

echilibru, trecând printr-o înșiruire continuă de stări intermediare de echilibru. Întrucât orice schimbare de stare se desfășoară într-un timp finit, astfel de transformări nu pot fi realizate riguros în realitate. Dar, conform principiului zero al termodinamicii, dacă transformarea se produce suficient de lent, ea se poate apropia oricât de mult de acest model ideal. Astfel de transformări se numesc *quasistatice*, pentru a indica faptul că ele sunt o înșiruire de stări de echilibru; dacă este posibilă transformarea în care aceeași succesivitate de stări să fie parcursă în sens invers, ele se numesc *reversibile*. O transformare se numește *ciclică*, dacă starea finală coincide cu starea inițială.

1.3. Gazul perfect

Gazul perfect este un model teoretic de gaz, format din “molecule” de dimensiune neglijabilă și fără forțe intermoleculare. Conceptul de gaz perfect este folosit în cadrul fizicii atomice și moleculare, ca o idealizare a stării gazoase a substanțelor, și se pretează la analiza cu mijloacele mecanicii statistice. Gazul perfect nu are viscozitate, proprietățile sale nu depind de presiune sau temperatură și nu se lichefiază. Comportarea gazului perfect este foarte asemănătoare cu a gazului ideal, care însă este definit diferit de gazul perfect și a cărui capacitate termică la volum constant poate fi dependentă de T și/sau P . Această asemănare duce la identificarea acestor două noțiuni, mai ales că din punctul de vedere al aplicațiilor tehnice faptul că sunt definite diferit este insignifiant.

Literatura de specialitate deosebește trei tipuri ale modelului gazului perfect: *gazul Boltzmann*, *gazul Bose* și *gazul Fermi*. Aceste modele sunt particularizate și tratate diferit, fie în cadrul fizicii statistice clasice, fie în cadrul fizicii statistice cuantice. Prin aplicarea asupra acestor modele a metodelor *statisticii Maxwell-Boltzmann*, *Bose-Einstein* sau *Fermi-Dirac*, se regăsesc legile termodinamicii și se pot explica o serie de proprietăți fizice ale materiei.

Modelul gazului perfect postulează următoarele despre structura și dinamica particulelor gazului perfect:

1. Gazul perfect constă dintr-un număr foarte mare de particule, identice, cu aceeași masă m_0 , numite convențional în

continuare molecule. Numărul acestor molecule într-un volum de dimensiuni microscopice este suficient de mare pentru a permite folosirea metodelor de analiză statistică.

2. Volumul fiecărei molecule este considerat așa de mic încât ele pot fi idealizate ca puncte materiale.
3. Mișcarea fiecărei molecule are loc în conformitate cu legile mecanicii newtoniene. În ansamblu moleculele au o mișcare dezordonată, neexistând nicio direcție privilegiată.
4. Între molecule au loc ciocniri perfect elastice. Procesul propriu-zis de interacțiune între molecule în timpul ciocnirii este ignorat. Între ciocniri (relativ rare datorită dimensiunilor lor foarte mici) se consideră că molecula are o mișcare rectilinie uniformă.

Postulatele de mai sus sunt îndeplinite relativ bine de gazele aflate la presiuni mici. Datele experimentale arată buna concordanță cu realitatea la presiuni sub 5×10^6 Pa și temperaturi mult superioare celei critice.

1.3.1. Gazul perfect clasic

Un *gaz perfect clasic*, numit și *gaz Boltzmann*, este un model al gazului la care sunt îndeplinite postulatele gazului perfect și mișcarea moleculelor punctuale se supune exclusiv legilor mecanicii newtoniene. Pornind de la legile dinamicii care guvernează mișcarea moleculelor, prin folosirea unor metode matematice de mediere statistică a parametrilor cinematici și dinamici (viteză, impuls, forță, energie cinetică etc.) ai moleculelor, se deduc legile termodinamicii gazului ideal. Studiul gazului perfect clasic a fost dezvoltat de către Ludwig Boltzmann în cadrul teoriei cinetice a gazelor. Relațiile matematice pe care această teorie o stabilește explică în mare măsură legătura dintre parametrii macroscopici (presiune, temperatură, energie internă etc.) ai unui sistem termodinamic format dintr-un gaz ideal și parametrii microscopici ai constituenților gazului (masa moleculei, viteza medie, energia cinetică medie etc.)

