

FIZYKA

STATYSTYCZNA

1. Rozkład dwumienny; przykłady. Liczba stanów dozwolonych dla układu makroskopowego.

Kiedy mamy do czynienia z dużą ilością obiektów, traktujemy je jako **zespół statystyczny**, do którego stosujemy pojęcia prawdopodobieństwa. Zespół statystyczny składa się z bardzo dużej liczby N układów "podobnych" do siebie. Jeżeli pewien określony wynik doświadczenia oznaczony został wskaźnikiem r i spośród N układów zespołu wynik ten uzyskany został na N_r układach, wówczas iloraz

$$P_r = \frac{N_r}{N}$$

nazywamy **prawdopodobieństwem wystąpienia wyniku r** . Stosunek ten jest słuszny dla $N \rightarrow \infty$. Chociaż nie można przewidzieć wyniku doświadczenia na pojedynczym układzie zadaniem teorii statystycznej jest przewidzenie prawdopodobieństwa każdego z możliwych wyników doświadczenia. Należy wprowadzić warunek normalizujący:

$$\sum_{r=1}^N P_r = 1$$

oraz podstawowe prawa rachunku prawdopodobieństwa: $P(r \cup s) = P_r + P_s$, oraz $P(r \cap s) = P_r \cdot P_s$, dla zdarzeń niezależnych.

Zespół statystyczny, którego obiekty mogą znajdować się w jednym z dwóch stanów z prawdopodobieństwami p i q ($p+q=1$) opisuje **ROZKŁAD DWUMIENNY** o rozkładzie prawdopodobieństwa:

$$P(n) = \binom{N}{n} p^n \cdot q^{N-n}$$

Wartość średnia wyników obserwacji u :

$$\bar{u} = \sum_{r=1}^N P_r u_r$$

Ma ona bardzo proste własności. Jeżeli $f(u)$ i $g(u)$ są dowolnymi dwiema funkcjami zmiennej u to:

$$\overline{f+g} = \bar{f} + \bar{g}, \quad \overline{c \cdot f} = c \cdot \bar{f}, \quad \overline{f \cdot g} = \bar{f} \cdot \bar{g}$$

(ten ostatni związek obowiązuje dla zmiennych nie skorelowanych).

Wartość średnia $\bar{u}$ jest parametrem, który wskazuje główną wartość, wokół której rozrzucone będą poszczególne wartości u . Byłoby zatem pożyteczne wprowadzić jakiś parametr, który byłby miarą rozrzutu możliwych wartości u dokoła wartości średniej $\bar{u}$. Wartość średnia wielkości Δu , ($\Delta u = u - \bar{u}$) nie może być taką miarą, ponieważ Δu jest średnio biorąc jednakowo często dodatnie jak i ujemne. Natomiast wielkość $(\Delta u)^2$ nie może być nigdy ujemna. Wartość średnią tej wielkości zdefiniowaną jako:

$$\overline{(\Delta u)^2} = \sum_{r=1}^N P_r (\Delta u)^2 = \sum_{r=1}^N P_r (u_r - \bar{u})^2$$

nazywamy **wariancją zmiennej u** .

Wariancja może stać się równa zero tylko wtedy, gdy wszystkie wartości u_r równe będą wartości średniej $\bar{u}$. Staje się ona coraz większa w miarę wzrostu prawdopodobieństwa występowania

wartości u różniących się znacznie od $\bar{u}$. Wariancja stanowi zatem dogodną miarę rozrzutu wartości zmiennej u.

Miarą liniową rozrzutu wielkości u jest pierwiastek kwadratowy z wariancji, czyli tzw. odchylenie standardowe:

$$\underline{\Delta u} = \sqrt{(\Delta u)^2}$$

Przykłady zastosowania rozkładu dwumennego

Przykład 1

Rozważmy idealny układ N cząstek o spinie połówkowym, które są statystycznie niezależne.

Przyjmujemy μ_i - składową momentu magnetycznego (wzdłuż kierunku "do góry") dla i-tego spinu. Interesuje nas całkowity moment magnetyczny M wzdłuż osi skierowanej "do góry":

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i$$

Obliczamy wartość średnią:

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i$$

Prawdopodobieństwo, że jakiś dowolny moment magnetyczny ma określoną orientację, jest dla wszystkich momentów takie samo, a zatem dla każdej cząstki średni moment magnetyczny jest taki sam (tzn: $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 = \dots = \bar{\mu}_N$) i można go oznaczyć po prostu przez $\bar{\mu}$. A zatem: $\bar{M} = N \bar{\mu}$. Obliczamy teraz wariancję M, tzn. wielkość $\overline{(\Delta M)^2}$, gdzie $\Delta M = M - \bar{M}$, a $\Delta \mu_i = \mu_i - \bar{\mu}$.

$$\Delta M = \sum_{i=1}^N \Delta \mu_i$$

Aby znaleźć $\overline{(\Delta M)^2}$, musimy pomnożyć przez siebie sumę

$$\sum_{i=1}^N \Delta \mu_i \cdot \sum_{j=1}^N \Delta \mu_j$$

a więc:

$$\begin{aligned} (\Delta M)^2 &= (\Delta \mu_1 + \Delta \mu_2 + \dots + \Delta \mu_N) \cdot (\Delta \mu_1 + \Delta \mu_2 + \dots + \Delta \mu_N) = \\ &= [(\Delta \mu_1)^2 + (\Delta \mu_2)^2 + \dots + (\Delta \mu_N)^2] + [\Delta \mu_1 \cdot \Delta \mu_2 + \dots + \Delta \mu_N \cdot \Delta \mu_{N-1}] \end{aligned}$$

czyli:

$$\overline{(\Delta u)^2} = \sum_{r=1}^N P_r (\Delta u)^2 = \sum_{r=1}^N P_r (u_r - \bar{u})^2$$

Pierwsza suma daje wszystkie człony kwadratowe otrzymane z pomnożenia przez siebie tych samych wyrazów sumy. Suma podwójna zaś daje wszystkie iloczyny różniących się od siebie składników sumy. Każdy z tych iloczynów jest średnio równy zeru, jako że jest on równie często dodatni jak i ujemny. A zatem wzór zredukuje się do zwykłej sumy wyrazów kwadratowych:

$$(\Delta M)^2 = \sum_{i=1}^N (\Delta \mu_i)^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\Delta \mu_i) \cdot (\Delta \mu_j)$$

Prawdopodobieństwo, że dowolny moment ma jakąś określoną orientację jest dla każdego z momentów takie samo. Stąd wariancja $\overline{(\Delta \mu)^2}$ będzie taka sama dla każdej cząstki i można ją oznaczyć przez $\overline{(\Delta \mu)^2}$:

$$\overline{(\Delta M)^2} = N \overline{(\Delta \mu)^2}$$

Odchylenie standardowe:

$$\Delta M = \sqrt{N} \Delta \mu$$

Z powyższych wzorów wynika, w jaki sposób $\overline{M}$ i ΔM zależą od całkowitej liczby N cząstek spinowych w naszym układzie. Względna wartość ΔM w stosunku do $\overline{M}$ jest proporcjonalna do $\frac{1}{\sqrt{N}}$, czyli maleje z rosnącym N.

Przykład 2

Rozważmy układ spinów w polu magnetycznym, które wyróżnia kierunek "do góry" z prawdopodobieństwem $p=0.51$, więc $q=0.49$. Oznaczamy momenty ustawione "w górę" $\mu_1 = \mu_0$, a w dół $\mu_2 = -\mu_0$. Zatem średni moment magnetyczny względem kierunku do góry wynosić będzie $\overline{\mu} = p\mu_0 + q(-\mu_0) = (p-q)\mu_0 = (2p-1)\mu_0$. Wariancja momentu magnetycznego cząstki wynosi $\overline{\mu^2} = p\mu_0^2 + q(-\mu_0)^2 = (p+q)\mu_0^2 = 2\mu_0^2$. Jednak $\mu_0 - \overline{\mu} = \mu_0 - (2p-1)\mu_0 = 2\mu_0(1-p) = 2\mu_0q$ a także $\mu_0 + \overline{\mu} = \mu_0 + (2p-1)\mu_0 = 2\mu_0p$. A zatem otrzymamy $\overline{(\Delta \mu)^2} = p(2\mu_0q)^2 + q(2\mu_0p)^2 = 4\mu_0^2 pq(p+q)$. Ze względu na to, że $p+q=1$, otrzymujemy $\overline{(\Delta \mu)^2} = 4pq\mu_0^2$. Ostatecznie $\overline{M} = N\overline{\mu} = N(p-q)\mu_0$, oraz $\overline{(\Delta M)^2} = 4Npq\mu_0^2$. Odchylenie standardowe wielkości M wynosi: $\Delta M = 2\sqrt{Npq}\mu_0$.

