

CONFERENCIA II

TEORÍA DELS GASOS MONOATÒMICS

A. TEOREMA DE LIOUVILLE (*). (6) (7)

Sigui un sistema format per un gran nombre de constituents (vg. una massa gaseosa composta per moltíssimes molècules); però en què cada element del sistema ve completament determinat i definit pel mateix nombre de variables. Admetem que les variacions que sofreixen amb el temps obeeixen a les lleis de la Mecànica, de manera que les equacions que determinen aquelles venen donades en la forma canònica (**)

Designant per H llur energia total, \mathcal{C} i U respectivament les cinètica i potencial, $H = \mathcal{C} + U$. Suposem també al sistema conservatiu, amb la qual cosa tindrem la integral de forces vives $H = h = \text{constant}$.

Si q_1, q_2, \dots, q_n representen les coordenades d'un element del sistema i p_1, p_2, \dots, p_n sos paràmetres respectius que són iguals, com sabem, a les derivades parcials de \mathcal{C} respecte a les velocitats q'_1, q'_2, \dots, q'_n , les canòniques tenen la forma

$$\frac{dq_r}{dt} = \frac{\delta H}{\delta p_r} \quad \frac{dp_r}{dt} = -\frac{\delta H}{\delta q_r} \quad r=1, 2, \dots, n$$

i altres per l'istil per a cada element constitutiu del sis-

(*) LIOUVILLE, *Journal de mathématiques*. 1838, pag. 368.

(**) V. APPELL, *Traité de Mécanique Rationnelle*, tomo II. Paris, 1896.

tema donat. D'aquestes equacions se dedueixen aquestes altres

$$\frac{\delta q'_r}{\delta q_r} + \frac{\delta p'_r}{\delta p_r} = 0 \quad r=1, 2, \dots, n$$

Sumant les igualtats corresponents als diferents valors de r i als diversos elements del sistema, s'obté una equació de la forma següent

$$\frac{\delta u}{\delta x} + \frac{\delta v}{\delta y} + \frac{\delta w}{\delta z} = 0$$

que en Hidrodinàmica representa la condició de incompressibilitat en la forma de Euler. Passant a la forma de Lagrange (*), si $q_{1,0}^1, q_{2,0}^1, \dots, q_{n,0}^N$ són els nN valors inicials de les coordenades que intervenen en el sistema i $p_{1,0}^1, \dots, p_{n,0}^N$ els seus paràmetres inicials, se tindrà

$$\frac{\delta(q_1^1 \dots q_n^N)}{\delta(q_{1,0}^1 \dots q_{n,0}^N)} = 1 ;$$

és a dir, si els valors inicials estan compresos entre $q_{1,0}^1$ i $q_{1,0}^1 + dq_{1,0}^1, \dots, q$ i dq , a un temps determinat estaràn compresos entre q_1 i $q_1 + dq_1, \dots$, complintse la condició

$$dq_{1,0}^1 \dots dq_{n,0}^N = dq_1^1 \dots dp_n^N.$$

O d'altra manera, la integral $\int \dots \int dq_1^1 \dots dp_n^N$ presa entre determinats límits, és un invariant en el temps, és a dir el seu valor no canvia quan se substitueixen les q_1, \dots i p_1, \dots pels valors que tinguin en un instant qualsevol amb tal que els límits siguin els valors que prenen els antics en l'instant que's considera.

Cada element definit per $q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$ pot venir representat per un punt en l'espai de $2n$ dimensions;

(*) V. APPELL, *Traité de Mécanique Rationnelle*, tomo III, Paris, 1903.

en aquesta Geometria la integral anterior representa un volum. El valor d'aquest volum és invariable amb el temps, encara que's transformi, com és invariable el volum d'aigua que formen, per exemple, un cert nombre de molècules, al moure's el líquid.

B. ENTROPIA DE UN GAS MONOATÒMIC ⁽⁸⁾ ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾

Els elements de un gas monoatòmic són els àtoms cada un dels quals ve definit per les coordenades x, y, z i els paràmetres $p_1 = mx', p_2 = my', p_3 = mz'$.

