_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{m(v_y^2+v_z^2)}{2kT}}\,\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z,$$

unde: n este numărul de electroni în unitate de volum, e — sarcina electronului, m — masa lui, iar v_{0x} se determină din condiția ca $mv_{0x}^2/2 = e\varphi$. Integrala în raport cu v_x se calculează nemijlocit, ea fiind de tipul $\mathrm{e}^{-ay}\,\mathrm{d}y$. În ce privește integralele după v_y și v_z, ele se calculează utilizînd formula (2) din anexa VIII$_a$. Ca urmare, se obține formula clasică a lui Richardson

$$j_x = ne\bar{v}\frac{1}{4}\exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right), \qquad \left(\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}\right).$$

20. Fluxul moleculelor ce traversează în direcția axei x, în unitate de timp o secțiune s, poate fi calculat pe baza distribuției Maxwell și a formulei (2) din anexa VIII$_a$, după cum urmează

$$j = s\int v_x\,\mathrm{d}n = sn\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty} v_x\,\mathrm{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\,\mathrm{d}v_x\iint_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{m(v_y^2+v_z^2)}{2kT}}\,\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

$$= sn\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\,\mathrm{d}\left(\frac{v_x^2}{2}\right) = sn\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2},$$

unde n este densitatea numărului de particule. Deoarece $P = nKT$, vom avea

$$j = s\frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \sim \frac{P}{T^{1/2}}.$$

Pentru stări staționare, fluxul în unitate de timp din vasul 1 în vasul 2 este egal cu fluxul corespunzător din vasul 2 în vasul 1, ceea ce este posibil doar dacă : $P_1/T_1^{1/2} = P_2/T_2^{1/2}$.

21. a) Se consideră energia plasmei de forma : $E = E_{id} + E'$, unde E_{id} este energia plasmei considerată un gaz ideal, iar $E' = \frac{N}{2}(e\varphi_+(0) - e\varphi_-(0))$ este energia medie a interacțiunii electrostatice a particulelor plasmei, $\varphi_+(0)$ și $\varphi_-(0)$ fiind potențialele create de toate sarcinile cu excepția uneia (>0 sau <0). Potențialele respective se determină din ecuația Poisson în care se ține seama că distribuția celor două sorturi de particule este o distribuție de tip Boltzmann, adică $\sim \exp\left(-(\pm)\frac{e\varphi}{kT}\right)$

$$\Delta\varphi = 4\pi en\left[\exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right)\right].$$

Aici $n = N/V$, este numărul de particule din unitatea de volum. În cazul temperaturilor înalte, $e\varphi \ll kT$, astfel încît dezvoltînd exponențialele în serie și limitîndu-ne la primii doi termeni ai lor, vom avea

$$\Delta\varphi = \varkappa^2\varphi, \text{ unde } \varkappa^2 = \frac{8\pi e^2 n}{kT}, \rightarrow \varphi(r) = \frac{c_1}{r}e^{-\varkappa r} + \frac{c_2}{r}e^{\varkappa r}.$$

Cerînd ca φ să aibă o valoare finită la ∞ și în locul unde se găsește sarcina însăși, se obține $c_1 = e$, $c_2 = 0$. Atunci : $\varphi_+(0) = -e\varkappa$, $\varphi_-(0) = e\varkappa$ și, ca urmare,

$$E = E_{id} - Ne^2\varkappa = E_{id} - Ne^2\left(\frac{8\pi e^2 N}{VkT}\right)^{1/2}.$$

b) Utilizînd relația $E = kT^2\frac{\partial \ln Z_c}{\partial T}$, cunoscută de la teoria ansamblului canonic, precum și faptul că energia liberă, $F = -kT\ln Z_c$, se poate scrie $E = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)$, de unde se găsește : $F = F_{id} - \frac{2}{3}Ne^2\left(\frac{8\pi e^2 N}{VkT}\right)^{1/2}$, iar apoi, ținînd seama că : $dF = -SdT - PdV$, rezultă

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} - \frac{Ne^2}{3}\left(\frac{8\pi e^2 N}{kTV^3}\right)^{1/2};$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S_{id} - \frac{Ne^2}{3}\left(\frac{8\pi e^2 N}{kT^3 V}\right)^{1/2},$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = (C_V)_{id} + \frac{Ne^2}{2}\left(\frac{8\pi e^2 N}{kT^3 V}\right)^{1/2}.$$

22. În absența cîmpului electric, viteza medie a electronilor este egală cu zero, deși ei se găsesc în agitație termică. În prezența unui cîmp $\vec{E}$, îndreptat după axa x, ei capătă accelerația : $-e\vec{E}/m$. Imediat după ciocnire, viteza electronului este egală cu 0. Ea crește apoi sub acțiunea cîmpului, astfel încît la sfîrșitul intervalului între două ciocniri succesive, viteza atinge valoarea : $-e\vec{E}\tau/m$. Electronul este din nou difuzat. Ca urmare, viteza lui devine din nou egală cu 0 ș.a.m.d. Media în raport cu timpul a vitezei sistemului de electroni, va fi $\bar{v}_x = -eE\tau/2m$, ceea ce dă pentru densitatea de curent : $j_x = -en\bar{v}_x = ne^2\tau E/2m$, unde n este numărul de electroni în unitatea de volum. Ținînd cont că : $j_x = \gamma E$, rezultă $\gamma = ne^2\tau/2m$.

23. În cazul unor stări staționare, $\left(\frac{\partial f}{\partial t} = 0\right)$ și omogene $\left(\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\right) = 0$), ecuația (1) se reduce la

$$\frac{eE}{m}\frac{\partial f}{\partial v_x} = \frac{f - f_0}{\tau}, \rightarrow f = f_0 + \frac{\tau eE}{m}\frac{\partial f}{\partial v_x} \cong f_0 + \frac{\tau eE}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_x}.$$

Considerînd că funcția f_0 este dată de distribuția lui Maxwell,

$$f_0 = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right), \rightarrow \frac{\partial f_0}{\partial v_x} = -f_0\frac{mv_x}{kT},$$

densitatea curentului electric este

$$j_x = -e\int v_x f\,\mathrm{d}v_x = \frac{\tau e^2 E}{kT}\int v_x^2 f_0\,\mathrm{d}v_x =$$

$$= \frac{\tau e^2 E}{kT}\, n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int v_x^2\, \mathrm{e}^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\,\mathrm{d}v_x =$$

$$= \frac{ne^2\tau}{m}E = \gamma E, \;\rightarrow \gamma = \frac{ne^2\tau}{m},$$

unde a fost utilizat faptul că $\int v_x f_0\,\mathrm{d}v_x = 0$, f_0 fiind funcție pară de v_x.

24. În cazul omogen $\left(\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = 0\right)$ și staționar $\left(\frac{\partial f}{\partial t} = 0\right)$, ecuația lui Boltzmann se reduce la

$$-e\vec{E}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \;\rightarrow f = f_0 + \tau e\vec{E}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cong f_0 + \tau e\vec{v}\cdot\vec{E}\,\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon},$$

unde s-a ținut seama că : $\frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cong \frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{p}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\vec{v}$. Atunci

$$\vec{j} = -e\int \vec{v} f\,\frac{2}{h^3}\,\mathrm{d}\vec{p} = e^2\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau\,\vec{v}\vec{v}\cdot\vec{E}\,\frac{2\mathrm{d}\vec{p}}{h^3}.$$

Factorul 2 ia în considerație spinul electronului. Deoarece $\vec{j} = \gamma\vec{E}$, în cazul de față conductibilitatea electrică va fi un tensor de componente

$$\gamma_{ik} = e^2\int \tau\, v_i\, v_k\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{2\mathrm{d}\vec{p}}{h^3}.$$

25. În absența cîmpului extern și a ciocnirilor, ecuația lui Boltzmann pentru funcția de distribuție $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ devine : $\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = 0$. La momentul $t = 0$, $f(\vec{r}_0, \vec{v}_0, 0) = \rho_0(\vec{r}_0) f_0(\vec{v})$,

unde $\rho_0(\vec{r}_0)$ este densitatea în momentul inițial, iar $f_0(\vec{v})$ este funcția de distribuție a lui Maxwell. Deoarece particulele se mișcă în virtutea inerției, la momentul t, $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{v}t$ și, ca urmare, $f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \rho_0(\vec{r} - \vec{v}t)\, f_0(\vec{v})$. Densitatea la momentul t va fi dată atunci de expresia

$$\rho(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t)\,\mathrm{d}\vec{v} = \int \rho_0(\vec{r} - \vec{v}t)\, f_0(\vec{v})\,\mathrm{d}\vec{v} =$$

$$= \frac{1}{t^3}\int \rho_0(\vec{r}_0)\, f_0\left(\frac{\vec{r} - \vec{r}_0}{t}\right)\mathrm{d}\vec{r}_0,$$

unde

$$f_0\left(\frac{\vec{r} - \vec{r}_0}{t}\right) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kTt^2}(r^2 - r_0^2 - 2\vec{r}\cdot\vec{r}_0)}.$$

Considerînd că distribuția $\rho_0(\vec{r}_0) = \rho_0(r_0)$ are simetrie sferică, se scrie elementul de volum în coordonate sferice $\mathrm{d}\vec{r}_0 = r_0^2\,\mathrm{d}r_0\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$ și se integrează în raport cu unghiurile θ și φ. Va rezulta astfel

$$\rho(\vec{r}, t) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\frac{1}{t^3}\int_0^\infty \rho_0(r_0)\, r_0^2\,\mathrm{d}r_0\,\mathrm{e}^{-\frac{m(r^2 - r_0^2)}{2kTt^2}}\int_0^\pi \mathrm{e}^{-\frac{mrr_0\cos\theta}{kTt^2}}\times$$

$$\times\,\mathrm{d}(-\cos\theta)\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi = \left(\frac{m}{2\pi kTt^2}\right)^{1/2}\frac{1}{r}\int_0^\infty\left[\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kTt^2}(r_0 - r)^2} -\right.$$

$$\left. - \mathrm{e}^{-\frac{m}{2kTt^2}(r_0 + r)^2}\right]\rho_0(r_0)\, r_0\,\mathrm{d}r_0.$$

Dar : $\rho_0(r_0) = \rho_0$, pentru $r_0 < a$ și $\rho_0 = 0$, pentru $r_0 > a$ și prin urmare

$$\rho(r, t) = \left(\frac{m}{2\pi kTt^2}\right)^{1/2}\rho_0\,\frac{1}{r}\,[j(r) - j(-r)],$$

$$j(r) = \int_0^a \mathrm{e}^{-\frac{m(r_0 - r)^2}{2kTt^2}}\, r_0\,\mathrm{d}r_0.$$

26. Ecuația lui Boltzmann se reduce în acest caz la termenul ciocnirilor, adică este de forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \iint (f'f_1' - ff_1)\, v_{\text{rel}}\, \sigma(\Omega)\, \mathrm{d}\vec{v}_1\, \mathrm{d}\Omega.$$

Atunci

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \int (\ln f + 1)\frac{\partial f}{\partial t}\,\mathrm{d}\vec{v} = \iiint (\ln f + 1)(f'f_1' - ff_1)\, v_{\text{rel}}\, \sigma(\Omega)\, \mathrm{d}\vec{v}\,\mathrm{d}\vec{v}_1\,\mathrm{d}\Omega.$$

Se observă că expresia pentru $\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$ rămîne invariantă față de permutările: 1) $\vec{v} \rightleftarrows \vec{v}_1$ cînd $f \rightleftarrows f_1$ și 2) $(\vec{v}, \vec{v}_1) \to (\vec{v}', \vec{v}_1')$, cînd: $ff_1 \to f'f_1'$, $\mathrm{d}\vec{v}\mathrm{d}\vec{v}_1 \to \mathrm{d}\vec{v}'\mathrm{d}\vec{v}_1'$, $v_{\text{rel}} \to v'_{\text{rel}}$. Ținînd cont că: $v'_{\text{rel}} = v_{\text{rel}}$, iar $\mathrm{d}\vec{v}'\,\mathrm{d}\vec{v}_1' = \mathrm{d}\vec{v}\,\mathrm{d}\vec{v}_1$, în virtutea teoremei lui Liouville,

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{4}\iiint (\ln f + \ln f_1 - \ln f' - \ln f_1')(f'f_1' - ff_1)\, v_{\text{rel}}\, \sigma(\Omega)\, \mathrm{d}\vec{v}\mathrm{d}\vec{v}_1\,\mathrm{d}\Omega.$$

De aici se vede că: $\ln(ff_1/f'f_1')$ este >0 sau <0 după cum $(f'f_1' - ff_1)$ este respectiv <0 sau >0. Cei doi factori fiind opuși ca semn, produsul lor va fi totdeauna $\leqslant 0$. Deci $\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} \leqslant 0$.

27. Se caută minimul funcției:

$H = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t)\, \mathrm{d}\vec{r}\mathrm{d}\vec{v}$, cu condiția

$$(1)\quad \int \left[\frac{mv^2}{2} + U(\vec{r})\right] f\,\mathrm{d}\vec{r}\mathrm{d}\vec{v} = E\ \text{const};\ \int f\mathrm{d}\vec{r}\mathrm{d}\vec{v} = N = \text{const}.$$

Aplicînd metoda multiplicatorilor lui Lagrange (vezi anexa IX), se utilizează funcția

$$H' = \int f\left\{\ln f + \alpha + \beta\left[\frac{mv^2}{2} + U(\vec{r})\right]\right\}\mathrm{d}\vec{r}\mathrm{d}\vec{v},$$

pentru care se impune ca

$$\frac{\mathrm{d}H'}{\mathrm{d}f} = \ln f + \alpha + 1 + \beta\left[\frac{mv^2}{2} + U\right] = 0, \qquad \frac{\mathrm{d}^2H'}{\mathrm{d}f^2} = \frac{1}{f} > 0$$

(condiția de minim). De aici, rezultă

$$f = A\exp\left\{-\beta\left[\frac{mv^2}{2} + U(\vec{r})\right]\right\}, \qquad (A = \mathrm{e}^{-(\alpha+1)}),$$

unde constantele A și β se găsesc din condițiile (1). Dacă $\beta = 1/kT$ (ceea ce se obține dacă se ia pentru U un cîmp concret dat, de exemplu $U = mgz$ și dacă se consideră expresia energiei, E, dată de principiul echipartiției: $E = 3NkT/2$), funcția f reprezintă distribuția Maxwell-Boltzmann.

28. În prezența unui cîmp extern, $U(\vec{r})$, ecuația lui Boltzmann se scrie sub forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{\nabla U}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \iint (f'f_1' - ff_1)\, v_{\text{rel}}\, \sigma(\Omega)\, \mathrm{d}\vec{v}_1\,\mathrm{d}\Omega.$$

Se constată în mod nemijlocit că distribuția Maxwell-Boltzmann,

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = A\exp\left\{-\frac{1}{kT}\left[\frac{mv^2}{2} + U(\vec{r})\right]\right\},$$

anulează partea stîngă a ecuației în condiții staționare. Partea dreaptă se anulează, de asemenea, în virtutea legii conservării energiei.

29. Se scrie ecuația lui Boltzmann sub forma

$$(1)\quad \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(fw_k) = \iiint P(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1')(f'f_1' - ff_1)\,\mathrm{d}\vec{v}_1\,\mathrm{d}\vec{v}'\,\mathrm{d}\vec{v}_1',$$

unde w_k sînt componentele accelerației, iar $P(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1')$ este densitatea de probabilitate a ciocnirii $(\vec{v}, \vec{v}_1) - (\vec{v}', \vec{v}_1')$. Fie

$\Psi(\vec{r}, \vec{v}, t)$ o funcţie oarecare şi $\overline{\Psi}(\vec{r}, t)$ — valoarea ei medie în raport cu viteza

$$\overline{\Psi}(\vec{r}, t) = \frac{\int \Psi(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r}, \vec{v}, t)\, d\vec{v}}{\int f(\vec{r}, \vec{v}, t)\, d\vec{v}},$$

care mai poate fi scrisă astfel

$$\overline{\Psi}(\vec{r}, t)\, \rho(\vec{r}, t) = \int \Psi(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r}, \vec{v}, t)\, d\vec{v}, \quad \text{unde}$$

(2)
$$\rho(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t)\, d\vec{v},$$

este densitatea numărului de particule. Ambele părţi ale ecuaţiei (1) se înmulţesc cu Ψ şi se integrează în raport cu $\vec{v}$. Partea stîngă a ecuaţiei obţinute se transformă după cum urmează

$$\int \Psi\left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k)\right] d\vec{v} = \int\left[\frac{\partial}{\partial t}(f\Psi) + \right.$$

$$+ \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k \Psi) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k \Psi) - f\left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \right.$$

(3)
$$\left.\left. + v_k \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial \Psi}{\partial v_k}\right)\right] d\vec{v} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho\overline{\Psi}) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\overline{\Psi v_k}) -$$

$$- \int f\left[\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\Psi v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(\Psi w_k)\right] d\vec{v},$$

unde în primii doi termeni s-au scos simbolurile $\frac{\partial}{\partial t}$ şi $\frac{\partial}{\partial x_k}$ în afara integralelor şi s-a folosit (2). Termenul trei dispare prin transformarea lui cu ajutorul teoremei lui Gauss într-o

integrală de suprafaţă, deoarece $f(\vec{r}, \vec{v}, t) \to 0$ cînd $v \to \infty$. După înmulţirea cu Ψ partea dreaptă a ecuaţiei (1) devine

(4) $$\iiiint P(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1')\,(f' f_1' - f f_1)\, \Psi(\vec{r}, \vec{v}, t)\, d\vec{v}\, d\vec{v}_1\, d\vec{v}'\, d\vec{v}_1'.$$

Se face apoi următoarea succesiune de schimbări de variabile

$$\vec{v} \to \vec{v}_1 \quad \vec{v}_1 \to \vec{v} \quad \vec{v}' \to \vec{v}' \quad \vec{v}_1' \to \vec{v}_1',$$

$$\vec{v} \to \vec{v}' \quad \vec{v}' \to \vec{v} \quad \vec{v}_1' \to \vec{v}_1' \quad \vec{v}_1 \to \vec{v}_1,$$

$$\vec{v} \to \vec{v}_1' \quad \vec{v}_1' \to \vec{v} \quad \vec{v}_1 \to \vec{v}' \quad \vec{v}' \to \vec{v}_1.$$

Ţinînd seama de proprietăţile de simetrie ale densităţii de probabilitate

$$P(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1') = P(\vec{v}_1, \vec{v}; \vec{v}', \vec{v}_1'),$$

$$P(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1') = P(\vec{v}', \vec{v}_1'; \vec{v}, \vec{v}_1),$$

$$P(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1') = P(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}_1', \vec{v}'),$$

relaţia (4) poate fi scrisă sub forma

(5) $$\frac{1}{4}\iiiint P(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1')\,(f' f_1' - f f_1)\,(\Psi + \Psi_1 - \Psi' -$$

$$- \Psi_1')\, d\vec{v}\, d\vec{v}_1\, d\vec{v}'\, d\vec{v}_1',$$

unde $\Psi_1 \equiv \Psi(\vec{r}, \vec{v}_1, t)$, $\Psi' \equiv \Psi(\vec{r}, \vec{v}', t)$ etc. Egalînd (3) şi (5) se obţine

$$\frac{\partial}{\partial t}(r\Psi) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\overline{\Psi v_k}) - \int f\left[\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\Psi v_k) + \right.$$

(6) $$\left. + \frac{\partial}{\partial v_k}(\Psi w_k)\right] d\vec{v} = \frac{1}{4}\iiiint P(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1')\,(f' f_1' - f f_1)\,(\Psi +$$

$$+ \Psi_1 - \Psi' - \Psi_1')\, d\vec{v}\, d\vec{v}_1\, d\vec{v}'\, d\vec{v}_1'.$$

Fie pe rînd în (6) : $\Psi = 1$, $\Psi = v_i$, $\Psi = v^2$. Partea dreaptă se anulează, în primul caz, în mod banal, iar în cazurile 2 și 3 în virtutea legilor de conservare ale energiei și impulsului pentru ciocniri. Ca urmare, se obține, pentru

$$\Psi = 1, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho \bar{v}_k) = 0 \text{ (legea conservării masei),}$$

$$\Psi = v_i, \quad \frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{v}_i) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho \overline{v_i v_k}) = \rho w_i \text{ (legea conservării impulsului),}$$

$$\Psi = v^2, \quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho \frac{\overline{v^2}}{2}\right) + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho \frac{\overline{v^2 v_k}}{2} k\right) = \rho \bar{v}_k w_k \text{ (legea conservării energiei).}$$

30. Cu ajutorul expresiei din enunț, se calculează densitatea spațială a entropiei și densitatea fluxului de entropie

$$\rho \bar{s} = -A \int f \ln f \, d\vec{v} = -A\rho \overline{\ln f},$$

$$\rho \overline{\vec{v}s} = -A \int f \vec{v} \ln f \, d\vec{v} = -A\rho \overline{\vec{v} \ln f}.$$

Se vede de aici că mărimea $-A \ln f$ reprezintă entropia unei particule. În continuare, se utilizează ecuația (6) din exercițiul 29 în care punem $\Psi = -\ln f$. Termenul al doilea din stînga se anulează în virtutea legii conservării masei. Într-adevăr

$$\int f \left[\frac{\partial}{\partial t} + v_k \frac{\partial}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial}{\partial v_k}\right] \ln f \, d\vec{v} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k)\right] d\vec{v} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k)\right] d\vec{v} =$$

$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho \bar{v}_k) = 0.$$

Atunci, ecuația (6) din exercițiul 29 poate fi scrisă ca o ecuație de continuitate pentru densitatea de entropie, dar cu surse

în partea dreaptă

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{s}) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho \bar{s} \bar{v}_k) = Q,$$

$$Q = \frac{1}{4} \iiint\!\!\iint P(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}_1')(f' f_1' - f f_1) \times$$

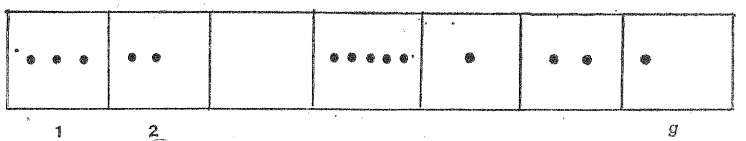
$$\times \ln \frac{f_1 f'}{f f_1} \, d\vec{v} \, d\vec{v}_1 \, d\vec{v}' \, d\vec{v}_1'.$$

Inegalitatea evidentă : $(x - y) \ln \frac{x}{y} \geqslant 0$, arată că $Q \geqslant 0$. Așadar, pentru un sistem închis, entropia poate doar să crească, sau, dacă are loc egalitatea : $f' f_1' = f f_1$, să rămînă constantă (legea creșterii entropiei).

