

INSTITUTUL DE FIZICĂ TEORETICĂ ȘI APLICATĂ AL
UNIVERSITĂȚII „REGELE FERDINAND I.” CLUJ.

PROBLEME DE FIZICĂ MODERNĂ

Partea I.
STATISTICA CUANTARĂ

CURS
ȚINUT DE
DI Prof. A. MAIOR

Redactat de V. MARIAN
Șef de lucrări

CLUJ

1983.

Circulă numai ca manuscris.

*Partea cursului dela § 1 până la § 9 e redac-
tată de D-l Ioan Macim, asistent.*

Partea I.

Statistica cuantară.

Cap. I.

Notiuni de termodinamică.

§. 1. Introducere. — Fizica clasică, fizica pe care am cunoscut-o până acum, este fizica continuului. Fenomenele studiate de ea și ipotezele aduse pentru explicarea lor au un caracter de continuitate. Astfel fenomenele mecanice, ca vibrațiile, termodinamica, teoria electromagneticii a luminii, teoria electricității etc. S-au descoperit însă în ultimele decenii fenomene care nu s-au putut explica cu ajutorul ipotezelor fizicii clasice. Fizicienii au trebuit să recurgă la ipoteze noi, caracterizate prin discontinuitate, admitând structura granulară nu numai a materiei dar și a luminii, a electricității, mai apoi și a energiei.

Evident, și metodele de cercetare au trebuit schimbate. Să presupunem de ex. că studiem evoluția unui corp. Corpul este compus, după ipotezele fizicii moderne, dintr-un număr foarte mare de particule, numite și corpuscule, care au masa lor proprie și care pot efectua anumite mișcări. Pentru a cunoaște starea și proprietățile acestui corp, ar trebui să cunoaștem starea (masa,

poziția în spațiu, viteza) fiecărui corpuscul. În alte cuvinte, ar trebui să scriem ecuațiile mișcării și să determinăm condițiile inițiale ale corpusculilor.

Problema pusă în felul acesta este imposibil de rezolvată. Mai întâi, ecuațiile mișcării nu le putem scrie, deoarece particulele și mișcările lor, fiind invizibile, nu sunt observabile individual. Dar dacă am reuși într-un mod oarecare, să scriem ecuațiile mișcării, totuși nu vom fi în stare să rezolvim un număr așa de mare de ecuații diferențiale.

Vom renunța deci la procedeul acesta și vom adopta metodele anumite statistice, metodele întăbuinite în mecanica statistică.

Mecanica statistică n'are ca scop să descrie riguros fenomenele, cecace, cum am văzut, este și imposibil. Ea intenționează să descrie evoluția unui corp în modul cel mai verosimil, cel mai probabil. Cunoșcând condițiunile în care se găsește corpul studiat, cu ajutorul statisticii și a probabilității stabilite anumite legi, la care sunt supuse particulele din corp. Săcând acest studiu statistic al corpusculilor, rezultatele, care, evident, n'au decât o probabilitate determinată, le aplică înouă corpului studiat și deduce astfel toate proprietățile lui și îi descrie evoluția fizică.

Cum am spus, mecanica statistică își are originea în necesitatea de a explica unele fenomene, în fața cărora fizica continuului a rămas neputincioasă. Bineînțeles, ea și orice teorie nouă, ea nu este justă decât dacă explică pe lângă fenomenele noi și pe cele vechi, cunoscute până acum.

În cele ce urmează vom studia numai corpurile în echilibru.

sau staționare, lăsând la o parte studiul statistic al fenomenelor nestaționare, când mișcarea moleculară nu este simetrică în fiecare punct, mai bineis când corpul nu este în echilibru.

Mai întâi vom stabili unele legi din termodinamică cu metodele fizicii clasice, pe care apoi le vom verifica și pe cale statistică.

§ 2. Diferentiale exacte.— În termodinamică întâlnim foarte des expresii matematice de forma

$$X dx + Y dy, \quad (I-1)$$

unde X și Y sunt funcțiuni de două variabile independente x și y . Ne propunem să studiem natura și proprietățile acestei expresii. În acest scop să considerăm o funcțiune de două variabile $z = f(x, y)$ și să ne reamintim că diferențiala acestei funcțiuni este

$$dz = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy.$$

Expresia (I-1) are forma unei diferențiale; nu este însă decât în anumite condiții diferențiala unei funcțiuni. Ca (I-1) să fie diferențiala unei funcțiuni $z = f(x, y)$, trebuie să avem

$$X = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial f}{\partial y},$$

de unde

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$$

Prin urmare condiția ca expresia (I-1) să fie diferențiala unei funcțiuni este

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \quad (I-2)$$

În acest caz (I-1) se numește o diferențială exactă și analiza matematică ne învârtă, cum se găsește aceea funcțiune, care adunată

pe (I-1) ca diferențială.

Să presupunem acum, că (I-1) este o diferențială exactă și să considerăm în planul (x, y) o curbă C definită de $y = f(x)$. În loc să dăm variabilelor x, y în $Xdx + Ydy$ valori arbitrare din planul (x, y) să le dăm numai valori, care satisfac relația $y = f(x)$. Atfel $Xdx + Ydy$ devine o funcție a punctelor acestei curbe (fig. 1).

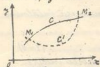


Fig. 1.

Să integrăm acum diferențiala noastră de-a lungul curbei C , între punctele $M_1(x_1, y_1)$ și $M_2(x_2, y_2)$

$$\Omega = \int_{M_1}^{M_2} (Xdx + Ydy)$$

Cum însă $Xdx + Ydy$ este o diferențială exactă, adică $dx = Xdx + Ydy$, putem scrie

$$\Omega = \int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1),$$

notând că x_1 și x_2 valorile funcțiilor x în punctele M_1 și M_2 .

Constatăm că Ω nu depinde de drumul de-a lungul căruia am integrat, ci numai de coordonatele punctului de plecare și de sosire, adică Ω are aceeași valoare, fie că trecem de la M_1 la M_2 de-a lungul curbei C , fie că trecem de-a lungul unei alte curbe C' , sau altele.

Din aceasta am spus, putem deduce încă o proprietate importantă a diferențialiei exacte, anume: integrala unei diferențiale exacte de-a lungul unei curbe închise este zero. În adevăr, avem

$$\Omega = \int_{M_1, C, M_2} (Xdx + Ydy) = \int_{M_1, C', M_2} (Xdx + Ydy) = x_2 - x_1,$$

de unde

$$\int_{M_1, C, M_2} (Xdx + Ydy) + \int_{M_2, C', M_1} (Xdx + Ydy) = 0$$

prin urmare

$$\int_{M, C, M_1, C' M_1} (X dx + Y dy) = 0$$

adecă integrala de-a lungul curbei închise $M, C, M_1, C' M_1$, este nulă.

Exemple de diferențiale exacte în termodinamică: variația energiei potențiale, a energiei interne, a entropiei, etc.

În mod practic integrala Ω se calculează făcând în $X dx + Y dy$ înlocuirile $y = \varphi(x)$ și $dy = \varphi'(x) dx$. Ω devine atunci de forma

$$\Omega = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = f[x_2, \varphi(x_2)] - f[x_1, \varphi(x_1)].$$

Să presupunem acum, că funcțiunile X și Y în expresia $X dx + Y dy$ sunt arbitrare, sau, ceea ce e același lucru, experiența noastră este o sumă a doi infiniți mici overcari $X dx$ și $Y dy$. În acest caz condiția (I-2) în general nu mai este satisfăcută, adică

$$\frac{\partial X}{\partial y} \neq \frac{\partial Y}{\partial x}$$

și nu mai există nici o funcțiune care să admită ca $X dx + Y dy$ ca diferențială. Însă nu mai putem afirma, că integrala Ω este independentă de modul cum trecem de la M_1 la M_2 . Din contră, Ω depinde, în afara de punctele extreme ale curbei de integrare și de forma curbei. Vom avea deci

$$\int_{M, C, M_1} (X dx + Y dy) \neq \int_{M, C', M_1} (X dx + Y dy)$$

Tot de aici urmăm, că nici integrala de-a lungul unui contur închis nu e nulă.

§3. Principiul întâi și al doilea al termodinamicii.

Să comunicăm unui corp o cantitate infinitesimală de căldură dQ măsurată în calorii. Aceasta căldură produce anumite schimbări în starea corpului, și se schimbă temperatura și

forma. Pentru producerea acestor schimbări e nevoie însă de o schimbare de energie. Când corpul își schimbă forma, trebuie să învingă anumite forțe exterioare (presiune, tensiune etc.), ceea ce face cu schimbarea unui lucru mecanic dL , exprimat în unități mecanice. Dar se produce și modificări interne în corp. Astfel e și schimbarea temperaturii, se modifică energia potențială a moleculelor în urma acțiunii contra forțelor interne, cu un curent, se produce o variație dU a energiei interne U , exprimată și ea în unități calorice.

Principiul întâi al termodinamicii ne învață, că între aceste cantități există relația

$$dQ = dU + A dL,$$

unde coeficientul A se numește echivalentul caloric al lucrului mecanic și l-am introdus pentru a exprima și lucrul mecanic dL în unități calorice. Adică energia calorică dQ comunicată unui corp se împarte în două părți: o parte dU se înmagazinează sub formă de energie internă, cealaltă parte $A dL$ se întrebunțează pentru efectuarea unui lucru mecanic.

În cazul când singura modificare adusă formei corpului este o schimbare de volum și singura forță exterioară este presiunea p constantă și perpendiculară în fiecare punct la suprafața corpului, expresia lui dL ia o formă mai precisă. Fie o un element de suprafață, care se deplasează în direcția normală sa de o distanță dn . Lucrul mecanic cheltuit contra presiunii p este $p \cdot o \cdot dn$. Calculat pentru toată suprafața, avem

$$dL = \int p \cdot o \cdot dn = p \int o \cdot dn = p \cdot dv,$$

tând cu dv variația volumului corpului considerat. Putem deci

$$dQ = dU + A_p dv$$

În cazul particular al gazelor dU va avea o formă mai simplă. În adevăr, ştim că starea unui gaz este complet determinată, dacă cunoaştem două din următoarele trei cantităţi: temperatura absolută T , presiunea p şi volumul v . Fie de ex. v şi T aceste două variabile. Atunci şi energia internă va fi o funcţiune a acestor variabile

$$U = f(v, T),$$

de unde

$$dU = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial T} dT$$

Experienţele lui Joule şi W. Thomson ne arată însă că la gazele ideale şi cu mare aproximaţie la gazele reale, schimbarea de volum nu este asociată de schimbarea de energie mecanică internă, adică a $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$, ceea ce înseamnă că la gaze U este o funcţiune numai de T . Ținând seama de aceasta şi punând $\frac{\partial U}{\partial T} = c$, avem pentru gaze

$$dU = c dT + A p dv \quad (I-4)$$

Dacă transformarea la care este supus corpul se întâmplă pe lângă volum constant, avem $dv = 0$ şi

$$\frac{\partial U}{\partial T} = c,$$

adică c este tot mai căldura specifică a gazului pe lângă volum constant.

Gazele ideale, pe lângă condiţia $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$, satisfac şi legii combinate a lui Boyle - Mariotte şi Gay - Lussac

$$pv = RT,$$

unde R este constanta gazelor. Prin diferenţiere obţinem

$$p dv + v dp = R dT,$$

de unde

$$dv = \frac{R dT - v dp}{p},$$

înlocuind în (1-4) avem :

$$dQ = (c + AR) dT - A v dp.$$

În cazul când transformarea gazului se întâmplă pe lângă presiune constantă, cu alte cuvinte dacă $dp = 0$, relația aceasta se reduce la

$$\frac{dQ}{dT} = c + AR,$$

deci coeficientul $c + AR$ este căldura specifică c_p a gazului pe lângă presiune constantă.

Expresiile obținute mai sus pentru dQ au forma, expresii (1-4), în general însă nu sunt diferențiale exacte. Acest fapt are o interpretare fizică interesantă. Să ne închipuim că corpul considerat trece de la starea (1) la starea (2) printr-o serie de transformări. Căldura comunicată corpului în decursul acestor transformări este

$$\int dQ.$$

Această căldură nu este aceeași pentru orice serie de transformări, ea depinde de modul cum trecem de la starea (1) la starea (2).

Să reluăm acum expresia

$$dQ = c dT + A_p dv$$

obținută pentru gazele ideale și să o împărțim cu

$$p v = RT.$$

Vom avea

$$\frac{dQ}{T} = \frac{c dT}{T} + \frac{AR dv}{v}$$

Prin integrare de la (1) la (2) găsim

$$\int \frac{dQ}{T} = c [\log T]_1^2 + AR [\log v]_1^2 = c \log \frac{T_2}{T_1} + AR \log \frac{v_2}{v_1},$$

notând cu T_1, T_2, v_1 și v_2 temperaturile și volumele corespunzătoare stărilor (1) și (2). Se vede că $\int \frac{dQ}{T}$ nu depinde decât de starea inițială și finală a gazului; ea nu depinde

de modul cum am trecut dela o stare la alta. Conchidem
că $\frac{dQ}{T}$ este o diferențială exactă (de altfel și relația

$$\frac{\partial x}{\partial y} = \frac{\partial y}{\partial x}$$

se verifică ușor) și putem scrie

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad (I-5)$$

Prin integrare obținem

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \quad (I-6)$$

Funcțiunea S astfel definită se numește entropie.

Relația (I-6) am dedus-o în cazul unui gaz ideal; o
putem generaliza însă pentru orice corp, căci nu se cunoaște
până acum nici un fenomen în natură, care să o contra-
zică.

Când un corp trece dela starea (1) la starea (2), există o in-
finitate de căi pe care se poate efectua această trecere. Trans-
formările la care este supus corpul pot fi reversibile sau
irreversibile. Relația (I-6) s'a stabilit în cazul trans-
formărilor reversibile. Cu alte cuvinte integrala $\int \frac{dQ}{T}$
numai atunci este independentă de drum, dacă trecerea
dela 1 la 2 se face printr-o serie de transformări rever-
sibile. Dacă transformările dela (1) la (2) sunt irreversibi-
le, valoarea integrala depinde de modul cum trecem
dela o stare la alta; ea va fi însă totdeauna mai mică
decât $S_2 - S_1$, adică

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1,$$

Deci în cazul transformărilor ireversibile integrala

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

rămâne inferioară diferenței $S_2 - S_1$.