1.3.1.1. Distribuția Maxwell-Boltzmann

Există diferite expresii matematice pentru distribuția Maxwell-Boltzmann. Astfel, pentru a descrie distribuția a N particule în stări cu energii diferite, vom considera N_i numărul de particule aflate în starea cu energia ε_i , astfel încât:

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\varepsilon_i/k_B T}, \quad (1.5)$$

unde $Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$ este suma statistică, iar sumarea are loc după toate microstările sistemului.

Ecuția (1.5), scrisă în reprezentarea impulsului $\vec{p} = [p_x, p_y, p_z]$, dat fiind relația dintre energia cinetică și impulsul particulei cu masa m_0 , are forma:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2}{2m_0 k_B T}},$$

iar distribuția N_i/N este proporțională cu funcția densității de probabilitate $f_{\vec{p}}$ pentru a observa o moleculă cu aceste valori ale componentelor impulsului, astfel încât:

$$f_{\vec{p}}(p_x, p_y, p_z) = \frac{c}{Z} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_0 k_B T}}. \quad (1.6)$$

Constanta de normare c din (1.6) poate fi determinată ținându-se cont de faptul că integrala acestei ecuații după toate valorile p_x , p_y și p_z trebuie să fie 1, adică probabilitatea unei molecule de a avea un oarecare impuls, astfel încât $c = \frac{Z}{(2\pi m_0 k_B T)^{3/2}}$. Prin urmare,

$$f_{\vec{p}}(p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{1}{2\pi m_0 k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_0 k_B T}} \quad (1.7)$$

$$\equiv \left(\frac{1}{2\pi m_0 k_B T} \right)^{3/2} f_{\vec{p}}(p_x) f_{\vec{p}}(p_y) f_{\vec{p}}(p_z)$$

Ținând cont de exprimarea densității de probabilitate a vitezei $f_{\vec{v}}$ prin cea pentru impuls, $f_{\vec{v}} d^3 v = f_{\vec{p}} \left(\frac{d\vec{p}}{d\vec{v}} \right)^3 d^3 v$, și $\vec{p} = m\vec{v}$, obținem din (1.7):

$$f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_0(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}}, \quad (1.8)$$

care este *distribuția Maxwell-Boltzmann a vitezelor moleculelor unui gaz perfect*. Probabilitatea determinării particulei cu valoarea vitezei într-un interval infinitesimal $[dv_x, dv_y, dv_z]$ în vecinătatea vitezei $\vec{v} = [v_x, v_y, v_z]$ este definită, ținând cont de distribuția (1.8), ca $f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$. Similar cazului impulsului, variabilele v_x , v_y și v_z posedă distribuții independente, astfel încât $f_{\vec{v}}(v_x, v_y, v_z) = f_{\vec{v}}(v_x) f_{\vec{v}}(v_y) f_{\vec{v}}(v_z)$, unde distribuția într-o singură direcție este

$$f_{\vec{v}}(v_i) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m_0 v_i^2}{2k_B T}}. \quad (1.9)$$

Comparând (1.8) și (1.9) cu funcția $f(x; \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$ a distribuției Gauss (vezi și problema din Anexa 3), obținem valoarea medie $\mu_{\bar{v}} = \mu_{v_i} = 0$ și dispersia $\sigma_{v_i} = \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}}$, $\sigma_{\bar{v}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}}$.