Cap. V

1. a) Numărul de distribuții posibile a N obiecte discernabile în m celule se obține împărțind numărul total de permutări, $N!$, cu numărul de permutări nedistincte a obiectelor ce fac parte din aceeași celulă : $n_i!$ $(i = 1,2, \ldots, m)$. Așadar, $W = N! / \prod_{i=1}^{m} n_i!$.

b) Pentru a calcula cîte posibilități sînt de a distribui N obiecte indiscernabile în g celule, fără a limita numărul obiectelor dintr-o celulă, se pleacă de la cazul particular din figură



Obținerea unei configurații distincte de aceasta nu se poate face prin permutarea obiectelor sau a pereților despărțitori căci și unele și celelalte sînt mărimi indiscernabile și deci totalul celor $N!$ permutări ale obiectelor și $(g - 1)!$ ale pere-

ţilor nu duc la stări distincte. În schimb, permutarea unui obiect cu un perete despărţitor schimbă configuraţia iniţială (vezi figura). Pornind de la această observaţie se concepe totalitatea permutărilor celor $N + g - 1$ mărimi indiscernabile, adică $(N + g - 1)!$, ca produsul dintre permutările distincte, W şi cele nedistincte, care sînt, respectiv, $N!$ şi $(g - 1)!$. Prin urmare

$$(N + g - 1)! = W N! \, (g - 1)!, \rightarrow \; W = \frac{(N + g - 1)!}{N! \, (g - 1)!}.$$

c) Prima particulă se poate plasa în oricare dintre cele g celule. A doua se poate plasa în una dintre cele $g - 1$ celule rămase, a treia în $g - 2$ etc. Numărul de căi de aranjare a N particule indiscernabile în g celule, aşa fel ca într-o celulă să nu fie mai mult de o particulă, va fi, prin urmare,

$$W = \frac{g(g-1) \ldots (g - N + 1)}{N} = \frac{g!}{N! \, (g - N)!} = C_g^N.$$

2. Notînd cu N_+ numărul de particule din starea cu energia ε_0, iar cu N_- cel din starea $-\varepsilon_0$, vom avea pentru energia întregului sistem şi numărul total de particule

$$E = M\varepsilon_0 = N_+ \varepsilon_0 - N_- \varepsilon_0, \quad N = N_+ - N_-.$$

În aceste condiţii, probabilitatea termodinamică este dată de expresia

$$W_M = \frac{N!}{N_+! \, N_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{N - M}{2}\right)! \left(\frac{N + M}{2}\right)!}$$

şi ca urmare, entropia sistemului

$$S = k \ln W_M \cong k \left[N \ln N - \frac{(N-M)}{2} \ln \frac{(N-M)}{2} - \right.$$

$$\left. - \frac{(N+M)}{2} \ln \frac{(N+M)}{2} \right],$$

unde s-a utilizat formula lui Stirling $\ln n! \cong n \ln n - n$. Ştiind entropia, se poate calcula temperatura

$$(1) \qquad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial S}{\partial M} = \frac{k}{2\varepsilon_0} \ln \frac{N - M}{N + M}.$$

Această relaţie prevede posibilitatea $T < 0$ pentru $M > 0$ ($N_+ > N_-$ — sisteme cu inversiune de populaţie). Considerînd doar domeniul normal, cînd $M < 0$ ($E < 0$), din (1) rezultă

$$\frac{N - M}{N + M} = \frac{N_-}{N_+} = \exp\left(\frac{2\varepsilon_0}{kT}\right).$$

Atunci

$$\frac{N_-}{N} = \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)},$$

$$(2)$$

$$\frac{N_+}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)},$$

vor reprezenta probabilităţile ca o particulă să fie plasată în starea $-\varepsilon_0$, respectiv, ε_0. De asemenea, se găseşte că

$$E = \varepsilon_0 (N_+ - N_-) = - N \varepsilon_0 \operatorname{th} \frac{\varepsilon_0}{kT}, \rightarrow$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{Nk\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^2}{ch\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)}.$$

3. Fie $E_{A,m}$ ($m = 1,2, \ldots$) şirul nivelelor energetice ale sistemului A, $E_{B,n}$ ($n = 1,2, \ldots$) cel al sistemului B etc. Atunci

$$Z_A = \sum_m \exp\left(-\frac{E_{A,m}}{kT}\right); \quad Z_B = \sum_n \exp\left(-\frac{E_{B,n}}{kT}\right), \ldots$$

Întrucît sistemele sînt statistic independente : $E_{A+B+} \ldots = E_{A,m} + E_{B,n} + \ldots$ Ca urmare

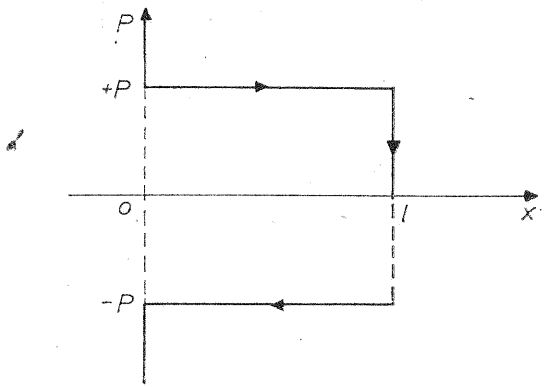
$$Z_{A+B+} \ldots = \sum_m \sum_n \ldots \exp\left[-\frac{1}{kT}(E_{A,m} + E_{B,n} + \ldots)\right] =$$

$$= \sum_m \exp\left(-\frac{E_{A,m}}{kT}\right) \cdot \sum_n \exp\left(-\frac{E_{B,n}}{kT}\right) \ldots = Z_A Z_B \ldots .$$

Energia liberă

$$F_{A+B+} \ldots = -kT \ln Z_{A+B+} \ldots = -kT \ln (Z_A Z_B \ldots) =$$
$$= F_A + F_B \ldots .$$

4. a) Presupunînd că în intervalul $0 < x < l$, impulsul particulei, p, nu depinde de x, traiectoria în spațiul fazelor va fi cea din figură.



b) Întrucît energia particulei $E = p^2/2\,\mathrm{m}$, $\Gamma_0(E) = l\,2p = 2l\,(2mE)^{1/2}$.

c) Dacă peretele se mișcă cu viteza u, mărimea impulsului particulei variază la fiecare ciocnire de la p la $p' = p - 2mu$, adică $\mathrm{d}p = -2mu$. Într-un interval $\mathrm{d}t = \mathrm{d}l/u$, poziția peretelui se schimbă cu $\mathrm{d}l$, iar particula va suferi un număr de $\mathrm{d}t/t_c$ ciocniri, unde $t_c = \dfrac{2l}{p/m}$ este timpul între două ciocniri succesive. Vom avea deci $\dfrac{\mathrm{d}l}{u} : \dfrac{2l}{p/m} = \dfrac{p\mathrm{d}l}{2mul}$ cioc-

niri. În urma acestor ciocniri, mărimea impulsului va varia cu

$$\mathrm{d}p = -2mu\frac{p\mathrm{d}l}{2mul} = -\frac{p\mathrm{d}l}{l}, \rightarrow l\mathrm{d}p + p\mathrm{d}l = \mathrm{d}(pl) = 0.$$

Din b) se obține atunci $\mathrm{d}\Gamma_0(E) = 0$.

d) Ecuația lui Schrödinger este în acest caz de forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\Psi(x) = E\,\Psi(x), \rightarrow \Psi(x) = A\sin\left[\frac{(2mE)^{\frac{1}{2}}}{\hbar}x\right] +$$
$$+ B\cos\left[\frac{(2mE)^{\frac{1}{2}}}{\hbar}x\right].$$

Din condițiile la limită : $\Psi(0) = 0$ și $\Psi(l) = 0$, rezultă $B = 0$ și $(2mE)^{1/2}\dfrac{l}{\hbar} = \pi n$, $(n = 1,2, \ldots)$. Valorile proprii ale energiei vor fi atunci : $E_n = \dfrac{h^2}{8ml^2}n^2$, $(n = 1,2, \ldots)$ și, ca urmare,

$$W_0(E) = \sum_{E_n \leq E} 1 = \left[\left(\frac{8\,ml^2}{h^2}\right)^{1/2}E\right],$$

unde [ ] înseamnă întregul cel mai apropiat, mai mic decît numărul din [ ]. Pentru valori suficient de mari ale lui E,

$$W_0(E) \cong 2l\left(\frac{2mE}{h^2}\right)^{1/2} = \frac{\Gamma_0(E)}{h}.$$

5. a) Utilizînd expresia hamiltonianului oscilatorului $H = \dfrac{p^2}{2m} + \dfrac{mw^2q^2}{2}$, se calculează

$$z = \int_{-\infty}^{+\infty}\int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right)\frac{\mathrm{d}p\mathrm{d}q}{h} =$$

$$= \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)\mathrm{d}p\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{m\omega^2q^2}{2kT}\right)\mathrm{d}q =$$

$$= \frac{1}{h}(2\pi mkT)^{1/2}\left(\frac{2\pi\,kT}{m\omega^2}\right)^{1/2} = \frac{2\pi kT}{h\omega} = \frac{kT}{\hbar\omega} = \frac{kT}{h\nu}.$$

b) În mecanica cuantică, nivelele energetice ale unui oscilator sînt date de formula : $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$. În acest caz,

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{h\nu}{kT}\right] =$$

$$= \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\frac{h\nu}{kT}})^n = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} =$$

$$= \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)} = \frac{1}{2\,\mathrm{sh}\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)}.$$

În cele ce urmează, se va folosi suma de stare cuantică deoarece cea clasică se obține din ea atunci cînd $h\nu/kT \to 0$.

$$c)\ Z_c = z^N = \left(2\ \mathrm{sh}\ \frac{h\nu}{2kT}\right)^{-N}.$$

Punînd $\beta = 1/kT$, energia internă și capacitatea calorică a sistemului rezultă astfel

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_c = N \frac{\partial}{\partial \beta}\left[\ln\ \mathrm{sh}\left(\frac{\beta h\nu}{2}\right)\right] =$$

$$= \frac{Nh\nu}{2}\ \mathrm{cth}\ \frac{h\nu}{2kT} = N\left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{\exp\,(h\nu/kT) - 1}\right).$$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,\nu} = Nk \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\left(\exp\frac{h\nu}{kT} - 1\right)^2} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2.$$

Pentru a determina entropia, S, se găsește mai întîi energia liberă

$$F = -kT \ln Z_c = Nk\,T \ln\left(2\ \mathrm{sh}\ \frac{h\nu}{2kT}\right) =$$

$$= N\left[\frac{h\nu}{2} + kT\ \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)\right],$$

de unde, deoarece $F = U - TS$,

$$S = \frac{U - F}{T} = Nk\left[\frac{h\nu}{2kT}\,\mathrm{cth}\,\frac{h\nu}{2kT} - \ln\left(2\mathrm{sh}\,\frac{h\nu}{2kT}\right)\right].$$

6. Utilizînd distribuția cuantică canonică, avem pentru energia medie

$$\bar{E} = \sum_k E_k \exp\left(\frac{F - E_k}{kT}\right).$$

Prin derivarea acestei relații în raport cu temperatura și luarea în considerare a ecuației Gibbs-Helmholtz : $\bar{E} = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$, rezultă

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \sum_k E_k \exp\left(\frac{F - E_k}{kT}\right)\left[\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) - \frac{(F - E_k)}{kT^2}\right] =$$

$$= \frac{1}{kT}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)\bar{E} - \frac{F}{kT^2}\bar{E} + \frac{\overline{E^2}}{kT^2} =$$

$$= \frac{\bar{E}}{kT}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) - \frac{F}{T}\right] + \frac{\overline{E^2}}{kT^2} =$$

$$= -\frac{(\bar{E})^2}{kT^2} + \frac{\overline{E^2}}{kT^2} = \frac{1}{kT^2}\ \overline{(E - \bar{E})^2},$$

adică o expresie identică cu cea dată de statistica clasică (vezi exercițiul 77, cap. III).

7. Conform formulei lui Boltzmann, $S = k \ln W$, unde

$$W = \frac{N!}{N_+ ! N_- !}, \quad N_+ + N_- = N, \quad N_+ \varepsilon - N_- \varepsilon = U,$$

N_+ și N_- fiind respectiv numerele de particule de pe nivelele $+\varepsilon$ și $-\varepsilon$. Cu ajutorul formulei lui Stirling, $\ln N ! \cong N \ln N - N$, se găsește

$$S = k \ln W = k \left\{ N \ln N - \frac{1}{2}\left(N + \frac{U}{\varepsilon}\right) \ln\left[\frac{1}{2}\left(N + \frac{U}{\varepsilon}\right)\right] - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\varepsilon}\right) \ln\left[\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\varepsilon}\right)\right] \right\}.$$

Formula din enunț rezultă atunci imediat ținînd seama că

$$T dS = dU + P dV - \mu\, dN, \rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}.$$

8. Fiecare nivel donor poate fi vid (energia = 0), sau ocupat de un electron cu spinul „în sus", sau „în jos" (energia $= -\varepsilon_0$). Nivelele fiind independente, suma de stare

$$Z = z^n = \left[1 + 2 \exp\left(\frac{\mu + \varepsilon_0}{kT}\right)\right]^n.$$

Numărul de electroni de pe nivelele donore va fi dat atunci de formula

$$n_d = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right) = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}\right) = \frac{n}{1 + \frac{1}{2} \exp\left[-\left(\frac{\mu + \varepsilon_0}{kT}\right)\right]}$$

$$(\Omega = -kT \ln Z).$$

9. Corespunzător celor trei orientări ale momentului magnetic în cîmp, vor exista 3 valori pentru energia de interacțiune, $E = -(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$, $-\mu B$, $+\mu B$, 0 și, ca urmare, suma de stare a unui atom va fi dată de expresia

$$z = \sum_{i=1}^{3} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = 1 + e^x + e^{-x} = 1 + 2 \operatorname{ch} x,$$

$$x = \frac{\mu B}{kT}.$$

Momentul magnetic total

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_V = NkT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial B}\right)_{V,T} = \frac{2 N \mu \operatorname{sh} x}{1 + 2 \operatorname{ch} x},$$

unde au fost utilizate formulele: $dF = -S dT - P dV - M dB$ și $F = -NkT \ln z$.

Observație. Momentul magnetic al cristalului putea fi determinat evaluînd mai întîi momentul magnetic mediu $\bar{\mu}$, de unde $M = N\bar{\mu}$.

a) $x \ll 1$. În acest caz sînt valabile dezvoltările în serie

$$\operatorname{sh} x \cong x - \ldots, \quad \operatorname{ch} x \cong 1 + \ldots,$$

care conduc la

$$M \cong N \mu \frac{2x}{3} = \frac{2N \mu^2 B}{3kT} \quad \text{(legea lui Curie)}.$$

b) $x \gg 1$. Atunci, $\operatorname{sh} x \cong \operatorname{ch} x \cong e^x/2 \gg 1$, de unde rezultă: $M = N\mu$, ceea ce înseamnă alinierea totală a momentelor în cîmp.

10. Se ia drept zero al energiei nivelul E_1 și se notează $E_2 - E_1 = E$. Atunci, avem pentru suma de stare

$$z = \sum_{i=1}^{2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) +$$
$$+ \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

de unde

$$\bar{E} = N\,kT^2\,\frac{\partial \ln z}{\partial T} =$$

$$= NkT^2\,\frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\left(1+\mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}}\right)\right] = \frac{NE}{\exp\left(\frac{E}{kT}\right)+1},$$

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \doteq N\,\frac{\exp\left(\frac{E}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{E}{kT}\right)+1\right]^2}\,\frac{E^2}{kT^2}.$$

11. a) Suma de stare a unei molecule,

$$z = \sum_i g_i\,\mathrm{e}^{-\beta E_i} = \sum_i g_{i,\mathrm{tr}}\,\mathrm{e}^{-\beta E_{i,\mathrm{tr}}}\,g_{i,\mathrm{int}}\,e^{-\beta E_{i,\mathrm{int}}} = z_{\mathrm{tr}}\,z_{\mathrm{int}},$$

de unde

$$Z_c = z^N = (z_{\mathrm{tr}}\,z_{\mathrm{int}})^N = Z_{\mathrm{tr}}\,Z_{\mathrm{int}}.$$

b) $$U = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(Z_{\mathrm{tr}}\,Z_{\mathrm{int}})}{\partial \beta} =$$

$$= U_{\mathrm{tr}} + U_{\mathrm{int}}, \quad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right).$$

c) Ținînd seama de indiscernabilitatea particulelor și de formula lui Stirling, $\ln N! \cong N\ln N - N$, se găsește

$$F = U - TS = -kT\ln\frac{z^N}{N!}, \rightarrow$$

$$S = \frac{U-F}{T} = \frac{U_{\mathrm{tr}}}{T} + \frac{U_{\mathrm{int}}}{T} + Nk\ln z_{\mathrm{tr}} +$$

$$+ N\,k\ln z_{\mathrm{int}} - Nk\ln N + kN = S_{\mathrm{tr}} + S_{\mathrm{int}},$$

ceea ce conduce imediat la formulele din enunț.

12. Deoarece particulele sînt independente, $Z_c = z^N$, unde z este suma de stare a unei particule, dată de formula

$$z = \exp\left(\frac{\mu H}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\mu H}{kT}\right) = 2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\mu H}{kT}\right).$$

a) $$F = -kT\ln Z_c = -NkT\ln z =$$

$$= -NkT\ln\left[2\mathrm{ch}\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right],$$

b) $$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,H} = Nk\ln\left[2\mathrm{ch}\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right] -$$

$$-\frac{\mu H}{kT}\,\mathrm{th}\left(\frac{\mu H}{kT}\right),$$

c) $$U = F + TS = -N\mu H\,\mathrm{th}\left(\frac{\mu H}{kT}\right),$$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = N\,\frac{\mu^2 H^2}{kT^2}\,\frac{1}{\mathrm{ch}^2\left(\frac{\mu H}{kT}\right)},$$

d) $$M = \mu N = \frac{N}{z}\left[\mu\exp\frac{\mu H}{kT} - \mu\exp\left(-\frac{\mu H}{kT}\right)\right] =$$

$$= N\mu\,\mathrm{th}\left(\frac{\mu H}{kT}\right).$$

13. Se calculează întîi suma de stare ca o progresie geometrică,

$$Z_c = \sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{n\varepsilon}{kT}\right) = \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)},$$

de unde rezultă pentru energia medie

$$\bar{E} = kT^2\,\frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} = \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)-1}.$$

14. Din N particule aliniate se pot forma $N-1$ perechi ce interacţionează. Fie N_p şi N_a numărul perechilor cu spinii paraleli, respectiv, antiparaleli, unde $N_p + N_a = N-1$. Energia acestei configuraţii va fi

$$E_p = JN_p - JN_a = J\,(2N_p + 1 - N),$$

iar suma de stare

$$Z_c = \sum_p g_p \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right),$$

$$g_p = \frac{(N-1)\,!}{N_p\,!\,N_a\,!} = \frac{(N-1)\,!}{N_p\,!\,(N-1-N_p)\,!},$$

în care g_p este gradul de degenerare al nivelului E_a şi este dat de numărul de permutări distincte ale celor $N-1$ perechi. Ca urmare

$$Z_c = 2\exp\left[\frac{J(N-1)}{kT}\right]\sum_{N_p=0}^{N-1}\frac{(N-1)\,!}{N_p\,!\,(N-1-N_p)\,!}\exp\left(-\frac{2JN_p}{kT}\right);$$

unde factorul 2 este determinat de faptul că schimbarea simultană a orientării tuturor spinilor în cea inversă nu schimbă pe N_p sau N_a, dar conduce la o nouă configuraţie. Deoarece suma care intervine în expresia lui Z_c se poate calcula cu ajutorul formulei binomului lui Newton,

$$Z_c = 2\exp\left[\frac{J(N-1)}{kT}\right]\left[1+\exp\left(-\frac{2J}{kT}\right)\right]^{N-1} =$$

$$= 2^N\left(\operatorname{ch}\frac{J}{kT}\right)^{N-1}.$$

15. În condiţiile distribuţiei cuantice canonice, densitatea de probabilitate a coordonatei este dată de expresia

$$W(q) = \frac{1}{Z_c}\sum_n \mathrm{e}^{-\frac{E_n}{kT}}\,\Psi_n^*(q)\,\Psi_n(q),$$

unde suma de stare

$$Z_c = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \qquad E_n = \hbar\,\omega\left(n+\frac{1}{2}\right),$$

iar funcţia de undă

$$\Psi_n(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2}}}{2^{n/2}(n\,!)^{1/2}}\,H_n(x), \qquad x = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} q,$$

se obţine rezolvînd ecuaţia lui Schrödinger pentru cazul oscilatorului. Polinoamele Hermite, $H_n(x)$, care intră în funcţia de undă, satisfac relaţia

$$(1) \qquad \sum_n \frac{1}{n\,!}\xi^n[H_n(x)]^2 = \frac{1}{(1-4\xi^2)^{1/2}}\exp\left(\frac{4\xi}{1+2\xi}\,x^2\right).$$

Pentru a determina probabilitatea $W(q)$, se calculează întîi suma de stare,

$$Z_c = \sum_n \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right] =$$

$$= \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\sum_n\left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]^n =$$

$$= \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]^{-1}.$$

Atunci, notînd : $\xi = \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$, cu ajutorul formulei (1), rezultă

$$W(q) = \left(\frac{m\omega^2}{2\pi\theta_c}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{m\omega^2 q^2}{2\theta_c}\right),$$

$$\theta_c = \frac{\hbar\omega}{2}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2kT}.$$

Se vede astfel că distribuţia după coordonate este, ca şi în cazul clasic, gaussiană.

16. a) $$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i} \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_i(N)}{kT}\right) =$$

$$= 1 + 2\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right).$$

b) $$\bar{N} = \frac{1}{Z} \sum_{N} N \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon}{kT}\right) =$$

$$= \frac{2\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)}{1 + 2\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)} = \frac{1}{\frac{1}{2}\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1}.$$

17. Se calculează suma de stare în distribuţia macrocanonică

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i} \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_i(N)}{kT}\right) = 1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right).$$

În acest caz, conform relaţiei (1)

$$S = \ln Z + \frac{T}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T} = \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)\right] -$$

$$- \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)\left[1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)\right]^{-1}\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right).$$

La acelaşi rezultat se ajunge înlocuind funcţia $f(\varepsilon)$, dată de (2_2), în (2_1), ceea ce confirmă justeţea formulei (2).

18. Suma de stare de rotaţie este dată de formula

$$Z_{\text{rot}} = (z_{\text{rot}})^N,\ z_{\text{rot}} = \sum_{r=0}^{\infty} g_r\ \mathrm{e}^{-\frac{E_r}{kT}} = \sum_{r=0}^{\infty} (2r+1)\,\mathrm{e}^{-\frac{\hbar^2}{2IkT}r(r+1)}.$$

În cazul *temperaturilor joase*, $\left(kT \ll \frac{\hbar^2}{2I}\right)$, se iau în consideraţie în exponenţială doar valorile $r = 0,1$. Ţinînd seama că $\ln(1+x) \cong x + \ldots$, se obţine

$$\ln z_{\text{rot}} = \ln\left(1 + 3\mathrm{e}^{-\frac{\hbar^2}{IkT}}\right) \cong 3\mathrm{e}^{-\frac{\hbar^2}{IkT}}.$$

Atunci

$$E_{\text{rot}} = kT^2\frac{\partial \ln Z_{\text{rot}}}{\partial T} = NkT^2\ \frac{\partial \ln z_{\text{rot}}}{\partial T} = \frac{3\hbar^2}{I}N\ \mathrm{e}^{-\frac{\hbar^2}{IkT}},$$

iar

$$C_{\text{rot}} = \frac{\partial E_{\text{rot}}}{\partial T} = 3\,Nk\left(\frac{\hbar^2}{IkT}\right)^2 \mathrm{e}^{-\frac{\delta^2}{IkT}}.$$

În cazul *temperaturilor înalte*, $\left(kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}\right)$, suma de stare poate fi înlocuită cu o integrală punînd $x = r(r+1)$, ceea ce dă

$$z_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\hbar^2}{2IkT}x}\,\mathrm{d}x = \frac{2IkT}{\hbar^2}.$$

Ca urmare

$$E_{\text{rot}} = NkT^2\frac{\partial \ln z_{\text{rot}}}{\partial T} = NkT,\ \rightarrow\ C_{\text{rot}} = \frac{\partial E_{\text{rot}}}{\partial T} = Nk,$$

adică s-a regăsit rezultatul clasic dat de teorema echipartiţiei energiei pe grade de libertate.