Să considerăm acum un sistem izolat, adică un sistem de corpuri, cari nu comunică nici energie mecanică, nici calorică și nici materie mediului înconjurător. În natură un sistem, a cărui evoluție o studiem, se poate totdeauna separa în sensul acesta de restul lumii. Evident că avem

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = 0,$$

căci sistemul nu primește căldură din exterior. Să presupunem acum că transformările prin cari trec sistemul sunt reversibile. Numeară că

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 = 0,$$

sau

$$S_1 = S_2,$$

adecă într'un sistem izolat, în carul proceselor reversibile, entropia rămâne constantă. Dacă transformările sunt ireversibile, avem

$$S_1 - S_2 > \int_1^2 \frac{dQ}{T} = 0,$$

sau

$$S_2 > S_1,$$

adecă entropia crește. În natură însă toate procesele sunt mai mult sau mai puțin ireversibile; putem enunța deci, după Clausius și W. Thomson, că entropia unui sistem în evoluție crește mereu.

Știința a stabilit două legi de valabilitate generală, cari domină toate fenomenele din natură: principiul

conservării energiei (înțelegând aici toate formele energiei) și principiul entropiei. Primul ne spune că prin orice transformări ale unui sistem izolat, energia totală a sistemului rămâne constantă. Energia poate să se transforme dintr-o formă în alta, suma energiilor de diferite forme rămâne însă neschimbată. O formulare particulară a acestui principiu este principiul conservării energiei cunoscut din mecanică, care se restrânge numai la două forme ale energiei, enunțând că suma energiilor potențiale și cinetice ale unui sistem rămâne constantă.

Din punctul de vedere al primului principiu orice transformare ar fi posibilă. Al doilea principiu stabilește o direcție în evoluția fenomenelor, prevede care sunt transformările posibile. În adevăr, al doilea principiu se poate enunța și astfel: toate transformările în natură se fac așa fel, că entropia sistemului considerat în starea finală este mai mare decât în starea inițială.

Ambcele principii au fost confirmate experimental în cazuri particulare și pe urmă s'au generalizat ca postulate pentru toate fenomenele din natură. Exactitatea lor este indiscutabilă, deoarece până acum nici un fenomen nu le-a contrariat.

§4. Energia liberă și energia legată. — Am stabilit pentru diferențiala entropiei relația

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Să înlocuim de aici valoarea lui dQ în formula (1-3); găsim

$$T dS = dU + A_p dv \quad (I-7)$$

Să supunem acum sistemul considerat unei transformări izoterme și să evaluăm lucrul mecanic produs în decursul acestei transformări. Avem

$$\begin{aligned} A \int_{v_0}^{v_1} p dv &= \int_{v_0}^{v_1} T dS - \int_{v_0}^{v_1} dU = TS_1 - TS_0 - (U_1 - U_0) \\ &= -[(U_1 - TS_1) - (U_0 - TS_0)] \end{aligned}$$

ținând seama că T rămâne constantă în tot timpul transformării și notând cu v_0, S_0, U_0 și v_1, S_1, U_1 valorile cantităților v, S, U în starea inițială (0) și starea finală (1). Dacă introducem acum notația

$$H = U - TS \quad (I-8)$$

expresia lucrului mecanic se scrie

$$A \int_{v_0}^{v_1} p dv = -[H_1 - H_0],$$

adică lucrul mecanic este tocmai variația funcțiunii H . Din expresia obținută vedem că H este formă de energie; o numim după Helmholtz energie liberă. Putem enunța deci în definitiv că lucrul mecanic produs în cazul transformărilor izoterme este egal cu variația energiei libere a sistemului. Cu alte cuvinte transformarea izotermă se face pe cheltuiala „energiei libere”.—

Să evaluăm acum lucrul mecanic produs în cazul transformărilor adiabate. Se numesc transformări adiabate acelea, în decursul cărora sistemul supus transformărilor nu primește și nici nu cedează căldură mediului ambiant, deci $dQ = 0$. Procesele izoterme și adiabate, ca și multe alte procese definite în fizică, nu sunt decât ideale. Ele crescăra raționamentul nostru, conducându-ne la rezult-

tate importante; în realitate însă nu există decât cu o aproximație mai mare sau mai mică.

Asemenea fenomene sunt de ex. procesele care evoluează cu viteză destul de mare, astfel comprimările și dilatațiile unui mediu sub influența undelor sonore. În adevăr, în acest caz transformările sunt așa de repede, încât în decursul lor nu poate avea loc schimbare de căldură cu mediul înconjurător. Avem dar

$$dU + A p dv = 0.$$

De aici lucrul mecanic produs este

$$A \int_{v_1}^{v_2} p dv = - \int_{v_1}^{v_2} dU = U_1 - U_2,$$

sau ținând seamă de relația (I-8)

$$A \int_{v_1}^{v_2} p dv = H_1 - H_2 + (TS)_1 - (TS)_2.$$

Vedem că în transformările adiabate apare o energie în plus sub formă de lucru mecanic pe lângă cea liberă $H_1 - H_2$, și anume $(TS)_1 - (TS)_2$, o energie care rămâne ascunsă în timpul transformărilor izotermice. Cantitatea TS se numește energia legată.

Putem să rerumăm cele spuse mai sus astfel: în transformările izotermice lucrul mecanic se produce numai prin variația energiei libere, pe când în cazul transformărilor adiabate lucrul mecanic produs este egal cu variația energiei libere și a energiei legate.

Să mai definim transformările așa-numite isochore. Ele sunt acelea care au loc pe lângă volum constant. De ex. procesele termochimice ale corpurilor solide și lichide sunt isochore, căci variațiile de volum sunt așa de mici încât se pot neglija. Pentru aceste transformări relația (I-3) se scrie sub

forma:

$$dQ = dU,$$

căci $dv = 0$. Se vede că transformare isochoră este asociată de o degajare sau absorbire de căldură, fără producere de lucru mecanic. Cantitatea de căldură dezvoltată într-un proces chimic se numește efect termic și este dată de

$$\int_0^1 dQ = \int_0^1 dU,$$

sau

$$Q = U_0 - U_1 = H_0 - H_1 + (TS)_0 - (TS)_1,$$

adecă efectul termic într-un proces chimic isochor este egal cu variația energiei libere și a energiei legate.

Ecuația lui Helmholtz. — Am stabilit relația

$$H = U - TS$$

Prin diferențiere deducem

$$dH = dU - T dS - S dT,$$

și cum avem $T dS = dU + A p dv$, putem scrie:

$$dH = -A p dv - S dT.$$

Această relație în cazul transformărilor isochore se transformă în

$$S = - \frac{\partial H}{\partial T}, \quad (I-9)$$

ceea ce ne arată că în cazul proceselor isochore entropia este derivată cu semn schimbat a energiei libere în raport cu temperatura.

Introducând expresia aceasta a lui S în relația (I-8) obținem ecuația lui Helmholtz, de o mare importanță în chimia fizică:

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

valabilă în cazul proceselor isochore.

Cap. II.

Mecanica statistică clasică.

§ 5. Introducere. - Când studiem evoluția fizică a unui sistem, măsurăm anumite cantități ca volumul, presiunea, temperatura etc., numite parametrii sistemului. Acești parametri definesc complet sistemul studiat. Cât timp sunt constanți, sistemul rămâne în echilibru. Starea sistemului, definită cu acești parametri, se numește starea macroscopică, iar cantitățile resp. fenomenele observabile și măsurabile fenomene resp. cantități macroscopice. Termodinamica se ocupă numai cu starea macroscopică a sistemelor.

Sistemul considerat se compune însă dintr'un număr foarte mare de corpuscule extrem de mici în mișcare permanentă; atât corpusculele cât și mișcările lor sunt inaccesibile observărilor ^{directe}. Corpusculele au individualitatea lor, sunt caracterizate prin masă, viteză și poziția lor în spațiu. - Starea sistemului se poate defini și din acest punct de vedere, adică cunoscând situația fizică a corpusculului aparte. Starea astfel caracterizată a sistemului se numește starea microscopică.

Evident, între starea macroscopică și cea microscopică

a sistemului există o anumită legătură. Unei stări microscopice îi corespunde o stare macroscopică și numai una singură. Pentru a înțelege e de ajuns să ne reamintim, că cantitățile macroscopice nu sînt decît valori mijlocii asupra unui număr setom de mase de corpuscule. Învece, unei stări macroscopice, cum vom vedea mai târziu, îi corespund foarte multe stări microscopice.

§ 6. Spațiul fazei și probabilitatea. — Îți considerăm un sistem compus din n particule, de ex. o moleculă compusă din atomi. Fiecare particulă e caracterizată prin coordonata generalizată q_i și momentul p_i corespunzător acestei coordonate. Astfel sistemul considerat este complet determinat, dacă cunoaștem momentele $p_1, p_2, \dots, p_n$ și coordonatele corespunzătoare $q_1, q_2, \dots, q_n$. Aceste mărimi în număr de $2n$ se pot considera ca coordonatele unui punct într'un spațiu euclidian, cu $2n$ dimensiuni, numit spațiu fazei. Punctul cu $2n$ coordonate în spațiul fazei definește complet sistemul într'un moment dat. Dacă sistemul evoluează, punctul reprezentativ în spațiul fazei descrie o curbă.

Dacă sistemul revine în starea lui inițială, această curbă va fi închisă. În felul acesta am simplificat studiul sistemului studind numai mișcarea unui singur punct reprezentativ.

Cînd avem de studiat un corp compus din mai multe sisteme, fizic sistem îi asociem câte un punct în spațiul fazei. Evoluția corpului se va studia deci studiind evoluția acestor puncte în spațiul fazei. Scrierea acestor puncte într'un moment, ne caracterizează configurația corpului în acel moment, sau, cum se mai spune, îi determină situația fizică.

Studiul statistic al corpului se face acum în felul următor:

Spațiul fizic se împarte în volume, sau celule egale foarte mici, însă de dimensiuni finite; fiecare celulă va cuprinde un număr oarecare de particule individuale. Dacă prin urmare ajungem în care celulă își are locul său fiecare particulă individuală, atunci starea microscopică a sistemului este complet definită, pentru că prin aceasta, fiecare particulă individuală i se atribuie o coordonată q și un moment p .

Nă propunem să găsim numărul stărilor microscopice care realizează aceeași stare macroscopică. Pentru aceasta luăm un exemplu simplu, considerând șase particule 1, 2, ..., 10, repartizate în șase celule I, II, ..., VI, așa cum arată figura 2.

3 4		10		1 5 6	9 2 8
.		.		...	...
I	II	III	IV	V	VI

Fig. 2

adică în celula I sunt particulele numerotate cu 3 și 4, în II nu e o particulă în III particula 10, etc. Această repartizare a corpușulelor determină o stare microscopică a corpului, din care rezultă o stare macroscopică. Dacă acum adăugăm unei celule o particulă sau scotem una, situația microscopică se schimbă, se schimbă evident și situația macroscopică. Isemenea se schimbă situația microscopică și cea macroscopică dacă scotem un punct dintr-o celulă și-l adăugăm într-alta.

Es se întâmplă însă când schimbăm între ele două particule, așa, de exemplu în celulele descrise, de ex. punctele 3 și 9? Din punct de vedere macroscopic, evident, nimic nu s-a schimbat, căci pentru situația macroscopică e important, că numărul punct-

telor din I și II a rămas același. Din punct de vedere microscopic însă avem de a face cu două situații distincte. În adevăr, statistica distribuie particulelor individualitate, în cazul de față particula 3 are însușirile celulei I și particula 9 însușirile celulei II, prin urmare au o situație microscopică de finită. Dacă schimbăm între ele aceste două particule, situația microscopică a lor se schimbă, rămânând neschimbată situația macroscopică. Avem dar două stări microscopice diferite ale sistemului, care corespund aceleiași stări macroscopice.

Care este numărul situațiilor microscopice distincte care corespund aceleiași stări macroscopice? Aceste stări microscopice se numesc în statistică complecțiuni. Se vede că prin permutarea tuturor particulelor obținem toate situațiile posibile, adică, în exemplul de mai sus, în număr de 10!. Unele dintre aceste stări sunt însă identice și anume acelea care provin din permutarea punctelor din aceeași celulă. De ex. stările provenite din permutarea punctelor din celulă II nu sunt distincte nici din punct de vedere macroscopic, nici din cel microscopic, căci particulele în chestiune își păstrează proprietățile.

Pentru a avea deci numărul stărilor distincte, trebuie să împărțim numărul total al permutărilor cu numărul permutărilor ce se pot face cu punctele, care sunt în aceeași celulă, adică

$$W = \frac{10!}{2!0!1!0!4!3!} = 12.600.$$

În general, dacă vom avea r particule, repartizate în n celule astfel ca în fiecare să fie resp. $K_1, K_2, \dots, K_n$ particule,

numărul situațiilor microscopice distincte, care condiționează aceeași stare macroscopică, adică numărul complexiunilor este

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$$

unde

$$N_1 + N_2 + \dots + N_n = N.$$

Acest număr W se numește probabilitatea situației. Spre deosebire de probabilitatea matematică W este probabilitatea termodinamică. Cu cât numărul complexiunilor, care realizează aceeași stare macroscopică, este mai mare cu atât sistemul este mai stabil și probabilitatea de a se păstra în această situație este mai mare.

Dacă sistemul este în echilibru, particulele sistemului își schimbă continuu situația fără ca situația corespunzătoare macroscopică să se schimbe. Situația microscopică variază însă în jurul unei stări mijlocii. Putem ilustra acest fenomen cu o mulțime adunată ce se vede din depărtare ca o masă compactă și imobilă. Din apropiere se observă însă că oamenii sunt în mișcare continuă. Această stare mijlocie este privilegiată față de toate celelalte stări microscopice posibile prin aceea că ea este, cum am spus mai sus, starea cea mai probabilă, cea mai posibilă, în care particulele au luat situația cea mai compatibilă cu condițiile în care se găsește sistemul.

Când sistemul se transformă, starea microscopică încă evoluează însă în așa fel, ca corpusculele tind spre o configurație de o probabilitate cât mai mare și compatibilă cu condițiile momentane. Putem spune deci că în evoluția unui sistem probabilitatea tinde spre valori din

ce în ce mai mari, sau că sistemul trece dintr-o situație mai puțin probabilă într-o stare mai probabilă.

În cele ce urmează vom stabili unele relații ce există între cantitățile microscopice și cele macroscopice. Cu al cuvinte, vom încerca să caracterizăm fenomenele macroscopice cu ajutorul celor microscopice.

§7. Relația lui Boltzmann. — Relația lui Boltzmann este un prim exemplu de legătură între cantitățile microscopice și macroscopice.

