

$$\omega^n + p_{n-1}\omega^{n-1} + \dots + p_1\omega + p_0 = 0, \quad (1.81)$$

unde coeficienții p_i depind de elementele matricei Jacobian. În studiul stabilității stărilor staționare prin metoda liniarizării ecuațiilor de evoluție, pentru cazul n -dimensional, se poate folosi *criteriul Routh-Hurwitz*. Conform acestui criteriu, condițiile necesară și suficientă pentru ca toate rădăcinile polinomului (1.81) să aibă partea reală negativă sunt

$$D_0 = a_0 > 0, D_1 = a_1 > 0, D_2 = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 \\ a_3 & a_2 \end{vmatrix} > 0,$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 \\ a_5 & a_4 & a_3 \end{vmatrix}, \dots, D_n = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & \dots & 0 \\ a_3 & a_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ a_{2n-1} & a_{2n-2} & \dots & a_n \end{vmatrix} > 0.$$

Studii ale tranzițiilor de fază în prezența unei stări intermediare metastabile, precum și analiza bifurcațională și de stabilitate la tranzițiile de fază de ordinul întâi în prezența unei stări intermediare instabile a fost efectuată în lucrările [31, 32].

1.13. Fluctuații. Distribuția Gauss pentru un set de variabile

Fie $w(x_1, x_2, \dots, x_n)$ este probabilitatea de realizare a fluctuației în sistem, unde x_i ($i = \overline{1, n}$) sunt variabile de stare. Atunci

$$w(x_1, x_2, \dots, x_n) = C e^{-\frac{\beta_{ik} x_i x_k}{2}},$$

în conformitate cu Anexa 3, iar constanta C se determină din condiția de normare $\int W(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = 1$; sumarea în formulă are loc după indicii care se repetă. Diagonalizăm relația $x_i = a_{il} x'_l$, astfel încât:

$$\beta_{ik} x_i x_k = \beta_{ik} a_{il} x'_l a_{km} x'_m = \delta_{lm} x'_l x'_m = x_i'^2, \quad \beta_{ik} a_{il} a_{km} = \delta_{lm},$$

$$\det(\beta_{ik} a_{il} a_{km}) = J(\delta_{lm}) = 1$$

și
$$\int W(x'_1, x'_2, \dots, x'_n) J dx'_1 \dots dx'_n = 1,$$

unde Jacobianul de transformare este $J = \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x'_1, x'_2, \dots, x'_n)}$. Prin

urmare:

$$J = \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x'_1, x'_2, \dots, x'_n)} = \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = \det(a_{ik}).$$

În noile variabile x'_i ($i = \overline{1, n}$) se obține:

$$\int W(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = C \int e^{-\frac{x_i'^2}{2}} J dx'_1 \dots dx'_n = C \det(a_{ik}) \cdot (\sqrt{2\pi})^n = 1$$

Avem $\det(\beta_{ik}) [\det(a_{ik})]^2 = 1$; prin urmare, $\det(a_{ik}) = \frac{1}{\sqrt{\det(\beta_{ik})}}$.

Am obținut distribuția Gauss pentru un set de variabile:

$$W(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\sqrt{\det(\beta_{ik})}}{(\sqrt{2\pi})^n} e^{-\frac{\beta_{ik} x_i x_k}{2}}. \quad (1.82)$$

Vom nota în (1.82) $X_i \equiv \beta_{ik} x_k$. Atunci $\frac{dS}{k_B} = -X_i dx_i$ și X_i pot fi considerate forțe termodinamice generalizate, deoarece $X_i dx_i$ reprezintă diferențiala entropiei. X_i și x_i sunt variabile canonic conjugate:

$$\frac{dS}{k_B} = -X_k dx_k = -\beta_{ki} x_i dx_k = -x_i d(\beta_{ik} x_k) = -x_i dX_i.$$

Pentru valoarea medie există următoarele proprietăți:

$$\overline{x_i X_i} = 1, \quad \overline{x_i X_k} = \delta_{ik}, \quad \overline{X_i X_k} = \beta_{ik}, \quad \overline{x_i x_k} = \beta_{ik}^{-1},$$

unde pentru matricea inversă $\beta_{ik}^{-1}\beta_{ik} = 1$, iar din expresia pentru o singură variabilă $\overline{x^2} = \frac{1}{\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x) dx$ rezultă sensul fizic al lui β .

1.14. Gazul semiperfect și gazul real

În afară de modelul gazului perfect (vezi paragraful 1.3) și modelul gazului ideal, în fizică și tehnică se mai folosesc modelele *gazului semiperfect*. Prin definiție, un gaz semiperfect este un caz particular al gazului ideal, în care capacitățile termice C_P , C_V și indicele adiabatic γ depind numai de temperatură, dar nu și de presiune (spre deosebire de gazul ideal). În practică (în special pentru nevoile calculului numeric) capacitățile termice molare se aproximează cu polinoame în funcție de temperatură:

$$C_V = a + bT + cT^2 + \dots, \quad (1.83)$$

iar pentru intervale anumite de temperatură adesea este suficientă aproximarea expresiei (1.83) cu o funcție liniară $C_V = a + bT$. Folosirea modelului gazului semiperfect în loc de cel al gazului perfect mărește de mai multe ori volumul calculelor la simulările numerice.

Cât privește *gazul real*, acesta este o expresie prin care în termodinamică se precizează explicit că modelul matematic se referă la gaze ale căror comportare nu poate fi descrisă satisfăcător de legile gazului ideal, perfect sau semiperfect. Această abatere se datorează acțiunii forțelor intermoleculare și volumului propriu al moleculelor, elemente neglijate sau presupuse neglijabile de modelul gazului ideal. Abaterea de la comportamentul gazului ideal se poate exprima cantitativ prin coeficientul denumit *factor de compresibilitate*

$$Z = \frac{PV_\mu}{RT} = 1 + \frac{B}{V_\mu} + \frac{C}{V_\mu^2} + \frac{D}{V_\mu^3} + \dots, \quad (1.84)$$