Pentru modulul vitezei moleculelor $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, intervalul de viteze se reprezintă în coordonate sferice $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\varphi dv d\theta d\varphi$, unde $\varphi = [0, 2\pi]$ și $\theta = [0, \pi]$. Funcția densității de probabilitate pentru viteză

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m_0}{k_B T}\right)^3 v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}} \quad (1.10)$$

este denumită distribuția lui Maxwell pentru vitezele moleculelor în echilibru termic cu parametrul de distribuție $a = \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}}$.

Deși din relația (1.10) obținem distribuția vitezelor moleculelor sau, cu alte cuvinte, fracțiunea de timp în care molecula posedă o oarecare viteză, deseori este necesar să se calculeze așa mărimi ca viteza medie \bar{v} , viteza cea mai probabilă v_p și viteza relativă $u = v/v_p$. Pentru a calcula cea mai probabilă viteză, se rezolvă ecuația $\frac{df(v)}{dv} = 0$, astfel încât

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (1.11)$$

Pentru molecula de azot N_2 la temperatura camerei ($T=300$ K), din (1.11) se obține $v_p=422$ m/s (vezi masa atomului de azot în Anexa 1).

Viteza \bar{v} reprezintă media matematică după distribuția lui Maxwell $f(v)$ definită de (1.10). Prin urmare,

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_p. \quad (1.12)$$

Comparând (1.11) și (1.12), $\bar{v} > v_p \approx 0.886\bar{v}$.

Ținând cont de reprezentarea impulsului prin energie, $p^2 = 2m_0\varepsilon$, și de distribuția lui Maxwell (1.10), se poate scrie funcția de distribuție după energie:

$$f_\varepsilon d\varepsilon = f_p \left(\frac{dp}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon = 2\sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon,$$

iar distribuția energiei raportate unui grad de libertate, ε' , este

$$f_{\varepsilon'} d\varepsilon' = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\pi k_B T}} e^{-\frac{\varepsilon'}{k_B T}} d\varepsilon',$$

deoarece energia este uniform distribuită

între toate cele trei grade de libertate. În condiții de echilibru, această distribuție este valabilă pentru orice număr de grade de libertate.

1.3.1.2. Ecuația termică de stare

Pentru a determina *ecuația termică de stare a gazului perfect*, vom considera un număr mare N de molecule aflate într-o incintă cubică cu latura l , cu pereți perfect elastici, în care sunt îndeplinite premisele de mai sus. Macroscopic, sistemul este în echilibru termodinamic la temperatura T . Microscopic, este într-o stare staționară. Conform *legii lui Pascal*, presiunea este aceeași pe toate fețele cubului. Energia E a sistemului este constantă, iar energia ε_i a unei molecule variază aleatoriu în urma ciocnirilor, însă statistic energia sa medie este

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} = \frac{m_0 \bar{v}^2}{2},$$

unde $\sqrt{\bar{v}^2}$ este *viteza medie pătratică a moleculelor*. Energia totală a sistemului va fi

$$E = \frac{m_0}{2} \sum_{i=1}^N v_i^2,$$

de unde se obține expresia vitezei medii pătratice:

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}}.$$

Considerând că $N/6$ din molecule lovesc un perete, fiind reflectate, deci fiecare îi cedează un impuls $2m_0\sqrt{\bar{v}^2}$. La nivel macroscopic suma impulsurilor cedate este egală cu o forță F , care acționează un timp Δt , aplicând pe perete o presiune P :

$$F\Delta t = Pl^2\Delta t = \frac{N}{6} 2m_0\sqrt{\bar{v}^2}.$$

Timpul Δt care corespunde timpului de parcurgere de către o moleculă a laturii cubului este $\Delta t = \frac{l}{\sqrt{\bar{v}^2}}$, de unde $Pl^2 \frac{l}{\sqrt{\bar{v}^2}} = \frac{N}{6} 2m_0\sqrt{\bar{v}^2}$

sau, ținând cont de volumul cubului $V = l^3$, se obține:

$$PV = \frac{1}{3} Nm_0\bar{v}^2 = \frac{2}{3} N\bar{\epsilon}, \quad (1.13)$$

care este forma microscopică a ecuației termice de stare a gazului perfect. Există și demonstrații mai riguroase pentru ecuația (1.13), la fel ca și pentru expresia (1.5), care însă includ mai multe noțiuni din fizica statistică și depășesc cadrul acestui curs de termodinamică.