Am văzut mai sus, că în evoluția unui sistem probabilitatea W tinde spre o valoare cât mai mare. În cursul studiilor noastre am mai făcut cunoștință cu o mărime, care încă crește continuu când sistemul evoluează. Această mărime este entropia S . Boltzmann observă acest paralelism între variația lui W și S a admis că între ele există o relație:

$$S = f(W).$$

Pentru a explicita forma funcțiunii f , să considerăm două sisteme, fiecare având ca entropie și probabilitate S_1, W_1 , respectiv S_2, W_2 . Putem scrie deci pentru fiecare sistem separat

$$S_1 = f(W_1), \quad S_2 = f(W_2).$$

Să combinăm acum aceste două sisteme formând un singur sistem cu entropia S și probabilitatea W , adică

$$S = f(W)$$

Entropiile însă se adună când sistemele se combină, $S = S_1 + S_2$, iar probabilitățile se înmulțesc, căci fiecare situație din sistemul (1) îi corespunde W_2 situații din

temul (2), probabilitatea termodinamică a celor două sisteme considerate împreună va fi dar $W = W_1 \cdot W_2$. Putem deci scrie

$$S = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2) = f(W) = f(W_1 \cdot W_2),$$

de unde reținem

$$f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 \cdot W_2)$$

Din însăși forma acestei ecuații funcționale se vede că f nu poate să fie decât o funcțiune logaritmică. Prin urmare avem $S = f(W) = K \log W + C$, relația lui Boltzmann.

Această relație are o mare importanță, căci cu ajutorul ei putem exprima toate cantitățile cunoscute în termodinamică în funcțiune de probabilitate W , energia liberă, energia legată etc. Și de ajuns deci să calculăm probabilitatea ca să cunoaștem celelalte mărimi.

§8. Formula lui Stirling. — Reluăm acum relația lui Boltzmann

$$S = K \log W,$$

unde

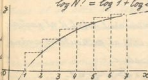
$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}, \text{ și } N_1 + N_2 + \dots + N_n = N.$$

Deci

$$S = K [\log N! - \sum_i \log N_i!].$$

Ne propunem să găsim o expresie simplificată și aproximativă a lui $\log N!$. Avem

$$\log N! = \log 1 + \log 2 + \log 3 + \dots + \log N.$$



Să considerăm acum curba $y = \log x$, reprezentată pe fig. 3.

Sua cuprinde între această curbă și axa absciselor între

Fig. 3.

punctele 1 și x este

$$\int_1^x \log x \cdot dx = x \log x - x + 1.$$

Expresia lui $\log N!$ se poate considera și ca ca suprafața paralelogramelor având fiecare ca latură 1 iar ca înălțimi $\log 1$, resp. $\log 2$ etc. Se vede pe figură că diferența între aria paralelogramelor și aria determinată de curba $y = \log x$ pentru valori mici ale lui x este mare. Această diferență devine însă cu creșterea lui x din ce în ce mai mică, căci curba $y = \log x$ tinde să devină paralelă cu axa Ox . În adevăr coeficientul unghiului $\frac{dy}{dx} = \frac{1}{x}$ tinde către zero când x tinde către infinit. Putem scrie deci pentru valori mari ale lui x

$$\log x! = x \log x - x + 1,$$

sau neglijând și pe 1 față de x , obținem formula lui Stirling:

$$\log x! = x \log x - x. \quad (II-1)$$

Cu notațiile noastre avem: $\log N! = N \log N - N$.

Cu ajutorul formulei lui Stirling expresia probabilității se va scrie

$$\log W = \log N! - \sum \log N_i! = N \log N - N - \sum N_i \log N_i + \sum N_i$$

și cum $\sum N_i = N$, expresia de mai sus se reduce la

$$\log W = N \log N - \sum N_i \log N_i.$$

Introducem acum notația

$$w_i = \frac{N_i}{N};$$

w_i reprezintă aceea fracțiune din numărul total N al particulelor, care corespunde numărului N_i al particulelor având însușirile caracterizate prin indizele i .

$$\text{Se vede că } \sum_i w_i = \frac{N_1}{N} + \frac{N_2}{N} + \dots + \frac{N_n}{N} = \frac{N}{N} = 1.$$

Cu ajutorul acestei notații putem scrie

$$\begin{aligned}\log W &= N \log N - N \sum w_i \log (w_i N) \\ &= N \log N - N \sum w_i \log w_i - N \sum w_i \log N.\end{aligned}$$

Însă $N \sum w_i \log N = N \log N \sum w_i = N \log N$, deci

$$\log W = -N \sum w_i \log w_i \quad (\text{II-2})$$

Expresia entropiei o putem scrie deci sub forma:

$$S = k \log W = -kN \sum w_i \log w_i. \quad (\text{II-3})$$

§9. Condiția de echilibru a unui sistem. Entropie și energie liberă.— Fie $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ valorile posibile ale energiei unei celule, așa că energia totală U a unui număr de N celule sau părți ale unui sistem e dată de

$$U = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + N_3 \varepsilon_3 + \dots,$$

unde N_1 este numărul celulelor care au energia ε_1 , N_2 al celor de energie ε_2 , etc. În bara relației (5) această expresie se mai poate scrie sub forma:

$$U = \sum N_i \varepsilon_i = N \sum w_i \varepsilon_i$$

Această energie o vom considera ca fiind constantă.

Să vedem acum condiția de echilibru a unui sistem. Am văzut mai sus, că unei stări macroscopice îi corespund W stări microscopice distincte și sistemul în evoluția lui tinde spre starea cea mai probabilă. În această stare el se află în echilibru. În consecință starea de echilibru e atinsă când W e maxim, sau făcând seamă de relația lui Boltzmann $S = k \log W$, când S e maxim. Prin urmare condiția de echilibru a sistemului este $dS = 0$. Având în vedere (II-3) această condiție devine:

$$dS = \sum dw_i \log w_i + \sum dw_i = 0$$

Acsteia i se mai adaugă două condiții suplimentare:
 Întâi condiția $\sum w_i = 1$, deci $\sum dw_i = 0$, astfel că $dS = 0$
 devine

$$\sum dw_i \log w_i = 0$$

Dacă mai punem și condiția ca energia totală a sistemului să fie constantă, deci considerăm un sistem izolat, în așa fel ca să nu comunice energie cu exteriorul, atunci $U = \text{const.}$, deci $dU = N \sum \varepsilon_i dw_i = 0$, adică

$$\sum \varepsilon_i dw_i = 0$$

Prin urmare pentru echilibru avem următoarele trei condiții:

$$\sum dw_i \log w_i = 0$$

$$\sum \varepsilon_i dw_i = 0$$

$$\sum dw_i = 0$$

cari trebuie satisfăcute în același timp. La rezolvirea acestei probleme ne servim de multiplicatorii lui Lagrange. Între'adevăr adunând la condiția întâia pe a doua înmulțită cu β și a treia înmulțită cu γ obținem condiția echivalentă:

$$\sum (\log w_i + \beta \varepsilon_i + \gamma) dw_i = 0$$

Acastă ecuație trebuie să fie satisfăcută de toate valorile lui dw_i , de unde urmează că:

$$\log w_i = -\beta \varepsilon_i - \gamma$$

sau

$$w_i = \alpha e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (\text{II-4})$$

unde din cauză că γ e constantă am pus $\alpha = e^{-\gamma}$, deci

și α e constantă.

Să revenim la formula (II-2):

$$S = -KN \sum w_i \log w_i,$$

în care înlocuim $\log w_i = -\beta \varepsilon_i - \alpha$, în consecință:

$$S = KN \sum w_i (\beta \varepsilon_i - \log \alpha)$$

Având în vedere, că $\sum w_i = 1$, această formulă se mai poate scrie:

$$S = KN\beta \sum w_i \varepsilon_i - KN \log \alpha \quad (\text{II-5})$$

Dar din ecuația (II-4) avem

$$\sum w_i = \alpha \sum e^{-\beta \varepsilon_i} = 1; \quad (\text{II-6})$$

deasemenea ne reamintim că am avut

$$U = N \sum w_i \varepsilon_i \quad (\text{II-7})$$

Se vede imediat, că din (II-5, 6, 7) obținem:

$$S = K\beta U + KN \log \sum e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (\text{II-8})$$

Această formulă ne dă valoarea entropiei sistemului în echilibru în funcție de energia totală U , energiile parțiale ε_i , constantele K și β și numărul sistemelor parțiale N . Ea se poate aplica numai la corpurile în echilibru statistic, deci nu se poate aplica la curgere lichidelor sau în cazul exploziei unui gaz.

Să vedem acum cum putem interpreta vechile concepții ra. temperatura, energia, energia liberă etc. cu ajutorul lui S în mod statistic. În acest scop să ne reamintim de definiția termodinamică a entropiei:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + A_p dv}{T}, \quad (\text{II-9})$$

vom considera deci pe S ca o funcțiune de variabilele independente: energia totală U și volumul v . În consecință putem scrie:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_v dU + \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_U dv \quad (\text{II-10})$$

Din (II-9) și (II-10) deducem :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U = \frac{A}{T}$$

Să diferențiem ecuația (II-8) în privința lui β ; vom avea

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = K U + K \beta \frac{\partial U}{\partial \beta} - \frac{KN \sum \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (\text{II-11})$$

Dar având în vedere (II-6) și (II-7):

$$\frac{N \sum \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_i}} = N \alpha \sum \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} = N \sum w_i \varepsilon_i = U \quad (\text{II-12})$$

Înlocuind în (II-11) aceasta devine :

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = K \beta \frac{\partial U}{\partial \beta} \quad (\text{II-13})$$

De altă parte, luând derivata lui S în privința lui U putem scrie

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial U} = K \beta = \frac{1}{T} \quad (\text{II-14})$$

De aci vedem, că am putut identifica temperatura cu ajutorul alor doi constante, multiplicatorul lui Lagrange β și constanta K a lui Boltzmann.

Având în vedere (II-8, 13 și 14) expresia entropiei va fi

$$S = \frac{U}{T} + KN \log \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{KT}} \quad (\text{II-15})$$

Am exprimat deci entropia în funcție de energie, temperatură, constanta K , numărul sistemelor parțiale și energia acestora și am eliminat constanta auxiliară β .

Să revenim la energia liberă: $H = U - ST$; înlocuind pe S din (II-15) avem :

$$H = -KNT \log \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{KT}} \quad (\text{II-16})$$

Din formulele (II-12) și (II-15) se poate verifica imediat relația binecunoscută din termodinamică:

$$U = H - T \frac{\partial H}{\partial T} \quad (\text{II-17})$$

În adevăr

$$T \frac{\partial H}{\partial T} = -KNT \log \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{KT}} - \frac{KNT^2}{KT^2} \frac{\sum \epsilon_i e^{-\frac{\epsilon_i}{KT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{KT}}}$$

deci

$$H - T \frac{\partial H}{\partial T} = -KNT \log \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{KT}} + KNT \log \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{KT}} + \\ + N \frac{\sum \epsilon_i e^{-\frac{\epsilon_i}{KT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{KT}}} = U$$

Îsemănând (II-14) ^(cu) expresia energiei libere $H = U - ST$ observăm, că se verifică și relația cunoscută din termodinamică (I-9):

$$S = - \frac{\partial H}{\partial T}$$

Vedem din cele de mai sus, că rezultatele mecanicii statistice sunt concordante cu termodinamica clasică.

Cap. III.

Statistica cuantară.

§ 10. Teoria cuantelor. Oscilatorii lui Planck. — Teoria

cuantelor își are originea în încercarea lui M. Planck (1900) de a explica distribuția energiei în spectrul unui corp absolut negru. Între adevăr măsurările au arătat, că distribuția energiei E_λ în spectru în funcțiune de lungimea de undă λ e de forma curbei din figura 4. Vedem că

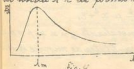


Fig. 4

E_λ are o valoare maximă pentru o lungime de undă λ_m finită.

Diverselor încercări de a afla o formulă teoretică, bazată pe mecanica clasică, care să fie în concordanță cu experiența nu au reușit. Pentru a ajunge la rezultatul Planck a emise ideea, că electronii corpurilor nu emit și absorb energia în mod continuu cum cer legile dinamicii clasice, ci în mod discontinuu. Cu ajutorul acestei ipoteze i-a reușit lui Planck nu numai să dea o formulă teoretică a distribuției energiei care e verificată de experiență, ci a pus totodată bazele teoriei cuantelor.

Pentru a ne da ocazia de ideile lui Planck, vom pleca de la cazul simplu al unui punct material de masă m ce oscilează de-a lungul unei drepte în jurul punctului de echilibru. Acest punct oscilant se numește și oscilator linear sau oscilator armonic.

Săm că ecuația diferențială a unui oscilator linear:

$$m \ddot{x} + \mu x = 0$$

sau

$$\ddot{x} + \frac{\mu}{m} x = 0$$

(III-1)

unde μ e o constantă pozitivă. Dacă punem:

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{\mu}{m}}$$

soluția ecuației (III-1) se poate scrie sub forma:

$$x = A \sin \omega t = A \sin 2\pi \nu t,$$

unde ω e pulsația, ν frecvența oscilației, iar A amplitudinea oscilatorului. Să calculăm energia totală E a unui oscilator, care e suma energiei potențiale cu a energiei cinetice și a energiei E_0 în stare de echilibru. Avem deci:

$$E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} \mu x^2 + E_0$$

sau introducând coordonatele generalizate $q = x$ și $p = m \dot{x}$ ultima expresie dănd momentul sau cantitatea de mișcare a

latoarelui:

$$E - E_0 = \frac{1}{2} p^2 + \frac{1}{2} \mu q^2$$

sau, în fine

$$\frac{p^2}{2m(E-E_0)} + \frac{\mu q^2}{2(E-E_0)} = 1 \quad (\text{III-2})$$

Vedem de aici, că punctul reprezentativ al oscilatorului, într'un sistem de axe de coordonate x, y descrie o elipsă având semiaxele: $\sqrt{2m(E-E_0)}$ și $\sqrt{\frac{2}{\mu}(E-E_0)}$; aria elipsei este:

$$2\pi(E-E_0)\sqrt{\frac{m}{\mu}} = \frac{E-E_0}{\nu}$$

După Planck aria elipsei nu poate varia în mod continuu, ci ea poate lua numai valorile: $0, h, 2h, \dots, nh, \dots$; vom avea deci o familie de elipse concentrice (fig. 5).

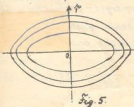


Fig. 5.