19. a) După cum se ştie din mecanica cuantică

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I}r(r+1), \qquad (r = 0, 1, 2, \ldots).$$

Ca urmare, suma statistică de rotaţie va fi dată de expresia

$$Z_{\text{rot}} = z_{\text{rot}}^N,\ \text{unde}\ z_{\text{rot}} = \sum_{r=0}^{\infty} g_r\ \mathrm{e}^{-\frac{E_r}{kT}} = \sum_{r=0}^{\infty} (2r_a+1)\,\mathrm{e}^{-\frac{\hbar^2}{2IkT}r(r+1)}.$$

Dacă $T < T_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$, se iau în considerație numai primii doi termeni ai sumei și se poate scrie

$$Z_{\text{rot}} = 1 + 3\,e^{-\frac{2T_r}{T}}. \tag{1}$$

Pentru $T > T_r$ se utilizează dezvoltarea Euler-Mac-Laurin

$$\sum_{r=0}^{\infty} f(r) = \int_0^{\infty} f(r)\,dr + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) - \dots,$$

în condițiile în care $f(r) = (2r+1)\exp\left[-\frac{r(r+1)T_r}{T}\right]$.

Atunci

$$\int_0^{\infty} f(r)\,dr = \frac{T}{T_r}\int_0^{\infty} e^{-x}\,dx = \frac{T}{T_r}, \text{ unde } x = \frac{r(r+1)T_r}{T}.$$

Înlocuind, se determină

$$z_{\text{rot}} = \frac{T}{T_r}\left(1 + \frac{T_r}{3T} + \frac{1}{15}\frac{T_r^2}{T^2} + \frac{4}{315}\frac{T_r^3}{T^3} + \dots\right). \tag{2}$$

Pe baza formulelor (1) și (2) se găsește că rotația își aduce următoarea contribuție la energia liberă a unui kmol

$$F_{\text{rot}} = -RT\ln z_{\text{rot}} =$$

$$= \begin{cases} -RT\ln\left(1 + 3e^{-\frac{2T_r}{T}}\right) & T < T_r, \\ -RT\left[\ln\frac{T}{T_r} + \ln\left(1 + \frac{T_r}{3T} + \frac{1}{15}\frac{T_r^2}{T^2} + \dots\right)\right], & T > T_r, \end{cases}$$

iar de aici, utilizînd dezvoltarea în serie $\ln(1+x) \cong x + \dots$, rezultă pentru entropie și pentru căldura specifică,

expresiile

$$S_{\text{rot}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \begin{cases} 6R\frac{T_r}{T}\exp\left(-\frac{2T_r}{T}\right)\left(1 + \frac{T}{2T_r} + \dots\right), & T < T_r, \\ R\left(1 + \ln\frac{T}{T_r} - \frac{1}{90}\frac{T_r^2}{T^2} + \dots\right), & T > T_r, \end{cases}$$

$$(C_V)_{\text{rot}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \begin{cases} 12R\frac{T_r^2}{T^2}\exp\left(-\frac{2T_r}{T}\right), & T \ll T_r, \\ R\left(1 + \frac{1}{45}\frac{T_r^2}{T^2} + \dots\right), & T > T_r. \end{cases} \tag{3}$$

b) În cazul HCl,

$$T_r = \frac{\hbar^2}{2Ik} = \frac{(1{,}05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-47} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}} = 15{,}4\ \text{K}.$$

Întrucît $T = 188\ \text{K} > T_r = 15{,}4\ \text{K}$, din (3_2) se obține atunci

$$(C_V)_{\text{rot}} = R\left[1 + \frac{1}{45}\left(\frac{15{,}4}{188}\right)^2\right] = 1{,}00015\,R.$$

Diferența față de valoarea clasică, $(C_V)_{\text{rot}} = R$, este de 0,015%.

20. a) Suma de stare de vibrație

$$Z_{\text{vib}} = (z_{\text{vib}})^N,\ z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n+\frac{1}{2}\right)} = e^{-\frac{x}{2}}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}},$$

unde s-a introdus notația $x = \hbar\omega/kT$ și s-a utilizat expresia sumei unei progresii geometrice. Atunci

$$E_{\text{vib}} = NkT^2\frac{\partial \ln z_{\text{vib}}}{\partial T} = N\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1},$$

$$C_{\text{vib}} = \frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial T} = Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}.$$

La temperaturi joase ($x \gg 1$), neglijînd unitatea de la numitor, se obține: $C_{vib} \cong R\ (\hbar\omega/kT)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$, pentru un mol.

La temperaturi înalte ($x \ll 1$), pe baza dezvoltării $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \ldots$, din care se ia la numărător doar primul termen, iar la numitor doar primii doi, se regăsește rezultatul clasic, $C_{vib} = R$.

b) Din datele problemei rezultă

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{0{,}3 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000} = 3{,}5.$$

Lucrînd în aproximația temperaturilor joase, se găsește: $C_{vib} = 0{,}37\ R = 3{,}1$ J/K.

21. Conform mecanicii cuantice, energia de vibrație

$$E_{vib} = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad (n = 0,1,2, \ldots).$$

Întrucît spectrul de vibrație este nedegenerat, suma de stare de vibrație va fi

$$(1) \quad z_{vib} = \sum e^{-\frac{E_{vib}}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_0}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_0}{2kT}}}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)}.$$

Atunci, contribuția vibrațiilor în energia liberă, pentru un kmol, se calculează astfel

$$F_{vib} = -N_A kT \ln z_{vib} = \frac{N_A\hbar\omega_0}{2} + N_A kT \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right),$$

unde N_A este numărul lui Avogadro. De aici, rezultă

$$S_{vib} = -\left(\frac{\partial F_{vib}}{\partial T}\right)_V = -R \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right) + \frac{N_A\hbar\omega_0}{T(e^{\hbar\omega_0/kT} - 1)},$$

$$U_{vib} = F_{vib} + TS_{vib} = N_A\left(\frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\,\omega_0}{\exp(\hbar\omega_0/kT) - 1}\right),$$

$$C_{vib} = \left(\frac{\partial U_{vib}}{\partial T}\right) = R\left(\frac{\hbar\,\omega_0}{kT}\right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega_0/kT)}{(e^{\hbar\omega_0/kT} - 1)^2}.$$

Pentru a putea comenta aceste formule se calculează

$$T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k} = \frac{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 8{,}28 \cdot 10^{14}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}} = 6300 \text{ K}.$$

Dacă $T \ll T_0$, atunci $\exp(T_0/T) \gg 1$ și $C_{vib} = R\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)^2 = e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}$. Conform teoremei lui Nernst, C_{vib} și $S_{vib} \to 0$ cînd $T \to 0$, în vreme ce energia liberă și cea internă tind ambele la energia de zero, $U_0 = N_A\frac{\hbar\omega_0}{2}$.

În cazul în care $T \gg T_0$, $\exp(T_0/T) \cong 1 + T_0/T + \ldots$ și ca urmare

$$C_{vib} = R\left(1 - \frac{1}{12}\frac{T_0^2}{T^2} + \ldots\right), \quad F_{vib} = \frac{N_A\hbar\omega_0}{2} - RT\ln\frac{T}{T_0},$$

$$S_{vib} = \frac{R}{1 + \ln(T/T_0)}, \qquad U_{vib} = \frac{N_A\hbar\,\omega_0}{2} + RT.$$

22. a) Populareа unei stări cuantice este $\sim g(E)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, unde $g(E)$ este gradul de degenerare al nivelului E. Întrucît spectrul de vibrație este nedegenerat,

$$\frac{\text{populareа primei stări excitate}}{\text{populareа stării fundamentale}} = \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{e^{-\frac{E_0}{kT}}} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}} =$$

$$= e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} = 0{,}03.$$

b) Ca în punctul precedent,

$$\frac{\text{popularea primei stări excitate}}{\text{popularea stării fundamentale}} = \frac{g(E_1)e^{-\frac{E_1}{kT}}}{g(E_0)e^{-\frac{E_0}{kT}}} =$$

$$= \frac{3}{1} e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}} = 3{,}1 \cdot 10^{-10}.$$

23. a) $Z = Z_{tr} Z_{rot} Z_{vib}$. După cum s-a văzut în exercițiul 75 cap. III

$$Z_{tr} = V^N (2\pi mkT)^{3N/2}, \rightarrow F_{tr} = -kT \ln Z_{tr} =$$

$$= -NkT\left[\ln V + \frac{3}{2} \ln (2\pi mkT)\right].$$

În ceea ce privește contribuția rotației, ea se calculează ca în exercițiul 19. Deoarece,

$$\frac{T_r}{T} = \frac{\hbar^2}{2IkT} = \frac{(1{,}05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 7{,}11 \cdot 10^{-46} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 800} =$$

$$= \frac{0{,}562}{800} = 7{,}02 \cdot 10^{-4},$$

adică $T > T_r$, va fi valabilă formula (2) din exercițiul 19, cu un factor 1/2 care ține seama că molecula are 2 atomi identici. Deci

$$Z_{rot} = \left[\frac{T}{2T_r}\left(1 + \frac{T_r}{3T} + \ldots\right)\right]^N, \rightarrow$$

$$F_{rot} = -NkT\left(\ln \frac{T}{2T_r} + \frac{T_r}{3T} + \ldots\right).$$

Pentru suma statistică de vibrație, pe baza formulei (1) din exercițiul 21, se găsește

$$Z_{vib} = \left[\prod_{i=1}^{3n-5} \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right)}\right]^N,$$

astfel încît

$$F_{vib} = -kT \ln Z_{vib} = NkT \sum_{i=1}^{3n-5}\left[\frac{T_i}{2T} + \ln (1 - e^{-\frac{T_i}{T}})\right],$$

$$T_i \equiv \frac{\hbar\omega_i}{k}.$$

Energiile interne corespunzătoare se găsesc conform formulei Gibbs-Helmholtz, $U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, cu ajutorul căreia se obține pentru un mol

$$U_{tr} = \frac{3RT}{2}, \quad U_{rot} = RT\left(1 - \frac{T_r}{3T} + \ldots\right),$$

$$U_{vib} = R \sum_{i=1}^{4}\left(\frac{T_i}{2} + \frac{T_i \exp(-T_i/T)}{1 - \exp(-T_i/T)}\right).$$

$$\text{b) } c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3R}{2} + R(1 - \ldots) +$$

$$+ R \sum_{i=1}^{4}\left(\frac{T_i}{T}\right)^2 \cdot \frac{\exp(-T_i/T)}{[1 - \exp(-T_i/T)]^2}.$$

Calculînd

$$T_{1,2} = \frac{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 1{,}256 \cdot 10^{14}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}} = 956 \text{ K},$$

$$T_3 = 1990 \text{ K}, \quad T_4 = 3490 \text{ K},$$

rezultă

$$c_V = R(\frac{3}{2} + 1 + 2 \cdot 0{,}89 + 0{,}61 + 0{,}25) = 5{,}14\, R.$$

24. După cum s-a văzut în exercițiul precedent, mișcarea de translație dă în căldura specifică contribuția $3R/2$. Deoarece

$$T \gg T_{r\eta} = \frac{\hbar^2}{2I_\eta k} = \frac{(1{,}05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 2{,}8 \cdot 10^{-47} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}} =$$

$$= 14{,}3 \text{ K} > T_{r\xi},$$

de aici se deduce că la temperatura de 400 K sînt total excitate și gradele de libertate de rotație. Aceasta dă în căldura specifică molară contribuția $3R/2$. În sfîrșit, utilizînd formula (1) din exercițiul 21, se găsește pentru un mol

$$(C_V)_{\text{vib}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z_{\text{vib}}}{\partial T^2}\right)_V =$$

$$= RT^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \sum_{i=1}^{6} \ln \frac{\exp\ (-\hbar\omega_i/kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega_i/kT)}.$$

Ținînd seama că

$$\exp\ \left(-\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 1{,}76 \cdot 10^{14}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 400}\right) =$$

$$= \mathrm{e}^{-3{,}36} = 0{,}035 \ll 1,$$

folosind dezvoltarea $\dfrac{1}{1-x} \cong 1 + x + \ldots$ se poate scrie

$$(C_V)_{\text{vib}} \cong RT^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \sum_{i=1}^{6} \ln \left[\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT2}} (1 + \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}} + \ldots)\right] =$$

$$= R \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^{6} \frac{\hbar\omega_i}{k} \left(\frac{1}{2} + \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}\right) = R \sum_{i=1}^{6} \left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right).$$

Efectuînd calculele, se obține

$$C_V = \frac{3R}{2} + \frac{3R}{2} + 0{,}39\,R + 0{,}001\,R + 2 \cdot 0{,}098\,R +$$

$$+ 2 \cdot 0{,}001\,R = 3{,}59\,R.$$

25. Se constată experimental că electronii (e^-), pozitronii (e^+), protonii (p), și neutronii (n), sînt fermioni. În ce privește sistemele formate din mai mulți fermioni, ele se vor supune statisticii B—E sau F—D după paritatea numărului de fermioni. Sistemele formate doar din bosoni satisfac statisticii B—E. Statistica sistemelor ce constau atît din bosoni cît și din fermioni este determinată în mod univoc

de paritatea numărului de fermioni. Întrucît sistemele atomice constau din fermioni, pentru a stabili statistica la care ele satisfac este suficient să știm cîți fermioni conțin

^{12}C are $6p + 6n + 6e^- = 18$ fermioni,
satisface statistica B—E,

^{13}C are $6p + 7n + 6e^- = 19$ fermioni,
satisface statistica F—D,

pozitronium are $1e^- + 1e^+ = 2$ fermioni,
satisface statistica B—E,

^{12}C$^+$ are $6p + 6n + 5e^- = 17$ fermioni,
satisface statistica F—D,

^{4}He$^+$ are $2p + 2n + 1e^- = 5$ fermioni,
satisface statistica F—D,

H$^-$ are $1p + 1n + 2e^- = 4$ fermioni,
satisface statistica B—E.

26. Se pleacă de la formula lui Boltzmann $S = k \ln W$, în care se înlocuiesc

$$W_{B-E} = \prod_i \frac{(N_i + g_i)!}{N_i!\,g_i!}, \quad W_{F-D} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!\,(g_i - N_i)!}$$

(vezi exercițiul 1 $_{b,c}$)
Ținînd seama de (1), se ajunge la

$$\frac{S}{k} = -\alpha N + \beta U \mp \sum_i g_i \ln\,(1 \mp e^{\alpha - \beta E_i}),$$

unde numărul total de particule și energia sistemului sînt date de expresiile

$$N = \sum_i N_i = \sum_i \frac{g_i}{\exp(-\alpha + \beta E_i) \mp 1},$$

$$U = \sum_i N_i E_i = \sum_i \frac{g_i E_i}{\exp\,(-\alpha + \beta E_i) \mp 1}.$$

Atunci

$$\frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\alpha,V} = -\alpha\left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha,V} + \beta\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{\alpha,V},$$

$$\frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial \alpha}\right)_{\beta,V} = -\alpha\left(\frac{\partial N}{\partial \alpha}\right)_{\beta,V} + \beta\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_{\beta,V}.$$

Dacă se înmulțește prima dintre aceste relații cu $\mathrm{d}\beta$, iar a doua cu $\mathrm{d}\alpha$ și apoi se adună cele două relații, rezultă: $\frac{1}{k}\mathrm{d}S_V = -\alpha \mathrm{d}N \dotplus \beta\,\mathrm{d}U$. Conform ecuației fundamentale a termodinamicii, $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V - \mu\ \mathrm{d}N, \rightarrow \mathrm{d}S_V = -\frac{\mu}{T}\mathrm{d}N + \frac{1}{T}\mathrm{d}U$. Confruntînd cele două expresii, se obține: $\beta = 1/kT$, $\alpha = \mu/kT$, unde μ este potențialul chimic al sistemului.

27. Legile de distribuție cuantică, B—E (semnul de sus) și F—D (semnul de jos)

$$n_i = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) \mp 1},$$

se reduc la cea clasică de tip Boltzmann, în care $n_i \sim \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$, atuncicînd $\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) \gg 1, \rightarrow \exp(-\mu/kT) \gg 1$. Ultima inegalitate rezultă impunînd condiția ca precedenta să aibă loc pentru orice E_i, în particular și pentru $E_i = 0$. Pentru a determina condițiile fizice cînd această inegalitate este valabilă, se trece în expresia numărului de particule de la sumă la integrală, înlocuind gradul de degenerare al nivelului g_i cu $\frac{\mathrm{d}\Gamma}{h^3}$, unde $\mathrm{d}\Gamma$ este volumul elementar al spațiului fazic μ. Și anume

$$N = \sum_i N_i = \sum_i g_i \exp\left(\frac{\mu - E_i}{kT}\right), \rightarrow N = \frac{1}{h^3} e^{\frac{\mu}{kT}} \int e^{-\frac{E}{kT}} \mathrm{d}\Gamma.$$

Ținînd seama că $E = p^2/2\,m$, $\mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}V\,4\pi p^2 \mathrm{d}p = \mathrm{d}V 2\pi (2m)^{3/2} \times \times E^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}E$, de unde, cu ajutorul integralelor Euler din anexa VII, se obține

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{2\pi\ V(2m)^{3/2}}{Nh^3} \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} E^{1/2}\ \mathrm{d}E =$$

$$= \frac{2\pi\ V\ (2\ mkT)^{3/2}}{Nh^3} \int_0^\infty e^{-x} x^{1/2}\,\mathrm{d}x = \frac{1}{h^3}\left(\frac{N}{V}\right)^{-1} (2\pi\ mkT)^{3/2} \gg 1.$$

De aici se vede că statistica clasică se aplică atunci cînd temperatura este ridicată, masa particulelor este mare și densitatea gazului $\left(\frac{N}{V}\right)$ — mică.

28. Se scriu legile de distribuție B—E și F—D sub forma

$$(1) \qquad N_i = \frac{g_i}{\exp\left(\alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \mp 1}, \rightarrow$$

$$\rightarrow \mathrm{d}N = \frac{4\pi\ Vgp^2\,\mathrm{d}p}{h^3\left[\exp\left(\alpha \dotplus \frac{p^2}{2mkT}\right) \mp 1\right]},$$

unde factorul α se găsește din condiția

$$N = \frac{g\,4\pi\ V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2\,\mathrm{d}p}{\exp\ (\alpha + p^2/2m\,kT) \mp 1}.$$

Utilizînd substituția $t = p^2/2mkT$ și apoi formula (11) din anexa $\mathrm{VIII_b}$, în care $z^{-1} = \exp\ \alpha$, se obține

$$N = \frac{gV}{h^3}(2\pi\ mkT)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{t^{1/2}\,\mathrm{d}t}{\exp\ (\alpha + t) \mp 1} =$$

$$= \frac{gV}{h^3}(2\pi\ mkT)^{3/2} \sum_{l=0}^{\infty} (\pm)^l\ \frac{e^{-(l+1)\alpha}}{(l+1)^{3/2}}.$$

Pentru evaluarea parametrului α, se consideră doar primul termen al sumei, ceea ce dă

$$\alpha = \ln \frac{gV\,(2\pi\, mkT)^{3/2}}{h^3 N}. \tag{2}$$

Conform ecuației de stare: $V/N = kT/P$, iar $m = M_r/N_A \geqslant$ $\geqslant A_H/N_A = 1{,}01 \cdot (6{,}02 \cdot 10^{26})^{-1}$ kg, $g > 1$. Aici, A_H — este masa atomică relativă a hidrogenului, iar M_r — masa moleculară relativă. Ca urmare

$$\alpha > \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi A_H}{N_A} - 3 \ln h + \frac{5}{2} \ln kT - \ln P.$$

Introducînd valorile numerice pentru $T = 273$ K și $P = 1{,}033$ atm, se obține $\alpha \geqslant 10{,}56$, $\rightarrow \exp \alpha > \exp 10{,}56 \gg$ $\gg 1$. Deci, în condiții normale de presiune și temperatură, $e^{\alpha} \gg 1$, pentru orice gaz neutru sau ionizat. Rezultă atunci că se poate neglija unitatea la numitor în formulele (1), astfel că

$$N_i = g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \exp(-\alpha);$$

$$\mathrm{d}N = \frac{g 4\pi V p^2\,\mathrm{d}p}{h^3 \exp(\alpha + \varepsilon/kT)}.$$

Utilizînd (2) și ținînd seama că $\varepsilon = p^2/2m = mv^2/2$, se regăsește legea clasică de distribuție a vitezelor, a lui Maxwell,

$$\mathrm{d}N = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{p^2}{(2mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \mathrm{d}p = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \mathrm{d}v.$$

Așadar, dacă $e^{\alpha} \gg 1$, ceea ce are loc în condițiile problemei studiate, statisticile cuantice se reduc la cea clasică.

29. Se trece în (1) și (2) de la sumă la integrală prin substituția $g_i \rightarrow \dfrac{\mathrm{d}\Gamma}{h^3} = \mathrm{d}V \dfrac{4\pi p^2 \mathrm{d}p}{h^3}$. Atunci

$$\Omega = \pm \frac{4\pi kTV}{h^3} \int_0^{\infty} \ln\left[1 \mp \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(p)}{kT}\right)\right] p^2 \mathrm{d}p, \tag{3}$$

$$U = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon(p)\, p^2\,\mathrm{d}p}{\exp\left(\dfrac{\varepsilon(p) - \mu}{kT}\right) \mp 1}.$$

Integrînd în (3) prin părți și ținînd seama că termenul din afara integralei se anulează, rezultă

$$\Omega = -\frac{4\pi V}{3h^3} \int_0^{\infty} \frac{p^3 \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p} \mathrm{d}p}{\exp\left(\dfrac{\varepsilon(p) - \mu}{kT}\right) \mp 1} =$$

$$= -\frac{s}{3} \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon(p) p^2\,\mathrm{d}p}{\exp\left(\dfrac{\varepsilon(p) - \mu}{kT}\right) \mp 1} = -\frac{s}{3} U.$$

Deoarece $\Omega = -PV$, vom avea $PV = \dfrac{s}{3} U$, ceea ce dă, în particular, în cazul particulelor nerelativiste $PV = \dfrac{2}{3} U$, iar pentru cele ultrarelativiste (fotonii), $PV = \dfrac{1}{3} U$.

30. a) Conform legii de distribuție Fermi-Dirac

$$N_i = \frac{g_i}{\exp\left(\dfrac{E_i - E_F}{kT}\right) + 1} \qquad (E_F \text{— nivelul Fermi}). \tag{1}$$

Trecînd de la distribuția discontinuă după energii la cea continuă, trebuie să fie înlocuit g_i — gradul de degenerare al nivelului E_i, cu $\mathrm{d}\Gamma/h^3$, unde $\mathrm{d}\Gamma$ este elementul de volum din spațiul fazelor. Ținînd seama că $p = mv$, avem

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{h^3} = 2 \frac{\mathrm{d}V 4\pi p^2\,\mathrm{d}p}{h^3} = \frac{8\pi m^3\,\mathrm{d}V}{h^3} v^2 \mathrm{d}v,$$

unde factorul 2 este introdus pentru a lua în considerație cele două orientări ale spinului electronului. Ca urmare, deoarece $E = \dfrac{mv^2}{2}$, se obține

$$\mathrm{d}N = \frac{8\pi V m^3}{h^3} \frac{1}{\exp\left(\dfrac{mv^2}{2kT} - \dfrac{E_F}{kT}\right) + 1} v^2 \mathrm{d}v.$$

b) Procedînd ca în punctul a), se înlocuieşte distribuţia discontinuă cu una continuă, şi anume

$$g_i \to \frac{\mathrm{d}\Gamma}{h^3} = \frac{\mathrm{d}V\,\mathrm{d}\vec{p}}{h^3} = \frac{m^3\,\mathrm{d}V\,\mathrm{d}\vec{v}}{h^3} = \frac{m^3\,\mathrm{d}V}{h^3}\,\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z.$$

Întrucît $E = mv^2/2$, formula (1) devine în acest caz

$$\mathrm{d}N = \frac{2Vm^3}{h^3}\,\frac{\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z}{\exp\left(\dfrac{mv^2}{2kT} - \dfrac{E_F}{kT}\right)+1}.$$

31. a) Conform distribuţiei Fermi-Dirac,

$$N_i = \frac{g_i}{\exp\left(\dfrac{E_i - E_F}{kT}\right)+1}.$$

De aici se vede că unitatea de la numitor poate fi neglijată atunci cînd $\exp\,[(E_i - E_F)/kT] \gg 1$. Ştiind că $E_i > E_F$, pentru realizarea inegalităţii respective este necesar ca $E_i \gg kT$. În particular, pentru ca eroarea să fie de 10% trebuie ca $E = 2{,}20\,kT$.

b) $N(E > E_0) = \displaystyle\int_{E_0}^{\infty} N(E)\mathrm{d}E = \frac{8\pi\,V\,(2m^3)^{1/2}}{h^3}\exp\left(\frac{E_F}{kT}\right)\times$

$\times\displaystyle\int_{E_0}^{\infty} E^{1/2}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\mathrm{d}E = \frac{8\pi V}{h^3}(2m^3)^{1/2}\,2\,(kT)^{3/2}\exp\left(\frac{E_F}{kT}\right)\times$

$\times\displaystyle\int_{x_0}^{\infty} \mathrm{e}^{-x^2}x^2\,\mathrm{d}x \quad \left(x^2 = \frac{E}{kT}\right).$

Integrala care intervine se divide în două integrale, după cum urmează

$$\int_{x_0}^{\infty} \mathrm{e}^{-x^2}x^2\,\mathrm{d}x = \int_0^{\infty} x^2\,\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x - \int_0^{x_0} x^2\,\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x.$$

Primul termen, în virtutea formulei (4) din anexa VIII_a, este egal cu $\frac{\sqrt{\pi}}{4}$. În ce priveşte al doilea termen, printr-o

integrare prin părţi, el devine

$$\int_0^{x_0} x^2\,\mathrm{e}^{-x^2}\,\mathrm{d}x = -\frac{x}{2}\,\mathrm{e}^{-x^2}\Big|_0^{x_0} + \int_0^{x_0}\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x =$$

$$= -\frac{x_0}{2}\,\mathrm{e}^{-x_0^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\mathrm{erf}(x_0).$$

Înlocuind rezultatele obţinute în formula de mai sus, se ajunge la relaţia din enunţ.