Pole magnetyczne, w którym znajduje się układ, jest słabe (np. pole ziemskie), odpowiadające wartościom prawdopodobieństw $p=0.51$ i $q=0.49$. Podstawiając wartości i otrzymamy średni całkowity moment magnetyczny układu N cząsteczek

$$\overline{M} = 0.02N\mu_0$$

a odchylenie standardowe

$$\Delta M = 2\sqrt{Npq}\mu_0 \approx \sqrt{N}\mu_0$$

A zatem

$$\frac{\Delta M}{\overline{M}} = \frac{\sqrt{N}\mu_0}{0.02N\mu_0} = \frac{50}{\sqrt{N}}$$

Rozważmy najpierw przypadek, w którym całkowita liczba cząsteczek jest stosunkowo niewielka, np.

$N=100$, co daje $\frac{\Delta M}{M} = 5$, czyli

$$\Delta M > \overline{M}$$

Rozrzut możliwych wartości M jest w takim przypadku bardzo duży.

Jeżeli natomiast rozważymy układ o rozmiarach makroskopowych, w którym liczba cząstek jest rzędu

liczby Avogadro $N=10^{24}$, to $\frac{\Delta M}{M} = 5 \cdot 10^{-11}$, czyli

$$\Delta M \ll \overline{M}$$

Rozrzut możliwych wartości M jest wówczas bardzo mały w stosunku do wielkości średniego całkowitego momentu magnetycznego układu $\overline{M}$. Gdybyśmy rozpoczęli robić pomiary wielkości M , to otrzymalibyśmy niemal zawsze wartości bardzo bliskie $\overline{M}$. Dopóki stosowana przez nas metoda pomiaru nie byłaby wystarczająco dokładna, aby wykryć różnice momentu magnetycznego mniejsze niż $10^{-8} \%$, otrzymywalibyśmy właściwie zawsze wartość równą $\overline{M}$, nie zdając sobie sprawy z istnienia fluktuacji wokół tej wartości.

Przykład 3

Interesuje nas rozmieszczenie cząsteczek w gazie. W naczyniu o objętości V_0 znajduje się gaz doskonały złożony z N cząsteczek. Jeżeli gaz znajduje się w stanie równowagi, to prawdopodobieństwo p znalezienia się jakiejś cząsteczki w objętości V wynosi

$$p = \frac{V}{V_0}, \quad q = \frac{V'}{V_0},$$

gdzie $(V+V'=V_0)$.

Obliczamy wartość średnią

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^N (1 \cdot p_i + 0 \cdot q_i) = Np$$

dla jednej cząstki

$$\bar{n}_1 = p$$

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = p(n - \bar{n})^2 + q(n - \bar{n})^2 = p(1 - p)^2 + q(0 - p)^2 = pq^2 + qp^2 = pq$$

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = pq$$

$$\overline{(\Delta M)^2} = Npq$$

dla N cząstek.

Odchylenie standardowe:

$$\Delta n = \sqrt{Npq}$$

Błąd względny

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{\sqrt{N} \sqrt{pq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Dla ustalonych prawdopodobieństw p i q błąd względny maleje ze wzrostem liczby cząstek N , jak

$$\frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Liczba stanów dozwolonych dla układu makroskopowego

Założmy, że mamy do czynienia z układem makroskopowym, dla którego dane są parametry zewnętrzne wyznaczające poziomy energetyczny układu. Całkowitą energię układu oznaczmy przez E . Aby ułatwić policzenie stanów, zgrupujemy je według energii, dzieląc obszar energii na równe małe przedziały o stałej odległości δE . Przyjmujemy, że δE jest bardzo małe w skali makroskopowej, tzn. bardzo małe w porównaniu z całkowitą energią układu, ale duże w skali mikroskopowej, tzn. znacznie większe niż energia pojedynczej cząstki układu, a więc także dużo większe niż odstęp między sąsiednimi poziomami energetycznymi układu. Każdy przedział δE obejmuje bardzo wiele możliwych stanów kwantowych układu.

Oznaczmy: $\Omega(E) \equiv$ **liczba stanów, których energie znajdują się w przedziale pomiędzy E i $E + \delta E$**

$\Omega(E) = \rho(E) \cdot \delta E$, gdzie $\rho(E)$ jest niezależne od wielkości przedziału δE . Wielkość $\rho(E)$ nazywamy **gęstością stanów**. Jest ona równa liczbie stanów przypadających na jednostkowy przedział energii przy danej energii E .

Względna zmiana wielkości $\Omega(E)$ przy przejściu z jednego przedziału energii do sąsiedniego jest bardzo mała. Zatem $\Omega(E)$ można traktować jako gładką funkcję energii E .

$\Omega(E)$ można otrzymać także, gdy znamy wielkość $\phi(E)$:

$\phi(E) \equiv$ całkowita liczba stanów, których energie są mniejsze niż E .

W takim przypadku, liczby stanów o energiach znajdujących się pomiędzy E i $E + \delta E$ otrzymamy różniczkując $\phi(E)$:

$$\Omega(E) = \phi(E + \delta E) - \phi(E) = \frac{d\phi}{dE} \delta E$$

Przykład 1

W jaki sposób obliczyć można liczbę stanów $\Omega(E)$ dla pewnego prostego układu? Przypuśćmy, że wewnątrz jednowymiarowego pudła o długości L porusza się swobodnie cząstka o masie m . Możliwe wartości poziomów energetycznych takiego układu dane są wzorem:

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad p = \hbar k, \quad k = \frac{n\pi}{L} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2 \Rightarrow n = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{2mE}$$

Ponieważ kolejne stany kwantowe odpowiadają wartościom n różniącym się o jeden, więc $\phi(E)$ - czyli całkowita liczba stanów kwantowych o energiach mniejszych od E , a więc o liczbach kwantowych mniejszych od n , jest po prostu równa

$$\frac{n}{1} = n$$

Stąd

$$\phi(E) = n = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{2mE} \Rightarrow \Omega(E) = \frac{L\sqrt{m}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{2E}} \delta E$$

Przykład 2

Założmy, że wewnątrz trójwymiarowego pudła (sześciianu o krawędzi L) porusza się swobodnie cząstka o masie m . Przyjmujemy, że $L_x=L_y=L_z=L$. Zatem

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \Rightarrow n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 2mE$$

Dla zadanej wartości E , wartości n_x, n_y, n_z spełniające to równanie, znajdują się na powierzchni kuli o promieniu R :

$$R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

$$R^2 = \left(\frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 2mE \Rightarrow R = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{2mE}$$

Liczba stanów $\phi(E)$ o energiach mniejszych od E jest równa objętości tej części kuli o promieniu R , dla której n_x, n_y, n_z są dodatnie. Zatem

$$\phi(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{L}{\pi \hbar} \right)^3 \sqrt{(2mE)^3}$$

Liczba stanów o energiach znajdujących się pomiędzy E a $E + \delta E$ będzie wynosić:

$$\Omega(E) = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m^3} \sqrt{E} \delta E$$

Oszacujmy zależność liczby stanów $\Omega(E)$ (lub $\phi(E)$) od energii makroskopowego układu cząstek E . Każdy taki układ jest opisany przy pomocy zbioru f liczb kwantowych (f - liczba stopni swobody układu jest rzędu liczby Avogadro). Z każdą liczbą kwantową związany jest pewien przyczynik ε do całkowitej energii E układu. Przez $\varphi(\varepsilon)$ oznaczmy całkowitą liczbę możliwych wartości tej liczby kwantowej, dla których związane z nimi przyczynki energii są mniejsze od ε . Oczekujemy, że φ rośnie w przybliżeniu proporcjonalnie do wielkości przedziału energii ($\varepsilon = \varepsilon_0$). Możemy napisać:

$$\varphi(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_0)^\alpha, \text{ gdzie } \alpha \text{ jest rzędu jednośc}.$$

Rozważmy teraz cały układ o f stopniach swobody. Różnica między energią E a najmniejszą jej możliwą wartością E_0 winna być w przybliżeniu f razy większa od średniej energii przypadającej na jeden stopień swobody (ściślej mówiąc od nadwyżki ε nad jej najmniejszą możliwą wartością ε_0):

$$E - E_0 \propto (\varepsilon - \varepsilon_0)^f.$$

Całkowitą liczbę stanów $\phi(E)$ o energii całkowitej mniejszej niż E otrzymamy: $\phi(E) \propto [\varphi(\varepsilon)]^f$, gdzie ε związane jest z E poprzednią zależnością.

Liczbę $\Omega(E)$ stanów o energii zawartej pomiędzy E a $E + \delta E$ otrzymamy:

$$\Omega(E) = \frac{d\phi}{dE} \delta E \propto f \varphi^{f-1} \frac{d\varphi}{d\varepsilon} \delta E = \varphi^{f-1} \frac{d\varphi}{d\varepsilon} \delta E \Rightarrow \frac{d\varphi}{dE} = f^{-1} \left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon} \right)$$

W miarę wzrostu energii E układu rośnie energia przypadająca na jeden stopień swobody.