Interpretarea statistică a temperaturii, sau dependența temperaturii de viteza medie pătratică, poate fi obținută comparând ecuația (1.13) cu ecuația termică de stare a gazului ideal (1.3):

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}},$$

iar energia sistemului devine

$$E = N \frac{m_0 \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (1.14)$$

În teoria gazului perfect fiecare moleculă considerată punctiformă se poate mișca în trei direcții corespunzătoare celor trei dimensiuni ale spațiului, deci are $i=3$ grade de libertate. Dacă se generalizează numărul gradelor de libertate i , atunci expresia *energiei interne* pentru un mol de gaz perfect este $U = \frac{i}{2} N_A k_B T = \frac{i}{2} RT$ și teoria poate fi extinsă pentru molecule care nu sunt considerate punctiforme, de exemplu cele biatomice, reprezentate ca niște haltere. În acest caz, molecula, în afară de cele trei posibilități de translație, are și trei posibilități de rotație, însă cea din jurul axei care unește cei doi atomi nu este percepută drept schimbare de poziție, astfel că se consideră că molecula biatomică are $i=5$ grade de libertate, iar energia moleculelor se repartizează uniform pe aceste grade de libertate.

În limitele în care este admisibil modelul gazului perfect, temperatura este direct proporțională cu energia cinetică medie a unei molecule, respectiv cu energia sistemului, energie care depinde numai de temperatură, conform relației (1.14). Modelul gazului perfect clasic nu ține cont de efecte relativiste sau de caracterul cuantic al particulelor constituente. Acest aspect limitează aplicabilitatea modelului, în sensul că rezultatele teoriei cinetice a gazului ideal nu mai sunt în concordanță cu observațiile empirice pentru domenii de temperaturi foarte joase sau foarte înalte și nici pentru presiuni foarte mari. De asemenea, modelul nu poate fi aplicat sistemelor de particule la care efectele cuantice sunt semnificative (electroni, fotoni etc.).

1.3.2. Amestecuri de gaze perfecte

În practică, agenții termici gazoși sunt amestecuri în diverse proporții ale unor specii diferite de gaze; de exemplu, aerul atmosferic, gazele de ardere, gazul de furnal. În anumite condiții fizice de temperatură și presiune amestecurile de gaze au un comportament

foarte apropiat de cel al gazului perfect. Termodinamica studiază *amestecurile de gaze perfecte* în ipoteza că între componenți nu există reacții chimice, prin urmare compoziția amestecului este considerată constantă. Amestecurile de gaze perfecte se pot defini diferit în baza a două ipoteze:

- Componentele amestecului sunt răspândite în întregul volum, adică fiecare gaz ocupă același volum și are aceeași temperatură ca și amestecul, dar presiunile parțiale ale componentelor sunt diferite.
- Gazele componente se consideră separate prin intermediul unor pereți nepermeabili imaginari, fiecare având aceeași presiune și temperatură ca și amestecul, dar volumele parțiale ale componentelor sunt diferite.

Cele două ipoteze conduc la aceleași rezultate, legătura dintre parametrul amestecului și cel al componentelor este dat în condițiile primei ipoteze de *legea lui Dalton*, care afirmă că într-un amestec de gaze fiecare gaz ce intră în componența amestecului se răspândește uniform în întregul volum ocupat de amestec, iar presiunea totală este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente, adică $P = \sum_k P_k$. În ipoteza a doua, legătura este dată de *legea lui Amagat*, conform căreia volumul ocupat de un amestec de gaz este egal cu suma volumelor parțiale ocupate de gazele componente, considerate la presiunea și temperatura amestecului, adică $V = \sum_k V_k$.