Aria elipsei a n -a este deci nh , iar între oricare două elipse vecine avem o arie înclădă elipică de aceeași mărime:

$$\frac{E-E_0}{\nu}$$

Vedem deci că după Planck, unui oscilator nu poate varia în mod continuu, ci în „cuante”, putând lua valorile:

$$E_n - E_0 = nh\nu \quad (\text{III-3})$$

unde $n = 0, 1, 2, \dots$, iar h o constantă universală, numită constantă lui Planck. Din (III-3) se vede că h are dimensiunile unei acțiuni = [energie $\times$ timp], din care cauză se mai numește și constantă de acțiune și are valoarea

$$h = (6,547 \pm 0,008) \times 10^{-27} \text{ erg. sec.}$$

Produsul $h\nu$ se numește de obicei cuanta de energie

pentru frecvența ν . Mai observăm că variațiile energiei sau cuantele de energie sunt proporționale cu frecvența oscilației; punctul figurativ al oscilatorului în cazul variației energiei sare de pe o clipă pe alta.

Să revenim la expresia energiei libere aleor N oscilatori când entropia e maximă:

$$H = -KNT \log \sum e^{-\frac{E_n}{KT}}$$

expresia $\sum e^{-\frac{E_n}{KT}}$ o putem calcula ținând seama de (III-3); avem deci:

$$\begin{aligned} \sum e^{-\frac{E_n}{KT}} &= e^{-\frac{E_0}{KT}} (1 + e^{-\frac{h\nu}{KT}} + e^{-\frac{2h\nu}{KT}} + \dots) = \\ &= \frac{e^{-\frac{E_0}{KT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{KT}}} \end{aligned} \quad (\text{III-4})$$

Înlocuind în (II-16) obținem pentru H expresia:

$$H = -KNT \log \sum e^{-\frac{E_n}{KT}} = KNT \log (1 - e^{-\frac{h\nu}{KT}}) + NE_0. \quad (\text{III-5})$$

Din (II-14) și (III-4) obținem pentru energia totală aleor N oscilatori, când ea e distribuită astfel, ca entropia să fie maximă:

$$U = E = H - T \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} + NE_0. \quad (\text{III-6})$$

În consecință, energia mijlocie a unui oscilator este:

$$\bar{E} - E_0 = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} \quad (\text{III-7})$$

Vedem de aici că energia mijlocie a unui oscilator depinde pe lângă temperatura absolută T de frecvența ν a acestuia; oscilatori de frecvențe diferite nu au aceeași energie. Principiul echipartitiei energiei deci nu mai e valabil. La temperatura obișnuită numai o parte din oscilatori are energie; însumai la temperaturi foarte înalte au toți

vibratorii energie.

Fracțiunea W_n dintre N oscilatori cari posedă energia $E_n - E_0 = nh\nu$, ținând seamă de (II-4) este:

$$W_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_n}{kT}}} = e^{-\frac{nh\nu}{kT}} (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \quad (\text{II-8})$$

iar funcțiunea W_0 fără energie este:

$$W_0 = 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} = 1 - \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} \quad (\text{II-9})$$

În cazul când temperatura T este foarte mare raportul $\frac{h\nu}{kT}$ este foarte mic așa că putem dezvoltă pe $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ în seria lui Taylor; dacă ne oprim la termenul al doilea, obținem:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

Înlocuind în (II-7) obținem:

$$E - E_0 = \frac{\frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT}}}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = kT \quad (\text{II-10})$$

deci energia mijlocie a oscilatorului în cazul temperaturilor foarte înalte este kT . Fracțiunea de oscilatori cari nu au energie este $\frac{h\nu}{kT}$, prin urmare foarte mică.

În cazul temperaturilor foarte joase, deci pentru valori foarte mici ale lui T , raportul $\frac{h\nu}{kT}$ este foarte mare, astfel că putem neglija pe 1 din numitor față de $e^{\frac{h\nu}{kT}}$. Valoarea energiei mijlocii a unui oscilator pentru temperaturi joase este prin urmare dată de expresia:

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}}$$

în consecință, ea este cu mult mai mică decât $h\nu$. Din (II-9) vedem că în acest caz, aproape toți oscilatorii sunt lipsiți de energie.

Să considerăm un sistem de N oscilatori; prin definiție caldura specifică a acestora este $c = \frac{dU}{dT}$; din ecuația (III-6) urmăm, că ea e dată de formula:

$$c = \frac{dU}{dT} = \frac{N h^2 \nu^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{k T^2 (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2} \quad (\text{III-7})$$

După cum se vede de aici caldura specifică a unui sistem de oscilatori nu e constantă ci depinde de numărul N atomilor, de frecvența ν și de temperatura T .

La temperaturi foarte înalte, dezvoltând pe $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ în serie lui Taylor și opriindu-ne la întâiul termen putem pune în numărător pe $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ egal cu 1, iar în numitor expresia $(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2$ se reduce la $(\frac{h\nu}{kT})^2$, astfel că în acest caz avem pentru caldura specifică expresia:

$$c_{T \rightarrow \infty} = Nk \quad (\text{III-8})$$

La temperaturi foarte joase $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ este foarte mare, încât putem neglija în numitor pe 1 față de $e^{\frac{h\nu}{kT}}$; prin urmare caldura specifică a corpului e dată de:

$$c_{T \rightarrow 0} = \frac{N h^2 \nu^2}{k T^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}} \quad (\text{III-9})$$

expresie care din cauza lui $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ din numitor tinde foarte repede spre zero. În consecință caldura specifică a unui sistem oscilant la temperatura $T=0$ este zero.

În general, într'un sistem de n oscilatori nu toți au aceeași frecvență ν . Din cele de mai sus însă nu e greu să determinăm energia unui sistem de N oscilatori care au frecvențe diferite, presupunând că energia fizică e determinată de cele două coordonate generalizate p și q .

deu N oscilatori, dintre cari N_1 posedă frecvența ν_1 , N_2 frecvența ν_2 , etc.; din cele de mai sus rezultă, că energia acestora este:

$$U = \frac{N_1 h \nu_1}{e^{\frac{h \nu_1}{kT}} - 1} + \frac{N_2 h \nu_2}{e^{\frac{h \nu_2}{kT}} - 1} + \dots = \sum \frac{N_i h \nu_i}{e^{\frac{h \nu_i}{kT}} - 1} \quad (E-N)$$

§ 14. Teoria cuantată a căldurii specifice a corpurilor solide. — Cel dintâi care a aplicat teoria cuantelor la studiul căldurilor specifice a corpurilor solide monoatomice a fost Einstein. După Einstein un corp solid constă din N oscilatori lineari cari vibrează toți cu aceeași frecvență ν . Rezultatele teoretice la care a ajuns însă nu au fost verificate deplin de experiență, astfel că această teorie a fost modificată de P. Debye. Vom da în cele ce urmează această teorie a lui Einstein-Debye.

Energia calorică a unui corp solid poate fi considerată ca energia unei unde elastice ce se propagă prin acel corp. Fenomenele posibile de vibrație sunt frecvențele undelor staționare ce pot avea loc în corpul solid.

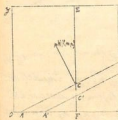


Fig. 6.

Să considerăm în corpul solid un cub având laturile de lungime a ; vom lua axele de coordonate în acel fel ca originea lor să fie în O (fig. 6.) iar axele x, y, z să fie formate de laturile cubului. Să AB o undă plană ce se propagă în direcția CN și să ducem planul $A'B'$ la o distanță de o jumătate de lungime de undă dela

AB. Să zic l, m, n cosinuzii directori ai direcției de propagare a undei, iar EF o dreaptă paralelă cu axa y și care tăie planele AB și A'B' respectiv în C și C'. Din figura 6 se vede imediat că

$$CC' = \frac{\lambda}{2m} \quad (\text{II-15})$$

Dacă unda AB aparține unui sistem de unde staționare de lungime λ există relația:

$$n_2 CC' = a \quad (\text{II-16})$$

unde n_2 e un număr întreg pozitiv. Din (II-15) și (II-16) rezultă imediat că

$$\frac{n_2 \lambda}{2m} = a \quad (\text{II-17})$$

Dacă, în loc să luăm EF paralelă cu axa y , o ducem paralel cu axa x sau cu axa z obținem relațiile analoge:

$$\frac{n_1 \lambda}{2l} = a, \quad \frac{n_3 \lambda}{2n} = a \quad (\text{II-18})$$

Din (II-15) și (II-18) deducem imediat:

$$l^2 + m^2 + n^2 = 1 = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (\text{II-19})$$

Dacă viteza de propagare a undelor este v iar frecvența lor ν , știm că avem relația

$$\lambda = vT = \frac{v}{\nu}$$

asa încât

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \left(\frac{2a\nu}{v}\right)^2 \quad (\text{II-20})$$

Cu ajutorul numerilor întregi n_1, n_2, n_3 împărțim spațiul în volume unitare. Dacă alegem ca coordonate rectangulare ale unui punct numorii n_1, n_2, n_3 vom avea un punct în fiecare unitate de volum. Dar în coordonate rectangulare formula (II-20) este ecuația unei sfere de

rază $r = \frac{2av}{v}$, deci a unei sfere a cărei rază variază cu frecvența v . În consecință raza sferei ne poate servi ca măsură a numărului de vibrații; cu cât raza e mai mare cu atât e mai mare numărul de vibrații.

Pentru a afla câte feluri de vibrații diferite, deci câte feluri de unde de frecvențe diferite dela 0 la v avem în cubul nostru, observăm că conform relației (II-20) fiecarei sistem n_1, n_2, n_3 de numeri pozitivi îi corespunde o vibrație de frecvență diferită. În consecință numărul frecvențelor cuprinse între 0 și v este egal cu numărul punctelor de unitate, deci cu numărul unităților de volum sau cu aceea parte a volumului sferei ce corespunde lui n_1, n_2, n_3 pozitivi. Prin urmare numărul frecvențelor este $\frac{1}{8}$ din volumul sferei de rază $r = \frac{2av}{v}$, adică:

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2av}{v} \right)^3 \quad (\text{III-21})$$

Numărul frecvențelor între 0 și v pe unitatea de volum este

$$\frac{1}{8a^3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2av}{v} \right)^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{v}{v} \right)^3 \quad (\text{III-22})$$

Diferențînd (III-22) obținem numărul frecvențelor cuprins între v și $v + dv$; el este:

$$4\pi v^2 \frac{dv}{v^3} \quad (\text{III-23})$$

Dar într'un corp solid se propagă două feluri de unde: transversale și longitudinale. O undă transversală poate fi însă descompusă în două componente lineare polarizate și perpendiculare una pe cealaltă. Din această cauză numărul de vibrații al undelor transversale trebuie luat de două ori. În cazul undelor longitudinale nu putem vorbi de po-

larizate, deci frecvența acestora se ia numai orizontală. Dacă v_1 este viteza undelor transversale, iar v_2 a celor longitudinale, numărul frecvențelor totale cuprinse între ν și $\nu + d\nu$ în unitatea de volum al unui solid este:

$$4\pi\nu^2\left(\frac{3}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3}\right)d\nu$$

Am văzut mai sus că energia unui vibrator, deci energia pentru o frecvență ν este $(\frac{h}{2} - \frac{h}{2})$:

$$\frac{h\nu}{2} - \frac{h\nu}{2}$$

Pentru a obține energia vibrațiilor între 0 și ν cuprinse în unitatea de volum, vom calcula expresia

$$4\pi h \left(\frac{3}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3} \right) \int_0^\nu \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Dacă numărul atomilor pe unitatea de volum este N , poziția lor poate fi determinată prin $3N$ coordonate așa încât numărul cel mai mare de vibrații posibile pentru unitatea de volum al unui solid este $3N$. Prin urmare numărul maxim de frecvențe posibile ν_m este:

$$3N = 4\pi \left(\frac{3}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3} \right) \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{3}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3} \right) \nu_m^3 \quad (\text{II-24})$$

de unde

$$\nu_m^3 = \frac{3N}{4\pi} \frac{1}{\frac{3}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3}} \quad (\text{II-25})$$

Energia totală a vibrațiilor în unitatea de volum este dată de formula:

$$U = 4\pi h \left(\frac{3}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3} \right) \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{III-26})$$

Să facem în această formulă schimbările de variabile:

$$\frac{h\nu}{kT} = x \quad \text{și} \quad \frac{h\nu_m}{kT} = y \quad (\text{III-27})$$

de aici

$$v = \frac{hT}{x}, \text{ iar } dv = -\frac{hT}{x^2} dx$$

Înlocuind în (II-26) această ia forma:

$$U = 9Nk \frac{T^4}{\psi^3} \int_0^{\frac{\psi}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (\text{II-27})$$

Căldura specifică a celor N atomi este:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = 9Nk \left\{ 4 \left(\frac{T}{\psi} \right)^3 \int_0^{\frac{\psi}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{\psi}{T} \frac{1}{e^{\frac{\psi}{T}} - 1} \right\} \quad (\text{II-28})$$

În această formulă e valabilă pentru orice corp solid, deci căldura specifică a oricărui corp solid depinde în același fel de $\frac{\psi}{T}$.

Pentru temperaturile înalte obținem din (II-29):

$$\frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk,$$

adică același rezultat la care a ajuns și mecanica clasică.

La temperaturi joase $\frac{\psi}{T}$ devine foarte mare așa încât termenul al doilea din membrul al doilea tinde spre zero, iar formula (II-29) devine

$$\frac{\partial U}{\partial T} = 36Nk \left(\frac{T}{\psi} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Calculând integrala avem

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} (e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots) x^3 dx = 6 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots \right) = \frac{\pi^4}{15} \quad (\text{II-30})$$

prin urmare

$$\frac{\partial U}{\partial T} = 36Nk \left(\frac{T}{\psi} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} Nk \left(\frac{T}{\psi} \right)^3 \quad (\text{II-31})$$

Vedem de aici că la temperaturi joase căldura specifică e proporțională cu cubul temperaturii absolute. Mărimea ψ se numește temperatura caracteristică a substanței și se poate calcula din cunoștința vitezelor de propagare a undelor în substanță; asemenea din (II-31) avem pe ψ în funcție de

de ν_m , iar ecuația (III-25) ne dă pe ν_m în funcție de η și η_m .
 Experiența arată că valorile căldurilor specifice calculate cu ajutorul acestei formule se verifică de valorile măsurate; în special rezultă că la temperaturi joase căldura specifică a corpurilor solide e proporțională cu cubul temperaturii absolute, deci tinde spre zero cu temperatura absolută.