Odpowiednio też wzrasta stosunkowo powoli liczba stanów $\varphi(\varepsilon)$ przypadająca na jeden stopień swobody. Ale ponieważ wykładniki $f-1$ w dwóch ostatnich wzorach są olbrzymie, to liczba stanów

$\Omega(E)$ ($\phi(E)$) dla układu o f stopniach swobody rośnie bardzo szybko.

Liczba stanów dozwolonych $\Omega(E)$ dla każdego zwyczajnego układu makroskopowego jest niezwykle szybko rosnącą funkcją jego energii E .

Otrzymać można następujące przybliżone wzory na zależność Ω od E :

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^{f-1} \propto \left(\frac{E - E_0}{f} \right)^{f-1}$$

Dla każdego zwyczajnego układu zachodzi w przybliżeniu:

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f$$

Możemy również znaleźć rząd wielkości: $\ln \Omega(E)$

$$\ln \Omega(E) = (f-1) \ln \varphi + \ln \left(\frac{d\varphi}{dE} \right)$$

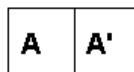
Wielkości $\ln \varphi$ oraz $\ln \left(\frac{d\varphi}{dE} \right)$ są dużo mniejsze od f , więc można je zaniedbać.

Dla układu makroskopowego liczba stanów $\Omega(E)$ o energiach zawartych pomiędzy E a $E + \delta E$ jest w bardzo dobrym przybliżeniu taka, że dla $E \neq E_0$ $\ln \Omega(E)$ nie zależy od δE :

$$\ln \Omega(E) \propto f$$

2. Definicja i własności temperatury bezwzględnej; temperatura układów w równowadze cieplnej; pomiar temperatury.

Jakie warunki muszą być spełnione, by dwa układy oddziałujące ze sobą termicznie były w równowadze? Rozważmy dwa układy A i A', tak, że układ $A^* = A + A'$ jest układem izolowanym.



Szukamy maksimum prawdopodobieństwa, że układ A ma energię E : $P(E) = C \cdot \Omega(E) \cdot \Omega(E^* - E)$. Logarytmując ten związek i przyrównując pochodną do zera otrzymujemy:

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega(E')}{\partial E'} (-1) = 0$$

definiując:

$$\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad \text{oraz} \quad \beta'(E') \equiv \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}$$

otrzymujemy dla stanu najbardziej prawdopodobnego (stan równowagi):

$$\beta(E) = \beta'(E')$$

Definiujemy temperaturę bezwzględną T jako:

$$\frac{1}{\beta} \equiv kT$$

Gdzie $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/deg jest stałą Boltzmanna. Często zamiast k będziemy używali zamiennie symbolu k_B .

Ponadto definiujemy entropię (S) jako:

$$S \equiv k \ln \Omega$$

Dążenie układów do równowagi cieplnej

Rozważmy przypadek, w którym układy A i A' są początkowo izolowane od siebie i każdy z osobna znajduje się w równowadze, mając odpowiednio średnią energię $\bar{E}_1$ i $\bar{E}'_1$. Przypuśćmy, że układy te skontaktujemy termicznie tak, by mogły wymieniać energię. Układy te zatem będą wykazywać skłonność do wymiany energii dopóki nie osiągną ostatecznie równowagi. Tak więc w stanie końcowym średnie energie $\bar{E}$ i $\bar{E}'$ staną się równe energiom: $\bar{E} = \bar{E}'$ oraz $\bar{E} = \bar{E}' = E^*$, dla których występuje maksimum prawdopodobieństwa. Parametry β tych układów będą wówczas równe, czyli $\beta(E) = \beta(E')$.

Założenie, że układy będą wymieniać energię do chwili osiągnięcia sytuacji maksymalnego prawdopodobieństwa $P(E)$, jest równoważne wypowiedzi, że będą one wymieniać energię, dopóki ich całkowita entropia nie osiągnie maksimum. Końcowe prawdopodobieństwo, a zatem i entropia, nigdy nie może być mniejsze od swoich wartości początkowych $S(\bar{E}_1) + S'(\bar{E}'_1) \geq S(\bar{E}_2) + S'(\bar{E}'_2)$, czyli $\Delta S + \Delta S' \geq 0$. W procesie wymiany energia całkowita układu zostaje zachowana. Wynika stąd, że $Q + Q' = 0$, gdzie Q i Q' oznaczają odpowiednio ilość ciepła pobranego przez układy A i A'.

W oddziaływaniu termicznym muszą być spełnione poniższe dwa warunki:

1. Jeżeli dla dwóch układów, z których każdy z osobna znajduje się w równowadze, wartości parametru β są takie same, to po skontaktowaniu termicznym układów równowaga zostanie utrzymana i nie nastąpi wymiana ciepła.
2. Jeżeli dla dwóch układów wartości β są różne, to po skontaktowaniu termicznym tych układów równowaga nie zostanie utrzymana i nastąpi wymiana ciepła.

Wypowiedzi te pozwalają sformułować bardzo ważny wniosek, tzw. **zerową zasadę termodynamiki**:

Jeżeli dwa układy znajdują się w równowadze termicznej z układem trzecim, to muszą one znajdować się w równowadze termicznej ze sobą.

Definicja i własności temperatury bezwzględnej.

Parametr β jest szczególnie przydatnym i podstawowym parametrem temperaturowym. To właśnie było powodem nazywania temperaturą bezwzględną odpowiadającego mu parametru

$$T \equiv \frac{1}{k_B \beta},$$

zdefiniowanego przy pomocy β .

Własności:

1. Temperatura bezwzględna układu zdefiniowana jest wzorem

$$\frac{1}{k_B T} = \beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

Dla każdego zwyczajnego układu jego liczba stanów $\Omega(E)$ jest niezmiernie szybko rosnącą funkcją energii E . Z powyższego wzoru wynika zatem, że dla każdego zwyczajnego układu $\beta > 0$, czyli $T > 0$, więc: **temperatura bezwzględna każdego zwyczajnego układu jest dodatnia.**

2. Możemy łatwo oszacować w przybliżeniu rząd wielkości temperatury bezwzględnej układu. Przybliżona zależność funkcyjna podawana jest zazwyczaj w postaci wzoru :

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f$$

gdzie f oznacza liczbę stopni swobody, a E jest energią układu, dla którego energia stanu podstawowego wynosi E_0 . A zatem $\ln \Omega \propto f \ln(E - E_0) + \text{const}$, czyli

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \propto \frac{f}{E - E_0}$$

Wartość T można zatem oszacować przyjmując energię $E = \bar{E}$, czyli przyjmując je jako równe średniej energii układu. Możemy stąd wyciągnąć wniosek, że dla każdego zwyczajnego układu

$$\frac{1}{k_B T} = \beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

czyli **dla każdego zwyczajnego układu o temperaturze bezwzględnej T , wielkość $k_B T$ jest w przybliżeniu równa średniej energii przypadającej na jeden stopień swobody układu.**

3. Wielkość β jest miarą nachylenia krzywej $\ln \Omega$ w funkcji E . Nachylenie tej krzywej musi maleć ze wzrostem E , czyli dla każdego układu $\frac{\partial \beta}{\partial E} < 0$.

$$\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{k_B \beta} \right) = - \frac{1}{k_B \beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E}$$

stąd wynika $\frac{\partial T}{\partial E} > 0$, czyli **temperatura bezwzględna każdego układu jest rosnącą funkcją jego energii.**

4. Ustalmy jeszcze ogólny związek pomiędzy temperaturami bezwzględnymi dwóch układów a kierunkiem przepływu ciepła między nimi: **Jeżeli skontaktujemy ze sobą termicznie dwa zwyczajne układy, to układ o wyższej temperaturze bezwzględnej będzie ciepło oddawał, a układ o niższej temperaturze bezwzględnej będzie ciepło pobierał.**

Pomiar temperatury

Zerowa zasada termodynamiki umożliwia stosowanie układów próbnych, zwanych termometrami, do mierzenia temperatury. Takim termometrem może być dowolny układ makroskopowy M dobrany według dwóch następujących kryteriów:

1. Spośród wielu parametrów makroskopowych charakteryzujących układ M należy wybrać jeden ($\mathcal{Q}$) zmieniający się dostatecznie szybko, gdy układ M zyskuje lub traci energię przez oddziaływanie termiczne. Nazywamy go parametrem termometrycznym układu M .

2. Układ M winien być znacznie mniejszy (tzn. winien mieć o wiele mniej stopni swobody) niż układy, które chcemy za jego pomocą zbadać.

PRZYKŁADY TERMOMETRÓW:

1) rurka wypełniona cieczą (rtęć lub alkohol) - β o wysokość słupa cieczy; 2) termometr gazowy o stałej objętości - β ciśnienie; 3) termometr gazowy o stałym ciśnieniu - β objętość; 4) termometr oporowy - β opór; 5) próbka z materiału paramagnetycznego utrzymywana pod stałym ciśnieniem - β podatność magnetyczna.