Verificarea acestor legi se face folosind forma microscopică a ecuației de stare (1.6). Fie dat un amestec de i gaze perfecte care ocupă volumul V , având fiecare N_k ($k=1,2,\dots,i$) molecule de energie cinetică medie ε_k , aflate la temperatura T . Folosind forma microscopică a ecuației respective de stare, rezultă că presiunea totală exercitată de amestecul de gaze perfecte este

$$PV = \sum_{k=1}^i \frac{2}{3} N_k \bar{\varepsilon}_k,$$

iar pentru presiunea parțială a componentei k putem, prin urmare, scrie

$$P_k = \frac{1}{V} \frac{2}{3} N_k \bar{\epsilon}_k.$$

Înlocuind expresia presiunii parțiale în relația presiunii totale, se obține $P = \sum_{k=1}^i P_k$, adică un amestec de gaze perfecte respectă legea lui Dalton.

Similar legii lui Dalton, pentru a verifica legea lui Amagat se consideră un amestec de i gaze perfecte care ocupă fiecare un volum V_k ($k=1,2,\dots,i$), având N_k molecule de energie cinetică medie ϵ_k , aflate la aceeași temperatură T și presiune P . Folosind forma microscopică (1.6) a ecuației de stare, rezultă că volumul total ocupat de amestecul de gaze perfecte iarăși este

$$PV = \sum_{k=1}^i \frac{2}{3} N_k \bar{\epsilon}_k,$$

iar volumul parțial al componentei k este

$$V_k = \frac{1}{P} \frac{2}{3} N_k \bar{\epsilon}_k$$

și, înlocuind expresia volumului parțial în relația volumului total, rezultă $V = \sum_{k=1}^i V_k$, adică un amestec de gaze perfecte respectă și legea lui Amagat.

1.3.3. Gaze perfecte cuantice

Statisticile Bose-Einstein și Fermi-Dirac se aplică atunci când efectele cuantice sunt importante, iar particulele care alcătuiesc sistemul sunt indistincte. Efectele cuantice apar atunci când concentrația de particule satisface condiția $\frac{N}{V} \geq n_q$, unde n_q este așa-numita *concentrație cuantică*, pentru care distanța dintre particule devine egală cu lungimea de undă de Broglie.

Statistica Bose-Einstein a fost introdusă pentru fotoni în anul 1924 de către Satyendra Nath Bose și generalizată pentru atomi de Albert Einstein în 1924–1925.

Bazele statisticii Fermi-Dirac au fost publicate pentru prima dată în anul 1926 de către Enrico Fermi și Paul Dirac.

1.3.3.1. Gazul Bose

Un gaz perfect Bose este format din particule cu spinii întregi, numite *bosoni*, aflate în stare de echilibru termodinamic și care se supun legilor statisticii Bose-Einstein din cadrul fizicii statistice cuantice. Bosonii sunt responsabili de interacțiunea nucleară slabă. Din clasa bosonilor fac parte fotonii și mezonii (particule subatomice, cu sarcină pozitivă sau negativă, având o viață foarte scurtă și o masă de aproximativ 200 de ori mai mare decât cea a unui electron). Mezonii se obțin artificial în acceleratoare de particule.