Vom face la calculul energiei libere a unui solid. Am văzut că pentru N oscilatori lineari de frecvență ν ea este (III-5)

$$H = KNT \log(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT}}) - Nk_0$$

Energia liberă a unui corp solid este egală cu suma energiilor libere corespunzătoare tuturor seriilor de vibrații, deci o obținem înmulțind expresia de mai sus cu numărul frecvențelor cuprinse între ν și $\nu + d\nu$ și integrând între 0 și ν_m . Avem prin urmare:

$$H = U_0 + 4\pi KNT \left(\frac{2}{\nu_1^3} + \frac{1}{\nu_2^3} \right) \int_0^{\nu_m} \nu^2 \log(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT}}) d\nu$$

unde U_0 este energia solidului când nu există nici o vibrație. Folosindu-ne de notațiile din (III-27) avem:

$$H = U_0 + \frac{3NKT^4}{\varphi^3} \int_0^{\frac{\nu_m}{T}} x^2 \log(1 - e^{-x}) dx$$

Dacă T e foarte mic integrala devine:

$$\int_0^{\infty} x^2 \log(1 - e^{-x}) dx = -\frac{\pi^4}{15}$$

asa încât expresia energiei ia forma:

$$H = U_0 - \frac{\pi^4 NKT^4}{15 \varphi^3} \quad (\text{III-32})$$

Entropia unui corp solid la temperaturi foarte joase e dată de

$$S = -\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{4\pi^2 NKT^3}{15 \varphi^3} \quad (\text{III-33})$$

De aici vedem că pentru $T=0$ și $S=0$ pentru orice corp solid.

Daș la temperatura de 0° absolut toate corpurile sînt solide, deci pentru $T=0$ avem $S=0$ pentru toate corpurile. Acest rezultat exprimă teoria lui Nernst, numită uneori și principiul al treilea al termodinamicii.

Din cele de mai sus mai rezultă următoarele: Fiindcă $S = -\frac{\partial H}{\partial T}$ urmează că pentru $T=0$ avem și $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$. Din formula energiei libere $U = H - T \frac{\partial H}{\partial T}$ vedem că pentru $T=0$ avem $U=H$ prin urmare la $T=0$ și $\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial T} = 0$ astfel că în definitiv pentru $T=0$ atât $\frac{\partial U}{\partial T}$ cât și $\frac{\partial H}{\partial T}$ sînt zero.

La aceste rezultate a ajuns Nernst independent de teoria cuantelor, interpretând anumite rezultate termodinamice, obținute la temperaturi foarte joase. Noi am arătat că teoria lui Nernst este consecința firească a teoriei cuantare.

§ 12. Teoria radiațiunilor. — Să considerăm o cavitate (fig. 7.) provăzută cu o deschidere foarte îngustă și care e menținută la o temperatură constantă. Presupunem că



Fig. 7

interiorul cavității e vid, prin urmare nu avem electroni ci numai radiațiuni. O astfel de cavitate realizează ideea unui corp absolut negru.

Energia radiațiunilor din interiorul cavității depinde numai de temperatură; ea e independentă de natura

păreților cavității.

Presupunem că păreții sînt reflectivi perfecți, astfel că radiațiunile vor forma unde staționare. Din cele de mai sus înșă știm, că în acest caz numărul frecvențelor posibile între

o și ν pe unitatea de volum este (II-22)

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\nu}{v} \right)^3$$

Luând derivata acestei expresii în privința lui ν obținem

$$\frac{4\pi \nu^2}{v^3} d\nu.$$

Pentru a avea numărul frecvențelor posibile între ν și $\nu + d\nu$ va trebui să mai înmulțim cu 2 din cauză că undele luminoase sunt transversale, deci întocmai ca și în cazul din § 11 pot fi descompuse în două componente lineare polarizate și perpendiculare una pe cealaltă, deci trebuie considerate de două ori. Dacă în loc de v mai punem c , viteza de propagare a luminii în vid, avem pentru numărul frecvențelor posibile între ν și $\nu + d\nu$ expresia

$$\frac{8\pi \nu^2}{c^3} d\nu \quad (\text{II-23})$$

Energia acestor unde staționare e dată de amplitudinea oscilațiilor, în consecință conform teoriei cuantelor energiile posibile ale oscilațiilor întocmai ca și ale oscilatorilor nu pot fi decât multipli întregi ai produsului $h\nu$. Prin urmare energia mijlocie a radiațiunilor de frecvență cuprinsă între ν și $\nu + d\nu$ e dată de aceeași expresie (II-7) ca aceea a unui oscilator, adică:

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{II-24})$$

Înmulțind această expresie cu numărul frecvențelor posibile cuprins între ν și $\nu + d\nu$ (II-23) obținem densitatea energiei:

$$E_{\nu} d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{II-36})$$

de unde obținem:

$$E_{\nu} = \frac{8\pi\nu^3 h d\nu}{c^2 (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)}, \quad (\text{II-37})$$

formula lui Planck. E_{ν} se definește ca densitatea energiei pentru unitatea sursei de frecvență. Planck a dedus formula (II-35) în mod teoretic plecând de la teoria cuantelor stabilită de dănsul. El a ajuns la ipoteza cuantică numai după ce mult timp atât dănsul cât și înaintea sa Michelson, Rayleigh etc. au căutat în zadar să dea o formulă bazată pe fizica clasică și care să explice distribuția energiei în spectrul unui corp absolut negru. Diferitele formule stabilite de Wien, Rayleigh și Jeans în baza fizicii clasice nu puteau să dea socma de această distribuție decât pentru anumite temperaturi și anumite lungimi de undă, pe când formula lui Planck exprimă legea distribuției energiei pentru orice temperatură și orice lungime de undă. Ea cuprinde în sine atât legea lui Wien, cât și aceea a lui Rayleigh-Jeans, precum și formula experimentală a lui Stefan.

Într-adevăr să presupunem, că frecvența ν e foarte mare, ceea ce e cazul radiațiunilor vizibile și ultraviolete, iar temperatura absolută T e suficient de joasă pentru ca $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ să fie foarte mare. Aceasta se realizează de ex. pentru radiațiunile vizibile și ultraviolete, pentru temperaturi mai mici de 3500° abs. În acest caz putem neglija în numitorul formulei lui Planck pe 1 față de $e^{\frac{h\nu}{kT}}$, deci formula (II-35) devine:

$$E_{\nu} = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (\text{II-38})$$

aceasta este formula lui Wien, ea este în de acord cu expo-

niența pentru spectrul infraroșu și pentru temperaturile foarte înalte.

Să începem acum la frecvențe mici și temperaturi foarte înalte. În acest caz expresia $\frac{h\nu}{kT}$ e foarte mică, deci putem dezvoltă în serie pe $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ și opriindu-ne la primii doi termeni avem:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

Înlocuind această expresie în formula lui Planck, obținem:

$$E_\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \quad (II-39)$$

care este formula lui Rayleigh - Jeans. Ea nu e valabilă pentru frecvențele foarte mari, deoarece ne spune că energia emisă crește cu frecvența, ceea ce e în desacord cu experiența.

Dacă asemănăm formula lui Rayleigh - Jeans cu formula lui Planck observăm că dacă punem în formula lui Planck $h=0$ ajungem la formula lui Rayleigh - Jeans. Dar formula (II-38) a fost obținută de Rayleigh - Jeans cu ajutorul mecanicii clasice, ceea ce ne arată, că în cazul când $\frac{h\nu}{kT}$ e foarte mic teoria clasică ne conduce la același rezultat ca și teoria cuantelor. Aceasta se explică foarte ușor. Într-adevăr teoria cuantelor admite că energia radiațiunilor este dată de produsul $n h\nu$ unde n e un număr întreg, pe când după teoria clasică emisiunea energiei are loc în mod continuu. Dar dacă am presupune că h e infinit de mic și după teoria cuantelor avem emisiune de energie continuă, astfel că în acest ^{caz} cele două teorii ne conduc la același rezultat. Mai vedem de aici că diferența între teoria clasică și teoria cuantelor este că întâia admite pentru h valoarea $h=0$, pe

când ultima presupune pentru h o valoare finită. Acele formule obținute cu ajutorul teoriei cuantelor în care nu intervine h coincid cu formulele obținute de mecanica clasică, pe când acelea în care intervine h sunt diferite. Verificându-le prin experiență observăm, că formulele teoriei cuantelor sunt verificate de experiență, pe când acelea ale teoriei clasice care diferă de ale teoriei cuantelor nu sunt verificate de experiență. În consecință, teoria clasică nu e în stare să explice fenomenele microcosmosului; ea e potrivită numai pentru fenomenele macroscopice.

Densitatea totală E a energiei radiațiunii sau energia totală emisă de unitatea de suprafață (1 cm^2) a unui corp absolut negru e dată de expresia:

$$E = \int_0^\infty E_\nu d\nu \quad (\text{III}-40)$$

Dacă în această integrală punem $E_\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3}$ dat de legea lui Rayleigh - Jeans, adică de teoria clasică, vedem imediat că obținem pentru E o valoare infinită, ceea ce e imposibil. Să înlocuim acum în integrala de mai sus pe E_ν cu expresia dată de formula lui Planck, adică de teoria cuantelor:

$$E_\nu = \frac{8\pi\nu^2 h}{c^3 (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)}$$

și să punem $x = \frac{h\nu}{kT}$. Expresia lui E_ν devine:

$$E_\nu = \frac{8\pi k^4 T^4}{c^3 h^3} \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (\text{III}-41)$$

Înlocuind această expresie a lui E_ν în (III-39) obținem:

$$E = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi k^4 T^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Dar am văzut mai sus (III-30) că

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

astfel, că pentru E obținem:

$$E = \frac{2}{15} \frac{\pi^5 h^4 T^4}{c^3 k^3} \quad (\text{III-42})$$

formulă care ne spune, că densitatea totală de energie E e proporțională cu puterea a patra a temperaturii absolute. Această formulă exprimă legea lui Stefan (1879).

Să revenim la formula (II-41) în care să punem $y = \frac{x^3}{e^x - 1}$ așa încât avem:

$$E_x = \frac{8\pi h^3 T^3}{c^3 k^3} y \quad (\text{III-43})$$

Deoarece factorul ce înmulțește pe y la temperatură constantă e constant, e de ajuns să studiem funcțiunea $y = f(x)$

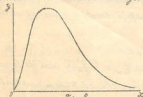


Fig. 8.

pentru a ne da ocazia de felul cum se comportă E_x . Fig. 8 reprezintă în mod grafic funcțiunea $y = \frac{x^3}{e^x - 1}$. Observăm că cu creșterea lui x valoarea lui y crește până la un maxim a-

poi scade. La temperatură constantă același aspect îl are și E_x în funcțiune de x ; pentru același y formula (III-43) ne spune că E_x e proporțional cu puterea a treia a temperaturii absolute T .

Să punem în formula (II-36) $\nu = \frac{c}{\lambda}$ și să punem $E_\lambda d\lambda = -E_\nu d\nu$; obținem astfel:

$$E_\lambda = \frac{8\pi h c}{\lambda^5 (e^{\frac{hc}{\lambda T}} - 1)} \quad (\text{III-44})$$

E_λ este densitatea energiei radiațiunii pentru unitatea seriei de lungimi de unde. Pentru a afla lungimea de unde λ_m

pentru care E_1 e maxim facem $\frac{dE_1}{d\lambda} = 0$. Aceasta ne conduce la condiția:

$$C \frac{\lambda_0}{\lambda_m T} = \frac{5}{5 - \frac{hc}{\lambda_m T}} \quad (\text{II-45})$$

care e o ecuație transcendentă și a cărei soluție este:

$$\frac{hc}{\lambda_m T} = 4,9651 \quad (\text{II-46})$$

Valorile lui E și λ_m se pot determina în mod experimental; prin înlocuirea în ecuațiile (II-42) și (II-46) avem valorile constantelor h și K . Rezultatele astfel obținute sunt:

$$h = 6,53 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec.} \text{ și } K = 1,37 \times 10^{-16} \text{ erg/grad} \quad (\text{II-47})$$

valori care nu sunt tocmai precise. Valorile precise sunt

$$h = (6,547 \pm 0,004) \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec} \text{ și } K = 1,37 \times 10^{-16} \text{ erg/grad}$$

Formula (II-46) se mai poate pune și sub forma

$$\lambda_m T = C \quad (\text{II-48})$$

unde constanta $C = 2895$. De aici vedem că cu creșterea temperaturii absolute energia maximă se deplasează spre violet.

Formula (II-48) are aplicare practică în pirometrie; în mod obișnuit determinăm lungimea de undă pentru care avem energia maximă și înlocuind-o în (II-48) avem imediat temperatura absolută a corpului radiant. — În radiația solară maximul de energie este aproape de $\lambda_m = 0,45 \mu$ adică în galben. Acestei valori îi corespunde după formula (II-48) valoarea $T = 5950^\circ$. Pentru sursele terestre λ_m se află totdeauna în infraroșu; pentru a ajunge la spectrul vizibil $\lambda_m = 0,45 \mu$ ar trebui să avem o temperatură de cel puțin 3300° abs, deci mai mare decât temperatura arcului electric. Deci sursele terestre conțin prea multe radiațiuni

calorifice, astfel ca randamentul luminos e prea mic. Problema tehnică a luminatului prin încălzire este de a obține radiațiuni în care energia maximă să fie în vizibil. Până acum aceasta nu s'a realizat. Pentru a rezolva problema luminatului prin încălzire de ea. în cazul luminatului electric se cere să aflăm corpuri care să poată fi aduse la temperaturi foarte înalte fără să se topească. Din acest motiv se folosește azi exclusiv tungstenul a cărui temperatură de fuziune este de cca. 3400°C .

Am văzut mai sus că dintre N electroni fracțiunea $W_n = \frac{N_n}{N}$ care posedă energia $nh\nu$ este (III-8):

$$W_n = e^{-\frac{nh\nu}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)$$

iar fracțiunea fără energie este (III-9):

$$W_0 = 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

Fracțiunea care are o energie oarecare este deci $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$. De ex. fracțiunea vibrațiilor de frecvență luminii galbene ($\nu = 5 \cdot 10^{14}$) care au o energie oarecare la 0°C este cca. e^{-14} sau 10^{-6} ; iar fracțiunea vibrațiilor de frecvență ν care au o energie este $e^{-4.965}$ sau cca 1 la 140.

§ 13. Noile statistici cuantice (Bose, Fermi-Dirac)

Am văzut mai sus că Planck, pentru a putea explica distribuția energiei în spectru, a fost condus la ideea să admită că energia radiantă se emite și se absoarbe în mod discontinuu sub formă de cuante de energie. Prin aceasta se atribuie energiei radiante o structură discontinuă atomică. Ideea cuantară a lui Planck e verificată și de alți fenomene fizice ca efectul fotoelectric și efectul Compton.