Imaginem l'espai de sis dimensions en que cada àtom és un punt, dividit en espais parcials «paralelipèdics» molt petits i iguals, el qual volum serà un invariant segons el teorema de Liouville. A cada element de volum l'anomenarem element de probabilitat; serà designat per σ .

Sigui una molècula-gram del gas que s'estudia, i fem la distribució de les molècules (o àtoms ja que's tracta d'un gas monoatòmic) entre 'ls elements de probabilitat segons les lleis de l'atzar. Per a fer la distribució, considerem, per exemple, dintre d'una bossa tants daus com molècules té la molècula-gram (68×10^{22}) i amb tantes cares com elements de probabilitat, estant numerats tant aquelles com aquests. Llencem un dau i el portem a l'element de probabilitat el número del qual és el de la cara que ha quedat a sobre, i repetim l'operació fins que hagim distribuït tots el daus. Així haurem fet *una* distribució de daus segons les lleis de l'atzar, a la qual correspondrà una distribució de molècules entre 'ls diferents elements de probabilitat. Element hi haurà que tindrà una, dues, altres tres molècules, altres cap, etc. Repetim una i altre vegada el sorteig. La probabilitat que surti *aquesta* distribució podrà mesurar-se pel nombre de per-

mutacions que es poden fer amb totes les molècules de manera que en cada element de probabilitat n'hi hagi el mateix nombre que en aquella distribució.

Sigui W aquest nombre de permutacions. Si dintre de una σ , permutem el nombre N_r de molècules que li han tocat, no variem evidentment la distribució. Però, essent $N_r!$ el nombre de permutacions que's poden fer amb elles, dintre de σ , se tindràn en total $N_r! W$ permutacions diferents, encara que totes corresponen a «la mateixa distribució». Repetint el raonament per a totes les σ , arribarem a formar totes les permutacions que's poden, el nombre de les quals, essent N el del total de molècules, és evidentment $N!$. Per tant,

$$N_1! N_2! N_3! \dots W = N! ;$$

$$W = \frac{N!}{\prod N_r!} ; \quad (\sum N_r = N)$$

Pendrem com a valor de la W de la conferencia anterior el que acabem de trobar sens més justificació que el ser-hi conduïts mitjançant lleis d'atzar i per la confirmació a posteriori quan la llei obtinguda se confronti amb els resultats experimentals.

Sigui $f\sigma$ l'expressió de N_r amb la qual cosa entenem formular la llei de la distribució del nombre de molècules en les diferents σ . Segons el que hem dit respecte de l'entropia en la conferencia anterior, la entropia que correspon a aquell estat del gas, és

$$S = Kl. \frac{N!}{\prod (f\sigma)!}$$

essent $N = \sum f\sigma$, f serà dita densitat del element σ .

Recordant la fórmula aproximada de Stirling,

$$p! = \left(\frac{p}{e}\right)^p \sqrt{2\pi p}$$

quan p és molt gran, tindrem,

$$S = K \left[l.N! - \sum l.(f\sigma)! \right] =$$

$$= K \left[Nl \left(\frac{N}{e} \right) + l.\sqrt{2\pi N} - \sum f\sigma l. \left(\frac{f\sigma}{e} \right) - \sum l.\sqrt{2\pi f\sigma} \right]$$

Dat que N és molt gran, $l.N$ i $l.f\sigma$ son despreciables al seu costat, i l'expressió de S pot simplificarse resultant

$$S = K [Nl.N - \sum f\sigma l.(f\sigma)]$$

Si suposem el gas en equilibri termodinàmic, és a dir no sofrint transformació de cap classe en la distribució que'l defineix, la probabilitat del seu estat haurà d'ésser màxima i per lo tant també la seva entropia. Així és que si volem conèixer la distribució f corresponent a l'estat d'equilibri, bastarà buscar la condició de màxim de S .