Un exemplu remarcabil reprezintă *bosonul Higgs*, numit așa după fizicianul scoțian Peter Higgs, care l-a prezis a exista încă în anul 1964. Bosonul Higgs este supranumit “particula lui Dumnezeu”, este o particulă elementară ipotetică din familia bosonilor despre care se crede că face parte din mecanismul care conferă masă celorlalte particule elementare, inclusiv Universului, și singura particulă care este prezisă de teoria particulelor elementare și interacțiunilor dintre ele (Modelul Standard). Particula aceasta este caracterizată doar de masa sa de repaus, toate celelalte numere cuantice fiind zero. De aproape jumătate de secol, bosonul Higgs a fost căutat experimental cu acceleratoare de particule tot mai performante, inclusiv acceleratorul de particule de la CERN (din franceză – *Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire*), care cuprinde un tunel subteran cu lungimea de 29 de kilometri și se află la granița franco-elvețiană. Aici fizicienii au reușit să recreeze condițiile care au existat la o fracțiune de secundă după Big Bang (Marea Explozie în urmă cu 14 miliarde de ani) și au descoperit, la 4 iulie 2012, existența bozonului Higgs: circa 133 mase de repaus ale protonului. “Am ajuns la o piatră de hotar în încercarea noastră de a înțelege natura”, a spus Rolf-Dieter Heuer, directorul general al CERN din Elveția, adăugând:

“Descoperirea acestei particule deschide drumul către studii avansate, iar acest lucru ne poate lămuri în legătură cu mai multe mistere ale Universului.”¹

Gazul perfect Bose în statistica cuantică este considerat ca fiind format din molecule punctiforme, iar energia lui se reduce astfel la forma translațională. Fie dat un număr de nivele energetice indexate cu i . Fiecare nivel are energia ε_i și conține n_i particule. Vom presupune, că orice nivel conține un număr distinct g_i de subnivele, toate posedând aceeași energie. De exemplu, două particule pot avea diferite impulsuri, prin urmare diferă între ele după impulsuri, însă, totodată, pot poseda aceleași valori ale energiei. Mărimea dată g_i , asociată cu nivelul i , se numește *degenerarea nivelului energetic*. Orice număr de bosoni pot ocupa același subnivel, iar *funcția de distribuție Bose-Einstein* $N(\varepsilon)$ scrisă în forma diferențială este

$$dN = \frac{dg}{Be^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1}, \quad (1.15)$$

unde degenerarea depinde de valoarea factorului $1/B$, care pentru cele mai multe gaze este proporțional cu 10^{-5} la temperatura și presiunea ordinară. În general, degenerarea gazului este mai pronunțată pentru particule de masă mică, la temperaturi joase și la volume mici, adică la presiuni ridicate, astfel încât abaterile lor de la comportarea ideală datorată degenerării sunt cu mult mai mici decât abaterile datorate forțelor intermoleculare și deci nu pot fi ușor observate. Prin urmare, efectul degenerării poate fi mai lesne observat în cazul heliului care are o pondere moleculară redusă, punct de fierbere coborât (4.2 K, vezi Anexa 2). La presiunea atmosferică, pentru heliu rezultă $\frac{1}{B} = 0.134$, valoare suficient de mare pentru ca abaterea de la comportarea clasică să fie sesizabilă.

Presiunea și energia unui gaz Bose sunt mai mici decât ale unui gaz perfect clasic (Maxwell-Boltzmann), la aceeași temperatură și același volum. Aceste proprietăți pot fi observate direct din expresia

¹ DER SPIEGEL, nr.28, 9 iulie 2012, <http://www.spiegel.de>

explicită a *ecuației de stare a gazului Bose*, care este o consecință a formei particulare a funcției de distribuție (1.15):

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 - \frac{1}{2^{5/2} B} - \frac{1}{3^{5/2} B^2} - \frac{1}{4^{5/2} B^3} - \dots \right).$$

Pentru nivele de energie ridicate, unitatea din (1.15) poate fi neglijată în comparație cu $Be^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}$ și numărul moleculelor cu energii cuprinse într-un domeniu este identic cu cel rezultat din distribuția clasică (vezi expresia (1.5)). Pentru stări de energii mai joase, prezența termenului -1 la numitorul funcției de distribuție (1.15) mărește numărul de molecule din gazul Bose pentru același domeniu energetic față de cazul clasic.