32. a) La 0K electronii completează în spaţiul impulsurilor în mod compact toate stările între 0 şi o valoare maximă $p_{\max}$. Numărul de stări cuantice avînd impulsul cuprins între p şi $p+\mathrm{d}p$ este dat de relaţia: $g\,\dfrac{\mathrm{d}\Gamma}{h^3} = g\,\dfrac{V4\pi p^2\,\mathrm{d}p}{h^3}$ (unde g este multiplicitatea de spin) şi el coincide cu numărul de electroni cu impulsul în intervalul p, $p + \mathrm{d}p$. Atunci, numărul de electroni cu impulsul între 0 şi $p_{\max}$ va fi

$$N = \frac{8\pi V}{h^3}\int_0^{p_{\max}} p^2\mathrm{d}p = \frac{8\pi V}{3h^3}\,p_{\max}^3, \quad \to p_{\max} = h\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3}.$$

Ca urmare, energia limită (nivelul Fermi), va avea valoarea

$$(1) \qquad E_F = E_{\max} = \frac{p_{\max}^2}{2m} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2m},$$

iar energia totală a gazului,

$$E = \int_0^{p_{\max}} \frac{p^2}{2m}\,\mathrm{d}N\,(p) = \frac{4\pi V}{mh^3}\int_0^{p_{\max}} p^4\mathrm{d}p =$$

$$(2) \qquad = \frac{4\pi V}{5mh^3}\,p_{\max}^5 = \frac{3}{5}\,NE_F = \frac{3}{40}\,\frac{h^2}{m}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}.$$

În mod analog, se evaluează

$$\bar{v} = \frac{1}{m}\int_0^{p_{\max}} p\,\mathrm{d}N = \frac{2\pi\,Vm^3}{h^3}\,v_{\max}^3, \qquad \text{unde } v_{\max} = \frac{p_{\max}}{m}.$$

b) Conform relației : $PV = \frac{2}{3}E$, stabilite în exercițiul 29, și a formulei (2) din punctul a), se obține : $P = (3/8\pi)^{2/3} \times (h^2/5\,m)(N/V)^{5/3}$.

33. Pentru energia la temperaturi joase se consideră valabilă formula (2) din punctul a) al exercițiului 32. În nucleu există A nucleoni (A — greutatea atomică), dintre care Z — protoni și $N = A - Z$, neutroni. Neglijînd diferența de masă dintre protoni și neutroni, energia nucleului va fi dată de expresia

$$E = \frac{3}{40}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2}{m}\frac{N^{5/3}+Z^{5/3}}{V^{2/3}}.$$

În ipoteza că nucleul este o sferă de rază $R = r_0 A^{1/3}$ ($r_0 = \text{const}$), volumul, său $V = 4\pi R^3/3 = \frac{4}{3}\pi r_0^3 A$. Ca urmare

$$E = c\frac{N^{5/3}+Z^{5/3}}{A^{2/3}}, \qquad c = \frac{3}{40}\left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{2/3}\frac{h^2}{mr_0^2} \sim 23{,}4\ \text{MeV}.$$

Se transcrie acum expresia energiei nucleului, sub forma

$$E = 2^{-5/3}cA\left[\left(1+\frac{D}{A}\right)^{5/3}+\left(1-\frac{D}{A}\right)^{5/3}\right],$$

unde $A = N + Z$ și $D = N - Z$. Întrucît $D \ll A$, se poate utiliza dezvoltarea binomială, conform căreia : $\left(1 \pm \frac{D}{A}\right)^{5/3} \cong 1 \pm \frac{5}{3}\frac{D}{A} + \frac{5}{9}\frac{D^2}{A^2} \pm \ldots$, ceea ce conduce la relația : $E = 2^{-2/3}cA\left(1 + \frac{5}{9}\frac{D^2}{A^2} + \ldots\right)$.

34. a) În statistica Fermi-Dirac, numărul de particule și energia totală a sistemului sînt date de expresiile

$$N = AV\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right)+1},$$

(1)

$$E = AV\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right)+1}, \qquad \left(A = 4\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\right).$$

În virtutea formulei (13) din anexa VIII$_b$, valabilă pentru temperaturi joase,

$$I_n = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right)+1} \cong \frac{\mu^{n+1}}{n+1}\left[1 + \frac{n(n+1)}{6}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right].$$

În aceste condiții, (1_1) devine

(2) $$\frac{N}{AV} = I_{1/2} \cong \frac{2}{3}\mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right].$$

Dacă $T = 0$ K, după înlocuirea valorii lui A, (2) se reduce la

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2m} \qquad (\mu_0 = E_F, \text{ nivelul Fermi}).$$

Dacă $T \neq 0$, relația (2) se scrie sub forma

(3) $$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right].$$

Utilizînd dezvoltarea : $(1+x)^m \cong 1 + mx + \ldots$, rezultă

(4) $$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right].$$

Energia internă se determină conform relațiilor (1) după cum urmează

$$\frac{E}{N} = \frac{I_{3/2}}{I_{1/2}} \cong \frac{3}{5}\mu\frac{1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2}{1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2} \cong \frac{3}{5}\mu\left[1+\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right].$$

Utilizînd (4) precum și dezvoltarea $\frac{1}{1+x} \cong 1 - x + \ldots$, se găsește că

$$E = \frac{3}{5}N\mu_0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right],$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2}Nk\frac{kT}{\mu_0}.$$

b) Pentru a stabili expresiile entropiei şi presiunii unui gaz electronic degenerat, se calculează potenţialul Ω, ţinînd seama de formula dedusă în exerciţiul 29, precum şi de (3) şi (2)

$$\Omega = -\frac{2}{3}E = -\frac{2}{5}N\mu\left[1+\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] =$$

$$= -\frac{4}{15}AV\mu^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right].$$

De aici rezultă

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{\pi^2}{3}AV\mu_0^{3/2}k\frac{kT}{\mu_0} = \frac{\pi^2}{2}Nk\frac{kT}{\mu_0},$$

ceea ce arată că entropia şi capacitatea calorică a gazului electronic $\to 0$ cînd $T \to 0$, conform teoremei lui Nernst.

În sfîrşit, întrucît $\Omega = -PV$,

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{2}{5}\frac{N\mu}{V}\left[1+\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right] =$$

$$= \frac{2}{5}\frac{N\mu_0}{2}\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right].$$

35. a) La 0 K, starea gazului electronic este complet degenerată : în toate stările cuantice, de la $p = 0$ la $p = p_F$, este plasat cîte un electron. Întrucît numărul de stări cuantice este : $\frac{d\Gamma}{h^3} = \frac{8\pi V}{h^3}p^2dp$, integrînd se obţine numărul total de electroni

$$N = \frac{8\pi V}{h^3}\int_0^{p_F} p^2dp = \frac{8\pi V}{h^3}\frac{1}{3}p_F^3.$$

De aici rezultă următoarea expresie pentru viteza maximă (viteza Fermi)

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{h}{m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} =$$

$$= \left(\frac{3\cdot 8{,}4\cdot 10^{24}}{8\cdot 3{,}14\cdot 10^{-4}}\right)^{1/3}\frac{6{,}63\cdot 10^{-34}}{9{,}11\cdot 10^{-31}}\frac{\text{m}}{\text{s}} = 1570\,\frac{\text{km}}{\text{s}}.$$

b) Prin definiţie, $\lambda = h/mv$. În cazul analizat, lungimea de undă de Broglie a celor mai rapizi electroni este

$$\lambda_F = \frac{h}{mv_F} = \left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^{1/3} = \left(\frac{8\cdot 3{,}14\cdot 10^{-4}}{3\cdot 8{,}4\cdot 10^{24}}\right)^{1/3} = 4{,}64\cdot 10^{-10}\text{m}.$$

36. În statistica Fermi-Dirac

$$(1)\quad N_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i-\mu}{kT}\right)+1}, \quad \to dN = \frac{8\pi V}{h^3}\frac{m(2m\varepsilon)^{1/2}d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}-\xi\right)+1}.$$

Pentru determinarea parametrului $\xi = \mu/kT$, se scrie condiţia

$$N = \frac{8\pi V}{h^3}\sqrt{2}(mkT)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{\exp(x-\xi)+1}, \quad \left(x = \frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

Integrala se calculează pe baza formulei (13) din anexa VIII_b, în care se ia în consideraţie numai termenul principal al dezvoltării şi se consideră $n = 3/2$. Se obţine astfel

$$(2)\quad N = \frac{8\pi V}{h^3}\sqrt{2}\,(mkT)^{3/2}\frac{2}{3}\xi^{3/2}, \quad \to \xi = \frac{h^2}{2\pi mkT}\left(\frac{3N\sqrt{\pi}}{8V}\right)^{2/3}.$$

Deoarece $Nm_A = \rho V$,

$$\xi = \frac{h^2}{2\pi\, mkT}\left(\frac{3\sqrt{\pi}\rho}{8m_A}\right)^{2/3} =$$

$$= \frac{(6{,}62\cdot 10^{-34})^2}{2\cdot 3{,}14\cdot 9{,}11\cdot 10^{-31}\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300}\times$$

$$\times\left(\frac{3\cdot\sqrt{3{,}14}\cdot 8{,}9\cdot 10^3\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}}{8\cdot 63{,}6}\right)^{2/3} = 271.$$

Valoarea $\xi = 271 \gg 1$ justifică limitarea la primul termen în formula (13) din anexa VIII_b. Ţinînd seama în (l_2) de valoarea

lui ξ, precum și de celelalte date ale problemei, se găsește că numărul de electroni liberi în intervalul dat de energie este

$$dN = \frac{8\cdot 3{,}14\cdot 10^{-4}\cdot 9{,}11\cdot 10^{-31}(2\cdot 9{,}11\cdot 10^{-31}\cdot 6{,}9\cdot 1{,}6\cdot 10^{-19})^{\frac{1}{2}} 0{,}05\cdot 1{,}6\cdot 10^{-19}}{(6{,}62\cdot 10^{-34})^3\left[e^{-271}+\frac{6{,}9\cdot 1{,}6\cdot 10^{-19}}{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300}+1\right]} =$$

$$= 8{,}8\cdot 10^{22}.$$

37. Conform distribuției Fermi-Dirac,

$$dN = \frac{8\pi V}{h^3}\frac{m(2m\varepsilon)^{1/2}d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}-\xi\right)+1}, \qquad \text{unde } \xi = \frac{\mu}{kT}.$$

Atunci

$$U = \int_0^\infty \varepsilon\, dN = \frac{8\sqrt{2}\,\pi\, Vm^{3/2}}{h^3}(kT)^{5/2}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}dx}{\exp(x-\xi)+1}, \qquad \left(x=\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

În ce privește presiunea, după cum s-a văzut în exercițiul 29, în cazul nerelativist ea se obține cu ajutorul relației: $P = \frac{2}{3}\frac{U}{V}$. Folosind pentru calculul integralei ce intervine în expresia lui U formula (13) din anexa VIII$_b$, în care $n = 5/2$, se obține, limitîndu-ne la primii doi termeni ai dezvoltării

$$(1)\quad U = \frac{3h^2}{10}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{N}{m}\left[1+\frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^{4/3}\frac{m^2k^2T^2}{h^4}\right],$$

unde s-a utilizat pentru ξ relația (2) din exercițiul 36. Ca urmare, pentru temperatura $T = 0$ K rezultă

$$U_0 = \frac{3h^2}{10}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{N}{m} =$$

$$= \frac{3\cdot(6{,}63\cdot 10^{-34})^2}{10}\left(\frac{3\cdot 8{,}4\cdot 10^{24}}{8\cdot 3{,}14\cdot 10^{-4}}\right)^{2/3}\frac{8{,}4\cdot 10^{24}}{9{,}11\cdot 10^{-31}} = 5{,}64\cdot 10^6\,\text{J}$$

și respectiv

$$P_0 = \frac{2}{3}\frac{U_0}{V} = \frac{2\cdot 5{,}64\cdot 10^6}{3\cdot 10^{-4}\cdot 9{,}81\cdot 10^4} = 3{,}83\cdot 10^5 \text{ atm.}$$

Termenul dependent de temperatură din (1) are valoarea

$$\frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^{4/3}\frac{m^2k^2T^2}{h^4} =$$

$$= \frac{5\cdot(3{,}14)^2}{3}\left(\frac{8\cdot 3{,}14\cdot 10^{-4}}{3\cdot 8{,}4\cdot 10^{24}}\right)^{4/3}\left(\frac{9{,}11\cdot 10^{-31}\cdot 1{,}38}{(6{,}63\cdot 10^{-34})^2}\times\right.$$

$$\left.\times\ 10^{-23}\cdot 300\right)^2 = 5{,}6\cdot 10^{-5}.$$

În consecință, la încălzirea tijei de la 0 K la 300 K, energia internă și presiunea electronilor variază respectiv cu

$$\Delta U = U - U_0 = 5{,}6\cdot 10^{-5}\cdot 5{,}64\cdot 10^6 = 316\ \text{J}.$$

$$\Delta P = P - P_0 = 3{,}83\cdot 10^5\cdot 5{,}6\cdot 10^{-5} = 21{,}3\ \text{atm},$$

38. Conform formulei deduse în exercițiul 30, b), numărul de particule din unitatea de volum cu viteza în intervalul $d\vec{v}$ este

$$dn = \frac{dN}{V} = \frac{2m^3}{h^3}\frac{dv_x dv_y dv_z}{\exp\left(\frac{mv^2}{2kT}-\frac{E_F}{kT}\right)+1}.$$

Atunci, densitatea curentului de electroni va fi

$$j_x = e\int v_x dn = 2e\,m^3\frac{1}{h^3}\iint_{-\infty}^{+\infty}dv_y dv_z\int_{v_0}^{\infty}\frac{v_x dv_x}{\exp\left(\frac{mv^2}{2kT}-\frac{E_F}{kT}\right)+1},$$

unde v_0 rezultă din condiția : $mv_0^2/2 = W$. Se calculează integrala după v_x

$$\int_{v_0}^{\infty} \frac{v_x \mathrm{d}v_x}{\exp\left(\frac{mv^2}{2kT} - \frac{E_F}{kT}\right)+1} = \int_{v_0}^{\infty} \frac{v_x \mathrm{d}v_x}{c\exp\left(\frac{mv_x^2}{2kT}\right)+1} =$$

$$= \frac{kT}{m}\int_{y_0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}y}{y(cy+1)} = \frac{kT}{m}\ln\left(\frac{1}{cy_0}+1\right) =$$

$$= \frac{kT}{m}\ln\left(1+\mathrm{e}^{-\frac{mq^2}{2kT}}\mathrm{e}^{-\frac{w}{kT}}\right),$$

în care au fost introduse notațiile : $c = \exp\left(\frac{mq^2}{2kT} - \frac{E_F}{kT}\right)$, $q^2 = v_y^2 + v_z^2$, $y = \exp\left(\frac{mv_x^2}{2kT}\right)$, $y_0 = \exp\left(\frac{mv_0^2}{2kT}\right) = \exp\left(\frac{W}{kT}\right)$. Deoarece prin ipoteză $\exp\left(-\frac{w}{kT}\right) \ll 1$, se poate utiliza dezvoltarea $\ln(1+x) \cong x + \ldots$, iar integralele Poisson rămase pot fi evaluate cu ajutorul formulei (2) din anexa $\mathrm{VIII_a}$. Ca urmare, se obține

$$j_x \cong 2e\frac{m^3}{h^3}\frac{kT}{m}\mathrm{e}^{-\frac{w}{kT}}\iint_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}(v_y^2+v_z^2)}\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z =$$

$$= \frac{4\pi em}{h^3}k^2T^2\mathrm{e}^{-\frac{w}{kT}}.$$

39. a) În cazul unui gaz fermionic complet degenerat, în fiecare stare cuantică, cu energia cuprinsă între 0 și E_F, se găsesc cîte 2 electroni. Numărul de stări cuantice din elementul de volum al spațiului fazelor $\mathrm{d}\Gamma$ este $\frac{\mathrm{d}\Gamma}{h^3} = \frac{\mathrm{d}V\,4\pi p^2\mathrm{d}p}{h^3}$. Atunci, numărul total de electroni

$$N = \frac{2V}{h^3}\int_0^{E_F/c} 4\pi p^2\,\mathrm{d}p, \rightarrow$$

$$E_F = \mathrm{hc}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} = hc\left(\frac{9N}{32\,\pi^2R^3}\right)^{1/3},$$

unde s-a ținut seama că în cazul relativist : $E = pc$, iar $V = 4\,\pi R^3/3$ (r—raza stelei). Dacă steaua este suficient de densă, rezultă că $E_F \gg kT$, ceea ce confirmă faptul că ea poate fi tratată ca un gaz Fermi degenerat.

b) Lucrînd tot în aproximația gazului fermionic degenerat, avem pentru energia sistemului

$$(1)\quad E = Mc^2 = \int_0^{E_F/c} pc\,\mathrm{d}N\,(p) = \frac{8\pi V}{h^3}c\int_0^{E_F/c} p^3\,\mathrm{d}p = \frac{3}{4}NE_F.$$

Presiunea stelei se calculează în două moduri diferite : $P = \frac{E}{3V} = \frac{NE_F}{4V}$ (vezi exercițiul 29) și $P\,4\pi R^2 = GM^2/R^2$, unde G este constanta gravitațională. Egalînd cele două expresii pentru P, rezultă

$$\frac{GM^2}{R} = \frac{3}{4}NE_F, \quad \rightarrow \frac{GM}{Rc^2} = 1.$$

40. a) Conform legii de distribuție Fermi-Dirac,

$$\mathrm{d}N = \frac{8\pi V}{h^3}\frac{p^2\,\mathrm{d}p}{\exp(-\xi + \varepsilon(p)/kT)+1} \qquad \left(\xi = \frac{\mu}{kT}\right).$$

Considerînd electronii în cazul ultrarelativist, $\varepsilon = cp$ și ca urmare

$$N = \frac{8\pi V}{c^3h^3}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\exp(\varepsilon/kT - \xi)+1} =$$

$$= 8\pi V\left(\frac{kT}{ch}\right)^3\int_0^{\infty}\frac{x^2\,\mathrm{d}x}{\exp(x-\xi)+1} \qquad \left(x = \frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

$$U = \int_0^{\infty}\varepsilon\,\mathrm{d}N = \frac{8\pi V}{c^3h^3}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^3\mathrm{d}\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT} - \xi\right)+1} =$$

$$= \frac{8\pi Vk^4T^4}{c^3\,h^3}\int_0^{\infty}\frac{x^3\,\mathrm{d}x}{\exp(x-\xi)+1}.$$

Presiunea va rezulta atunci cu ajutorul relației $P = U/3V$, dedusă în exercițiul 29. Utilizînd formula (13) din anexa $VIII_b$, se găsește

$$N = \frac{8\pi V k^3 T^3}{h^3 c^3}\left(\frac{\xi^3}{3} + \frac{\pi^2}{3}\xi + \dots\right),$$

$$U = \frac{8\pi V k^4 T^4}{h^3 c^3}\left(\frac{\xi^4}{4} + \frac{\pi^2}{2}\xi^2 + \dots\right).$$

Termenul principal în expresia lui N ne dă în prima aproximație

$$\xi = \frac{ch}{kT}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} = \frac{3\cdot 10^8 \cdot 6{,}63\cdot 10^{-34}}{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 10^{11}}\left(\frac{3\cdot 10^{42}}{8\cdot 3{,}14}\right)^{1/3} = 7{,}1,$$

de unde se obține următoarea valoare pentru energia pe unitate de volum

$$u = \frac{U}{V} = \frac{8\cdot 3{,}14(1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 10^{11})^4}{(3\cdot 10^8\cdot 6{,}63\cdot 10^{-34})^3}\left(\frac{7{,}1^4}{4} + \frac{\pi^2}{2}7{,}1^2 + \dots\right) =$$

$$= 10^{31}\ \mathrm{J/m^3}.$$

b) $P = \frac{u}{3} = \frac{10^{31}}{3}\frac{N}{\mathrm{m}^2} = 3{,}5\cdot 10^{25}$ atm.

c) $c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{8\pi^3 k^2}{ch} T\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} = 6\cdot 10^{15}\ \mathrm{J/m^3\,K}.$

41. a) După cum s-a văzut în exercițiul 19, a), temperatura critică de rotație, $T_r = \hbar^2/2Ik$, unde momentul de inerție $I = \mu a^2$, $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ fiind masa redusă, iar a — distanța dintre atomi. Atunci

$$T_r(\mathrm{H_2}) : T_r(\mathrm{HD}) : T_r(\mathrm{D_2}) =$$

$$= \frac{m_\mathrm{H} + m_\mathrm{H}}{m_\mathrm{H}^2} : \frac{m_\mathrm{H} + m_\mathrm{D}}{m_\mathrm{H}\, m_\mathrm{D}} : \frac{m_\mathrm{D} + m_\mathrm{D}}{m_\mathrm{D}^2} = 2 : \frac{3}{2} : 1.$$

b) Așa cum s-a arătat în exercițiul 21, temperatura critică de vibrație $T_v = \hbar\,\omega_0/k$, unde $\omega_0 = (\alpha/\mu)^{1/2}$, α fiind constanta elastică, iar μ — masa redusă. Ca urmare

$$T_v(\mathrm{H_2}) : T_v(\mathrm{HD}) : T_v(\mathrm{D_2}) = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{3}{2}} : 1.$$