Efectul fotoelectric constă în aceea că dacă lăsam să cadă asupra unui metal unde electromagnetice de frecvență foarte mare cum sunt razele ultraviolete sau razele Röntgen, metalul se încarcă cu electricitate pozitivă. Acest fenomen observat încă de Hertz și mai apoi de Hallwachs se explică în sensul că metalul fiind atins de razele de frecvență înaltă emite.

Electroni, restul metalului rămânând prin urmare cu sarcină pozitivă. Fenomenul fotoelectric a mai fost studiat de Elster și Geitel și de Ladenburg. O experiență decisivă este aceea datorită lui E. Meyer și W. Gerlach. Ei au folosit praaf metalic în suspensiune asupra căruia au lăsat să cadă lumină ultravioletă. Admitând teoria electromagnetice clasică, din mărimea particulelor se poate calcula timpul necesar pentru ca un fir de praaf să absoarbă energia necesară emisiunii unui electron. Determinările lui Meyer și Gerlach au arătat că acest timp e de câteva secunde. Prin urmare, dacă teoria clasică ar fi adevărată ar urma că efectul fotoelectric începe numai la câteva secunde după începerea radiațiunii, ceea ce nu se verifică întrucât emisiunea electronică începe imediat. În consecință, teoria clasică nu poate explica fenomenul fotoelectric ci trebuie să recurgem la teoria cuantelor.

Recând dela teoria cuantelor Einstein admite că lumina nu e numai emisă și absorbită în cuante ci ea însăși constă din cuante de lumină sau fotoni de energie $h\nu$ care se propagă cu viteza luminii. Energia E a electronilor fotoelectrici e dată de formula lui Einstein:

$$E = h\nu - W_0$$

(II-49)

unde h este o constantă caracteristică metalului și reprezintă lucrul necesar sătragerii electronului din metal. După teoria cuantată un foton lovind un electron cedează acestuia întreaga lui energie și-l proiectează afară din metal.

Teoria cuantelor și în special ipoteza fotonilor, deci natura corpusculară a luminii se învederează și mai bine în efectul Compton (1922). H. A. Compton a lăsat să cadă raze Röntgen asupra unor substanțe de greutate atomică mică ca și de ex. parafina, în care electronii se pot considera ca fiind slab legați. Bătăind asupra electronilor razele Röntgen dispersează în toate direcțiile micșorându-și frecvența, iar electronii câștigă energie și impuls pătrund materia. Această acțiune între lumină și materie are o asemănare foarte mare cu ciocnirea elastică și nu poate fi explicată decât în baza teoriei cuantelor. Teoria efectului Compton în baza cuantată se datorește Compton și independent de el lui P. Debye. Această teorie se folosește de principiul conservării energiei și al cantității de mișcare, valabil în cazul ciocnirii corpurilor elastice, deci putem admite că lumina posedă proprietăți corpusculare.

Din cele de mai sus rezultă, că atomii de lumină sau fotonii au existență reală ca și electronii. Mai mult, s'a observat că radiațiunile posedă în multe privințe proprietăți asemănătoare cu gazele. Într'adevăr radiațiunile cuprind într'o cavitate ai cărei pereți se află la aceeași temperatură se atribuie ca și unui gaz entropie, temperatură și presiune. Prin urmare putem considera radiațiunile ca un gaz format din fotoni sau un gaz fotonic. Există însă o deose-

ce fundamentală între gazele materiale și gazul fotonic. Însume în gazele materiale moleculele posedă viteze diferite care se grupează în jurul unei viteze mijlocii pe când în gazul fotonic toți fotonii au aceeași viteză, care e viteza luminii.

De altă parte știm că în cazul unui gaz material energia cinetică a unei particule de masă m este:

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2m} p^2 \quad (\text{II-50})$$

unde $p = mv$, cantitatea de mișcare sau impulsul. În cazul fotonilor energia cinetică este:

$$\varepsilon = h\nu = c \frac{h}{\lambda} = cp \quad (\text{II-51})$$

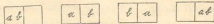
c fiind viteza luminii în vid.

Aplicând asupra gazului fotonic legile statistice cuantare ar trebui să ajungem la legea lui Planck. În realitate se obține un rezultat diferit care nu e verificat de experiență. Bose (1924) a arătat cum trebuie modificate legile fundamentale pentru a obține o statistică cuantară potrivită legilor radiațiilor. Einstein a aplicat imediat noua statistică a lui Bose asupra materiei dându-ne astfel o nouă teorie a gazelor pentru temperaturi foarte joase, pentru care deasemenea statistica cuantară clasică nu se poate aplica. Această statistică cuantară nouă se numește statistică lui Bose - Einstein.

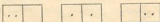
Pentru a explica unele particularități ale structurii atomului, W. Pauli a stabilit următorul principiu numit principiul lui Pauli sau principiul exclusiunii: e imposibil ca doi sau mai mulți electroni ai unui atom să se

afle în aceeași stare, adică aceeași orbită, aceeași energie și aceeași orientare în spațiu. Principiul lui Pauli e verificat admirabil prin experiență și a fost o idee fericită a fizicianului italian Fermi de a aplica acest principiu asupra oricărei mase electronice sau gaz electronic. Fermi deduce din principiul lui Pauli că celula corespunzătoare unei stări cuantate nu poate fi ocupată decât de o singură particulă sau de niciuna. În acest fel Fermi a pus bazele unei a treia statistici numită statistica lui Fermi sau adesea și statistica lui Fermi-Dirac, fiindcă nu puțin mult, în mod independent de Fermi, a ajuns și fizicianul englez Dirac la aceleași idei.

Să ilustrăm printr-un exemplu simplu deosebirea între cele trei statistici. Presupunem că spațiul fazei constă numai din două celule și că avem numai două particule. Știm că statistica clasică atribuie particulelor individualitate, astfel că vom avea patru stări microscopice diferite adică patru complexe după schema:



În statistica lui Bose-Einstein diferitele particule pierd individualitatea, așa că nu interesează decât numărul lor. Din acest motiv reprezentăm diferitele particule prin puncte. O celulă poate avea orice număr de puncte, astfel că în cazul nostru numărul complexiunilor este trei, dat de schema:



În opăzrit în statistica lui Fermi-Dirac într-o celulă

putem avea decât un singur punct sau niciunul, astfel că în cazul nostru avem o singură complexiune, anume:



§ 14. Funcțiunea de distribuție. — În mecanica statistică studiem proprietățile corpurilor considerându-le ca un ansamblu foarte mare de particule materiale. Fiecare particulă e caracterizată prin masă, poziția și viteza sa. Pentru a studia proprietățile corpurilor, cum sunt: temperatura, entropia, viscozitatea etc. cu ajutorul statisticii nu e necesar să cunoaștem precis poziția unei particule și viteza ei, ci cu o anumită latitudine. Orice teorie statistică se mulțumește să determine o funcțiune, numită funcțiune de distribuție, care ne arată că din numărul total de particule ale substanței, câte se află în fiecare moment într'un volum foarte mic și câte posedă un impuls cuprins între anumite limite înguste.

Funcțiunea de distribuție se pune de obicei sub forma:

$$dN = f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (\text{I-52})$$

și se referă la un ansamblu de N particule care ocupă un spațiu oarecare. Aceste particule pot fi sau particule materiale sau fotoni sau electroni. Expresia dN reprezintă numărul particulelor având coordonatele cuprinse între limitele x și $x+dx$, y și $y+dy$, z și $z+dz$, iar impulsurile cuprinse între p_x și p_x+dp_x , p_y și p_y+dp_y , p_z și p_z+dp_z . Vedem că funcțiunea de distribuție f e funcțiune de șase variabile independente x, y, z, p_x, p_y, p_z . Dacă produsul $dx dy dz$ reprezintă un element de volum într'un spațiu obișnuit, pe când produsul $dp_x dp_y dp_z$ un element de v-

num într'un spațiu impuls. Prin definiție, produsul $dx dy dz$ de $dp_x dp_y dp_z$ reprezintă un volum elementar în spațiul fazic, astfel că funcțiunea f definește distribuția în acest spațiu fazic cu oarecări dimensiuni.

În unele cazuri, de ex. în cazul unui sistem de oscilatori sau al electronilor într'un conductor, a cărei temperatură în diferitele puncte e diferită, studiem funcțiunea de distribuție în spațiul fazic. În alte cazuri, cum ar fi cel al fotonilor, putem admite că distribuția în spațiul obținut e uniformă, deci f nu depinde de x, y, z , astfel că ne interesează numai distribuția în spațiul impuls.

Pentru a afla funcțiunea de distribuție pentru unele variabile independente, din funcțiunea de distribuție pentru toate variabilele, e de ajuns a integra aceasta din urmă față de celelalte variabile. Să considerăm un volum V al unui gaz monoatomic; vom afla volumul din spațiul fazic în care impulsurile sunt cuprinse între $p_x \text{ și } p_x + dp_x$, $p_y \text{ și } p_y + dp_y$, $p_z \text{ și } p_z + dp_z$ calculând integrala:

$$\iiint dx dy dz \int_{p_x}^{p_x+dp_x} \int_{p_y}^{p_y+dp_y} \int_{p_z}^{p_z+dp_z} f dp_x dp_y dp_z \quad (\text{II-53})$$

Dacă $\iiint dx dy dz = V$, astfel că integrala de mai sus devine:

$$V \iiint dp_x dp_y dp_z \quad (\text{II-54})$$

Pentru a calcula această integrală, vom avea în vedere că în spațiul impuls $dp_x dp_y dp_z$ reprezintă un volum elementar și trecem la coordonate polare. Fie p impulsul rezultat din relația:

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \quad (\text{II-55})$$

și să împărțim spațiul impuls în sfere concentrice. Să rarele
 aloc două sfere vecine de ex. p și $p + dp$; volumul sferei sfere
 cuprins între aceste două sfere este egal cu valoarea integra-
 lui de mai sus și e dat de expresia:

$$4\pi p^2 dp.$$

Prin urmare volumul spațiului faric în care impulsurile
 sunt cuprinse între p și $p + dp$ este:

$$V 4\pi p^2 dp \quad (\text{III}-56)$$

Să ne reamintim că în cazul unui oscilator cu un singur
 grad de libertate sau oscilator linear, conform teoriei cuantelor,
 energia variază în mod discontinuu în „cuante”, putând lua
 numai valorile (III-3):

$$E_n - E_0 = n h \nu$$

Spațiul faric se reduce în acest caz la un plan, în care punc-
 tul reprezentativ al oscilatorului descrie elipse concentrice și
 între oricare două elipse vecine avem o arie înclădă de o
 mărime egală cu constanta h , deci independentă de frec-
 vența oscilatorului.

Să în general n numărul gradelor de libertate ale unui
 oscilator, adică fie un oscilator caracterizat printr-un nu-
 măr n de coordonate de poziție q și același număr n de co-
 ordonate ale impulsului p . În acest caz e valabil următorul
 principiu cuantelor, care e o generalizare a condiției lui
 Planck: În studiul statistic al unui ansamblu de particule
 având fiecare n grade de libertate spațiul faric trebuie îm-
 părțit în celule de volume egale cu h^n .

Aplicând acest principiu la cazul, studiat de noi, al u-

nui gaz monoatomic, vedem că fiecare particulă posedă trei grade de libertate, deci va trebui să împărțim spațiul fazei în celule de volume egale cu h^3 . Prin urmare numărul celulelor din stratul sferic considerat este

$$\frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3} \quad (\text{III-57})$$

În spațiul impuls fiecarei sfere îi corespunde o anumită valoare a energiei. Fie ϵ_i energia pe sfera de rază p , iar $\epsilon_i + d\epsilon_i$ valoarea ei pe sfera de rază $p + dp$. Dar între energia ϵ_i și impulsul p am avut relația (III-50):

$$\epsilon_i = \frac{1}{2m} p^2$$

de unde

$$p = \sqrt{2m\epsilon_i} \quad \text{și} \quad dp = \sqrt{\frac{m}{2\epsilon_i}} d\epsilon_i \quad (\text{III-58})$$

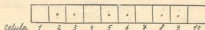
Înlocuind pe p și dp în (III-57) obținem numărul celulelor Ω_i având energia între ϵ_i și $\epsilon_i + d\epsilon_i$:

$$\Omega_i = \frac{V}{h^3} 2\pi (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_i^{\frac{1}{2}} d\epsilon_i \quad (\text{III-59})$$

§ 15. Statistica lui Fermi-Dirac. — Să ne reamintim, că în statistica clasică pentru a afla numărul situațiilor distincte am căutat toate distribuțiile posibile ale particulelor în celulele spațiului fazei. În noile statistici în loc să căutăm distribuția particulelor în celule căutăm distribuția celulelor asupra particulelor. Procedul e analog în cazul statisticii lui Bose-Einstein ca și în cazul statisticii lui Fermi; de aceea ne mărginim la statistica lui Fermi.

Să considerăm deci din nou numărul Ω_i al celulelor având energia între ϵ_i și $\epsilon_i + d\epsilon_i$. În baza principiului lui Pauli, numărul N_i al electronilor distribuiți în aceste celule este mai mic sau egal cu numărul celulelor

Q_i , deci $N_i \leq Q_i$. Reamintim că în statistica lui Fermi fiecare celulă poate cuprinde numai un electron sau niciunul. În statistica clasică totdeauna căutăm cum se distribuie electronii în celule. De ex. considerând 10 celule și 6 electroni, după statistica clasică problema e să aflăm în câte feluri pot fi distribuiți cei 6 electroni în cele 10 celule. În statistica lui Fermi procedăm invers, și anume căutăm în câte feluri pot fi distribuite celulele asupra electronilor. Astfel în cazul celor 10 celule și 6 electroni fie o astfel de distribuție a celulelor următoarea:



În statistica lui Fermi căutăm numărul celulelor în care nu se află nici un electron și cel al celulelor cu un singur electron. În exemplul de față observăm, că pentru distribuția de mai sus avem următoarea schemă:

posed 0 electroni	posed 1 electron
celulele № 1, 4, 7, 10	celulele № 2, 3, 5, 6, 8, 9.