Weźmy teraz dowolny termometr M z dowolnym parametrem β , wybranym jako parametr termometryczny. Wartość β otrzymaną po dojściu do równowagi termicznej termometru M z jakimś układem A, nazywać będziemy temperaturą układu A względem danego parametru termometrycznego β danego termometru M.

Dwa układy pozostaną w równowadze po ich skontaktowaniu termicznym wtedy i tylko wtedy, gdy ich temperatury względem tego samego termometru są równe.

Przypuśćmy, że mamy jakiś termometr M, dla którego znamy zależność funkcyjną parametru β od parametru termometrycznego β . Jeżeli termometr ten skontaktujemy termicznie z jakimś układem A, to wiemy, że w stanie równowagi $\beta = \beta_A$. Zatem termometr ten będzie mierzył fundamentalną własność układu A, a mianowicie względny przyrost liczby stanów dozwolonych układu, przypadający na jednostkowy przyrost energii.

Jeżeli jako parametr termometryczny termometru stosować będziemy jego parametr β , to dla danego określonego układu każdy taki termometr pokaże tę samą temperaturę. Ponadto, zdefiniowana w ten sposób temperatura będzie miarą fundamentalnej własności, charakteryzującej liczbę stanów badanego układu.

Dlatego parametr β wyznacza temperaturę bezwzględną układu.

3. Entropia (definicja mikroskopowa, małe przekazy ciepła); stan równowagi.

Entropia układu jest logarytmiczną miarą liczby stanów dozwolonych danego układu:

$$S \equiv k \cdot \ln \Omega \quad \frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E}$$

Entropia stanowi miarę logarytmiczną stopnia przypadkowości (nieuporządkowania) układu.

Małe przekazy ciepła.

Układ A' zostaje termicznie skontaktowany z innym układem i pobiera pewną ilość ciepła Q tak małą, że $|Q| \ll \bar{E} - E_0$, tzn. jest to ciepło dużo mniejsze od różnicy średniej energii wewnętrznej układu i energii jego stanu podstawowego, zachodząca zmiana średniej energii $\Delta \bar{E} = \bar{Q}$ układu A jest bardzo mała w porównaniu z nadwyżką średniej energii $\bar{E}$ ponad jego energię stanu podstawowego. Temperatura bezwzględna układu A zmienia się wówczas o wielkość zaniedbywalnie małą

$$\Delta \beta = \frac{\partial \beta}{\partial E} \cdot Q \propto - \frac{f}{(\bar{E} - E_0)^2} \cdot Q \propto - \frac{\beta}{\bar{E} - E_0} \cdot Q$$

Ponieważ $|Q| \ll \bar{E} - E_0$, czyli

$$\frac{Q}{\bar{E} - E_0} \ll 1, \quad |\Delta\beta| = \left| \frac{\partial\beta}{\partial E} \cdot Q \right| \ll \beta$$

więc

$$\frac{|\Delta\beta|}{\beta} \ll 1, \quad \frac{\Delta T}{T} = -\frac{\Delta\beta}{\beta} \Rightarrow \Delta T \ll T$$

Ilość ciepła Q pobrana przez układ jest dostatecznie mała wtedy, gdy zachodzi warunek $|\Delta\beta| \ll \beta$, to znaczy, gdy Q jest dostatecznie małe, by temperatura układu praktycznie nie uległa zmianie. Jeżeli układ pobiera tak małe ilości ciepła, to wówczas energia początkowa i energia końcowa będą z ogromnym prawdopodobieństwem równe swoim średnim wartościom $\bar{E}$ i $\bar{E} + Q$. W czasie pobierania ciepła przez układ A zmienia się liczba dozwolonych stanów układu $\Omega(E)$. Korzystając z rozwinięcia w szereg Taylora:

$$\ln \Omega(\bar{E} + Q) - \ln \Omega(\bar{E}) = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right) Q^2 + \dots = \beta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta}{\partial E} Q^2 + \dots$$

Dalsze człony szeregu Taylora można zaniedbać ze względu na to, że $\Delta\beta \ll \beta$. Zatem zmiana logarytmu liczby stanów Ω wyrazi się wzorem:

$$\Delta(\ln \Omega) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \cdot Q = \beta \cdot Q$$

Ale ponieważ:

$$S = k_B \ln \Omega \quad \Delta S = k_B \cdot \Delta \ln \Omega(E) \Rightarrow \Delta S = k_B \beta Q \Rightarrow$$

$$\boxed{\Delta S = \frac{Q}{T}}$$

jeżeli Q jest dostatecznie małe.

Jeśli ilość pobranego ciepła (DQ) jest rzeczywiście nieskończenie mała, to przyrost entropii możemy zapisać w postaci

$$dS = \frac{DQ}{T}$$

Stan równowagi.

O układzie wielu cząstek, którego stan makroskopowy nie dąży do zmiany w czasie, mówimy, że jest w stanie równowagi.

Obserwuje się, że układy znajdujące się w pewnym szczególnym stanie, znacznie różnym od średniej wartości w stanie równowagi, dążyć będą zawsze do wartości średniej.

Czas potrzebny do zaniku takiej fluktuacji i powrotu do stanu równowagi nazywamy czasem relaksacji.

Ponieważ wszystkie możliwe sposoby ruchu cząstek układu prowadzą do stanu mniej uporządkowanego, więc układ będzie dążył do takiego stanu, w którym byłby on jak najmniej uporządkowany. Po osiągnięciu takiej najmniej uporządkowanej sytuacji układ nie będzie wykazywał tendencji do zmiany w czasie, co oznacza, że znajdzie się w stanie równowagi.

Własności stanu równowagi:

1. Stan makroskopowy układu znajdującego się w równowadze jest niezależny od czasu (z wyjątkiem fluktuacji).
2. Stan makroskopowy układu w równowadze jest najbardziej przypadkowym stanem układu w danych warunkach (z wyjątkiem fluktuacji).
3. Stan makroskopowy układu w równowadze nie zależy od uprzednich losów tego układu.
4. Stan makroskopowy układu w równowadze można opisać w sposób zupełny przy pomocy bardzo niewielu parametrów makroskopowych.

Ze stanami równowagi wiąże się termin nieodwracalności. Proces nazywamy **nieodwracalnym**, jeżeli po odwróceniu biegu czasu przebiegałby w sposób nie obserwowany w rzeczywistości prawie nigdy.

4. Układ kontaktujący się termicznie ze zbiornikiem ciepła (rozkład kanoniczny).

Mamy stosunkowo mały układ A kontaktujący się termicznie z dużo większym układem A' - zbiornikiem ciepła i badamy, jak one się zachowują. Z makroskopowego punktu widzenia wyrównają się temperatury, ale nas interesuje mikroskopowy stan układu A: jak będą obsadzone jego stany kwantowe? Ściślej mówiąc, staramy się określić:

ile w warunkach równowagi wynosi prawdopodobieństwo P_r , że układ A znajduje się w dowolnym stanie r o energii E_r ?

$$A+A'=A^*$$

$$E+E'=E^*$$

A - jest to każdy układ mający znacznie mniej stopni swobody niż zbiornik ciepła A' (może to być niewielki układ makroskopowy).

P_r - prawdopodobieństwo, że układ A jest w stanie o energii E_r . Załóżmy, że są to stany niezdegenerowane, czyli dany stan jest realizowany przez jedną konfigurację. P_r jest proporcjonalne do liczby stanów układu.

Jeżeli układ A znajduje się w stanie o energii E_r , to energia zbiornika wynosi $E'=E^*-E_r$. Ale gdy A znajduje się w tym jednym określonym stanie r , wtedy liczba stanów połączonego układu A^* jest równa $\Omega(E') \cdot \Omega(E_r)$

$$P(E = E_r) \propto \Omega(E') \cdot \underbrace{\Omega(E_r)}_1 = \Omega(E') = \Omega(E^* - E_r)$$

$$P_r = \Omega(E^* - E_r)$$

Jeżeli $E_r \ll E^*$, to rozwijamy w szereg Taylora logarytm

$$\ln \Omega(E^* - E_r) = \ln \Omega(E^*) - \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E^*} E_r - \dots \text{dalsze człony pomijamy} \quad \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E^*} = \beta^* \text{ w stanie równowagi } \beta^* = \beta, \text{ czyli}$$

$$\ln \Omega(E^* - E_r) = \ln \Omega(E^*) - \beta E_r \Rightarrow \Omega(E^* - E_r) = \underbrace{\Omega(E^*)}_c \exp[-\beta E_r]$$

Rozkład z takim prawdopodobieństwem nazywamy **rozkładem kanonicznym**:

$$P_r = C \cdot \exp[-\beta E_r]$$

C- współczynnik proporcjonalności niezależny od r.

Układ w kontakcie cieplnym opisuje tzw. zespołem kanonicznym. Jeżeli układ może dodatkowo wymieniać cząstki, to do opisu używamy tzw. **dużego** zespołu statystycznego (duży rozkład kanoniczny).