42. În modelul Debye, un corp solid format din N atomi este considerat un sistem de $3N$ oscilatori legați, ale căror frecvențe variază între 0 și o frecvență limită ν_0. Energia internă se obține atunci prin integrarea produsului dintre energia medie a unui oscilator, dată de formula lui Planck: $\bar{\varepsilon} = h\nu/(e^{h\nu/kT} - 1)$ și numărul de oscilatori ce posedă o anumită frecvență

$$g(\nu)\mathrm{d}\nu = 4\pi V \nu^2\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right)\mathrm{d}\nu \quad \text{(vezi exercițiul 55)},$$

unde c_t și c_l sînt vitezele de fază ale undelor transversale și longitudinale. Deoarece numărul total de oscilatori este $3N$, se poate scrie

$$3N = \int_0^{\nu_0} g(\nu)\,\mathrm{d}\nu = 4\pi V\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right)\frac{\nu_0^3}{3}, \rightarrow$$

$$\rightarrow g(\nu)\,\mathrm{d}\nu = \frac{9N}{\nu_0^3}\nu^2\,\mathrm{d}\nu.$$

Ca urmare, energia internă este

$$U = \int_0^{\nu_0} \bar{\varepsilon}\, g(\nu)\,\mathrm{d}\nu = \frac{9Nh}{\nu_0^3}\int_0^{\nu_0} \frac{\nu^3\,\mathrm{d}\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} =$$

$$= \frac{9NkT^4}{T_D^3}\int_0^{T_D/T} \frac{x^3\,\mathrm{d}x}{\exp x - 1},$$

unde: $x = h\nu/kT$, iar $T_D = h\nu_0/k$, este temperatura Debye.

a) La temperaturi înalte ($T \gg T_D$), $x \ll 1$, astfel că $e^x \cong 1 + x + \dots$. Atunci, în prima aproximație

$$U \cong \frac{9NkT^4}{T_D^3}\int_0^{T_D/T} x^2\,\mathrm{d}x = 3\,NkT, \rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk.$$

b) La temperaturi joase ($T \ll T_D$), limita superioară a integralei în expresia lui U, $T_D/T \to \infty$, ceea ce face că

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15} \qquad \text{(vezi anexa VIII}_b\text{)},$$

de unde rezultă

$$U = \frac{3Nk\pi^4 T^4}{5T_D^3}, \quad \to C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{12Nk\,\pi^4}{5T_D^3}\,T^3.$$

c) După cum s-a demonstrat în exercițiul 77 din cap. III: $(\Delta E)^2 = \overline{(E-\bar{E})^2} = kT^2C_V$. De aceea, vom avea

$$\delta_E = \frac{[\overline{(\Delta E)^2}]^{1/2}}{\bar{E}} \sim \frac{(kT^2C_V)^{1/2}}{C_V T} = \left(\frac{k}{C_V}\right)^{1/2} = N^{-1/2}\left(\frac{T_D}{T}\right)^{3/2}.$$

43. Concepînd energia internă a corpului solid ca energia unui gaz fononic, avem $U = \sum_i N_i\varepsilon_i$, unde $\varepsilon_i = h\nu_i$ este energia fononului, iar $N_i = \dfrac{g_i}{\exp(\varepsilon_i/kT)-1}$ în baza legii de distribuție Bose-Einstein scrisă pentru $\mu = 0$. Trecînd de la distribuția discretă la una continuă, se înlocuiește $g_i \to \dfrac{d\Gamma}{h^3} = \dfrac{dV 4\pi p^2 dp}{h^3}$. Întrucît impulsul fononului $p = \dfrac{\varepsilon}{c} = \dfrac{h\nu}{c}$, vom avea atunci $d\Gamma/h^3 = dV\,4\pi\nu^2 d\nu/c^3$, de unde rezultă

$$U = \frac{4\pi Vh}{c^3}\int_0^{\nu_0} \frac{\nu^3\,d\nu}{\exp\left(\dfrac{h\nu}{kT}\right)-1} = \frac{4\pi Vh}{c^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^{x_0} \frac{x^3\,dx}{e^x-1},$$

ν_0 fiind frecvența limită a vibrațiilor solidului, $x = h\nu/kT$, iar $\dfrac{1}{c^3} = (2/c_t^3) + (1/c_l^3)$. În aproximația temperaturilor joase, $x_0 = h\nu_0/kT \to \infty$, în așa fel că integrala devine

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15}, \quad \to U = \frac{4\pi^5 Vk^4T^4}{15\,c^3\,h^3}.$$

Observație. Se verifică ușor că formula aceasta coincide cu cea din punctul b), exercițiul 42. În acest scop este necesar să se țină seama de valoarea lui T_D precum și de relația $3N = \dfrac{4\pi V}{c^3}\dfrac{\nu_0^3}{3}$.

44. După cum s-a arătat în exercițiul 34, a), în aproximația în care se reține doar termenii pătratici în kT/E_F,

$$U = \frac{3}{5}NE_F\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2\right], \to$$

$$\to C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2}Nk\frac{kT}{E_F},$$

unde E_F este nivelul Fermi. De aici se vede că: $C_V^{el} \sim T$, în timp ce $C_V^{rețea} \sim T^3$ (vezi exercițiul 42, b)). Așadar, numai la temperaturi extrem de scăzute $C_V^{el} > C_V^{rețea}$, în rest, C_V^{el} poate fi neglijată față de $C_V^{rețea}$.

45. După cum se poate vedea urmărind demonstrația din exercițiul 55, în cazul unui mediu elastic unidimensional numărul de oscilatori cu frecvența în intervalul $d\nu$ este $g(\nu) \sim d\nu$, iar în cazul bidimensional $g(\nu) \sim \nu d\nu$. Introducînd aceste expresii în formulele corespunzătoare din teoria lui Debye (vezi exercițiul 42), rezultă că $C_V \sim T$ și respectiv $C_V \sim T^2$.

46. După cum s-a arătat în exercițiul 43 și 42, energia internă a corpului solid, conceput ca un gaz fononic de bozoni, poate fi scrisă sub forma

$$(1) \qquad U_{B-E} = \frac{9\,N\,kT^4}{T_D^3}\int_0^{T_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x-1},$$

unde $x = h\nu/kT$, iar T_D este temperatura Debye. Dacă fononii ar fi fost fermioni, din considerente analoage, se obține

$$(2) \qquad U_{F-D} = \frac{9NkT^4}{T_D^3}\int_0^{T_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x+1}.$$

Se procedează în continuare ca în exercițiul 42, a) și b). Astfel, la temperaturi înalte $T \gg T_D$, $(x \ll 1)$, avem $e^x \cong 1 + x + \ldots$ și ca urmare

$$U_{F-D} = \frac{9NkT^4}{T_D^3}\int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{2}\,dx = \frac{9N\,kT_D}{8}, \quad \to C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 0,$$

rezultat ce se deosebește de cel dat de formula (1), conform căruia $C_V = \text{const}$.

La temperaturi joase, $T \ll T_D$, $T_D/T \to \infty$ și atunci

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x+1} = (1-2^{-3})\frac{\pi^4}{15} = \frac{7\pi^4}{120}, \to$$

$$\to U_{F-D} = \frac{21Nk\,\pi^4 T^4}{40\,T_D^3}, \quad \to C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \sim T^3,$$

ca și în cazul ce rezultă din formula (1).

47. a)

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{E=E_F} = \frac{\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)+1\right]^2}\frac{1}{kT}\bigg|_{E=E_F} = \frac{1}{4kT}.$$

b)

$$f(E_F+\delta)+f(E_F-\delta) = \frac{1}{\exp(\delta/kT)+1}+\frac{1}{\exp(-\delta/kT)+1} = 1.$$

Deci, probabilitatea ca să fie ocupată o stare δ deasupra nivelului Fermi este egală cu probabilitatea ca să fie vacantă starea $-\delta$ de sub nivelul Fermi.

48. Capacitatea calorică a metalului se compune din capacitățile calorice ale gazului electronic și rețelei cristaline: $C_V = C_V^{el} + C_V^{rețea}$. Folosind rezultatele din exercițiul 44 (pentru gazul electronic) și 42_b (pentru rețeaua cristalină), se poate scrie

$$C_V^{el} = \frac{\pi^2 Nk}{2}\frac{kT}{E_F} = \frac{\pi^2 Nk}{2}\frac{T}{T_F}, \qquad C_V^{rețea} = \frac{12\,\pi^4 Nk}{5\,T_D^3}\,T^3.$$

Egalînd cele două expresii, rezultă: $T_0^2 = 5T_D^3/24\,\pi^2 T_F$.

49. Energia internă a gazului, evaluată pe baza legii de distribuție Bose-Einstein, poate fi scrisă sub formă integrală. Pentru aceasta se ține seama că $g_i \to d\Gamma/h^3 = dV\,d\vec{p}/h^3 = dV 2\pi(2m)^{3/2}E^{1/2}\,dE/h^3$, ceea ce dă

$$U = \sum_i N_i E_i = \sum_i \frac{g_i E_i}{\exp\left(\frac{E_i-\mu}{kT}\right)-1},$$

$$U = 2\pi\,V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{E^{3/2}\,dE}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)-1}.$$

Deoarece gazul este slab degenerat, ($e^{\frac{\mu}{kT}} \ll 1$), este valabilă următoarea dezvoltare în serie

$$\frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)-1} = \frac{\exp\left(\frac{\mu-E}{kT}\right)}{1-\exp\left(\frac{\mu-E}{kT}\right)} =$$

$$= e^{\frac{\mu-E}{kT}}\sum_{r=0}^{\infty} e^{\frac{r(\mu-E)}{kT}} = \sum_{r=1}^{\infty} e^{\frac{r(\mu-E)}{kT}}.$$

Ținînd seama de aceasta, se obține

$$U = 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\sum_{r=1}^{\infty}\int_0^\infty E^{3/2}\,e^{\frac{r(\mu-E)}{kT}}\,dE =$$

$$= 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}(kT)^{5/2}\sum_{r=1}^{\infty}\frac{1}{r^{5/2}}\,e^{\frac{r\mu}{kT}}\int_0^\infty x^{3/2}\,e^{-x}\,dx =$$

$$= \frac{3}{2}\,kTV\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\sum_{r=1}^{\infty}\frac{\exp(r\mu/kT)}{r^{5/2}},$$

unde a fost introdusă notația $x = rE/kT$. Întrucît, după cum s-a arătat în exercițiul 29, $PV = 2U/3$, de aici rezultă imediat formula din enunț.

50. În prezența cîmpului magnetic B, energia electronului va fi $E \mp \mu B$, după cum momentul magnetic μ este paralel sau antiparalel cîmpului B. Ca urmare, vor exista N_+ electroni cu $\mu \uparrow\uparrow B$ și N_-, pentru care $\mu \downarrow\uparrow B$. Utilizînd statistica Fermi-Dirac, se poate scrie

$$N_\pm = \frac{1}{2}\int_0^\infty g(E)\,\bar{n}\,(E \mp \mu B)\,\mathrm{d}E, \tag{1}$$

unde $g(E)\,\mathrm{d}E = \dfrac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}E^{1/2}\,\mathrm{d}E$ este densitatea stărilor, iar

$$\bar{n}(E \mp \mu B) = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{E \mp \mu B - E_F}{kT}\right) + 1}.$$

Magnetizarea este dată atunci de expresia : $M = \dfrac{\mu}{V}(N_+ - N_-)$.

Deoarece la 0 K, avem

$$\bar{n}(E \mp \mu B) = \begin{cases} 1 & E \mp \mu B < E_F, \\ 0 & E \mp \mu B > E_F, \end{cases}$$

(1) devine

$$N_\pm = \frac{1}{2}\int_0^{E_F \mp \mu B} g(E)\mathrm{d}E = \frac{2\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}(E_F \mp \mu B)^{3/2} =$$

$$= \frac{4\pi V}{3h^3}(2mE_F)^{3/2}\left(1 \mp \frac{3}{2}\frac{\mu B}{E_F}\right) = \frac{1}{2}N\left(1 \mp \frac{3}{2}\frac{\mu B}{E_F}\right),$$

unde s-a ținut cont că $N = N_+ + N_-$. În consecință, rezultă

$$M = \frac{3}{2}\frac{N}{V}\frac{\mu^2 B}{E_F}, \qquad \rightarrow \varkappa = \frac{3}{2}\frac{N}{V}\frac{\mu^2}{E_F}.$$

51. Procedînd ca în exercițiul precedent, se găsește pentru magnetizare

$$M = \frac{\mu}{V}\left[\int_0^\infty g(E)\,n(E - \mu B)\,\mathrm{d}E - \right.$$

$$\left. -\int_0^\infty g(E)n(E + \mu B)\,\mathrm{d}E\right] = \frac{\mu}{V}\int_0^\infty [g(E+\mu B) -$$

$$- g(E - \mu B)]\; n(E)\mathrm{d}E.$$

În ipoteza că mărimea μB este mică, se dezvoltă funcțiile g în serie Taylor, ceea ce conduce în prima aproximație la

$$\varkappa = \frac{M}{B} = \frac{2\mu^2}{V}\int_0^\infty g'\,(E)n(E)\mathrm{d}E.$$

a) Se știe că la 0 K, $n(E) = \begin{cases} 1 & E < E_F \\ 0 & E > E_F \end{cases}$ și deci

$$\varkappa_{T=0\,K} = \frac{2\mu^2}{V}\int_0^{E_F} g'\,(E)\,\mathrm{d}E = \frac{2\mu^2}{V}\,g(E_F).$$

b) În absența degenerării, neglijînd unitatea în legea de distribuție, $n(E) \cong \exp\left(-\dfrac{E - E_F}{kT}\right)$ și atunci

$$\varkappa = \frac{2\mu^2}{V}\int_0^\infty g'\,(E)\,\exp\left[-\frac{E - E_F}{kT}\right]\mathrm{d}E =$$

$$= \frac{2\mu^2}{V}\left[g\,\exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)\Big|_0^\infty + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{kT}\int_0^\infty g(E)\exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)\mathrm{d}E\right] = \frac{\mu^2 N}{VkT}.$$

52. a) Avem

$$\bar{N} = \frac{\sum_r N_r \exp\left(-\frac{E_r - \mu N_r}{kT}\right)}{\sum_r \exp\left(-\frac{E_r - \mu N_r}{kT}\right)},$$

de unde rezultă

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_T = \frac{1}{kT} \frac{\sum_r N_r^2 \exp\left(-\frac{E_r - \mu N_r}{kT}\right)}{\sum_r \exp\left(-\frac{E_r - \mu N_r}{kT}\right)} -$$

$$- \frac{1}{kT}\left[\frac{\sum_r N_r \exp\left(-\frac{E_r - \mu N_r}{kT}\right)}{\sum_r \exp\left(-\frac{E_r - \mu N_r}{kT}\right)}\right]^2 =$$

$$= \frac{1}{kT}(\overline{N^2} - \bar{N}^2) = \frac{1}{kT}\overline{(\Delta N)^2}.$$

b) Se înlocuiește în formula dedusă în punctul a) următoarea expresie pentru $\bar{N}_i$

$$\bar{N}_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) + a},$$

unde $a = -1, 1, 0$ respectiv pentru bosoni, fermioni și particule clasice. Se obține atunci

$$\overline{(\Delta N_i)^2} = \frac{g_i \exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) + a\right]^2} = \bar{N}_i - a\frac{(\bar{N}_i)^2}{g_i}.$$

53. În aproximația armonică, energia solidului poate fi scrisă sub forma

$$E = E_0(V) + \sum_{i=1}^{3N-6}\left(n_i + \frac{1}{2}\right) h\,\nu_i(V),$$

unde $E_0(V)$ este energia potențială a celor N atomi ai cristalului, în cazul în care ei ocupă pozițiile de echilibru. Atunci, suma de stare va fi

$$Z_c = \exp\left(-\frac{E_0(V)}{kT}\right) \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2\mathrm{sh}\left(\frac{h\nu_i}{2kT}\right)},$$

ceea ce permite calculul energiei interne

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left\{-\frac{E_0}{kT} - \right.$$

$$\left. - \sum_{i=1}^{3N-6} \ln\left[2\mathrm{sh}\left(\frac{h\nu_i}{2kT}\right)\right]\right\} = E_0 +$$

$$+ \sum_{i=1}^{3N-6} \mathrm{cth}\left(\frac{h\nu_i}{2kT}\right)\frac{h\nu_i}{2} = E_0 + \sum_{i=1}^{3N-6}\left(\frac{h\nu_i}{2} + \frac{h\nu_i}{\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1}\right).$$

În cele de mai sus s-a utilizat formula : $\mathrm{cth}\, x = (e^x + e^{-x})/(e^x - e^{-x}) = 1 + 2/(e^{2x} - 1)$. De asemenea, întrucît energia liberă, $F = -kT \ln Z_c$, iar $dF = -P\,dV - S\,dT$,

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial V}\right)_T =$$

$$= -\left(\frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_T - kT \sum_{i=1}^{3N-6} \mathrm{cth}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)\frac{h}{2kT}\frac{d\nu_i}{dV} =$$

$$= -\frac{dE_0}{dV} - \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{3N-6}\left(\frac{h\nu_i}{2} + \frac{h\nu_i}{\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1}\right)\left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V}\right) =$$

$$= -\frac{dE_0}{dV} + \frac{\gamma}{V}(U - E_0).$$

De aici rezultă că

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\gamma}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\gamma}{V} C_V,$$

care, utilizînd identitatea $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$, conduce la relaţia din enunţ.

54. a) Pentru marea majoritate a sistemelor, spectrul energetic nu este limitat superior (întrucît energia cinetică a unui sistem de particule în mişcare este nelimitată), iar $g(E)$ — densitatea numărului de stări cu o energie dată creşte cu energia după o lege la o putere $g(E) \sim \frac{d\Gamma}{dE} \sim E^{(3N/2)-1}$ (vezi exerciţiul 38, cap. III). În aceste condiţii, convergenţa seriei

$$Z_c = \sum_i g(E_i) \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

reclamă temperaturi pozitive, $T \geqslant 0$, deoarece numai atunci creşterea ca o putere a funcţiei $g(E_i)$ este compensată prin descreşterea exponenţială a factorului exp $(-E_i/kT)$. Există însă cazuri de sisteme speciale în care situaţia se prezintă altfel. Astfel, există sisteme al căror spectru energetic este limitat superior de o valoare E_{max}. Seria Z_c se transformă atunci într-o sumă finită pentru orice T. Deci, în acest caz, temperatura poate varia oriunde în intervalul $-\infty < T < \infty$, fiind posibile şi temperaturile negative.

b) Dacă $g(E_i) \sim \exp(\alpha E_i)$, $(\alpha > 0)$, termenul general al seriei Z_c se comportă pentru E_i mari ca exp $[(\alpha - 1/kT)E_i]$ şi pentru convergenţa seriei este necesară condiţia $0 \leqslant T \leqslant 1/\alpha k$.

55. Pentru simplitate, considerăm că undele se propagă într-un cub cu latura a, pe ale cărui muchii îndreptăm axele de coordonate x, y, z. Datorită suprapunerii undelor incidente cu cele reflectate, în cub se formează unde staţionare. În cazul în care unda se propagă paralel cu una dintre feţele cubului, condiţia de staţionaritate este: $a = n\lambda/2$, (n —

număr întreg şi > 0), în vreme ce dacă unda se propagă în direcţia dată de cosinuşii directori, cos α, cos β, cos γ,

$$a \cos\alpha = n_x \frac{\lambda}{2}, \quad a \cos\beta = n_y \frac{\lambda}{2},$$

$$a \cos\gamma = n_z \frac{\lambda}{2} \quad (n_x, n_y, n_z > 0).$$

De aici rezultă

$$(1) \qquad \cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 = \frac{\lambda^2}{4a^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) =$$

$$= \frac{c^2}{4a^2\nu^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),$$

unde c este viteza de fază a undei. Ecuaţia (1) descrie în spaţiul n_x, n_y, n_z o sferă cu raza $2a\nu/c$, iar fiecare punct din acest spaţiu (corespunzător valorilor > 0 ale lui n_x, n_y, n_z) reprezintă o vibraţie de frecvenţă dată ν. Ca urmare, numărul de vibraţii cu frecvenţa în intervalul ν, $\nu + d\nu$ va fi egal cu 1/8 din volumul păturii sferice cu lărgimea $d\nu$

$$\frac{4\pi}{8}\left(\frac{2a\nu}{c}\right)^2 \frac{2a d\nu}{c} = \frac{4\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu,$$

unde $V = a^3$ este volumul cubului. În cazul vibraţiilor acustice, fiecărui vector de undă îi corespund două vibraţii transversale şi una longitudinală, astfel că

$$g(\nu)d\nu = 4\pi V \nu^2 \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right) d\nu,$$

unde c_t şi c_l sînt vitezele de fază ale undelor transversale şi longitudinale. În condiţiile problemei, $c_t = c/n = 3 \cdot 10^8/1{,}5$ m/s. Ca urmare,

$$g(\nu)d\nu = 4 \cdot 3{,}14 \cdot 10^{-6} (5 \cdot 10^{14})^2 \frac{2}{(2 \cdot 10^8)^3} 0{,}1 \cdot 10^{14} =$$

$$= 7{,}85 \cdot 10^{12}.$$

56. Densitatea spectrală de energie (densitatea de energie corespunzătoare unei frecvențe din intervalul $\mathrm{d}\nu$) este dată de produsul dintre energia medie a unui oscilator și numărul de oscilatori cu frecvența în intervalul $\mathrm{d}\nu$. Conform principiului echipartiției, energia medie a unui oscilator, $\bar{\varepsilon} = kT$. Numărul de oscilatori din unitatea de volum cu frecvența în intervalul $\mathrm{d}\nu$ este (vezi exercițiul 55) : $g(\nu)\mathrm{d}\nu = 8\pi\nu^2\mathrm{d}\nu/c^3$. În consecință, va rezulta legea lui Rayliegh-Jeans

$$\rho(\nu)\,\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi}{c^3}\,\nu^2\,kT\,\mathrm{d}\nu.$$

După cum se poate verifica ușor, formula lui Planck

$$\rho(\nu)\,\mathrm{d}\nu = \frac{8\,\pi h}{c^3}\,\frac{\nu^3\mathrm{d}\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1},$$

se reduce la ea atunci cînd $x = h\nu/kT \ll 1$ (frecvențe mici și temperaturi mari), utilizînd dezvoltarea în serie : $e^x \cong$ $\cong 1 + x + \ldots$

57. a) Considerînd radiația un gaz fotonic, caracterizat prin spectrul energetic $E_i = n_i h\nu_i$, rezultă pentru suma de stare

$$Z_c = \sum_i \exp\left(-\frac{n_i h\,\nu_i}{kT}\right) = \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)},$$

care este o progresie geometrică cu rația $\exp(-h\nu_i/kT)$. Numărul mediu de fotoni din starea i va fi atunci

$$\bar{n}_i = \frac{\sum_i n_i \exp\left(-\frac{n_i h\nu_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{n_i h\,\nu_i}{kT}\right)}, \text{ unde } n_i = \frac{N_i}{g_i}, N_i \text{—fiind numă-}$$

rul de fotoni de pe nivelul i, iar g_i— multiplicitatea nivelului. Notînd $x = h\nu_i/kT$, se obține

$$\bar{n}_i = \frac{\sum_i n_i e^{-n_i x}}{\sum_i e^{-n_i x}} = -\frac{d}{dx}\ln\left(\sum_i e^{-n_i x}\right) = \frac{e^{-x}}{1-e^{-x}} =$$

$$= \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\,\nu_i}{kT}\right)-1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i}{kT}\right)-1},$$

ceea ce coincide cu distribuția Bose-Einstein, dacă în aceasta din urmă se pune $\mu = 0$.

b) Conform evaluării din punctul a), numărul mediu de fotoni este

$$\bar{N} = \sum_i \frac{g_i}{\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)-1}.$$

Transformăm suma în integrală ținînd seama că impulsul fotonului $p = \frac{h\nu}{c}$ iar

$$g_i \to \frac{2\mathrm{d}\Gamma}{h^3} = 2\frac{\mathrm{d}V\mathrm{d}\vec{p}}{h^3} = 2\frac{\mathrm{d}V\,4\pi\,p^2\mathrm{d}p}{h^3} = \frac{8\pi V}{h^3}\,\nu^2\mathrm{d}\nu,$$

unde factorul 2 ia în considerare dubla polarizare a fotonilor. Vom avea atunci, efectuînd schimbarea de variabilă $x = h\nu/kT$

$$\bar{N} = \frac{8\pi V}{h^3}\int_0^\infty \frac{\nu^2\mathrm{d}\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1} = \frac{8\pi V}{c^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^3\int_0^\infty \frac{x^3\mathrm{d}x}{e^x-1} \sim VT^3.$$

Întrucît conform legii lui Stefan-Boltzmann, $E \sim VT^4$, eliminînd din ultimile două relații pe T, se obține: $\bar{N} \sim V^{1/4}E^{3/4}$.