Considerant que essent \mathcal{E} la energia cinètica del gas, f ha de satisfer a les condicions

$$\mathcal{E} = \frac{m}{2} \sum (x'^2 + y'^2 + z'^2) f\sigma \quad \text{i} \quad N = \sum f\sigma \quad (a)$$

arribarem, segons se pot veure en la nota 1.^a al final de la conferència, a

$$f = ae^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)}$$

(en que a i β son constants); aquesta llei és la coneguda *llei de Maxwell* de distribució de velocitats en un gas.

Per a determinar les constants a i β tindrem compte de les condicions (a) i a més que

$$\int dx dy dz = V = \text{volum del gas.}$$

Encara que cada element de probabilitat σ és un volum finit, per a poder calcular la a i la β suposarem que

és un element diferencial de volum en el espai de 6 dimensions, és a dir que

$$\sigma = dx dy dz \times m^3 dx' dy' dz', \text{ convertintse les } \Sigma \text{ en } \int.$$

Substituint el valor de f que expressa la llei de Maxwell en les igualtats (a), tindrem:

$$N = \Sigma f \sigma = am^3 \int e^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)} dx dy dz dx' dy' dz'$$

$$N = am^3 V \int_0^{\infty} e^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)} dx' dy' dz'$$

$$N = \frac{am^3 V \pi^{\frac{3}{2}}}{\beta^{\frac{3}{2}}} \quad (*)$$

$$\mathcal{C} = \frac{am^4}{2} V \int_0^{\infty} (x'^2 + y'^2 + z'^2) e^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)} dx' dy' dz'$$

$$\mathcal{C} = \frac{3}{4} \frac{am^4 V}{\beta^{\frac{5}{2}}} \pi^{\frac{3}{2}} \quad (**)$$

Del valors de N i \mathcal{C} surt desseguida

$$a = \frac{N}{V} \left(\frac{3N}{4m\mathcal{C}} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad \beta = \frac{3mN}{4\mathcal{C}}$$

Substituint aquests valors en l'expressió de f i aquesta en la de l'entropia, resulta que per a un gas monoatòmic en equilibri,

$$S = KN \left[l.V + \frac{3}{2} l.\mathcal{C} + l. \left[\left(\frac{4}{3} \pi m e \right)^{\frac{3}{2}} \cdot N^{-\frac{5}{2}} \left(\frac{N}{\sigma} \right) \right] \right] \quad (***)$$

(*) Vegi's la nota 2.^a al final de la Conferencia.

(**) ' , ' , ' 3.' , ' , ' ,

(***) ' , ' , ' 4.' , ' , ' ,

Els dos primers termes d'aquesta expressió són els que's troben en l'estudi de la Termodinàmica clàssica, corresponent el tercer a la constant arbitrària que figura en l'expressió de la Entropia. Aquí no hi ha més indeterminada que la K que aviat fixarem, i la σ que també veurem com se pot determinar.

Si suposem $\sigma = Ng$, la última igualtat es converteix en

$$S = KN \left[l \cdot V + \frac{3}{2} l \cdot \bar{\epsilon} + l \cdot \left[\left(\frac{4}{3} \pi m \epsilon \right)^{\frac{3}{2}} N - \frac{5}{2} \frac{l}{g} \right] \right]$$

Aquesta expressió, trobada suposant una molècula-gram del gas considerat, es vàlida per una massa qualsevol si N representa el nombre total de molècules d'aquesta.

C. NOCIÓ DE TEMPERATURA. CALORS ESPECÍFICS.
VALOR DE L'ELEMENT DE PROBABILITAT

Definirem la temperatura T per la relació

$$dS = \frac{dU + p dV}{T}$$

en què $U =$ energia interna $= \bar{\epsilon}$ en el nostre cas, p és la pressió i V el volum. Farem servir aquesta relació com a definició de temperatura suposant conegudes les nocions de volum, entropia, energia interna, i pressió, ($p dV =$ treball o energia).