Współczynnik proporcjonalności C można wyznaczyć, korzystając z warunku normalizacji:

$$\sum_r P_r = 1$$

gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich możliwych stanach układu A niezależnie od ich energii. C musi spełniać zależność:

$$C \sum_r \exp[-\beta E_r] = 1$$

A zatem

$$P_r = \frac{\exp[-\beta E_r]}{\sum_r \exp[-\beta E_r]}$$

Znajomość rozkładu prawdopodobieństwa pozwala nam bardzo łatwo wyliczyć wartości średnie wszystkich parametrów charakteryzujących układ A, kontaktujący się termicznie ze zbiornikiem ciepła o bezwzględnej temperaturze

$$T = \frac{1}{k\beta}$$

Niech parametrem takim będzie na przykład jakaś wielkość y, przyjmująca w stanie r układu A wartość y_r . Wartość średnia $\bar{y}$ wynosi:

$$\bar{y} = \sum_r P_r y_r = \frac{\sum_r \exp[-\beta E_r] y_r}{\sum_r \exp[-\beta E_r]}$$

Dla układu makroskopowego prawdopodobieństwo, że energia układu A znajdzie się w przedziale E i E + dE wyraża się wzorem:

$$P(E) = C \Omega(E) \exp[-\beta E]$$

Ponieważ $\Omega(E)$ jest silnie rosnącą funkcją energii, a czynnik eksponentialny jest silnie malejącą funkcją energii, więc z bardzo dobrym przybliżeniem można uznać, że układ jest dokładnie w stanie określonym przez energię $\bar{E}$

Funkcja rozdziału

$$\text{suma stanów cząsteczek } Z = \sum_r \exp[-\beta E_r]$$

$$P = \frac{1}{Z} \exp[-\beta E_r] \quad - \text{ dla rozkładu kanonicznego}$$

Przykład (średnia energia układu)

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r = \frac{1}{Z} \sum_r E_r \exp[-\beta E_r] = \frac{1}{Z} \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r \exp[-\beta E_r] \right) \quad \bar{E} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Jeśli znamy funkcję rozdziału, to można policzyć różne wartości średnie układu.

5. Paramagnetyzm (prawo Curie). Ciepło właściwe oscylatora harmonicznego.

Jako pierwszy przykład zastosowania funkcji rozdziału zbadamy właściwości magnetyczne substancji umieszczonej w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji $\mathbf{B}$ i zawierającej w jednostce objętości N_0 atomów mających moment magnetyczny. Rozważmy szczególnie prosty przypadek, w którym każdy atom ma spin $1/2$ i związany z nim moment magnetyczny μ_0 . Substancję taką nazywać będziemy **paramagnetykiem**. Przypuśćmy, że substancja ta ma w danej chwili określoną temperaturę bezwzględną T . Nasuwające się pytanie brzmi:

Ile wynosi w takich warunkach średnia wartość składowej momentu magnetycznego $\bar{\mu}$ pojedynczego atomu wzdłuż kierunku pola magnetycznego $\mathbf{B}$?

Skupiamy uwagę na pojedynczym atomie, traktując pozostałe atomy, jakby tworzyły zbiornik ciepła o bezwzględnej temperaturze T (zaniedbujemy oddziaływanie między atomami). Każdy atom może

znaleźć się w jednym z dwóch możliwych stanów: μ_0 lub $-\mu_0$:

$$E = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

$$E = \mu_0 B \quad P_-$$

$$E = -\mu_0 B \quad P_+$$

Prawdopodobieństwo, zgodnie z rozkładem kanonicznym, wynosi:

$$P_+ = C \exp[-\beta E_+] \quad P_- = C \exp[-\beta E_-]$$

funkcja rozdziału, czyli suma po wszystkich stanach (w tym przypadku po dwóch):

$$Z = \exp[-\beta \mu_0 B] + \exp[\beta \mu_0 B]$$

Ponieważ bardziej prawdopodobne jest znalezienie atomu w stanie, w którym jego moment magnetyczny $\bar{\mu}$ jest równoległy do kierunku $\mathbf{B}$, więc średni moment magnetyczny musi być również skierowany zgodnie z $\mathbf{B}$. Jeżeli temperatura T jest duża tzn. jeżeli

$$\frac{\mu_0 B}{k_B T} \ll 1,$$

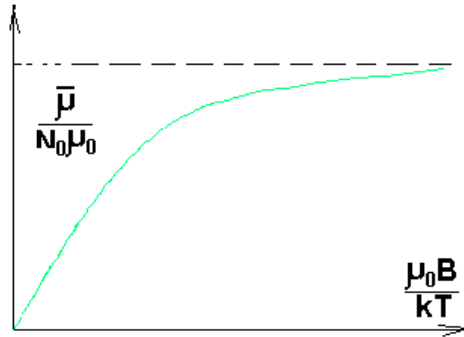
to prawdopodobieństwo równoległego ustawienia się momentu magnetycznego względem kierunku pola będzie prawie takie samo jak prawdopodobieństwo ustawienia antyrównoległego. W takim przypadku orientacje momentów magnetycznych będą prawie zupełnie przypadkowe, czyli $\bar{\mu} \approx 0$. Z drugiej strony, jeżeli temperatura T jest bardzo mała, tzn.

$$\frac{\mu_0 B}{k_B T} \gg 1,$$

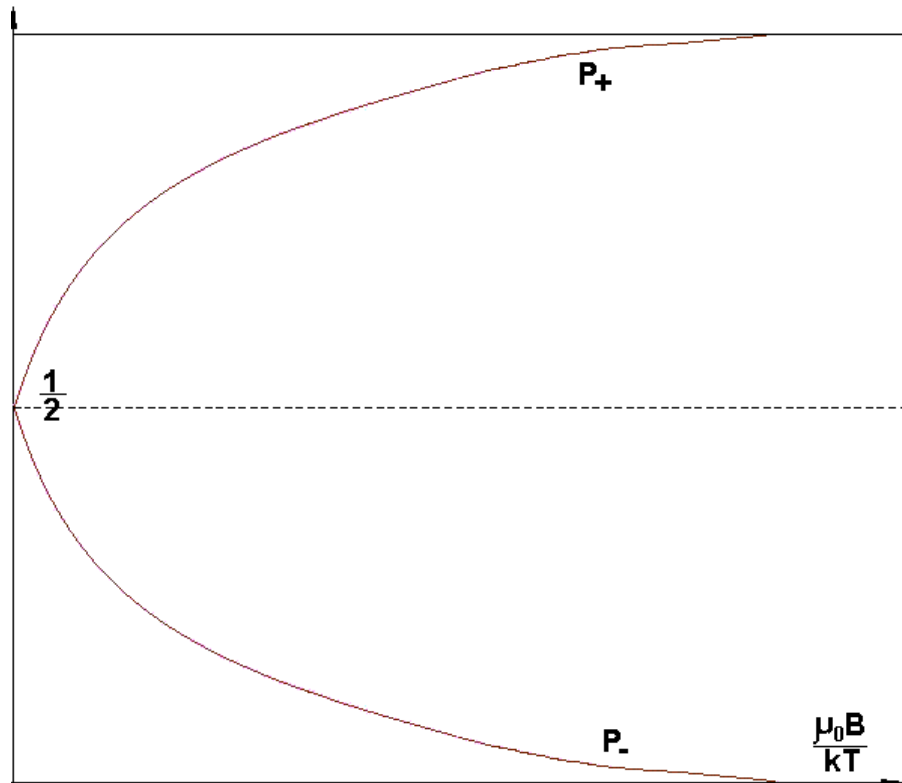
to prawdopodobieństwo równoległego ustawienia się momentu magnetycznego będzie dużo większe niż prawdopodobieństwo ustawienia się antyrównoległego, a zatem $\bar{\mu} \approx \mu_0$. Wyliczmy:

$$\bar{\mu} = P_+ \cdot (\mu_0) + P_- \cdot (-\mu_0) = \mu_0 \frac{\exp[\beta\mu_0 B] - \exp[-\beta\mu_0 B]}{\exp[\beta\mu_0 B] + \exp[-\beta\mu_0 B]}$$

$$\bar{\mu} = \mu_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$



Pole magnetyczne ustawia spiny, a temperatura je rozrzuca.



Wykres prawdopodobieństwa P_+ , że moment magnetyczny μ_j jest skierowany równoległe do pola i prawdopodobieństwa P_- , że moment ten skierowany jest antyrównoległe do pola, gdy indukcja

przyłożonego pola wynosi $\mathbf{B}$, a temperatura bezwzględna T .

Średni moment magnetyczny na jednostkę objętości substancji, czyli tzw. **namagnesowanie** lub **magnetyzacja**, skierowany jest zgodnie z polem magnetycznym, a jego wielkość $\overline{M}$ jest równa:

$$\overline{M}_0 = N_0 \overline{\mu}$$

gdzie N_0 jest liczbą atomów w jednostce objętości.