58. În virtutea celor arătate în exercițiul 57_a, în cazul gazului fotonic $\mu = 0$. În consecință, pentru energia liberă

$$F = -kT \ln Z_e = G - PV = \mu N - PV = -PV,$$

de unde

$$PV = kT \ln Z_c = -kT \sum_i \ln (1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}).$$

Înlocuind suma prin integrala corespunzătoare, rezultă

$$PV = -\frac{8\pi V}{c^3} kT \int_0^\infty \nu^2 \ln (1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu.$$

Făcînd schimbarea de variabilă $x = h\nu/kT$ și integrînd prin părți, ea se reduce la

$$PV = \frac{8\pi V (kT)^4}{3h^3c^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi^5 k^4}{45 h^3 c^3} VT^4 = A VT^4,$$

$$A = \frac{8\pi^5 k^4}{45 h^3 c^3},$$

unde s-a utilizat o integrală din anexa VIIIb. Atunci, se găsește

$$P = AT^4, \quad F = -PV = -AVT^4, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V =$$

$$= 4AVT^3, \quad U = F + TS = 3AVT^4 = 3PV.$$

Ultimul rezultat coincide cu cel dat de exercițiul 29.

59. Conform legii lui Planck, densitatea spectrală de energie este dată de formula

$$\rho(\gamma, T) = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}.$$

Făcînd schimbarea de variabilă $x = h\nu/kT$, căutarea maximului se reduce la condiția

$$\frac{d}{dx} \frac{x^3}{e^x - 1}\bigg|_{x=x_m} = \frac{e^{x_m}(3 - x_m) - 3}{(e^{x_m} - 1)^2} x_m^2 = 0,$$

adică la rezolvarea ecuației transcendente: $e^{x_m}(3 - x_m) - 3 = 0$. Rădăcinile ei, ce rezultă prin calcul numeric, sînt: $x_m = h\nu_m/kT = 2{,}822$.

Observație. Ecuația poate fi rezolvată și prin aproximații succesive, utilizînd dezvoltarea în serie $e^x \cong 1 + x + x^2/2! + \ldots$, ceea ce conduce la același rezultat.

În cazul de față, pentru cele două temperaturi indicate, se găsește

$$\nu_m^1 = 2{,}822 \frac{kT}{h} = \frac{2{,}822 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1500}{6{,}63 \cdot 10^{-34}} s^{-1} = 8{,}82 \cdot 10^{13} \text{ Hz},$$

$$\nu_m^2 = 1{,}765 \cdot 10^{14} \text{ Hz}.$$

Cu creșterea temperaturii, maximul se deplasează spre frecvențe mai mari (legea de deplasare a lui Wien).

60. După cum s-a văzut în exercițiile 55 și 56, numărul fotonilor cu frecvența cuprinsă între ν și $\nu + d\nu$ este $g(\nu)d\nu = 8\pi \nu^2 d\nu/c^3$. Conform legii de deplasare a lui Wien (vezi exercițiul 59),

$$\frac{\nu_m}{T} = \text{const} = 2{,}822 \frac{k}{h}.$$

Ca urmare

$$g(\nu_m)d\nu_m = \frac{8\pi}{c^3}\left(2{,}822 \frac{k}{h}\right)^2 T^2 \, 0{,}05 \nu_m =$$

$$= \frac{8\pi}{c^3}\left(2{,}822 \frac{k}{h}\right)^3 T^3 \, 0{,}05 = 1 \cdot 10^{14} m^{-3}.$$

61. a) Se știe că fotonii sînt bosoni al căror potențial chimic este nul (vezi exercițiul 57_a). Legea de distribuție a fotonilor va fi dată atunci de expresia

$$N_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{E_i}{kT}\right) - 1}.$$

Trecînd de la distribuția discretă la cea continuă, se înlocuiește $E_i \to h\nu$,

$$p_i \to h\nu/c, \text{ iar } g_i \to d\Gamma/h^3 = 2\,V 4\pi\, p^2\, dp/h^3 =$$
$$= 8\pi\, V\, \nu^2 d\nu/c^3, \text{ în așa fel încît}$$

$$dN = \frac{8\pi\, V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} =$$

$$= \frac{8 \cdot 3{,}14 \cdot 1 \cdot (5{,}15 \cdot 10^{14})^2 \cdot 0{,}05 \cdot 10^{14}}{(3 \cdot 10^8)^3 \left[\exp\left(\frac{(6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 5{,}15 \cdot 10^{14})}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 6000}\right) - 1\right]} =$$
$$= 2{,}04 \cdot 10^{16}\ \mathrm{m}^{-3}.$$

b) Energia de radiație a acestor fotoni se găsește din formula

$$dU = h\nu dN = 6{,}62 \cdot 10^{-34} \cdot 5{,}15 \cdot 10^{14} \cdot$$
$$\cdot 2{,}04 \cdot 10^{16} = 6{,}9 \cdot 10^{-3} \mathrm{J}.$$

62. Pe baza definiției densității spectrale de energie,

$$u = \int_0^\infty \rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} =$$
$$= \frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3} T^4 = \sigma T^4,$$

unde s-a introdus variabila $x = h\nu/kT$ și s-a ținut seama că valoarea integralei este $\pi^4/15$, (vezi anexa $\mathrm{VIII_b}$). Valoarea constantei este

$$\sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3} = \frac{8(3{,}14)^5 \cdot (1{,}38 \cdot 10^{-23})^4}{15 \cdot (3 \cdot 10^8)^3 (6{,}63 \cdot 10^{-34})^3} =$$
$$= 7{,}56 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{J\ m^{-3}\ (K)^{-4}}.$$

63. Utilizînd ecuația gazului ideal presiunea gazului va fi

$$P_g = \frac{NkT}{V} = \rho \frac{kT}{m}, \qquad \text{unde } \rho = \frac{Nm}{V},$$

este densitatea gazului. În ce privește presiunea radiației, pentru ea se utilizează rezultatul din exercițiul 29, și anume

$$P_r V = \frac{U}{3}, \qquad \text{sau } P_r = \frac{u}{3}, \qquad \text{unde } u = \frac{U}{V}.$$

După cum s-a demonstrat în exercițiul 62, densitatea de energie a radiației, u, satisface legii Stefan-Boltzmann $u = \sigma T^4$, în care $\sigma = 8\,\pi^5 k^4/15 c^3 h^3$. Deci $P_r = 8\pi^5 k^4 T^4/45 c^3 h^3$. Atunci, egalînd expresiile presiunii gazului și radiației, se găsește relația

$$\rho = \frac{\pi^2\, m\, k^3 T^3}{45\,(\hbar c)^3},$$

64. Din legea de deplasare a lui Wien, rezultă

$$\frac{h}{k} = 4{,}965\, \lambda_m \frac{T}{c}, \tag{1}$$

unde mărimile care figurează în dreapta sînt cunoscute. Pe de altă parte, conform legii lui Stefan-Boltzmann, pentru densitatea energiei de radiație există relația

$$u = \frac{8\pi^5 k^4 T^4}{15 c^3 h^3}.$$

Ținînd seama de valoarea raportului h/k de mai sus, se obține

$$n = \frac{8\pi^5 kT^4}{15 c^3} \frac{c^3}{(4{,}965)^3 \lambda_m^3 T^3} = \frac{8\pi^5 kT}{15 \cdot (4{,}965)^3 \lambda_m^3}.$$

De aici

$$k = \frac{15\,(4{,}965)^3 \lambda_m^3 u}{8\pi^5 T} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}.$$

Înlocuind această valoare în relația care dă raportul h/k,

$$h = \frac{(4{,}965)^4 \cdot 15 \cdot \lambda_m^4 u}{8\pi^5 c} = 6{,}62 \cdot 10^{-34} \mathrm{J\ s}.$$

23—c. 325 16

65. a) Trecînd în statistica Bose-Einstein de la distribuția discontinuă la cea continuă,

$$N_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) - 1}, \rightarrow \mathrm{d}N = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{p^2\,\mathrm{d}p}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT} - \xi\right) - 1},$$

unde s-a notat $\xi = \mu/kT$, μ fiind potențialul chimic. În această formulă, starea fundamentală, cu $\varepsilon = p^2/2m = 0$, nu este luată în considerație din cauza factorului p^2 de la numărător. De aceea, prin integrare nu se obține numărul total de particule N, ci $N' = N - N_0$, unde N_0 este numărul de particule din starea fundamentală. Se efectuează această integrare utilizînd substituția $\varepsilon/kT = x$, precum și formula (11) din anexa $\mathrm{VIII_b}$ (în care $z = \mathrm{e}^{\xi}$), ceea ce conduce la

$$N' = \frac{4\sqrt{2}\pi V}{h^3}(mkT)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x-\xi}-1} = \frac{V}{h^3}(2\pi\, mkT)^{3/2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{\xi(n+1)}}{(n+1)^{3/2}}.$$

Pentru ca seria din dreapta să fie convergentă, trebuie ca $\xi = \mu/kT \leqslant 0$. Seria ia valoare maximă în cazul cînd $\xi = 0$, reducîndu-se la funcția ζ a lui Riemann (vezi anexa $\mathrm{VIII_b}$)

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(n+1)^{3/2}} = 2{,}612.$$

Ca urmare

$$N' \leqslant 2{,}612\,\frac{V}{h^3}(2\pi\, mkT)^{3/2} = N'_{max}\ (T). \tag{1}$$

Cu micșorarea temperaturii, N'_{max} se micșorează tinzînd la zero odată cu T. Întrucît $N = N_0 + N' = \mathrm{const}$, cu scăderea temperaturii particulele tind să se acumuleze pe nivelul fundamental, alcătuind așa-numitul condensat bosonic. Fenomenul de condensare are loc începînd de la o anumită temperatură de condensare, T_c, definită de egalitatea : $N'_{max}\ (T_c) = N$, adică

$$\frac{N}{V} = \frac{2{,}612}{h^3}(2\pi\, mkT_c)^{3/2}, \rightarrow T_c = 0{,}084\,\frac{h^2}{mk}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{2}$$

b) După cum rezultă din (1) și (2), pentru $T < T_c$

$$N' = N\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, \rightarrow N_0 = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right].$$

c) Densitatea numărului de particule se determină din (2_1)

$$\frac{N}{V} = \frac{2{,}612}{(6{,}63\cdot 10^{-34})^3}\left(\frac{2\cdot 3{,}14\cdot 4\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 2{,}19}{6{,}02\cdot 10^{26}}\right)^{3,2} =$$

$$= 1{,}28\cdot 10^{28}\ \mathrm{m}^{-3}.$$

De aici se găsește că densitatea gazului bosonic este

$$\rho = m\frac{N}{V} = \frac{4}{6{,}02\cdot 10^{26}}\,1{,}28\cdot 10^{28}\ \mathrm{kg/m^3} = 0{,}085\ \mathrm{g.cm^{-3}}.$$

d) Partea din numărul total de particule conținute în condensat la temperatura $T = 2\mathrm{K}$ va fi atunci

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{1}{2{,}19}\right)^{3/2} = 1 - 0{,}873 = 0{,}127.$$

66. a) $$U = \int C_V\,\mathrm{d}T = 0{,}772\,RT\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} =$$

$$= 0{,}128\,\frac{(kT)^{5/2}m^{3/2}}{\hbar^3}\,V,$$

unde a fost luată în considerare pentru temperatura caracteristică formula (2) din exercițiul 65, $T_c = 0{,}084\,\dfrac{h^2}{mk}\left(\dfrac{N}{V}\right)^{2/3}$.

b) $$S = \int\frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T = \frac{5U}{3T}.$$

c) Utilizînd rezultatul din exercițiul 29, referitor la particulele nerelativiste, se poate scrie

$$P = \frac{2}{3}\,\frac{U}{V} = 0{,}085\,\frac{(kT)^{5/2}}{\hbar^3}\,m^{3/2}.$$

De aici se vede că sub temperatura de condensare presiunea este independentă de volum și depinde doar de temperatură.

67. a) Conform teoriei lui Debye, prezentată în exercițiul 42: $T_D = \dfrac{h\nu_0}{k}$, unde ν_0 se calculează din condiția

$$3N = \int_0^{\nu_0} g(\nu)\,d\nu = 4\pi V\left(\frac{1}{c_s^3} + \frac{2}{c_t^3}\right)\frac{\nu_0^3}{3}.$$

Punînd $c_t = 0$, se găsește

$$\nu_0 = c_s\left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{1/3} \rightarrow T_D = \frac{h}{k}c_s\left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{1/3} = \frac{h}{k}c_s\left(\frac{9}{4\pi}\frac{\rho}{m}\right)^{1/3},$$

în care s-a ținut seama că densitatea este dată de formula $\rho = \dfrac{N}{V}$ m. Introducînd datele numerice, se obține

$$T_D = \frac{6{,}63\cdot 10^{-34}}{1{,}38\cdot 10^{-23}}\,2{,}38\cdot 10^2\left(\frac{9}{4\cdot 3{,}14}\times\right.$$

$$\left.\times\frac{0{,}145\cdot 10^3\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}}{4}\right)^{1/3} = 29\ \text{K}.$$

b) După cum s-a văzut în exercițiul 42_b, $C_V = \dfrac{12\pi^4}{5}\dfrac{NK}{T_D^3}T^3$.

De aici rezultă pentru căldura specifică

$$c_V = \frac{12\pi^4}{5}\,\frac{k}{m}\,\frac{T^3}{T_D^3},\ \text{întrucît}\ \frac{N}{\rho V} = \frac{1}{m}.$$

Ca urmare

$$c_V = \frac{12\,(3{,}14)^4}{5}\,\frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}}{4}\,\frac{T^3}{29^3} =$$

$$= 19{,}8\ T^3\ \text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1},$$

valoare în bună concordanță cu cea indicată în enunț.

68. În teoria lui Einstein corpul solid este considerat format din $3N$ oscilatori ce vibrează cu aceeași frecvență, ν. Atunci, energia lui internă va fi

$$U = 3N\bar{\varepsilon} = 3N\frac{h\nu}{\exp\left(\dfrac{h\nu}{kT}\right)-1},$$

unde s-a utilizat pentru energia medie a unui oscilator formula lui Planck (vezi exercițiul 13). În aceste condiții, pentru un mol

$$C_V = \frac{3R\,(T_E/T)^2\exp\,(T_E/T)}{(\exp\ T_E/T - 1)^2},\ \rightarrow \exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1 =$$

$$= \left(\frac{3R}{C_V}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{T_E}{T}\exp\left(\frac{T_E}{2T}\right),$$

ceea ce se mai poate scrie sub forma

$$\text{sh}\left(\frac{T_E}{2T}\right) = \left(\frac{3R}{C_V}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{T_E}{2T}.$$

În cazul de față

$$\left(\frac{3R}{C_V}\right)^{1/2} = \left(\frac{3\cdot 8{,}31}{15{,}9}\right)^{1/2} = 1{,}25,$$

astfel că se obține ecuația: $\text{sh}\ x = 1{,}25\,x$, cu $x = T_E/2T$. Rezolvată prin metoda aproximațiilor succesive, ea dă

$$x = \frac{T_E}{2T} \cong 1{,}18,\ \rightarrow T_E = 2\,Tx \cong 236\ \text{K}.$$

d) Ținînd seama de valoarea lui T_E, se găsește

$$C_V = \frac{3R\,(T_E/T)^2\exp\,(T_E/T)}{(\exp\ T_E/T\ - 1)^2} =$$

$$= \frac{3\cdot 8{,}31\ (0{,}787)^2\,e^{0{,}787}}{(e^{0{,}787} - 1)^2} = 23{,}7\ \text{J (mol)}^{-1}\text{K}^{-1},$$

valoare în bună concordanță cu cea experimentală.

b) Întrucît pentru $T = 15$ K, $x = T_E/2T = 7{,}87$,

$$C_V = \frac{3R\,x^2}{(\mathrm{sh}\ x)^2} = \frac{3 \cdot 8{,}31\,(7{,}87)^2}{(1305)^2} \cong 9 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{J\,(mol)^{-1}K^{-1}},$$

valoare mult inferioară celei experimentale, ceea ce arată că teoria lui Einstein devine neadecvată la temperaturi joase.

69. Conform teoriei lui Debye (vezi exercițiul 42), energia internă a unui kmol dintr-un corp solid va fi

$$U = \frac{9RT^4}{T_D^3}\int_0^{T_D/T} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} \qquad \left(x = \frac{h\nu}{kT},\ T_D = \frac{h\nu_0}{k}\right).$$

Dacă $T \gg T_D$, $(x \ll 1)$, funcția de sub integrală poate fi dezvoltată în serie după cum urmează

$$\frac{x^3}{\mathrm{e}^x - 1} = \frac{x^2}{1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} + \frac{x^3}{24} + \ldots} = x^2\left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} \mp \ldots\right).$$

De aici decurge că $U = 9RT + \frac{3}{20} R \frac{T_D^2}{T} \pm \ldots$, iar pentru căldura specifică molară, se obține

$$(1) \qquad C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R\left(1 - \frac{1}{20}\frac{T_D^2}{T^2} \pm \ldots\right).$$

Dacă $T \ll T_D$ $(x \gg 1)$, limita superioară a integralei poate fi înlocuită cu ∞ și atunci, pe baza rezultatelor anexei $\mathrm{VIII_b}$,

$$\int_0^{T_D/T} \frac{x^3\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = \int_0^{\infty} \frac{x^3\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = \Gamma(4)\,\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15},$$

ceea ce conduce la

$$(2) \qquad U = \frac{3\pi^4 RT^4}{5T_D^3}, \rightarrow C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\,\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3.$$

Pentru Pb, utilizînd (1), se obține

$$C = 3R\left[1 - \frac{1}{20}\left(\frac{90}{300}\right)^2 \pm \ldots\right] = 0{,}991 \cdot 3R,$$

care, evaluată pentru 1 kg, dă

$$c = \frac{C}{A_r} = \frac{0{,}991 \cdot 3 \cdot 8{,}31 \cdot 10^3}{207{,}2} = 121{,}31\ \mathrm{J\,kg^{-1}K^{-1}},$$

(A_r — masa atomică relativă).

În cazul aluminiului, calculul se face cu ajutorul formulei (2), de unde rezultă

$$C = \frac{12 \cdot (3{,}14)^4 \cdot R}{5}\left(\frac{50}{400}\right)^3 = 0{,}456\ R,$$

iar pentru 1 kg

$$c = \frac{C}{A_r} = \frac{0{,}456 \cdot 8{,}31 \cdot 10^3}{26{,}98} = 140{,}56\ \mathrm{J\ kg^{-1}\ K^{-1}}.$$

ANEXE

I. Unele relații utile între derivatele parțiale

Dacă z și w sînt funcții de variabilele x și y, se poate verifica imediat că sînt adevărate relațiile

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y,$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y},$$

(1)

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x,$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Big/ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z,$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{(\partial z/\partial w)_y}{(\partial x/\partial w)_y},$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w,$$

unde indicele pus în dreapta jos la o derivată parțială arată variabila care se menține constantă în derivarea respectivă. În termodinamică, specificarea aceasta este necesară deoarece,

de exemplu, derivatele de tipul $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ și $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$, legate de mărimea numită compresibilitate, sînt diferite, după cum procesul este izoterm sau adiabatic.

II. Noțiuni cu privire la formele diferențiale liniare (Pfaff)

Fie x, y, z trei variabile independente (se poate considera în general un număr arbitrar de variabile) și $X(x, y, z)$, $Y(x, y, z)$, $Z(x, y, z)$ trei funcții continue și diferențiabile de aceste variabile. Expresia liniară și omogenă în raport cu $\mathrm{d}x$, $\mathrm{d}y$, $\mathrm{d}z$

$$\text{(1)} \qquad \text{đ}F = X\mathrm{d}x + Y\mathrm{d}y + Z\mathrm{d}z,$$

poartă numele de formă diferențială liniară (formă Pfaff). Dacă X, Y, Z sînt funcții oarecare, în general, forma $\text{đ}F$ nu este o diferențială totală exactă, iar cîturile diferențiale: $X = \left(\frac{\text{đ}F}{\mathrm{d}x}\right)_{y,z}$, $Y = \left(\frac{\text{đ}F}{\mathrm{d}y}\right)_{x,z}$, $Z = \left(\frac{\text{đ}F}{\mathrm{d}z}\right)_{x,y}$ nu sînt derivatele parțiale ale funcției F.

După cum se știe, se numește diferențiala totală exactă a unei funcții $f(x, y, z)$ partea liniară a creșterii ei

$$\text{(2)} \qquad \mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \mathrm{d}z.$$

Condiția necesară și suficientă ca $\mathrm{d}f$ să fie diferențială totală exactă constă în egalitatea derivatelor mixte de ordinul II

$$\text{(3)} \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x},$$

ceea ce se mai poate exprima prin condiția integrală

$$\text{(4)} \qquad \oint \mathrm{d}f = 0.$$

Se poate lesne arăta că relațiile (3) și (4) sînt echivalente. Într-adevăr, fie vectorul $\vec{M}$, de componente : $\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}$ și respectiv $\vec{dl}$, de componente : dx, dy, dz. Atunci, (2) se scrie sub forma : $df = \vec{M} \cdot \vec{dl}$, iar condiția de diferențială totală exactă (3) devine : rot $\vec{M} = 0$, întrucît

$$\text{rot}_x \vec{M} = \frac{\partial M_z}{\partial y} - \frac{\partial M_y}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = 0 \quad \text{etc.}$$

Utilizînd teorema lui Stokes

$$\oint df = \oint \vec{M} \cdot \vec{dl} = \iint \text{rot } \vec{M} \cdot \vec{ds} = 0,$$

se vede că relația (3), adică rot $\vec{M} = 0$, atrage după sine (4). Condiția (4) este echivalentă cu afirmația că f este o funcție de stare, adică integrala $\int_i^f df$ este independentă de drum, de modul cum decurge procesul, ea depinzînd doar de stările inițială și finală.

Revenind la forma liniară $đF$ se vede că în virtutea formulelor (3), condiția ca $đF$ să fie o diferențială totală exactă se traduce prin relațiile

$$(5)\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_{y,z}, \left(\frac{\partial Y}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_{x,z}, \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial X}{\partial z}\right)_{x,y},$$

ceea ce se scrie mai compact sub forma

$$\text{rot } \vec{R} = 0, \quad \text{unde } \vec{R} = \vec{R}(X, Y, Z).$$

Exprimînd același lucru sub formă integrală, rezultă

$$(6) \qquad \oint đF = 0.$$

În general, pentru o formă diferențială oarecare, $\oint đF \neq 0$, ceea ce înseamnă că în cazul acesta integrala va depinde de drumul ales între cele două puncte limită.

Dacă forma $đF$ nu este o diferențială totală exactă, dar produsul ei cu o funcție $g(x, y, z)$ este o diferențială totală, se spune că g este un *factor integrant* al formei $đF$*. În acest caz,

$$\frac{\partial}{\partial y}(gX) = \frac{\partial}{\partial x}(gY), \quad \frac{\partial}{\partial z}(gY) = \frac{\partial}{\partial y}(gZ), \frac{\partial}{\partial x}(gZ) = \frac{\partial}{\partial z}(gX),$$

de unde rezultă

$$g\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right) = Y\frac{\partial g}{\partial x} - X\frac{\partial g}{\partial y},$$

$$g\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right) = Z\frac{\partial g}{\partial y} - Y\frac{\partial g}{\partial z},$$

$$g\left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}\right) = X\frac{\partial g}{\partial z} - Z\frac{\partial g}{\partial x}.$$

Înmulțind prima dintre aceste ecuații cu Z, a doua cu X, iar a treia cu Y și adunîndu-le, se obține

$$(7)\, Z\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right) + X\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right) + Y\left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}\right) = 0, \quad \text{sau}$$

$$\vec{R} \cdot \text{rot}\vec{R} = 0.$$

Relația (7) exprimă condiția necesară (se poate arăta că ea este și suficientă) de existență a factorului integrant pentru forma $đF$. Dacă (7) nu are loc, forma $đF$ nu poate fi redusă la o diferențială totală exactă.