Să căutăm numărul situațiilor distincte. E evident că cele 10 celule pot fi distribuite în $10!$ feluri. Dintre acestea însă ne dau aceeași situație acelea care se obțin prin permutarea între ele a celor patru celule care nu au niciun electron precum și a celor șase celule cu câte un electron. Prin urmare probabilitatea W^* după statistica lui Fermi în exemplul considerat este:

$$W^* = \frac{10!}{4!(10-4)!} = 210$$

Urmand același raționament, pentru cazul general alor Q_i ce-

lule și N_i electroni considerat mai sus, ajungem la rezultatul că probabilitatea W_i^* e dată de expresia:

$$W_i^* = \frac{Q_i!}{N_i!(Q_i - N_i)!} \quad (\text{III-60})$$

Să considerăm acum toate celulele spațiului impuls și fie $N = \sum N_i$ numărul total de electroni iar $E = \sum N_i \epsilon_i$ energia totală. Pentru toate celulele și toți electronii probabilitatea totală W^* va fi

$$W^* = \prod_i W_i = \prod_i \frac{Q_i!}{N_i!(Q_i - N_i)!} \quad (\text{III-61})$$

deoarece probabilitățile se înmulțesc. Vom trece acum la $\log W^*$; admitând că N_i e un număr mare putem aplica formula lui Stirling:

$$\log W^* = - \sum [N_i \log \frac{N_i}{Q_i - N_i} + Q_i \log \frac{Q_i - N_i}{Q_i}] \quad (\text{III-62})$$

În statistica lui Fermi identificăm entropia S cu logaritmul probabilității W^* , punând:

$$S = K \log W^* \quad (\text{III-63})$$

și căutăm condiția ca pe lângă N și E constant W^* să fie maxim. În acest scop trebuie ca $d(\log W^*)$ să fie egală cu zero pentru orice variații infinitesimale dN_i ; deci

$$d(\log W^*) = \sum_i \left(\log \frac{Q_i - N_i}{N_i} \right) dN_i = 0 \quad (\text{III-64})$$

la care se mai adună condițiile:

$$\left. \begin{aligned} \sum_i dN_i &= 0 \\ \sum_i \epsilon_i dN_i &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-65})$$

Aplicând multiplicatorul lui Lagrange, deci înmulțind întâia formulă din (III-65) cu o constantă arbitrară α , iar pe a doua cu o altă constantă β și adunând formulele (III-64) și (III-65) membru cu membru avem:

$$\sum_i \left[\log \frac{Q_i - N_i}{N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i \right] dN_i = 0 \quad (\text{II-66})$$

Ultima egalitate trebuie să subsiste oricare ar fi dN_i , ceea ce se duce la condiția:

$$\log \frac{Q_i - N_i}{N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

de unde

$$N_i = \frac{Q_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} \quad (\text{II-67})$$

Făcând suma pentru toate straturile speciei și ținând seama de relațiile $N = \sum N_i$ și $E = \sum N_i \varepsilon_i$, avem:

$$\left. \begin{aligned} N &= \sum_{i=0}^{\infty} \frac{Q_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} \\ E &= \sum_{i=0}^{\infty} \frac{Q_i \varepsilon_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-68})$$

Înlocuind în (II-67) pe Q_i din (II-59) ajungem la formula

$$N_i = \frac{V}{h^3} 2\pi(2m)^{3/2} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1} \quad (\text{II-69})$$

În cazul densităților mici și pentru valori mari ale lui ε această formulă se reduce la forma cunoscută din statistica clasică:

$$\frac{h \varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

unde h e o constantă, iar $\frac{1}{kT} = \beta$.

Începem la evaluarea lui α . Având în vedere că $N = \sum_i N_i$ prin integrare între 0 și ∞ a ecuației (II-69) obținem:

$$N = \frac{V}{h^3} 2\pi(2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1} \quad (\text{II-70})$$

Dacă mai ținem seama și de relația $E = \sum_i \varepsilon_i N_i$, avem:

$$E = \frac{V}{h^3} 2\pi(2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{5/2} d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1} \quad (\text{II-71})$$

Să punem $\frac{E}{kT} = x$ și fie

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^{x^2 + \frac{1}{2}} + 1} \quad (\text{II-72})$$

$$G(x) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{x^2 + \frac{1}{2}} + 1} \quad (\text{II-73})$$

Cu aceste notații ecuațiile (II-70) și (II-71) iau forma:

$$N = \frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{\lambda^3} F(x) \quad (\text{II-74})$$

și

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} V k T \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{\lambda^3} G(x) = \\ &= \frac{3}{2} N k T \frac{G(x)}{F(x)} \end{aligned} \quad (\text{II-75})$$

Integralele $F(x)$ și $G(x)$ nu aparțin niciunei clase de integrale cunoscute și în calcularea lor întâmpinăm greutăți inouemon-
tabile. Sommerfeld a dat soluții aproximative acestor integrale
în două cazuri extreme.

Să considerăm mai întâi cazul lui x foarte mare, care, du-
pă cum vom vedea, corespunde la valori mici ale densității și
mari ale temperaturii. În acest caz funcțiunile $F(x)$ și $G(x)$ se
pot dezvolta în serie de forma

$$F(x) = e^{-x} - \frac{e^{-2x}}{2^{\frac{1}{2}}} + \frac{e^{-3x}}{3^{\frac{1}{2}}} - \dots \quad (\text{II-76})$$

și

$$G(x) = e^{-x} - \frac{e^{-2x}}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{e^{-3x}}{3^{\frac{3}{2}}} - \dots \quad (\text{II-77})$$

Dacă ne oprim la întâiul termen al seriei, adică ne îndestulăm
cu o întâie aproximatie, obținem:

$$F(x) = G(x) = e^{-x}$$

și căre dacă o înlocuim în ecuațiile (II-74) și (II-75) avem pen-
teu x formula

$$x = \log \left[\frac{V (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{N \lambda^3} \right] \quad (\text{II-78})$$

Vedem de aici că pentru valori mari ale lui x corespund valori

mari ale temperaturii T și ale volumului V , deci valori mici pentru densitate. Prin înlocuirea lui $F(\alpha)$ și $G(\alpha)$ cu $\mathcal{L}^{-\alpha}$ în (III-75) obținem rezultatul cunoscut din statistica clasică:

$$E = \frac{3}{2} NKT \quad (\text{III-79})$$

Începem acum la celalalt caz, extrem când α ia valori foarte mari însă negative, căreia le corespund valori foarte joase ale temperaturii absolute T . În acest caz integralele $F(\alpha)$ și $G(\alpha)$ iau următoarele forme asimptotice:

$$F(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (-\alpha)^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} + \dots \right] \quad (\text{III-80})$$

$$G(\alpha) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (-\alpha)^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2} + \dots \right] \quad (\text{III-81})$$

Înlocuind această expresie a lui $F(\alpha)$ în formula (III-79) avem pentru α egalitatea:

$$\alpha = -\frac{1}{2} \left(\frac{6N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{k^2}{mKT} \left[1 - \frac{16\pi^2}{3} \left(\frac{\pi}{6} \frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{m^2 k^2 T^2}{k^4} + \dots \right] \quad (\text{III-82})$$

Introducând expresiile lui $F(\alpha)$, $G(\alpha)$ și α din formulele (III-80), (III-81) și (III-82) în expresia energiei (III-75) ajungem la rezultatul că pentru $T=0$ energia gazului electronic nu e zero ci are o valoare finită E_0 , numită energie la punctul zero, dată de formula:

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{40} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{k^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{III-83})$$

Din cele de mai sus se vede că pentru temperaturile înalte statistica lui Fermi ne duce la rezultate aproape identice cu acelea ale statisticii clasice. La temperaturi foarte joase însă statistica lui Fermi ne duce la rezultate cu totul diferite de statistica clasică. În deosebire dacă aplicăm statistica lui Fermi la gazele materiale, ajungem la rezultatul că la temperaturi ^{foarte} joase gazele nu urmează legile statisticii clasice ci prezintă o anumi-

că energie, care la $T=0$ e dată de formula (III-83) și se numește energie la punctul zero, precum și o anumită presiune numită presiune la punctul zero. Acest mod de a se comporta al gazelor la temperatura zero se numește cu un termen impropriu degenerescența gazelor.

Dacă luăm derivata energiei E (III-75) în privința lui T obținem expresia căldurii specifice c a unui gaz material pe lângă volum constant pentru un gram atom:

$$c = \frac{L}{N} \frac{dE}{dT} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{\pi^2 L m K^2 T}{h^3 n^{2/3}} \quad (\text{III-84})$$

unde L este numărul atomilor pentru un gram atom, iar n numărul atomilor pe un cm^3 . După cum observăm imediat căldura specifică fiind proporțională cu temperatura absolută la temperatura zero și ea devine zero conform teoremei lui Nernst.

Cap. IV.

Aplicații ale statisticii lui Fermi-Dirac.

§ 16. Teoria electronică a metalelor. — Pentru a explica diferitele proprietăți ale metalelor, ca de ex. căldura specifică, conductibilitatea electrică, conductibilitatea termică etc., în statistica lui Fermi considerăm o bucată de metal ca o regiune ce conține electroni liberi și e mărginită de un părete. Admitem că electronii liberi ai unui metal

formeară un gaz perfect pe care-l numim gaz electronic; neglijând astfel existența atomilor, identificăm un metal cu un spațiu vid în care se află numai electroni. Distribuția electronilor în metal e dată de formula (II-69). Studiul proprietăților metalelor cu ajutorul ipotezei gazului electronic s'a încercat și în statistica clasică însă cu puțin succes, fiindcă rezultatele la care s'a ajuns nu au fost verificate de experiență. Ea a fost reluată de Sommerfeld în bara statisticii lui Fermi-Dirac și conduce la rezultate satisfăcătoare. Se admite că gazul electronic are o concentrație foarte mare și numărul electronilor liberi din metal este egal cu cel al atomilor. Prin urmare raportul $\frac{N}{V}$ adică numărul electronilor liberi pe unitatea de volum este de ordinul 10^{22} — 10^{23} și pentru temperatura ordinară, adică $T=300^\circ$ abs. avem:

$$\frac{V}{N} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-9}$$

Introducând aceeași valoare în formula (III-78) obținem pentru α valori mari negative, deci avem de a face cu un gaz degenerat. Sommerfeld a calculat și presiunea exercitată de gazul electronic și a aflat că ea e de ordinul $2 \cdot 10^5$ atmosfere.

§17. Căldura specifică a metalelor și energia la punctul zero. — O consecință importantă a acestei aplicații a noii statistici este, că electronii contribuie foarte puțin la căldura specifică. În deosebire pentru metale aceasta constituie unul din rezultatele importante ale statisticii lui Fermi-Dirac. Într'adevăr se știe, că metalele sunt mai mult sau mai puțin

supusor legii lui Dulong și Petit și că întreaga lor căldură specifică se datorează căldurii atomice, deci contribuția electronilor e neglijabilă. Statistica clasică nu e în stare să explice contribuția neglijabilă a gazului electronic la căldura specifică, întrucât ne conduce la valoarea $\frac{3}{2} Nk$ prea mare față de valoarea reală.

În noua statistică încă s'ar părea la întâia vedere că electronii liberi, conform legii de distribuție a energiei contribuie mult la căldura specifică a unui metal. Această contradicție aparentă se înlătură însă în noua statistică dacă avem în vedere că noi am presupus că atomii posedă numai energie de translație. După Goudsmit și Uhlenbeck însă admitem, că un electron rotește în jurul unei axe întocmai ca un giroscop sau o planetă astfel că pe lângă energia de translație mai posedă și una de rotație. Dar această rotație poate avea loc în două sensuri, deci electronul poate subsista în două stări diferite. În consecință, statistica lui Fermi-Dirac se poate lărgi în cazul electronului admitând doi electroni în loc de unul în fiecare celulă a spațiului momentelor, cari totuși diferă de oaltă din cauza rotației. Aceasta ne conduce să înlocuim în formula (III-8) a energiei la punctul zero și în aceea a căldurii specifice (III-84) numărul atomilor pe unitatea de volum $n = \frac{N}{V}$ cu $\frac{n}{2}$.

Facând această înlocuire în (III-13) și introducând aceste numere obținem pentru energia la punctul zero al electronilor sodiului valoarea:

$$\frac{E_0}{N} = 3,14 \times 10^{-12} \text{ ergi.}$$

După statistica clasică un electron posedă această energie la temperatura de 15000°C . Diferența de potențial corespunzătoare e de 2 volți. Substituind valorile numerice în ecuația (II-84) aflăm pentru căldura specifică a gazului electronic la temperatura ordinată o valoare de ordinul de mărime de $\frac{1}{400}$ din aceea a căldurii atomice, adică după cum am amintit la început o cantitate neglijabilă.

§ 18. Distribuția energiei într'un gaz electronic. — Să introducem conform celor amintite în § precedent $\frac{n}{2}$ în loc de n în ecuațiile (II-69) și (II-82); prin aceasta obținem funcțiunea de distribuție a energiei unui gaz electronic:

$$F(\epsilon) = N_1 = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{\epsilon - W_0}{kT}} + 1} \quad (\text{II-1})$$

unde

$$W_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{6N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m} = \frac{h^2}{m} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{II-2})$$

Pentru $T=0$ termenul $e^{\frac{(\epsilon - W_0)}{kT}}$ devine sau infinit sau zero după cum variabila ϵ e mai mare sau mai mică decât W_0 . Prin urmare densitatea electronilor în spațiul fazei este zero pentru toate valorile energiei mai mari ca W_0 . Valoarea maximă corespunzătoare a unui electron e dată de relația:

$$v_m = \frac{h}{m} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Niciun electron cu energie mai mare decât W_0 nu poate fi în interiorul metalului. Forma curbei ce reprezintă funcțiunea $F(\epsilon)$ se vede în fig. 9. La început ea are forma unei parabole cu concavitatea în jos, apoi cade brusc pentru valoarea $\epsilon = W_0$ și apoi coincide cu axa ϵ . Sommerfeld a arătat că cu înălțarea temperaturii discontinuitatea curbei se atenuează în mod

teptat.

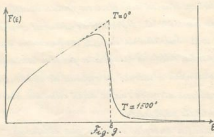


Fig. 9.