Considerant la S com a funció de les dues variables T i V , la relació anterior dóna

$$\frac{\partial S}{\partial \bar{\epsilon}} = \frac{1}{T} \quad \text{i} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$$

Per altre part del valor conegut de S traiem que

$$\frac{\delta S}{\delta \mathcal{C}} = \frac{3}{2} \frac{KN}{T} \quad \text{i} \quad \frac{\delta S}{\delta V} = \frac{KN}{V}$$

Per lo tant, deduem que

$$\mathcal{C} = \frac{3}{2} KNT$$

es a dir que *l'energia interna no depèn més que de la temperatura* (Joule), i

$$pV = KNT$$

que és *l'equació d'estat dels casos perfectes*, que generalment té la forma $pV = RT$.

Aquestes relacions ens permeten determinar K, puix s'haurà de verificar $KN = R$, i R es coneix experimentalment; si ens referim a una molècula-gram, sabem que $R = 2$ en caloríes petites. Així obtenim el valor de K que figura en la taula final de aquest llibre.

Suposem ara un volum qualsevol d'un gas monoatòmic que tingui n molècules-grams. Sigui c_v la calor específica molecular a volum constant i A l'equivalent mecànic de la calor en ergs.

Valgui la relació: $d\mathcal{C} = Anc_v dT$ com a definició de calor específica però segons una de les fòrmules anteriors

$$d\mathcal{C} = \frac{3}{2} KNndT$$

i per tant

$$c_v = \frac{3}{2} \frac{KN}{A} = \frac{3}{2} \frac{R}{A}$$

Com que $\frac{R}{A} = 2$, $c_v = 3$.

Recordant que, segons pot demostrarse, en tot gas mo-

noatòmic, $\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$, resulta que $c_p =$ calor específic molecular a pressió constant, es 5.

Anem ara a veure com se pot determinar l'element de probabilitat σ . Per això suposem un gas monoatòmic que es liquidi a una temperatura molt pròxima al zero absolut, per exemple, l'argon. Considerem un sistema constituït per les fases líquid i vapor saturat i suposant que aquest se comporta com un gas monoatòmic, busquem la diferència d'entropies del vapor i del líquid. Anomenant aquestes respectivament per S_g i S_l , i per Q la calor de vaporització a la temperatura T del sistema, tindrem

$$S_g - S_l = \frac{Q}{T}.$$

El principi de Nernst ens autoritza a suposar que S_l és zero ja que T es molt a la vora del zero absolut. Queda doncs,

$$S_g = \frac{Q}{T}$$

Donada la petitesa de T , podem posar

$$Q = n \left[r_o + \left(\frac{\delta r}{\delta T} \right)_o T \right]$$

en què n representa el nombre de molècules-grams que conté el vapor, i r_o la calor molecular de vaporització 0° (constant). La variació $\left(\frac{\delta r}{\delta T} \right)_o$ d'aquest amb la temperatura serà evidentment igual a la calor específica molecular a pressió constant. Recordant que $c_p = c_v \frac{5}{3} = \frac{5}{2} R$, tindrem

$$Q = n \left(r_o + \frac{5}{2} RT \right)$$

d'on

$$S_g = \frac{n \left(r_o + \frac{5}{2} RT \right)}{T}$$

Si en la expressió trobada avans per a l'Entropia, posem la V i la \bar{v} en funció de p i T i substituïm el resultat en aquesta última obtindrem una relació que ens permetrà calcular g determinant experimentalment les altres quantitats que hi intervenen. Els resultats obtinguts en tots els gasos experimentats són que g és constant i igual a h^3 essent h la constant de Planck que veurem en la teoria de la radiació. Segons això, l'element de probabilitat és proporcional a N . Observis que s'ha pogut arribar a aquest resultat gràcies al principi de Nernst.

NOTA 1.ª

Determinació del màxim de

$$S = (KNl.N - \Sigma f \sigma l.(f\sigma))$$

amb les condicions $\mathcal{C} = \frac{m}{2} \Sigma (x'^2 + y'^2 + z'^2) f\sigma$ i $N = \Sigma f\sigma$.