* Dacă g este un factor integrant al formei $đF$, adică $gđF = dM$, atunci și produsul $gf(M)$, unde $f(M)$ este o funcție arbitrară, de asemenea este un factor integrant al formei $đF$.

Formele Pfaff care posedă factor integrant se numesc *olonome*, iar cele care nu posedă factor integrant se numesc *neolonome*. Se demonstrează că orice formă Pfaff de două variabile este olonomă (vezi exercițiul 2_b, cap. I). Formele dependente de trei sau mai multe variabile nu posedă, în general, factor integrant.

În termodinamică, cantitatea de căldură $đQ$ și lucrul mecanic $đL$ sînt exemple de forme Pfaff. Conform principiului II al termodinamicii, $1/T$ este factorul integrant care transformă forma $đQ$ în diferențiala totală exactă a funcției numită entropie.

III. Determinanți funcționali de două variabile (iacobieni)

Determinantul funcțional sau iacobianul funcțiilor $u(x, y)$ și $v(x, y)$ este prin definiție dat de expresia

$$J = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \\ \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix}.$$

Geometric, valoarea absolută a lui J reprezintă coeficientul de transformare al unei suprafețe elementare la trecerea din planul xy în planul uv. După cum se verifică cu ușurință prin calcul nemijlocit, J posedă proprietățile

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(v, u)}{\partial(y, x)},$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\dfrac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}} \quad \text{(iacobianul invers)},$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, v)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_v, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(v, x)} = -\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_v,$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(p, q)} \frac{\partial(p, q)}{\partial(x, y)} \quad \text{(teorema de înmulțire)}.$$

IV. Unele dezvoltări în serie

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \ldots,$$

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \ldots \qquad (-1 < x < 1),$$

$$\frac{1}{1 \pm x} = 1 \mp x + x^2 \mp x^3 + \ldots,$$

$$f(x + h) = f(x) + hf'(x) + \frac{h^2}{2!} f''(x) + \frac{h^3}{3!} f'''(x) + \ldots$$

(seria Taylor),

$$f(x) = f(0) + xf'(0) + \frac{x^2}{2!} f''(0) + \frac{x^3}{3!} f'''(0) + \ldots$$

(seria Mac-Laurin),

unde: $f' = \dfrac{df}{dx}$, $f'' = \dfrac{d^2 f}{dx^2}$ etc.

V. Elemente de teoria probabilităților

Concepem probabilitatea ca o măsură cantitativă a posibilității de realizare a unui eveniment, sau a unui ansamblu de evenimente, ce au loc într-un complex de condiții

date. Conform definiției clasice, probabilitatea unui eveniment este raportul dintre numărul rezultatelor egal probabile, favorabile evenimentului dat, pe numărul total de cazuri egal probabile. Această definiție nu este comodă, deoarece nu totdeauna se pot indica apriori rezultatele egal probabile. Totuși o preferăm altora care îngustează noțiunea de probabilitate, referindu-se doar la un anumit tip de proces. Astfel, conform definiției „temporale", probabilitatea unei stări a sistemului este proporțională cu intervalul de timp în care se găsește sistemul în starea dată. Dar aceasta presupune ca sistemul să posede proprietatea de a trece cu timpul prin toate stările posibile. Un neajuns analog posedă și definiția : „probabilitatea este proporțională cu frecvența de apariție a unui eveniment dat în cazul realizării multiple a experienței în aceleași condiții", pentru că ea presupune existența unei limite a frecvenței de apariție a evenimentului și posibilitatea repetării nelimitate a experienței în condiții invariabile. În cazul proceselor întîmplătoare însă probabilitatea variază repede cu timpul. De aceea se preferă definiția clasică a probabilității, dată mai sus.

Ca urmare, dacă în urma efectuării în condiții identice a N experiențe, în N_i dintre ele apare evenimentul i, atunci probabilitatea evenimentului i, va fi

$$P_i = \frac{N_i}{N}. \tag{1}$$

Datorită simetriei, probabilitatea de apariție a unei fețe a monedei $= \frac{1}{2}$, iar cea de apariție a unei fețe la zar $= \frac{1}{6}$, La jocul de cărți, probabilitatea de extragere a unei cărți date este 1/32, respectiv 1/52.

Pentru un eveniment cert, $N_i = N \rightarrow P_i = 1$, în timp ce în cazul unui eveniment imposibil, $N_i = 0, \rightarrow P_i = 0$. Deci probabilitatea unui eveniment oarecare variază între limitele 0 și 1. Dacă evenimentul i este mai probabil decît evenimentul j, atunci $P_i > P_j$, iar dacă ele sînt egal probabile, $P_i = P_j$. Se numește probabilitate contrarie — probabilitatea cazurilor defavorabile

$$P'_i = \frac{N - N_i}{N} = 1 - P_i, \quad \rightarrow P_i + P'_i = 1.$$

Menționăm că rezultatul concret al fiecărei aruncări a monedei, de pildă, este imprevizibil. El depinde de condițiile constante ale problemei, cum este căderea monedei sub influența gravitației, dar și de o serie de factori întîmplători ca : neomogenitatea monedei sau a suprafeței pe care ea cade, variația , de la caz la caz, a condițiilor de aruncare etc. Ca atare, luat separat, fiecare eveniment întîmplător este logic și determinat de totalitatea factorilor întîmplători și fundamentali. Legitățile la care sînt supuse fenomenele întîmplătoare apar abia pe baza studiului unui număr mare de evenimente.

LEGI FUNDAMENTALE

1. Legea de adunare a probabilităților. Începem cu cazul cînd evenimentele luate în considerație sînt incompatibile, adică nu se pot realiza simultan. Vom numi *eveniment sumă*, evenimentul prin care se realizează unul (oricare) dintre două sau mai multe evenimente incompatibile. De exemplu, dacă un sistem trece printr-un șir de stări alternative ce se exclud, cu probabilitățile P_1, P_2, ..., atunci, conform cu (1), într-un număr N de experiențe ($N \gg 1$) starea i se va realiza de $N_i = NP_i$ ori, iar starea j de $N_j = NP_j$ ori. Evenimentul sumă $i + j$, ce prevede ca sistemul să se afle în starea i *sau* în starea j, indiferent în care din ele, se va realiza de $N_i + N_j = N(P_i + P_j)$ ori. Ca urmare, probabilitatea evenimentului sumă, adică probabilitatea ca sistemul să se găsească *fie* în starea i *fie* în starea j, va fi

$$P_{i+j} = \frac{N_i + N_j}{N} = P_i + P_j. \tag{2}$$

Relația (2) reprezintă *legea de adunare a probabilităților*. Ea afirmă că în cazul evenimentelor incompatibile, probabilitatea evenimentului sumă este egală cu suma probabilităților evenimentelor luate în mod separat.

Exemple. Probabilitatea cu care moleculele unui gaz se găsesc sau în volumul V_1 sau în volumul V_2 este dată de relația : $P_{V_1} + P_{V_2}$. La fel, probabilitatea ca aruncînd odată zarul să iasă una din fețele 1 sau 2 este egală cu suma

probabilităţilor corespunzătoare, adică $\frac{1}{6}+\frac{1}{6}=\frac{1}{3}$. În ambele exemple ne-am referit la evenimente incompatibile.

Teorema de adunare a probabilităţilor se extinde la 3 sau mai multe evenimente. O consecinţă imediată a ei este condiţia de normare

$$P_{i+k+1+\ldots} = \sum_{(j)} P_j = 1, \tag{3}$$

căci probabilitatea de a găsi sistemul într-o stare oarecare din şirul tuturor stărilor posibile este egală cu 1, fiind vorba de probabilitatea unui eveniment cert.

În cazul general, P_i şi P_j corespund unor evenimente care nu se exclud, deci sînt compatibile. De exemplu, la jocul de cărţi, extragerea unui as sau a unei cărţi de caro sînt fenomene compatibile, deoarece se poate extrage asul de caro. Dacă, în aceste condiţii, se notează cu P_{ij} probabilitatea apariţiei simultane a evenimentelor i şi j, atunci, probabilitatea ca să aibă loc *sau* evenimentul i *sau* evenimentul j va fi: $P_i + P_j - P_{ij}$, unde P_i şi $P_i - P_{ij}$ sînt deja probabilităţile unor evenimente care se exclud şi ca atare pentru ele este valabilă formula (2). Deci, în cazul general, legea de adunare a probabilităţilor se scrie sub forma

$$P_{i+j} = P_i + P_j - P_{ij}. \tag{2'}$$

În exemplul de mai sus, probabilitatea de a extrage un as în cazul a 52 de cărţi este $\frac{4}{52}=\frac{1}{13}$; cea de a scoate un caro este $\frac{13}{52}=\frac{1}{4}$. Atunci, probabilitatea de a extrage un as sau o carte de caro, în virtutea formulei (2'), va fi: $\frac{1}{13}+\frac{1}{4}-\frac{1}{52}=\frac{4}{13}$, unde s-a ţinut seama că probabilitatea de a extrage asul de caro este, conform cu (1), egală cu $\frac{1}{52}$. Menţionăm că probabilitatea de a extrage un as sau o carte de caro este egală cu probabilitatea de a scoate un caro sau un as de altă culoare, adică: $\frac{1}{4}+\frac{3}{52}=\frac{4}{13}$.

2. Legea de înmulţire a probabilităţilor. Prin *eveniment produs* înţelegem apariţia concomitentă a două sau mai multe evenimente. Vom începe cu cazul cînd evenimentele sînt statistic independente, ceea ce înseamnă că apariţia unuia dintre ele nu influenţează şi nu este influenţată de apariţia celuilalt. Astfel, fie, de exemplu, 2 sisteme A şi B care nu interacţionează între ele (independente). Să notăm cu P_i^A probabilitatea ca sistemul A să se găsească în starea i, iar cu P_j^B — probabilitatea ca sistemul B să se găsească în starea j (unde i şi j trec printr-un şir de valori date). Evenimentul produs, ij, va consta în apariţia simultană a ambelor evenimente: i pentru sistemul A şi j pentru sistemul B. Pentru a-i calcula probabilitatea, se observă că din $N_i = NP_i^A$ cazuri cînd în sistemul A se produce evenimentul i trebuie alese cele în care apare simultan şi evenimentul j al sistemului B. Ele sînt $N_iP_j^B$ la număr. Ca urmare, probabilitatea evenimentului compus, care constă în apariţia *şi* a evenimentului i *şi* a evenimentului j, va fi

$$P_{ij} = \frac{N_iP_j^B}{N} = P_i^AP_j^B. \tag{4}$$

Relaţia (4) reprezintă *legea de înmulţire a probabilităţilor* pentru cazul evenimentelor independente. Ea afirmă că probabilitatea evenimentului produs este egală cu produsul probabilităţilor evenimentelor luate în mod separat. De exemplu, ne punem problema de a determina probabilitatea ca două molecule ale unui gaz să se găsească într-un volum elementar, v. Dacă se notează cu V volumul întregului gaz, atunci probabilitatea ca una din molecule să nimerească în volumul v este $\frac{v}{V}$. Ca urmare, probabilitatea cerută, va fi: $\frac{v}{V}\frac{v}{V}=\left(\frac{v}{V}\right)^2$:

Generalizînd (4) pentru cazul a n evenimente independente, se obţine

$$P = P_1 P_2 \ldots P_n = \prod_{k=1}^{n} P_k. \tag{4'}$$

Deoarece probabilitatea este întotdeauna subunitară, probabilitatea evenimentului compus va fi mai mică decît cea a evenimentelor componente.

Vom trece acum la generalizarea legii de înmulțire a probabilităților pentru cazul cînd evenimentele considerate sînt dependente.

Probabilități condiționate. Analizăm din nou exemplul de mai sus, cu deosebirea că acum sistemele A și B sînt presupuse în interacțiune. Aceasta face ca probabilitatea ca sistemul B să fie în starea j să depindă de care din stările sistemului A s-a realizat, sau invers. Fie, de aceea, $P_j(i)$ probabilitatea condiționată, ca sistemul B să fie în starea j știind că A este în starea i. Din totalul de N experiențe efectuate, evenimentul i al sistemului A se realizează de $N_i = NP_i^A$ ori, iar din ele în $N_i P_j^B(i)$ cazuri se realizează și evenimentul j al sistemului B. Atunci, probabilitatea evenimentului compus, ij, va fi prin definiție

$$P_{ij} = \frac{N_i P_j^B(i)}{N} = P_i^A P_j^B(i), \tag{5}$$

ceea ce constituie generalizarea teoremei de înmulțire a probabilităților, dată de formula (4), la cazul evenimentelor dependente.

Exemplu. Fie o urnă cu n bile de două culori : m — albe și $n—m$ — roșii. Probabilitatea de a scoate la rînd una după alta două bile albe, cu condiția ca bila extrasă să nu fie pusă înapoi, va fi egală, conform relației (5), cu produsul probabilităților de apariție a cîte unei bile albe în cele două extrageri. Probabilitatea de apariție a unei bile albe la prima extragere este $P_a = \frac{m}{n}$; probabilitatea de apariție a unei bile albe la a doua extragere este condiționată de rezultatul primei extrageri, adică $P_a(a) = \frac{m-1}{n-1}$. Ca urmare, vom avea

$$P_{aa} = P_a P_a(a) = \frac{m}{n}\,\frac{(m-1)}{(n-1)}.$$

Mărimi aleatorii. Funcția de distribuție

O mărime întîmplătoare (cum sînt : energia, sarcina, coordonata etc.) este dată prin setul valorilor ei posibile, $x_1, x_2, \ldots$ și a probabilităților lor de realizare $P_1, P_2, \ldots$. Mărimea aleatorie se numește *discretă*, dacă ea ia valori izolate ce alcătuiesc o mulțime finită sau numărabilă. Așa, de exemplu, numărul de molecule al unei porțiuni delimitate de gaz, ca urmare a mișcării moleculare, este o mărime întîmplătoare discretă. Mărimile aleatorii sînt considerate *continui*, atunci cînd pot lua orice valori în interiorul unui interval, adică variază în mod continuu. Astfel, coordonatele sau vitezele unei molecule a gazului aparțin acestei categorii de mărimi.

Probabilitatea ca o mărime continuă să varieze în intervalul x, $x + \Delta x$, depinde de x și de intervalul Δx. La limită, cînd $\Delta x \to 0$, probabilitatea elementară ca mărimea x să se plaseze între x și $x + \mathrm{d}x$, va fi dată de relația

$$\mathrm{d}P = \rho\,(x)\,\mathrm{d}x, \tag{6}$$

unde $\rho(x)$ este *densitatea de probabilitatea* sau *funcția de distribuție*, numită astfel întrucît indică felul cum se distribuie probabilitatea de apariție a mărimii x. În esență, sarcina fizicii statistice se reduce la determinarea funcției de distribuție ρ, deoarece cunoașterea ei permite apoi calculul valorilor medii a tuturor mărimilor (vezi formulele (8)), iar acestora (în cazul cînd fluctuațiile respective sînt mici) li se pun în corespondență mărimile termodinamice, experimentale, corespunzătoare.

După cum am văzut mai sus, în cazul unei mărimi discrete, condiția de normare (3), se scrie sub forma

$$\sum_{(i)} P_i = 1, \tag{7}$$

unde indicele (i) arată că sumarea se efectuează după toate valorile posbile ale lui i. Dacă mărimea considerată este continuă, înlocuind suma printr-o integrală și ținînd seama de (6), condiția de normare devine

$$\int \rho(x)\mathrm{d}x = 1. \tag{7'}$$

În fizica statistică, condiția de normare joacă un rol important pentru precizarea constantei pînă la care este determinată de obicei probabilitatea.

Valori medii

Parametrii macroscopici (termodinamici) ai sistemului sînt concepuți în fizica statistică sub forma unor valori medii ale parametrilor microscopici corespunzători. Pentru definirea valorii medii statistice se pleacă de la extinderea noțiunii de medie aritmetică. După cum se știe, media aritmetică a unei mărimi x este dată de relația $\bar{x} = \frac{\sum_i N_i x_i}{N}$, unde N este numărul total de măsurători efectuate, iar N_i numărul de măsurători ce conduc la valoarea x_i. Observînd că raportul N_i/N este probabilitatea de apariție a valorii x_i, notată cu P_i, se concepe valoarea medie statistică a mărimii discrete x sub forma

$$\bar{x} = \sum_{(i)} x_i P_i, \tag{8}$$

sau, în cazul cînd mărimea x variază în mod continuu

$$\bar{x} = \int x \rho(x)\, dx. \tag{8'}$$

Cînd probabilitățile nu sînt normate la unitate relațiile (8) și (8') se înlocuiesc prin

$$\bar{x} = \sum_{(i)} x_i P_i / \sum_{(i)} P_i, \quad \text{sau} \quad \bar{x} = \int x \rho(x)\, dx / \int \rho(x) dx. \tag{8''}$$

După cum ne putem convinge ușor, atît pentru mărimile aleatorii discrete cît și pentru cele continui, au loc următoarele teoreme.

Teorema 1. Valoarea medie a unei sume este egală cu suma valorilor medii

$$\overline{x + y} = \bar{x} + \bar{y}. \tag{9}$$

Într-adevăr, prin definiție

$$\overline{x + y} = \sum_i (x_i + y_i) P_i = \sum_i x_i P_i + \sum_i y_i P_i = \bar{x} + \bar{y}.$$

Teorema 2. Valoarea medie a produsului dintre o mărime constantă, a, și una variabilă, x, este egală cu produsul dintre constantă și valoarea medie a mărimii variabile

$$\overline{ax} = \sum_{(i)} a x_i P_i = a \sum_{(i)} x_i P_i = a\bar{x}. \tag{10}$$

Teorema 3. Valoarea medie a produsului a două mărimi *independente* este egală cu produsul valorilor lor medii.

În virtutea independenței statistice, probabilitatea apariției simultane a celor două evenimente este egală cu produsul probabilităților lor, $P_{x_i y_j} = P_{x_i} P_{y_j}$. Ca urmare,

$$\overline{xy} = \sum_{i,j} x_i y_j P_{ij} = \sum_{i,j} x_i y_j P_i P_j = \sum_i x_i P_i \sum_j y_j P_j = \bar{x}\,\bar{y}. \tag{11}$$

Fluctuații

Studiul valorilor medii sugerează întrebarea în ce măsură ele aproximează mărimea reală. Fie pentru aceasta abaterea : $\Delta x = x - \bar{x}$. Întrucît deviațiile de la mărimea reală x se produc cu egală probabilitate în ambele sensuri, vom avea $\overline{\Delta x} = \overline{x - \bar{x}} = \bar{x} - \bar{x} = 0$. De aceea, se ia drept criteriu al deviației de la valoarea medie — dispersia mărimii respective, adică fluctuația pătratică medie

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{(x^2 - 2x\bar{x} + \bar{x}^2)} = \overline{x^2} - \bar{x}^2. \tag{12}$$

Cînd $[\overline{(\Delta x)^2}]^{1/2} \ll \bar{x}$, valoarea reală poate fi bine aproximată prin cea medie. Eroarea efectuată înlocuind pe x cu $\bar{x}$ poate fi caracterizată prin fluctuația relativă $\delta_x = \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}/\bar{x}$.

Teorema 4. În cazul unui sistem ce constă din N părți independente (particule), fluctuația relativă a oricărei mărimi aditive, x, ca energia sau entropia, este

$$\delta_x \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{13}$$

Într-adevăr, ca funcție aditivă: $x = \sum_{k=1}^{N} x_k$. Analog: $\bar{x} = \sum_{k=1}^{N} \bar{x}_k$. Atunci

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{\left(\Delta \sum_{k=1}^{N} x_k\right)^2} = \overline{\left(\sum_{k=1}^{N} \Delta x_k\right)^2} = \sum_{k=1}^{N} \overline{(\Delta x_k)^2} + \sum_{\substack{k=1 \\ (k<j)}}^{N} \sum_{j=1}^{N} \overline{\Delta x_k \, \Delta x_j}.$$

Deoarece x_k și x_j corespund unor părți independente ale sistemului, valoarea medie a produsului este egală cu produsul valorilor medii, adică $\overline{\Delta x_k \Delta x_j} = \overline{\Delta x_k}\,\overline{\Delta x_j} = 0$ deoarece $\overline{\Delta x_k} = \overline{\Delta x_j} = 0$. Valorile medii ale deviațiilor pătratice pot fi presupuse aceleași pentru toate particulele: $\overline{(\Delta x_1)^2} = \ldots = \overline{(\Delta x_N)^2}$, de unde urmează că

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_{k=1}^{N} \overline{(\Delta x_k)^2} = N\,\overline{(\Delta x_1)^2}.$$

Din același motiv, vom avea: $\bar{x} = \sum_{k=1}^{N} \bar{x}_k = N\bar{x}_1$. În consecință,

$$\delta_x = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}}{\bar{x}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Rezultatul acesta este semnificativ. El arată că valorile medii ale mărimilor aditive coincid cu gradul înalt de exactitate cu valorile reale, macroscopice ($\delta_x \to 0$ cînd $N \to \infty$). În acest context, pronosticurile probabiliste ale fizicii statistice capătă caracter de certitudine. Fluctuațiile relative joacă un rol important doar în sistemele formate dintr-un număr mic de particule.

VI. Funcția lui Dirac, δ

Dacă în originea coordonatelor este plasată o masă punctiformă unitară, atunci, pentru a concepe distribuția masei se introduce funcția δ a lui Dirac. Ea se definește egală cu zero peste tot cu excepția originii, unde are un vîrf ∞ ($\delta(0) = \infty$) de intensitate unitară $\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) = 1\right)$. Deci

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & x \neq 0, \\ \infty & x = 0, \end{cases} \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) = 1.$$

Definiția dată iese din limitele clasice ale noțiunii de funcție.