§ 19. Susceptibilitatea magnetică a metalelor. — Se știe din experiență că unele metale, în decursul metalelor alcaline, alcalino-terroase prezintă fenomenul paramagnetismului constant, adică susceptibilitatea lor magnetică este independentă de temperatură. Pauli explică acest fenomen în baza teoriei lui Fermi-Dirac, admitând că proprietățile magnetice ale acestor metale se datoresc gazului electronic, un electron având un moment magnetic din cauza rotației. Pauli află pentru susceptibilitatea pe unitatea de volum χ_v următoarea formulă:

$$\chi_v = 12 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{\mu^2 n^{2/3} m}{k^2} \quad (\text{IV-3})$$

unde m este masa electronului iar μ momentul magnetic al electronului și e dat de formula:

$$\mu_0 = \frac{e h}{2 \pi m c} \quad (\text{IV-4})$$

Din formula (IV-3) vedem că statistica lui Fermi ne duce la rezultatul, că susceptibilitatea gazului electronic e constantă și independentă de câmpul magnetic. Înlocuind μ -ile numerice ale constantelor în (IV-3), obținem pentru χ_v valoarea:

$$\chi_v = 2,209 \times 10^{-14} n^{2/3}$$

Această valoare a susceptibilității e calculată pentru temperatura zero absolut, dar ea rămâne constantă între temperatura zero absolut și cea ordinară. Din experiență însă se știe că susceptibilitatea metalelor alcaline este constantă. Homânarea între cele două fenomene era atât de evidentă încât ea constituie punctul de plecare al teoriei lui Pauli a paramagnetismului metalelor. Conform statisticii clasice susceptibilitatea metalelor ar trebui să crească cu scăderea temperaturii astfel că aproape de zero absolut ea ar atinge valori foarte mari, ceea ce e în contradicție cu experiența. Pauli a calculat susceptibilitatea gazului electronic în metalele alcaline admitând, că numărul electronilor liberi din metale este egal cu numărul atomilor. Valorile calculate sunt verificate îndelung de rezultatele experimentale, deși între aceste două surse există oarecare deficiențe. Singurul factor ce poate fi neglijat în formula lui Pauli este n . Pentru a aduce în concordanță și mai mult teoria cu experiența se pare necesar a admite pentru n o valoare mai mică și anume a treia parte din numărul atomilor sau și mai probabil a admite că numai a treia parte din numărul electronilor contribuie la paramagnetismul metalelor. În orice caz teoria lui Pauli trebuie considerată numai ca o teorie provizorie, întrucât ea nu ține seama de variația susceptibilității cu orientarea într-un cristal unic de zinc și cadmiu, precum nici de variația bruscă a susceptibilității caviului când trece din starea solidă în cea lichidă. O teorie completă ar trebui să țină deosemona starea de interacțiunea electronilor liberi.

§ 20. Conductibilitatea electrică a metalelor. — Statistica clasică ne dă pentru conductibilitatea electrică σ a metalelor formula

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{e^2 l n}{(2\pi m k T)^{3/2}} \quad (\text{IV-5})$$

unde e este sarcina electronului, iar l e parcursul liber al electronilor. Sommerfeld a reluat studiul conductibilității metalelor în baza noii statistici și a dedus următoarea formulă:

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \frac{e^2 l}{h} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (\text{IV-6})$$

Niciuna din formule nu e verificată de experiență, care arată că σ variază invers proporțional cu temperatura absolută T .

Mai nou Houston și Bloch au studiat conductibilitatea electrică a metalelor în baza mecanicii undulatoarei admitând că în interiorul metalelor avem unde staționare și fiecare electron liber îi aparține un sistem de noduri și vârfuri. Rezultatul la care au ajuns cei doi autori este că conductibilitatea electrică variază invers proporțional cu temperatura la temperatura normală și invers proporțional cu pătratul temperaturii la temperaturi foarte joase. Vedem deci că pentru temperaturi înalte teoria lui Houston și Bloch e de acord cu experiența, dar pentru temperaturi joase rezultatele diferă. În deosebire nu poate explica fenomenul supraconductibilității metalelor la temperaturi extrem de joase.

§ 21. Conductibilitatea termică a metalelor. — Pentru conductibilitatea termică κ a unui metal statistica clasică ne dă formula:

$$\kappa = \frac{8}{3} \frac{e n k^2 T^2}{(2\pi m)^{3/2}} \quad (\text{IV-7})$$

Sommerfeld în baza statisticii lui Fermi-Dirac a ajuns la formula

$$\kappa = \frac{\pi^2}{9} \frac{k^2}{e} \left(\frac{3\kappa}{\pi k} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{IV-8})$$

Dacă facem raportul dintre conductibilitatea termică κ și cea electrică σ , raport care exprimă legea lui Wiedemann și Franz statistică clasică ne dă:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = 2 \frac{k}{e} T$$

în statistica lui Fermi obținem:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T$$

iar experiența:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = (3 \rightarrow 3,5) \frac{k}{e} T^{\frac{1}{2}}$$

Vedem de aici că statistica lui Fermi-Dirac ne dă valori cu mult mai apropiate de experiență decât cea clasică. Formulele deduse din ambele statistici pentru $\frac{\kappa}{\sigma}$ conțin numai constantele k , e , iar variabila T la puterea întâia. Pentru un domeniu destul de larg al temperaturii proporționalitatea lui $\frac{\kappa}{\sigma}$ cu temperatura e verificată, numai în cazul temperaturilor joase există o divergență între valorile calculate și cele experimentale.

§ 22. Diferența de potențial în interiorul metalelor. — Dacă numărul electronilor pe unitatea de volum într'un metal variază din punct în punct, în interiorul metalului va lua naștere o diferență de potențial. Să considerăm două puncte A și B în interiorul metalului și fie în A numărul electronilor n_1 , iar în B fie n_2 . Să calculăm diferența de potențial $V_1 - V_2$ între cele două puncte. În acest scop să ne reamintim, că energia maximă $(W_i)_0$ ce o posedă electronii în punctul A, conform relației (IV-2) este:

$$(W_i)_0 = \frac{k^2}{2m} \left(\frac{3n_1}{\pi k} \right)^{\frac{2}{3}}$$

iar cea din punctul B este :

$$(W_i)_B = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n_B}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Prin urmare când un electron se mișcă din punctul A în punctul B variația energiei acestuia este $(W_i)_A - (W_i)_B$ și aceasta trebuie să fie egală cu $e(V_A - V_B)$. Avem deci ecuația :

$$(W_i)_A - (W_i)_B = e(V_A - V_B)$$

sau

$$V_A - V_B = \frac{1}{e} [(W_i)_A - (W_i)_B] \quad (\text{IV-9})$$

unde e este sarcina electronului.



Fig. 10.

Să considerăm acum două metale diferite sudate împreună astfel ca sudura să nu influențeze concentrația electronilor în două puncte A și B (fig. 10) situate departe de locul sudurii. Diferența de potențial între punctele A și B în interiorul metalelor e dată de ecuația (IV-9), ceea ce presupune, că numărul electronilor pe unitatea de volum în cele două metale nu e același. În mod experimental nu putem măsura diferența de potențial internă între două puncte a două metale diferite. Fenomenele termoelectrice ne arată însă că o astfel de diferență de potențial există.

În mod experimental nu putem măsura diferența de potențial internă între două puncte a două metale diferite. Fenomenele termoelectrice ne arată însă că o astfel de diferență de potențial există.

Să considerăm un exemplu. Fie unul din metale argintul, celalalt potasiul. Statistica clasică ne conduce la rezultatul, că în interiorul metalelor prin suprafața de sudură trebuie să existe o diferență de potențial de 0,04 volți. În statistica lui Fermi-Dirac dacă luăm numărul electronilor egal cu cel

al atomilor obținem pentru cele două metale diferența de potențial de 4,2 volți, deci cu mult mai mare decât cea dată de statistica clasică.

Electronii liberi din interiorul unui metal sunt în continuă agitație, ei bombardează pereții metalului și dacă componenta normală la suprafața metalului a energiei lor cinetice $\frac{1}{2} m v^2$ e mai mare decât o constantă W_a ei vor părăsi metalul. Deci condițiunea ca un electron să poată părăsi metalul este:

$$\frac{1}{2} m v^2 = W_a \quad (\text{V}-10)$$

W_a reprezintă lucrul necesar învingerii atracției sarcinilor pozitive din metal asupra electronului. Săc W lucrul necesar scoaterii unui electron liber dintr'un punct al metalului în care numărul electronilor pe unitatea de volum este n_a . Acesta e dat de relația:

$$W = W_a - \frac{4}{3} \pi n_a^2 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{V}-11)$$

sau având în vedere ecuația (V-2)

$$W = W_a - W_c \quad (\text{V}-12)$$

În baza acestei formule se poate explica diferența de potențial de contact sau efectul Volta între două metale diferite în contact, fenomen cu totul diferit de cel studiat mai sus al diferenței de potențial interne între două puncte aleor două metale sudate, luată prin suprafața de sudură. Din cauza impurităților superficiale însă verificarea experimentală a teoriei efectului Volta întâmpină greutăți mari.

§ 23. Efectul fotoelectric. — Am văzut mai sus (§ 13) că teoria cuantelor explică efectul fotoelectric prin aceea că au-

pro unui electron aflat în repaus într'un metal cade un foton. Acesta își cedează energia electronului, care părăsește metalul, pierzând din energia cinetică o cantitate cel mult egală cu W_a , necesară străbaterii pereților metalului. Dar electronul mai poate pierde energie și în drumul său spre suprafața metalului. În statistica clasică electronul din interiorul metalului posedă o cantitate de energie foarte mică față de aceea pe care o primește de la foton. În statistica lui Fermi-Dirac însă energia electronilor poate atinge chiar și valoarea W_c . Prin urmare dacă frecvența radiațiunii incidente este ν electronii aceia vor fi mai ușor scoși din metal, cari satisfac condiției:

$$h\nu = W_a - W_c = W_a - \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (\text{II-13})$$

În general un foton de frecvență ν , căzând pe un metal e absorbit de un electron de energie oarecare $E \leq W_c$. În urma acestui schimb de energie electronul va avea energia $h\nu + E$ și va părăsi metalul cu energia:

$$E' \leq h\nu + E - W_a$$

Având în vedere că $E \leq W_c$ avem pentru energia E' a electronului scăpat din metal:

$$E' \leq h\nu - (W_a - W_c) = h\nu - h\nu_0 \quad (\text{II-14})$$

Vedem de aici că în studiul efectului fotoelectric statistica lui Fermi-Dirac ne conduce la formula lui Einstein (III-49) cu deosebirea însă că în locul constantei W_a din formula (III-49) aici intervine constanta $W_a - W_c$. Relația (II-14) ne mai indică existența unei limite fotoelectrice de frecvență ν_0 astfel că dacă frecvența radiațiunii incidente este

mai mică decât valoarea dată de ecuația (IV-14) niciun electron nu poate părăsi metalul.

§ 24. Emisiunea electronică în câmpuri electrice intense.

Să punem în apropierea unui metal un electrod și să aplicăm și să aplicăm între ei o diferență de potențial foarte mare. Experiența ne arată că chiar dacă metalul nu este încălzit, sub influența tensiunii înalte, el emite electroni. Acest fenomen se numește emisiunea rece. Fowler și Nordheim au stabilit următoarea formulă între intensitatea i a curentului și diferența de potențial F aplicată:

$$i = c_1 F^2 e^{-\frac{c_2}{F}} \quad (\text{IV-15})$$

unde c_1 și c_2 sunt constante ce pot fi calculate dacă W_0 e cunoscut. Această formulă a fost dedusă în baza concepțiilor lui Sommerfeld asupra conductibilității metalelor. Rezultatele experimentale mai noi verifică formula de mai sus.

§ 25. Emisiunea termionică. — Fenomenul termionic

constă în aceea, că un metal incandescent emite în mod spontan electroni, care rămân în apropierea metalului și formează o ceață electronică. Dacă punem în apropierea metalului un electrod pe care îl aducem la o tensiune superioară metalului obținem un curent, din intensitatea căruia se poate determina numărul electronilor. Teoretic se admite că fenomenul termionic e produs de acei electroni, care având o componentă a vitezei normală la suprafața metalului, v , mai mare decât cea dată de relația (IV-10):

$$\frac{mv^2}{2} = W_0$$

scapă din interiorul metalului.

În statistica clasică intensitatea de curent I pe unitatea de suprafață a metalului e dată de formula:

$$I = \frac{\pi e}{(2\pi m)^{1/2}} (kT)^{1/2} e^{-\frac{W_0}{kT}} \quad (\text{IV}-16)$$

Dacă aplicăm asupra gazului electronic statistica lui Fermi-Dirac, obținem pentru intensitatea de curent formula:

$$I = \frac{4\pi e m}{h^3} (kT)^2 e^{-\frac{W_0 - \mu_0}{kT}} \quad (\text{IV}-17)$$

Comparând cele două formule ale lui I observăm că ele diferă deoparte în exponentul lui T , de altă parte în constanta ce intervine la exponentul funcțiunii exponențiale. Măsurările au verificat (IV-17) astfel că și de astădată rezultatul statisticii lui Fermi-Dirac e mai conform cu experiența decât cel al statisticii clasice.

Din cele de mai sus se vede că statistica lui Fermi-Dirac e superioară celei clasice cuantare, întrucât coordonează fenomene, care în fizica clasică păreau măr isolate. Mai amintim că teoria gazului electronic din metale trebuie completată cu teoria mecanicii undulatorii cu care ne vom ocupa în partea a doua a cursului, fiindcă până acum (1932) numai combinația celor două teorii a putut da rezultate verificate de experiență.

Tabla de materii.

Pagin

Cap. I. Noțiuni de termodinamică.

1. Introducere	3
2. Diferențiale exacte	5
3. Principiul întâiu și al doilea al termodinamicii	7
4. Energie liberă și energie legată	13

Cap. II. Mecanica statistică clasică.

5. Introducere	14
6. Spațiul fazic și probabilitatea	18
7. Relația lui Boltzmann	22
8. Formula lui Stirling	23
9. Condiția de echilibru a unui sistem. Entropie și energie liberă	25

Cap. III. Statistica cuantară.

10. Teoria cuantelor. Oscilatorii lui Planck	29
11. Teoria cuantară a căldurii specifice a corpurilor solide	35
12. Teoria radiașionilor	41
13. Noile statistici cuantare (Bose, Fermi-Dirac)	49
14. Funcțiunea de distribuție	53
15. Statistica lui Fermi-Dirac	56

<i>Cap. IV. Aplicații ale statisticii lui Fermi-Dirac.</i>	<i>Pagina</i>
16. Teoria electronică a metalelor.....	62
17. Căldura specifică a metalelor și energia la Aunctul zero.....	63
18. Distribuția energiei într'un gaz electronic.....	65
19. Susceptibilitatea magnetică a metalelor.....	66
20. Conductibilitatea electrică a metalelor.....	68
21. Conductibilitatea termică a metalelor.....	68
22. Diferența de potențial în interiorul metalelor.....	69
23. Efectul fotoelectric.....	71
24. Emisiunea electronică în câmpuri electrice intense.....	73
25. Emisiunea termionică.....	73