Cel mai important efect al statisticii Bose-Einstein în cazul gazului perfect constă în suprapopularea nivelelor cu energii joase. La temperaturi foarte scăzute și presiuni mari are loc o degenerare extremă a gazului în urma căruia se produce o condensare a gazului care nu se datorează acțiunii forțelor intermoleculare, fenomen cunoscut sub denumirea de *condensare Einstein*, iar gazul aflat într-o asemenea stare energetică se numește *condensatul lui Einstein*. Fenomenul condensării Bose-Einstein, prezis în 1925, a fost observat experimental abia în anul 1995, pentru un gaz format din atomi de rubidiu răcit până la temperatura de 170 nK, de către Eric Cornell, Carl Wieman și Wolfgang Ketterle, care în 2001 au devenit laureați ai Premiului Nobel în Fizică.

1.3.3.2. Gazul Fermi

Un gaz perfect Fermi este un gaz format din particule numite *fermioni*, caracterizate prin aceea că au spinii semîntregi și satisfac *principiul Pauli* (nu pot exista doi fermioni în aceeași stare cuantică), aflate în stare de echilibru termodinamic și care se supun legilor statisticii Fermi-Dirac din cadrul fizicii statistice cuantice. Cele mai cunoscute particule din clasa fermionilor sunt electronii.

Funcția de distribuție Fermi-Dirac pentru un sistem de fermioni se poate scrie sub forma:

$$dN = \frac{dg}{Be^{\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1}. \quad (1.16)$$

Observăm că relația (1.16) se deosebește de funcția de distribuție Bose-Einstein (1.15) doar prin semnul unității de la numitor.

Ecuatia termică de stare a gazului perfect Fermi în cazul degenerării slabe are forma

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{1}{2^{5/2} B} - \frac{1}{3^{5/2} B^2} + \frac{1}{4^{5/2} B^3} - \dots \right),$$

unde, la fel ca și în cazul gazului Bose, presiunea gazului Fermi diferă de cea a gazului perfect clasic, deviațiile de la comportarea față de aceasta sunt de același ordin de mărime ca și ale gazului perfect Bose. Din acest motiv nu pot fi observate decât la gaze formate din particule ușoare, cum ar fi gazul electronic și gazul izotopic de heliu.

La temperaturi extrem de joase, constanta B devine subunitară, astfel că are loc o degenerare extremă a gazului. În acest caz, forma ecuației de stare scrisă pentru degenerarea slabă nu mai este valabilă, obținerea ei pe cale teoretică fiind dificilă. Un rezultat foarte important al statisticii Fermi-Dirac se obține pentru cazul limită al temperaturii zero absolut. Pentru $T=0$ K, valoarea constantei B este foarte mică sau zero, astfel că factorul $1/B \rightarrow \infty$. Spre deosebire de gazul perfect clasic și gazul Bose, care pentru $T=0$ au energia gazului nul $E_0=0$, gazul Fermi dispune de energie apreciabilă la această temperatură. Energia gazului la zero absolut este dată de relația

$$E_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F. \quad (1.17)$$

Energia ϵ_F se numește *energie Fermi*. Această energie reprezintă energia celui mai înalt nivel energetic completat la temperatura zero absolut, pentru un sistem dat, compus din N fermioni. Din (1.17) putem obține energia unui singur fermion la zero absolut:

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F.$$

Aplicând aparatul matematic propriu statisticii cuantice, se deduc energia gazului perfect, ecuația de stare termică, respectiv expresia oricărui alt parametru de stare macroscopic. Distribuțiile cuantice concordă bine cu distribuția lui Maxwell în domeniul clasic (adică pentru densități mici ale gazului) și concordă cu experiența acolo unde distribuția clasică nu mai este valabilă. Datorită acestui aspect, după cum deja a fost menționat, se remarcă în principal trei variante de gaz perfect. Primul model este cel clasic, sau gazul perfect Maxwell-Boltzmann, și două gaze perfecte cuantice: gazul Bose și gazul Fermi. Pentru fiecare din aceste modele, postulatele enunțate în paragraful 1.3 sunt valabile, diferența dintre ele constând în distribuția vitezelor particulelor asociate. Modelele cuantice au un grad mare de generalitate în sensul că, prin trecerea la limită pentru cazul clasic, ele se reduc la modelul gazului perfect clasic.