Aplicant el mètode de Lagrange, tindrem

$$\delta S = 0, \dots \Sigma [\sigma \delta f l.(f\sigma) + \sigma \delta f] = 0 \dots \Sigma \delta f [l.(f\sigma) + 1] = 0.$$

$$\delta \Sigma f \sigma = 0, \dots \Sigma \sigma \delta f = 0 \dots \Sigma \delta f = 0$$

$$\delta \mathcal{C} = 0, \dots \Sigma (x'^2 + y'^2 + z'^2) \sigma \delta f = 0, \Sigma (x'^2 + y'^2 + z'^2) \delta f = 0.$$

Sumant les tres últimes després de multiplicar la segona per α i la tercera per β i igualant a zero els coeficients de δf , tindrem

$$l.(f\sigma) + 1 + \alpha + \beta (x'^2 + y'^2 + z'^2) = 0$$

Fent $1 + \alpha = -l.(a\sigma)$, resulta

$$l.\left(\frac{f}{a}\right) + \beta (x'^2 + y'^2 + z'^2) = 0$$

d'on

$$= ae^{-\beta (x'^2 + y'^2 + z'^2)}$$

NOTA 2.ª

Càlcul de $I_1 = \int \int \int_0^\infty e^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)} dx' dy' dz'$.

Passant a coordenades polars, amb $x'^2 + y'^2 + z'^2 = v^2$ resulta:

$$I_1 = 4\pi \int_0^\infty e^{-\beta v^2} v^2 dv.$$

Fent $\beta v^2 = z$, tindrem

$$I_1 = \frac{2\pi}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty e^{-z} z^{\frac{3}{2}-1} dz = \frac{2\pi}{\beta^{\frac{3}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$$

NOTA 3.ª

Càlcul de $I_z = \int \int \int_0^\infty (x'^2 + y'^2 + z'^2) e^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)} dx' dy' dz'$

Passant també a coordenades polars, tenim

$$I_2 = 4\pi \int_0^\infty e^{-\beta v^2} v^4 dv.$$

Fent $\beta v^2 = z$, resulta

$$I_2 = \frac{2\pi}{\beta^{\frac{5}{2}}} \int_0^\infty e^{-z} z^{\frac{5}{2}-1} dz = \frac{2\pi}{\beta^{\frac{5}{2}}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{\beta^{\frac{5}{2}}}.$$

NOTA 4.*

Càlcul de l'expressió

$$S = K [Nl.N - \Sigma f\sigma l.(f\sigma)]$$

Es té evidentment:

$$S = K [Nl.N - \Sigma f\sigma(l.f + l.\sigma)] = K [Nl.N - \Sigma f\sigma l.f + \Sigma f\sigma l.\sigma]$$

$$S = K [Nl.N - \Sigma f\sigma l.f - Nl.\sigma] = K \left[Nl.\left(\frac{N}{\sigma}\right) - \Sigma f\sigma l.f \right]$$

$$S = K \left[Nl.\left(\frac{N}{\sigma}\right) - \Sigma f\sigma [l.a - \beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)] \right]$$

$$S = K \left[Nl.\left(\frac{N}{\sigma}\right) - l.a.N + \beta \Sigma (x'^2 + y'^2 + z'^2) f\sigma \right]$$

$$S = K \left[Nl.\left(\frac{N}{\sigma}\right) - Nl.a + \beta \frac{2\mathcal{C}}{m} \right] = K \left[Nl.\left(\frac{N}{\sigma}\right) - Nl.\frac{N}{v} \left(\frac{3N}{4\pi m \mathcal{C}} \right) + \frac{3}{2} N \right]$$

$$S = KN \left[l.\left(\frac{N}{\sigma}\right) + l.v + \frac{3}{2} l.\mathcal{C} + l. \left[\left(\frac{4}{3} \pi m e \right)^{\frac{3}{2}} N^{-\frac{5}{2}} \right] \right]$$

$$S = KN \left[l.v + \frac{3}{2} l.\mathcal{C} + l. \left[\left(\frac{4}{3} \pi m e \right)^{\frac{3}{2}} N^{-\frac{5}{2}} \left(\frac{N}{\sigma} \right) \right] \right]$$