Prawo Curie

$$\overline{M}_0 = N_0 \cdot \overline{\mu} = N_0 \cdot \mu_0 \cdot \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right)$$

dla $\frac{\mu_0 B}{k_B T} \approx 0$ $\tanh\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right) \approx \frac{\mu_0 B}{k_B T}$

$\overline{M}_0 = \frac{N_0 \mu_0^2 B}{k_B T} = \chi B$, gdzie χ jest stałym współczynnikiem proporcjonalności niezależnym od B i nazywamy go **podatnością magnetyczną** substancji:

$$\chi = \frac{N_0 \mu_0^2}{k_B T}$$

Fakt, że χ jest odwrotnie proporcjonalne do bezwzględnej temperatury, jest znany pod nazwą prawa Curie.

Ogólnie, dla całkowitego momentu pędu J , możemy napisać:

$$\overline{\mu} = \frac{N}{V} g \mu_0 \cdot J \cdot B_J\left(\frac{g \mu_0 J B}{k_B T}\right) \quad \text{gdzie } g \text{ - czynniki Landego, } B_J \text{ - funkcja Brillouina}$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

Ciepło właściwe oscylatora harmonicznego.

Obliczanie ciepła właściwego oscylatora harmonicznego jest kolejnym przykładem na wykorzystanie funkcji rozdziału.

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{- energia oscylatora harmonicznego}$$

Liczymy funkcję rozdziału:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta E_n] = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{\hbar n \omega}{k_B T} + \frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right)\right] = \exp\left[-\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right] \sum_{n=0}^{\infty} \left(\exp\left[-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right]\right)^n = \exp\left[-\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right] \frac{1}{1-q}$$

$$= \exp\left[-\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right] \cdot \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right]} = \frac{\exp\left[-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right]}$$

Średnia energia oscylatora harmonicznego:

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\beta \frac{\hbar \omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega / 2}) \right] = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega \exp\left[-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right]} = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp\left[\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right] - 1}$$

w powyższym wzorze składnik $\frac{\hbar \omega}{2}$ odpowiada za tzw. **energię drgań zerowych**.

$$e^x = x + 1$$

$$e^{\beta \hbar \omega} - 1 \rightarrow 1 + \beta \hbar \omega - 1 = \beta \hbar \omega$$

w przypadku wysokich temperatur:

$$\bar{E} = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{1}{\beta} = \frac{\hbar \omega}{2} + k_B T$$

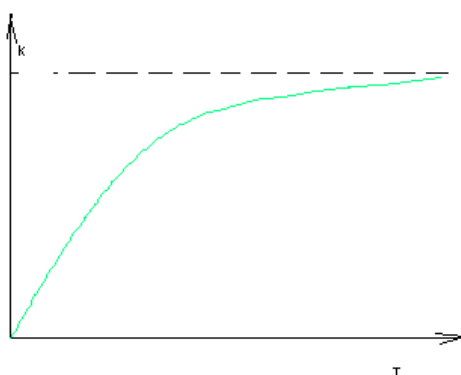
Ciepło właściwe oscylatora harmonicznego wynosi:

$$C_w = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hbar \omega}{\exp\left[\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right] - 1} \right) = \hbar \omega \frac{\exp\left[\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right] \frac{\hbar \omega}{k_B T^2}}{\left(\exp\left[\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right] - 1\right)^2}$$

$$C_w = \frac{(\hbar \omega)^2 \exp\left[\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right]}{k_B T^2 (\exp\left[\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right] - 1)^2}$$

$$\text{Dla } T \rightarrow 0 \quad (\beta \rightarrow \infty) \quad \Rightarrow C_w \rightarrow 0 \text{ (zanik eksponencjalny)}$$

$$\text{Dla } T \rightarrow \infty \quad (\beta \rightarrow 0) \quad \Rightarrow C_w \rightarrow k_B$$



Wniosek:

Dla każdego oscylatora harmonicznego w odpowiednio wysokich temperaturach ciepło właściwe wynosi k_B niezależnie od rodzaju oscylatora (tj. od odległości między poziomami). Jest to zgodne z zasadą ekwipartycji energii i prowadzi do prawa **Dulonga** $\square$ **Petita** dla ciepła molowego ciał stałych.

6. Średnia energia i średnie ciśnienie gazu doskonałego.

Obliczenia przeprowadzimy przy założeniach, że:

- energia oddziaływań jest dużo mniejsza od energii kinetycznej;
- gaz jest niezdegenerowany, czyli danej konfiguracji odpowiada dokładnie jeden stan i jedna energia;
- cząstki są rozróżnialne, każdą możemy śledzić oddzielnie.

$$\varepsilon_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

funkcja rozdziału:
$$Z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right]$$

Powyższą funkcję rozdziału można przedstawić w postaci niezależnych iloczynów:

$$Z = \sum_{n_x} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] \cdot \sum_{n_y} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \sum_{n_z} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right]$$

Pierwszy czynnik oznaczamy jako Z_x

$$Z_x = \sum_{n_x} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right]$$

Obliczenia Z_x można łatwo wykonać, jeżeli skorzystamy z faktu, że dla dowolnego zbiornika o rozmiarach makroskopowych, czyli o dużych L_x , współczynnik przy n_x^2 jest bardzo mały (o ile tylko β nie jest duże, czyli jest to słuszne dla wysokich temperatur).

A zatem kolejne wyrazy tej sumy będą się bardzo mało różnić, czyli z dużym przybliżeniem możemy ją zastąpić całką:

$$Z_x = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] dn_x$$

podstawiamy zmienne:

$$u = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} \frac{\pi \hbar}{L_x} n_x$$

$$du = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} \frac{\pi \hbar}{L_x} dn_x$$

$$Z_x = \int \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \frac{L_x}{\pi \hbar} \exp[-u^2] du = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \frac{L_x}{\pi \hbar} \int_0^{\infty} \exp[-u^2] du$$

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\sqrt{2m}}{\pi \hbar} = \text{const} = b$$

$$Z_x = b \frac{L_x}{\sqrt{\beta}}$$

$$Z_y = b \frac{L_y}{\sqrt{\beta}}$$

$$Z_z = b \frac{L_z}{\sqrt{\beta}}$$

$$Z = Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z = b^3 \frac{L_x \cdot L_y \cdot L_z}{\beta^{\frac{3}{2}}}$$

Ostatecznie dla gazu doskonałego w przybliżeniu klasycznym (tj. wysokich temperatur) otrzymujemy:

$$Z = b^3 \frac{V}{\beta^{\frac{3}{2}}}$$

Mając funkcję rozdziału, możemy policzyć średnią energię cząsteczek gazu:

$$\bar{E} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\ln Z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \underbrace{3 \ln b}_{\text{const}}$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta \right) = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT$$

średnia energia N cząsteczek gazu (n moli): $\bar{E} = N\bar{E} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nN_A kT$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} nRT$$

Średnie ciśnienie gazu doskonałego.

Oznaczmy przez F siłę, z jaką działa cząsteczka w kierunku x na prawą ściankę pudła, w którym gaz jest zamknięty (tzn. ścianę $x=L_x$). F_r - wartość tej siły dla cząsteczki znajdującej się w określonym stanie kwantowym r , w którym energia wynosi ε_r . Przypuśćmy, że przesunęlibyśmy prawą ściankę zbiornika bardzo powoli w prawą stronę o odcinek dL_x . W takim procesie praca, którą wykonałaby cząsteczka na tej ścianie - $F_r dL_x$ - musiałaby być równa ubytkowi energii $-d\varepsilon_r$ tej cząsteczki.

$$F_r dL_x = -d\varepsilon_r \Rightarrow F_r = -\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x}$$

Średnią siłę $\bar{F}$ wywieraną przez cząsteczkę na ścianę naczynia otrzymamy uśredniając siłę F_r po wszystkich możliwych stanach cząsteczki

$$\bar{F} = \sum_r P_r \cdot F_r$$

$$P_r = \frac{1}{Z} \exp[-\beta \varepsilon_r]$$

$$\bar{F}_x = \frac{1}{Z} \sum_r \exp[-\beta \varepsilon_r] \left(-\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x} \right) = \frac{1}{Z} \sum_r \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} (\exp[-\beta \varepsilon_r]) = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial L_x} \sum_r \exp[-\beta \varepsilon_r] = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial L_x} Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}$$

$$\bar{F}_x = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}$$

Pamiętając, że $\ln Z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + 3 \ln b$

$$\bar{F}_x = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x} = \frac{k_B T}{L_x}$$

Dla N cząsteczek wynik musimy pomnożyć przez N.

Obliczamy średnie ciśnienie na ściankę naczynia dzieląc siłę przez powierzchnię $S=L_y L_z$

$$\bar{p} = \frac{N}{L_y L_z} \frac{k_B T}{L_x} = \frac{N k_B T}{V}$$

Jest to równanie stanu dla niezdegenerowanego gazu doskonałego

7. Twierdzenie o wirale w zastosowaniu do gazu doskonałego. Gazy rzeczywiste.

Twierdzenie o wirale.