Verificarea experimentală a concordanței dintre premisele gazului perfect și comportamentul gazelor reale a fost făcută printr-o serie de experiențe din domeniul fizicii moleculare. Astfel, o primă verificare calitativă directă a mișcării rectilinii și a existenței haosului molecular (a mișcării termice) a fost realizată în 1911 de către Louis Dunoyer prin experimentul care îi poartă numele. O dovadă indirectă a mișcării complet dezordonate a moleculelor unui gaz aflat în stare de echilibru termic o constituie mișcarea browniană cunoscută încă din 1827 și explicată din punct de vedere cantitativ de către Albert Einstein în 1905 prin efectul ciocnirilor întâmplătoare dintre moleculele unui fluid. În 1920, Otto Stern realizează un experiment pentru determinarea vitezei moleculelor care a permis, pe lângă determinarea cantitativă a vitezei medii, și o apreciere calitativă a distribuției moleculelor după viteză. La propunerea lui Stern, în 1927, J.L.Costa, H.D.Smith și K.T.Compton efectuează un alt experiment prin care se confirma valabilitatea legii de distribuție a lui Maxwell. Dezvoltarea tehnicii și ingineriei sistemelor de măsurare a făcut posibil, în 1955, ca R.C.Miller și P.Kusch să reia ideea lui O.Stern și să facă o verificare experimentală de înaltă precizie a valabilității distribuției lui Maxwell. Rezultatele acestor experiențe au arătat că

teoria cinetico-moleculară a gazului perfect în forma elaborată de R.Clausius, J.C.Maxwell și L.Boltzmann descriu cu precizie foarte bună comportamentul gazelor reale în anumite condiții fizice. Cu toate că distribuția lui Maxwell a vitezelor moleculelor unui gaz perfect concordă remarcabil cu constatările experimentale făcute pentru condiții fizice obișnuite, ea nu mai este valabilă la densități mari (ceea ce corespunde fie unor presiuni mari, fie unor temperaturi extrem de scăzute), când ipotezele teoriei cinetice clasice nu mai sunt valabile. Pentru aceste domenii, descrierea comportamentului gazului se poate face folosind distribuțiile de viteză bazate pe principiile mecanicii cuantice, adică distribuțiile Bose-Einstein și Fermi-Dirac.

1.4. Principiile termodinamicii

Descrierea termodinamică a proceselor se bazează pe două principii, care generalizează nemijlocit datele experimentale. Aceste principii permit să introducem două *funcții de stare* determinate univoc de parametrii sistemului: energia internă U și entropia S .

1.4.1. Principiul întâi al termodinamicii

O serie de experimente esențiale pentru fundamentarea teoretică a termodinamicii au fost efectuate asupra unor sisteme separate de lumea înconjurătoare printr-un *înveliș adiabatic*. Un asemenea înveliș are însușirea că, odată aplicat unui sistem aflat în echilibru termodinamic, starea acestui sistem poate fi schimbată numai prin efectuarea unui lucru mecanic de către forțe acționând din exterior asupra sistemului. O transformare a unui sistem închis în înveliș adiabatic se numește *transformare adiabatică*.

Sinteza rezultatelor experimentelor amintite constituie formularea clasică a **principiului întâi al termodinamicii: în orice transformare adiabatică a unui sistem, lucrul mecanic efectuat de forțele exterioare depinde numai de starea inițială și de starea finală a sistemului.**

Conform principiului întâi al termodinamicii, există o funcție univocă de stare U , numită *energie internă*, egală cu diferența dintre