O altă definiție a funcției δ se bazează pe considerarea în spațiul funcțiilor finite, infinit diferențiabile, ce se anulează în exteriorul unui interval finit, a tuturor funcționalelor liniare (F, f). Funcționala care pune în corespondență funcției $f(x)$ valoarea ei în origine $(\delta, f) = f(0)$, generează funcția lui Dirac δ, adică

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\, f(x)\, \mathrm{d}x = f(0).$$

În unele cazuri, funcția δ poate fi tratată ca o funcție obișnuită. Ca atare, ea posedă proprietățile

$$\delta(-x) = \delta(x), \quad x\,\delta'(x) = 0, \quad \delta(ax) = \frac{\delta(x)}{a},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0)\, f(x)\, \mathrm{d}x = f(x_0),$$

$$\delta^n(x) = (-1)^n\, \delta(x),$$

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\, \mathrm{d}x \qquad \text{(dezvoltarea Fourier)},$$

$$\delta[f(x)] = \frac{\sum_{s=1}^{k} \delta(x - x_s)}{|f'(x_s)|}$$ (unde x_s sînt rădăcinile simple ale ecuației $f(x) = 0$),

$$\delta(x) + x\,\delta'(x) = 0.$$

VII. Funcțiile lui Euler Γ și B

(1) $$\Gamma(a) = \int_0^\infty x^{a-1} e^{-x}\,dx \quad (a > 0).$$

Prin integrare prin părți, alegînd $u = x^{a-1}$ și $dv = e^{-x}dx$, se stabilește imediat o relație de recurență extrem de importantă

(2) $$\Gamma(a) = (a - 1)\Gamma(a - 1),$$

de unde, deoarece $\Gamma(1) = \int_0^\infty e^{-x}dx = -e^{-x}\Big|_0^\infty = 1$, considerînd $a = n =$ întreg, se obține

$$\Gamma(2) = 1, \quad \Gamma(3) = 2, \quad \Gamma(4) = 6, \ldots \quad \Gamma(n) = (n - 1)!$$

Utilizînd (1) se mai poate scrie

$$\Gamma(a)\Gamma(b) = \int_0^\infty x^{a-1} e^{-x}\,dx \int_0^\infty y^{b-1} e^{-y}\,dy,$$

care, punînd $y = u - x$, devine

$$\Gamma(a)\,\Gamma(b) = \int_0^\infty du \int_0^u dx\; x^{a-1}(u - x)^{b-1} e^{-u}.$$

Fie $x = ut$. Atunci

$$\Gamma(a)\Gamma(b) = \int_0^\infty e^{-u} u^{a+b-1}\,du \int_0^1 t^{a-1}(1 - t)^{b-1}dt = \Gamma(a+b)\,B(a, b),$$

unde $B(a, b)$ este funcția beta a lui Euler și anume

(3) $$B(a, b) = \frac{\Gamma(a)\,\Gamma(b)}{\Gamma(a + b)} = \int_0^1 x^{a-1}(1-x)^{b-1}\,dx \quad (a > 0,\ b > 0).$$

În particular, dacă $b = 1 - a$, relația aceasta se reduce la

$$\Gamma(a)\,\Gamma(1 - a) = \Gamma(1)\,B(a, 1 - a) = \int_0^1 x^{a-1}(1 - x)^{-a}dx.$$

De aici, punînd $x = t/(1 + t)$, se găsește că

$$\Gamma(a)\,\Gamma(1 - a) = \int_0^\infty \frac{t^{a-1}\,dt}{1 + t}.$$

Sau, făcînd $t = e^y$, rezultă

$$\Gamma(a)\,\Gamma(1 - a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ay}\,dy}{e^y + 1} \quad (0 < a < 1).$$

Conform teoremei reziduurilor: $\int_{(c)} f(z)dz = 2\pi i \sum \text{rezid}$, unde suma reziduurilor se ia în raport cu toate singularitățile funcției $f(z)$ din interiorul conturului de integrare C. Dacă integrala este de forma $f(z) = q(z)/p(z)$, unde $q(z)$ este o funcție regulată, iar $p(z)$ are un pol simplu în punctul z_0, atunci reziduul funcției $f(z)$ în punctul z_0 poate fi calculat astfel $a_{-1} = \left.\frac{q}{p'}\right|_{z=z_0}$.

Integrala de mai sus are un număr infinit de poli dați de totalitatea punctelor în care $e^z + 1 = 0$, adică $z = (2k + 1)\pi i$, unde k este un număr întreg. Deoarece în acest caz avem: $q(z) = e^{az}$, iar $p(z) = e^z + 1$, reziduul din punctul $z = i\pi$, va fi $e^{i\pi a}/e^{i\pi} = -e^{i\pi a}$. De asemenea, reziduul din punctul $z = 3i\pi$, va fi $-e^{3i\pi a}$ ș.a.m.d. Ca urmare

$$\Gamma(a)\Gamma(1 - a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ay}\,dy}{e^y + 1} =$$

$$= -2\pi i e^{i\pi a}[1 + e^{2i\pi a} + e^{4i\pi a} + \ldots] =$$

$$= -2\pi i \frac{e^{i\pi a}}{1 - e^{2i\pi a}} = \frac{\pi}{\sin \pi a}.$$

În particular, dacă $a = 1/2$, de aici se obține că : $\Gamma(1/2) = \pi^{1/2}$. Acesta constitue un rezultat fundamental, întrucît cunoașterea valorii lui $\Gamma(1/2)$ permite, prin intermediul formulei de recurență (2), calculul a o serie de integrale Euler care intervin în mod curent în fizica statistică, cum ar fi :

$$\Gamma(3/2) = \frac{1}{2}\ \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}/2\,;\ \Gamma(5/2) = \frac{3}{2}\,\Gamma(3/2) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$$

etc.

În sfîrșit, ne propunem să stabilim expresia asimptotică a funcției Γ. Pentru aceasta, se consideră

$$\Gamma(a+1) = \int_0^\infty x^a\, e^{-x}\, dx,$$

în cazul cînd a, despre care se știe că este o mărime reală și pozitivă, ia valori mari, $a \gg 1$. Se observă ușor că funcția de sub integrală $x^a e^{-x}$ se poate scrie sub forma

$$x^a e^{-x} = e^{a\ln x - x} \equiv e^{f(x)}, \quad \text{unde} \quad f(x) = a\ln x - x.$$

Ea are un maxim în punctul $x = a$. Într-adevăr

$$\frac{df}{dx} = (a\ln x - x)' = \frac{a}{x} - 1 = 0 \quad \text{pentru } x = a.$$

Dezvoltăm $f(x)$ în serie Taylor în jurul punctului de maximum $x = a$. Ținînd seama că

$$f'(x) = \frac{a}{x} - 1, \to f'|_{x=a} = 0,$$

$$f''(x) = -\frac{a}{x^2}, \to f''|_{x=a} = -\frac{1}{a} \text{ etc.},$$

vom avea

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + f''(a)\frac{(x-a)^2}{2} + \ldots =$$

$$= a\ln a - a - \frac{1}{2a}(x-a)^2 + \ldots,$$

de unde se obține

$$\Gamma(a+1) = \int_0^\infty e^{f(x)}\, dx \cong \int_0^\infty \exp\left[a\ln a - a - \frac{(x-a)^2}{2a}\right] dx =$$

$$= e^{a\ln a - a}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{2a}\right] dx,$$

(dacă $a \gg 1$ se face o eroare mică extinzînd limita inferioară a integralei la $-\infty$). În dreapta figurează o integrală de tip Poisson

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \qquad \text{(vezi formula (2) din anexa VIII}_a\text{)},$$

ceea ce conduce la următoarea expresie asimptotică a funcției Γ

$$\Gamma(a+1) = (2\pi a)^{1/2}\, a^a e^{-a}$$

O evaluare mai exactă arată că de fapt

$$(4) \qquad \Gamma(a+1) = (2\pi a)^{1/2} a^a\, e^{-a + \frac{\theta}{12a}} \qquad (0 \leqslant \theta \leqslant 1).$$

Din ea, în cazul cînd $a = n =$ un număr întreg, decurge *formula lui Stirling*

$$(5) \qquad n! = (2\pi n)^{1/2}\left(\frac{n}{e}\right)^n e^{\frac{\theta}{12n}},$$

care, în prima aproximație (valabilă pentru $n \gg 1$), se scrie sub forma

$$(6) \qquad \ln n! \cong n\ln n - n.$$

VIII. Integrale necesare în fizica statistică

a) **Integrale Poisson.** Deseori în fizica statistică intervin integrale de tipul

$$I(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^m e^{-ax^n} dx, \quad (m = 0,1,2,\ldots;\ n = 2,4,6,\ldots).$$

Remarcăm că în cazul cînd m este un număr impar, în virtutea imparității integrandei, $I(a) = 0$, în timp ce dacă m este un număr par, vom avea

$$I(a) = 2\int_0^\infty x^m e^{-ax^n}\,dx.$$

De aceea, ne vom limita să considerăm integralele respective extinse doar între limitele 0 și ∞. Făcînd schimbarea de variabile $y = ax^n$, $I(a)$ se poate reduce la o integrală Euler (vezi anexa VII) și anume

$$(1)\qquad I(a) = \int_0^\infty x^m e^{-ax^n}dx = \frac{1}{n}\,\frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{n}\right)}{a^{(m+1)/n}}.$$

În particular, considerînd că $n = 2$, iar $m = 0,1,2,3, \ldots$, de aici rezultă valorile următoarelor *integrale Poisson*

$$(2)\qquad I_0 = \int_0^\infty e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2},$$

$$(3)\qquad I_1 = \int_0^\infty x\,e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2a},$$

$$(4)\qquad I_2 = \int_0^\infty x^2\,e^{-ax^2}dx = \frac{1}{4a}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2},$$

$$(5)\qquad I_3 = \int_0^\infty x^3\,e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2a^2},$$

$$(6)\qquad I_4 = \int_0^\infty x^4 e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2}\,\frac{\Gamma(5/2)}{a^{5/2}} = \frac{3}{8a^2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \quad \text{etc.}$$

Sau, în general

$$I_{2m+1}(a) = \frac{m!}{2a^{m+1}}; \qquad I_{2m} = \frac{(2m-1\,!!)}{2^{m+1}}\left(\frac{\pi}{a^{2m+1}}\right)^{1/2}$$

$$(7)\qquad (m = 0, 1, 2, \ldots).$$

Observație. După cum se poate verifica direct, toate integralele Poisson de ordin par pot fi calculate prin derivări succesive în raport cu parametrul a, pornind de la integrala generică I_0, dată de formula (2). De asemenea, toate integralele Poisson de ordin impar rezultă din I_1 prin derivări succesive în raport cu a. De exemplu

$$I_2 = -\frac{dI_0}{da} = -\frac{d}{da}\left(\int_0^\infty e^{-ax^2}\,dx\right) = \int_0^\infty x^2 e^{-ax^2}dx =$$

$$= -\frac{d}{da}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}\right) = \frac{\pi^{1/2}}{4a^{3/2}},$$

ceea ce coincide cu (4).

b) Unele integrale din statistica cuantică. În statisticile cuantice Bose-Einstein și Fermi-Dirac se întîlnesc integrale de forma

$$(8)\qquad I_n(z) = \int_0^\infty \frac{x^{n-1}\,dx}{z^{-1}e^x \pm 1}.$$

unde semnul de sus se referă la statistica F—D, iar cel de jos la statistica B—E. În formula (8) numărul n poate fi întreg sau fracționar. În ceea ce privește parametrul $z = e^{\mu/kT}$, el este > 0; mai precis, în statistica B—E, $0 \leqslant z \leqslant 1$, iar în statistica F—D, $0 \leqslant z < \infty$.

1) Vom analiza pentru început cazul cînd $z = 1$. Avem atunci de calculat integrale de tipul

$$\int_0^\infty \frac{x^m\,dx}{e^x \pm 1} = \int_0^\infty x^m e^{-x}(1 \mp e^{-x} + e^{-2x} \mp e^{-3x} + \ldots)\,dx,$$

unde s-a folosit dezvoltarea

$$\frac{1}{e^x \pm 1} = \frac{e^{-x}}{1 \pm e^{-x}} = e^{-x}(1 \mp e^{-x} + e^{-2x} \mp \ldots).$$

Utilizînd formula (1) din anexa VII, un termen generic al sumei care intervine în dreapta, se transcrie sub forma

$$\int_0^\infty x^m e^{-nx}\,dx = n^{-(m+1)}\int_0^\infty y^m e^{-y}dy = n^{-(m+1)}\Gamma(m+1),\ (y = nx).$$

Ținînd seama de aceasta, rezultă

$$\int_0^\infty \frac{x^m\,dx}{e^x \pm 1} = \Gamma(m+1)(1 \mp 2^{-(m+1)} + 3^{-(m+1)} \mp \ldots).$$

Seria din paranteză ce conține doar termeni pozitivi, caracteristică statisticii Bose-Einstein, constituie funcția ζ a lui Riemann, dată prin definiție de expresia

$$\zeta(n) = 1 + 2^{-n} + 3^{-n} + 4^{-n} + \ldots.$$

Seria cu termenii alternativi, pozitivi și negativi, ce se obține în statistica Fermi-Dirac, după o grupare convenabilă, conduce la

$$\zeta(m+1) - 2(2^{-(m+1)} + 4^{-(m+1)} + \ldots) = (1 - 2^{-m})\,\zeta(m+1).$$

Reunind cele două cazuri,

$$(9) \qquad \int_0^\infty \frac{x^m\,dx}{e^x \pm 1} = \left(\frac{1 - 2^{-m}}{1}\right)\Gamma(m+1)\,\zeta(m+1).$$

Funcția ζ a lui Riemann este tabelată. Sînt indicate mai jos cîteva din valorile uzuale

x	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
$\zeta(x)$	∞	2,612	$\frac{\pi^2}{6} = 1{,}645$	1,341	1,202	1,127	$\frac{\pi^4}{90} = 1{,}082$

x	4,5	5
$\zeta(x)$	1,054	1,036

În cazul cînd variabila x trece prin valori întregi, n, este valabilă formula

$$\zeta(2n) = \frac{B_n}{2}\frac{(2\pi)^{2n}}{(2n)!},$$

unde B_n sînt numerele lui Bernoulli, date mai jos în cîteva cazuri particulare

n	1	2	3	4
B_n	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{42}$	$\frac{1}{30}$

Ținînd seama de toate acestea, pe baza formulei (9), rezultă imediat următoarele integrale din statistica Bose-Einstein

$$\int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6},\quad \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2{,}404,\quad \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^x - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}2{,}612 = 2{,}31,\quad \int_0^8 \frac{x^{3/2}\,dx}{e^x - 1} = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}\,1{,}341 = 1{,}75.$$

Pentru calculul unor integrale analoge din statistica Fermi-Dirac se va ține seama de factorul suplimentar $(1-2^{-m})$ din partea dreaptă a formulei (9).

2) Fie acum cazul $z \neq 1$. Pentru z mici, integrala poate fi dezvoltată în serie după puterile lui z, după cum urmează

$$I_n(z) = \int_0^\infty \frac{x^{n-1}dx}{z^{-1}e^x \pm 1} = \int_0^\infty x^{n-1} \sum_{k=0}^\infty (ze^{-x})^{k+1}(\mp)^k dx.$$

Făcînd substituția $(k+1)x = y$, se obține

$$I_n(z) = \int_0^\infty y^{n-1}e^{-y}dy \sum_{k=0}^\infty (\mp)^k \frac{z^{k+1}}{(k+1)^n} = \Gamma(n) \sum_{k=0}^\infty (\mp)^k \frac{z^{k+1}}{(k+1)^n} =$$

$$(10) \qquad = \Gamma(n)\left(\frac{z}{1^n} \mp \frac{z^2}{2^n} + \frac{z^3}{3^n} \mp \frac{z^4}{4^n} + \ldots\right).$$

În cazul cînd $z = 1$ se regăsește evaluarea făcută mai sus în 1) cu ajutorul funcției ζ a lui Riemann.

Fie, în particular, $n = 3/2$ și $n = 5/2$. Avem în primul caz

$$I_{3/2}(z) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{z^{-1}e^x \pm 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\sum_{k=0}^{\infty}(\mp)^k \frac{z^{k+1}}{(1+k)^{3/2}} =$$

(11)

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2}\sum_{n=1}^{\infty}(\mp)^{n+1}\frac{z^n}{n^{3/2}}.$$

În mod analog

$$I_{5/2}(z) = \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{z^{-1}e^x \pm 1} = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\sum_{k=0}^{\infty}(\mp)^k \frac{z^{k+1}}{(k+1)^{5/2}} =$$

(12)

$$= \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\sum_{n=1}^{\infty}(\mp)^{n+1}\frac{z^n}{n^{5/2}}.$$

c) Pentru a studia comportarea integralelor Fermi-Dirac la valori mari ale lui z, se introduce variabila: $\xi = \ln z$. Avem atunci

$$F_n(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^{n-1}dx}{e^{x-\xi}+1} = \int_0^\xi x^{n-1}\left[1 - \frac{1}{e^{\xi-x}+1}\right]dx + \int_\xi^\infty \frac{x^{n-1}dx}{e^{x-\xi}+1}.$$

Punînd în prima integrală $x = \xi - \eta_1$, iar în a doua $x = \xi + \eta_2$, se obține

$$F_n(\xi) = \frac{\xi^n}{n} + \int_\xi^0 \frac{(\xi-\eta_1)^{n-1}d\eta_1}{e^{\eta_1}+1} + \int_0^\infty \frac{(\xi+\eta_2)^{n-1}d\eta_2}{e^{\eta_2}+1}.$$

Deoarece $\xi \gg 1$, se poate înlocui în prima integrală limita de jos cu ∞. În plus, lucrînd cu aceeași variabilă η în ambele integrale și utilizînd apoi la numărător formula binomului Newton, vom găsi în mod succesiv

$$F_n(\xi) = \frac{\xi^n}{n} + \int_0^\infty \frac{(\xi+\eta)^{n-1} - (\xi-\eta)^{n-1}}{e^\eta + 1}\,d\eta =$$

$$= \frac{\xi^n}{n} + 2\sum_{m=1,3,5} C_{n-1}^m \cdot \left[\xi^{n-1-m}\int_0^\infty \frac{\eta^m d\eta}{e^\eta + 1}\right].$$

Integrala după η se calculează cu ajutorul formulei (9) și anume

$$\int_0^\infty \frac{\eta^m d\eta}{e^\eta + 1} = (1 - 2^{-m})\Gamma(m+1)\zeta(m+1).$$

Ținînd seama că: $\Gamma(m) = (m-1)!$ iar $C_{n-1}^m = \dfrac{(n-1)!}{m!(n-1-m)!}$, vom avea

$$F_n(\xi) = \frac{\xi^n}{n}\left[1 + \sum_{m=2,4,6} 2n(n-1)\ldots(n-m+1)(1-2^{-(m+1)})\times\right.$$

$$\left.\times\frac{\zeta(m)}{\xi^m}\right] = \frac{\xi^n}{n}\left[1 + n(n-1)\frac{\pi^2}{6}\frac{1}{\xi^2} + n(n-1)(n-2)(n-3)\times\right.$$

(13)

$$\left.\times\frac{7\pi^4}{360}\frac{1}{\xi^4} + \ldots\right],$$

ceea ce reprezintă lema lui Sommerfeld.

c) **Integrala erorilor.** Funcția sau integrala erorilor este dată prin definiție de expresia

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}dt. \qquad (14)$$

În cazul cînd $x \ll 1$, integrala se poate dezvolta în serie, de unde va rezulta după integrare că

$$\underset{x\to 0}{\text{erf}}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5\cdot 2!} - \frac{x^7}{7\cdot 3!} + \ldots\right).$$

Utilizînd definiția precum și faptul că pentru $x \to \infty$, $\text{erf}(x) \to 1$, se stabilesc următoarele proprietăți

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\pm x}^\infty e^{-t^2}dt = 1 \mp \text{erf}(x), \qquad (15)$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\pm x}^\infty t^2 e^{-t^2}dt = \frac{1}{2} \pm \left[\frac{x}{\sqrt{\pi}}e^{-x^2} - \frac{1}{2}\text{erf}(x)\right], \qquad (16)$$

$$\text{erf}(1) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^1 e^{-t^2}dt \cong 0{,}84. \qquad (17)$$

Dăm mai jos tabelul cu unele valori ale funcției erorilor

x	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,5
erf	0,056	0,113	0,168	0,223	0,276	0,329	0,379	0,428	0,476	0,521

x	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,0
erf	0,563	0,604	0,642	0,678	0,701	0,742	0,771	0,797	0,821	0,843

IX. Metoda multiplicatorilor lui Lagrange

În multe probleme de fizică se cere determinat extremumul unei funcții de n variabile, $F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, atunci cînd $x_i (i = 1,2, \ldots, n)$, nu sînt independente, ci satisfac r condiții suplimentare

$$(1) \qquad f_j(x_1, \ldots, x_n) = C_j = \text{const}, \quad (j = 1,2, \ldots, r).$$

Pentru realizarea extremului este necesar ca

$$(2) \qquad \delta F = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial F}{\partial x_i} \delta x_i = 0.$$

Dacă relațiile (1) nu ar fi avut loc, presupunînd variațiile δx_i independente, din (2) s-ar fi obținut condițiile cunoscute de extrem : $\dfrac{\partial F}{\partial x_i} = 0$ $(i = 1,2, \ldots, n)$. Dar în cazul de față variațiile δx_i nu sînt independente, ci satisfac, în afară de (2), ecuațiile ce rezultă din (1) prin variere și anume

$$(3) \qquad \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \delta x_i = 0, \qquad (j = 1, 2, \ldots, r),$$

Pentru a le lua în considerație, se înmulțesc relațiile(3) cu factorii constanți λ_j, numiți și *multiplicatorii lui Lagrange* și se adună la (2). Se obține astfel

$$(4) \qquad \sum_{i=1}^{n} \delta x_i \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^{r} \lambda_j \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \right) = 0.$$

În (4) variațiile δx_i sînt deja independente și ca urmare va rezulta

$$(5) \qquad \frac{\partial F}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^{r} \lambda_j \frac{\partial f_j}{\partial x_i} = 0 \qquad (i = 1,2, \ldots, n).$$

Aceste relații stabilesc valorile coordonatelor x_i pentru care funcția F are extrem, în prezența condițiilor suplimentare (1). Precizarea valorilor pe care le iau multiplicatorii lui Lagrange se face impunînd îndeplinirea condițiilor (1). În multe aplicații multiplicatorii lui Lagrange posedă o semnificație fizică bine determinată cum ar fi temperatura statistică $\theta = kT$, sau potențialul chimic μ.

BIBLIOGRAFIE

1. I. P. Bazarov, *Termodinamika*, (ed. II[a]), Vissaia Şkola, Moskva (1976).

2. G. Bruhat, *Thermodynamique*, Masson Ed., Paris (1968).

3. E. Fermi, *Termodinamica*, Ed. ştiinţifică, Bucureşti (1970).

4. Z. Găbos, O. Gherman, Termodinamica şi fizica statistică, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti (1967).

5. O. Gherman, L. Saliu *Fizica, statistică*, Ed. tehnică, Bucureşti (1976).

6. K. Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley, New-York (1963).

7. A. Isihara, *Statistical Physics*, Academic Press, New-York (1971).

8. L. D. Landau, E. M. Lifşiţ, *Statisticescaia fizica*, Mir, Moscova (1964).

9. F. Mandl, *Statistical Physics*, Wiley, New York (1971).

10. R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1972).

11. Iu. B. Rumer, M.S. Rivkin, *Termodinamika, statisticeskaia fizika i kinetika*, Nauka, Moskva (1972).

12. I. P. Terleţkii, *Statisticeskaia fizika* (ed. II[a]), Vissaia Şcola, Moskva (1973).

13. Şb. Ţiţeica, *Elemente de mecanică statistică*, Ed. tehnică, Bucureşti (1956).

14. M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics* (ed. V[a]), Mac Graw-Hill, New York (1968).

15. G. H. Wannier, *Statistical Physics*, Wiley, New York, (1966).

16. L. C. Woods, *The Thermodynamics of Fluid Systems*, Clarendon Press, Oxford (1975).

Culegeri de probleme

17. E. Braun, E. T. Wait, *Programmed Problems in Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York (1967).

18. J. A. Cronin, D. F. Greenberg, V. L. Telegdi, *Graduate Problems in Physics with Solutions*, Addison-Wesley, New-York (1967).

19. R. Kubo, Thermodynamics, North-Holland, Amsterdam (1968).

20. R. Kubo, *Statistical-Mechanics*, North-Holland, Amsterdam (1965).

21. P. T. Landsberg, Problems in Thermodynamics and Statistical Physics, Pion, London (1971).

22. H. Lumbroso, Problémes de physique commentés, t. II, Masson Ed., Paris (1972).

23. H. J. Smith, J. W. Harris, *Thermodynamics Problems in SI Units*, Mc Donald, London (1970).

24. H. Schilling, *Statistische Physik in beispielen*, Leipzig (1972).

25. *Zbornik zadaci po teoreticeskoi fizike*, Vîşşaia Şkola, Moskva (1972).

Redactor: VIRGIL SPULBER
Tehnoredactor: CONSTANTIN IORDACHE

Coli de tipar: 24,5
Bun de tipar: 14.01.1981

c. 325 I.P. „INFORMAȚIA"
Str. Brezoianu 23—25
București