Powtórka dla pola grawitacyjnego:

$$E_p = -\frac{c}{r}$$

$$\mathbf{F} = -\frac{c}{r^2} \mathbf{r} = m \cdot \mathbf{a}$$

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{F} = m \cdot \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{v}}$$

$$E_p = m \cdot \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{v}}$$

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}) = \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{v}} \Rightarrow \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{v}} = \frac{d}{dt}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}) - \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} = \frac{d}{dt}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}) - v^2$$

$$E_p = M \frac{d}{dt}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}) - \underbrace{M \cdot v^2}_{2\bar{E}_k}$$

$$E_p = M \frac{d}{dt}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}) - \underbrace{M \cdot v^2}_{2\bar{E}_k}$$

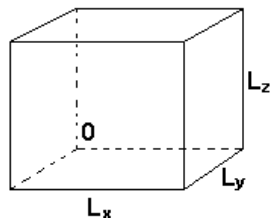
dla układów ograniczonych ta średnia wartość jest równa zero (np. dla ruchu po okręgu iloczyn skalarny równy zero).

Zatem: $\bar{E}_p = -2\bar{E}_k$ (dla stanów związanych energia potencjalna jest ujemna)

Twierdzenie o wirale dla gazu doskonałego.

Rozpatrujemy cząsteczki jednoatomowe jednoatomowego gazu doskonałego.

$$\bar{E}_k = -\frac{1}{2} \overline{\mathbf{r} \cdot \mathbf{F}}$$



Na cząsteczkę działają tylko siły ze strony ścianek IV, V, VI, które znajdują się naprzeciwko punktu 0.

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{F} = 0 \text{ dla I, II, III}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\parallel} + \mathbf{r}_{\perp} \text{ dla IV, V, VI}$$

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{F} = \mathbf{r}_{\parallel} \mathbf{F} + \mathbf{r}_{\perp} \mathbf{F} = \mathbf{r}_{\parallel} \cdot \mathbf{F} = -l \cdot F$$

dla trzech ścianek dostajemy wartość $-3lF$

$$E_k = -\frac{1}{2}(-3lF) = \frac{3}{2}lF$$

$$F = pS = pl^2$$

$$E_k = \frac{3}{2}lpl^2 = \frac{3}{2}pl^3 = \frac{3}{2}pV$$

$$U = E_k = \frac{3}{2}pV$$

Gazy rzeczywiste.

Równanie stanu van der Waalsa jest wynikiem próby uwzględnienia w prosty jakościowy sposób wpływu oddziaływań cząsteczek w równaniu stanu gazu doskonałego.

Występowanie twardego rdzenia w cząsteczce nie pozwala przeniknąć do pewnej objętości wokół niej innej cząsteczki. Jeśli V jest całkowitą objętością substancji, to efektywna objętość dostępna dla jej cząsteczek będzie mniejsza niż V o sumę objętości, do której cząsteczki nie mogą przeniknąć, czyli $V_{ef} = V - Nb$, gdzie b jest stałą charakterystyczną dla rozważanej substancji, zależną od średnicy cząsteczek.

Część przyciągająca energii potencjalnej przejawia się jakościowo w dążeniu do tworzenia stanu związanego. Przy dostatecznie silnym przyciąganiu układ byłby stanem związanym N ciał i niepotrzebne byłoby zewnętrzne ścianki do utrzymywania go. Dlatego możemy założyć, że przyciąganie prowadzi do zmniejszenia się ciśnienia, jakie układ wywiera na zewnętrzne ścianki. Zmniejszenie się ciśnienia jest proporcjonalne do liczby par cząsteczek znajdujących się przy ściankach w warstewce o grubości rzędu zasięgu oddziaływania. Liczba ta jest proporcjonalna do N^2/V^2 . Ponieważ N i zasięg oddziaływania są stałe, to właściwe ciśnienie wynosi:

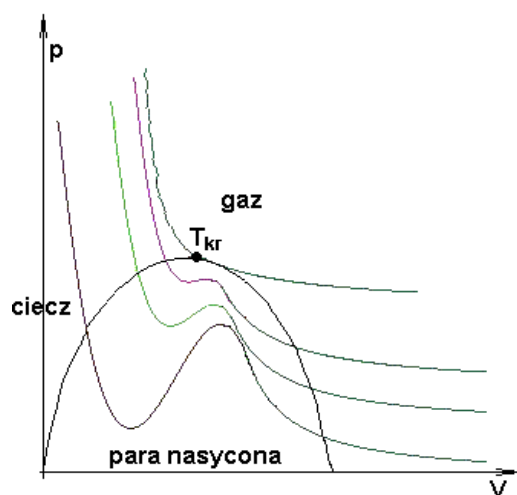
$$p = p_{kin} - a \frac{N^2}{V^2}$$

gdzie a jest kolejną stałą charakterystyczną układu, a p_{kin} ciśnieniem określonym przez równanie stanu.

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

Równanie van der Waalsa ma postać:

$$\left[p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = Nk_B T$$



Na rysunku przedstawiono kilka izoterm opisywanych tym równaniem stanu. W pewnej temperaturze T_{kr} , zwanej temperaturą krytyczną, znika wygięcie izotermy.

Punkt przegięcia *kr* nazywa się punktem krytycznym.

Dla danego T i p równanie van der Waalsa ma na ogół trzy pierwiastki zmiennej V . Ze wzrostem T pierwiastki te zbliżają się do siebie i dla $T = T_{kr}$ zlewają się w punkcie V_{kr} . Stąd w otoczeniu punktu krytycznego równanie stanu musi mieć postać:

$$(V - V_{kr})^3 = 0 \Rightarrow V^3 - 3V_{kr}V^2 + 3V_{kr}^2V - V_{kr}^3 = 0$$

porównując z

$$(V - Nb) \left[p_{kr} + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] = Nk_B T_{kr}$$

otrzymujemy układ trzech równań, z których możemy wyznaczyć wielkości a i b :

$$a = 27 \frac{T_{kr}^2}{(9 - p_{kr})^2} \quad b = \frac{T_{kr}}{9 - p_{kr}}$$

Gdyby mierzyć ciśnienie p w jednostkach p_{kr} , T w jednostkach T_{kr} , V w jednostkach V_{kr}

$$\bar{p} = \frac{p}{p_{kr}} \quad \bar{T} = \frac{T}{T_{kr}} \quad \bar{V} = \frac{V}{V_{kr}}$$

to równanie van der Waalsa:

$$\left(\bar{V} - \frac{N}{8} \right) \left[\bar{p} + \frac{27N^2}{64\bar{V}^2} \right] = Nk\bar{T}$$

Równanie to wyróżnia się tym, że nie zawiera żadnej stałej charakterystycznej substancji. Gdyby założenie van der Waalsa było poprawne, to powyższe równanie byłoby słuszne dla wszystkich substancji.

Twierdzenie, że równanie stanu wyrażone przez $\bar{p}, \bar{T}, \bar{V}$ jest równaniem uniwersalnym dla wszystkich substancji, nazywa się prawem stanów odpowiadających sobie.

Rozwinięcie wirialne

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - a\left(\frac{N}{V}\right)^2$$

$$p = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{Nb}{V} + \frac{N^2 b^2}{V^2} + \dots \right] - \frac{NkT}{V} \cdot \frac{aN}{kTV} =$$

$$\frac{NkT}{V} \left[1 + \underbrace{\left(b - \frac{a}{kT} \right)}_{A(T)} \frac{N}{V} + \frac{b^2}{B(T)} \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right]$$

współczynniki wirialne charakterystyczne dla każdego gazu.

$$A(T) = 0 \Rightarrow b - \frac{a}{kT} = 0 \Rightarrow T = \frac{a}{kb}$$

temperatura Boyle'a:

$$T_B = \frac{a}{kb}$$

W temperaturze Boyle'a gaz rzeczywisty najbardziej przypomina gaz doskonały

He: $T_B = 17,5 \text{ K}$
 Ar: $T_B = 505,4 \text{ K}$
 O₂: $T_B = 520,9 \text{ K}$
 H₂O: $T_B = 2185 \text{ K}$

8. Ogólne równanie stanu gazów doskonałych.

I. Gaz cząstek materialnych (kwadratowy związek dyspersyjny)

Gaz doskonały jest wyidealizowanym układem termodynamicznym (zakłada się zerową objętość cząsteczek gazu i zaniedbuje się ich oddziaływanie poza zderzeniami). Z doświadczeń wynika, że wszystkie gazy dostatecznie rozrzedzone zachowują się w uniwersalny sposób. Gaz doskonały jest idealizacją tego zachowania. Parametrami gazu doskonałego są: P , V , T , N .

$$\boxed{PV = nRT} \text{ lub } \boxed{PV = NkT} \text{ równanie stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona)}$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

1.

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\underbrace{\left(\frac{n_x \Pi}{L_x} \right)^2}_{k_x^2} + \underbrace{\left(\frac{n_y \Pi}{L_y} \right)^2}_{k_y^2} + \underbrace{\left(\frac{n_z \Pi}{L_z} \right)^2}_{k_z^2} \right)$$

$$F = -\text{grad } E \quad F_x = -\frac{\partial E}{\partial l_x}$$

$$F_x = -\frac{\partial}{\partial L_x} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x \Pi}{L_x} \right)^2 \right] = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot 2 \frac{n_x \Pi}{L_x} \cdot \frac{n_x \Pi}{L_x^2} = \frac{\hbar^2}{2m} 2k_x^2 \frac{1}{L_x}$$

$$F_x = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2k_x^2}{L_x} \quad F_y = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2k_y^2}{L_y} \quad F_z = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2k_z^2}{L_z}$$

$$p_x = \frac{F_x}{S}$$

S - powierzchnia ścianki w kierunku x: $S = L_y L_z$

$$p_x = \frac{F_x}{L_y L_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2k_x^2}{L_x L_y L_z}$$

$$p_x = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2k_x^2}{V} \quad p_y = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2k_y^2}{V} \quad p_z = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2k_z^2}{V}$$

$$p_x + p_y + p_z = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{V} = \frac{2\hbar^2 k^2}{2mV} = \frac{2E}{V}$$

$$\bar{p}_x + \bar{p}_y + \bar{p}_z = \frac{2\bar{E}}{V}$$

z prawa Pascala: $\bar{p}_x = \bar{p}_y = \bar{p}_z = \bar{p}$

$$3\bar{p} = \frac{2\bar{E}}{V} \quad \bar{p}V = \frac{2}{3}\bar{E}$$

$$\bar{p}V = \frac{2}{3}\bar{E} \quad (\text{2 w liczniku - wykładnik związku dyspersyjnego; 3 w mianowniku - liczba stopni swobody})$$

$$\text{jeśli } \bar{E} = \frac{3}{2}kT, \text{ to } \bar{p}V = kT$$

dla N cząstek: $\overline{pV} = NkT$ (równanie Clapeyrona)

2. Można równanie wyprowadzić także z funkcji rozdziału (punkt VI)
3. Z twierdzenia o wirale dla gazu doskonałego (punkt VII)
4. Z maxwellowskiego rozkładu prędkości.

II. Gaz fotonowy (liniowy związek dyspersyjny)

Wyprowadzenie jak wyżej: współczynnik 1/3 bo liniowy związek dyspersyjny, a przestrzeń trójwymiarowa. Równanie stanu:

$$\overline{pV} = \frac{1}{3} \overline{E}$$

$$\frac{\overline{E}}{V} = \sigma T^4 \quad \text{prawo Stefana}$$

9. Twierdzenie o ekwipartycji energii (wyprowadzenie i przykłady).

Weźmy układ opisywany za pomocą jego f współrzędnych uogólnionych $q_1, \dots, q_f$ i odpowiednich pędów uogólnionych $p_1, \dots, p_f$. Energia takiego układu E jest wówczas funkcją tych zmiennych: $E = E(q_1, \dots, p_f)$. Często energię możemy przedstawić w postaci

$E = \varepsilon(p_i) + E'(q_1, \dots, p_f)$, gdzie ε_i jest funkcją jedynie jednej zmiennej, np. określonego pędu p_i , a E' zależy od wszystkich pozostałych zmiennych z wykluczeniem tej zmiennej.

Założmy, że badany układ znajduje się w równowadze cieplnej ze zbiornikiem ciepła o temperaturze bezwzględnej T . Jaka jest wówczas wartość średniego przyczynku energii pochodzącego od ε_i ?

$$\overline{\varepsilon_i} = \frac{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \varepsilon_i dq_1, \dots, dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1, \dots, dp_f}$$

$$\overline{\varepsilon_i} = \frac{\int e^{-\beta E(\varepsilon_i + E')} \varepsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E(\varepsilon_i + E')} dq_1 \dots dp_f} = \frac{\int e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i \cdot \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \cdot \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_1 \dots dp_f} =$$

$$= \frac{\int e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i}{\int e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\int e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i \right)}{\int e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i$$

Zastanówmy się teraz nad takim szczególnym przypadkiem, kiedy ε_i jest funkcją kwadratu p_i , jak to jest w przypadku, gdy ε_i przedstawia energię kinetyczną.

Założmy więc, że ε_i ma postać $\varepsilon_i = b p_i^2$ b - stała dowolna, (np.: $\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$)

$$\bar{\varepsilon}_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy$$

zatem

$$\ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i \right) = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy \right)$$

$$\bar{\varepsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta}$$

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} kT$$

Jeżeli układ znajduje się w stanie równowagi w temperaturze bezwzględnej, to każdy wyraz niezależny we wzorze na energię zawierający kwadrat pędu lub współrzędnej ma tę samą średnią wartość równą 1/2 kT.

Przykład 1 Gaz doskonały

Cząsteczki gazu 1-atomowe

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \Rightarrow 3 \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kT$$

$$\bar{\varepsilon}^{\text{mol}} = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT$$

$$c_v^{\text{mol}} = \frac{3}{2} R \quad c_p^{\text{mol}} = c_v^{\text{mol}} + R = \frac{5}{2} R \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} \approx 1,67$$

Cząsteczki gazu 2-atomowe

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} (L_1^2 + L_2^2)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT$$

$$\bar{\varepsilon}^{\text{mol}} = \frac{5}{2} RT \quad c_v^{\text{mol}} = \frac{5}{2} R \quad c_p^{\text{mol}} = \frac{7}{2} R \quad \kappa = \frac{7}{5} = 1,4$$

Cząsteczki gazu 3 lub więcej-atomowe (wieloatomowe)

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2} + \frac{L_3^2}{2I_3}$$

$$\bar{\varepsilon}^{\text{mol}} = \frac{6}{2} RT$$

$$c_v^{\text{mol}} = 3R \quad c_p^{\text{mol}} = 4R \quad \kappa = \frac{4}{3} = 1,33$$

Przykład 2

Ruchy Browna - chaotyczne ruchy większych cząstek w zawiesinach

$$\frac{\overline{p_x^2}}{2m} = \frac{1}{2} kT \quad \frac{m\overline{V_x^2}}{2} = \frac{1}{2} kT \quad \overline{V_x^2} = \frac{kT}{m} \neq 0$$

$$\overline{V_x^2} \neq 0 \quad \text{stąd wniosek, że cząsteczka zawsze jest w ruchu.}$$

Przykład 3 (Oscylator harmoniczny)

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2, \quad F_x = -\alpha x$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT \quad \text{energia oscylatora}$$

Ciało stałe jako zbiór oscylatorów trójwymiarowych: $\bar{\varepsilon} = 3kT \quad \bar{\varepsilon}^{\text{mol}} = 3RT$

$$c_v^{\text{mol}} = 3R \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Prawo Dulonga - Petita:

Wszystkie ciała stałe mają molowe ciepło właściwe równe $25 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Prawo to powinno być słuszne dla zbioru oscylatorów harmonicznych w przybliżeniu wysokotemperaturowym. Dosyć dobrze zgadza się z doświadczeniem, za wyjątkiem niektórych substancji, np.:

$$\text{krzem} - 20 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{diament} - 6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Odstępstwa mogą być spowodowane poprawkami anharmonicznymi, które stają się szczególnie istotne w wysokich temperaturach.

10. Maxwellowski rozkład prędkości.

Przestrzeń fazowa.

Do pełnego opisu układu potrzebna jest w mechanice klasycznej znajomość współrzędnych uogólnionych (q) i pędów uogólnionych (p). Przestrzeń, która jest zbudowana na tych współrzędnych i pędach, to **przestrzeń fazowa**.

f - liczba stopni swobody

$P_r \propto \exp[-\beta E_r]$ - dla rozkładu kanonicznego i wybranego poziomu energetycznego.

W mechanice klasycznej możemy zapisać:

$$P(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f = C \cdot \exp[-\beta E(q_1, \dots, q_f)] dq_1 \dots dq_f;$$

$$\int P(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = 1 \quad \text{- warunek normalizujący}$$

Maxwellowski rozkład prędkości.

Rozważamy gaz w stanie równowagi. Jaki jest rozkład prędkości cząsteczek takiego gazu?

Założmy, że w naszych warunkach dozwolony jest klasyczny opis cząsteczek gazu i zajmijmy się szczegółowiej dowolną jednoatomową jego cząsteczką. Taka cząsteczka przedstawia dla nas niewielki, wyróżniony układ znajdujący się w kontakcie termicznym ze zbiornikiem ciepła złożonym z pozostałych cząsteczek gazu i mającym temperaturę T . W przypadku, gdy można zaniedbać siły zewnętrzne, energia naszej cząsteczki jest po prostu jej energią kinetyczną

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m V^2 = \frac{p^2}{2m}$$

Możemy postawić teraz pytanie, jakie jest prawdopodobieństwo, że wektor położenia cząsteczki ma wartość z przedziału $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$ oraz że jednocześnie wartości pędu cząsteczki znajdują się w przedziale $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$.

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3r d^3p \propto \exp\left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m}\right)\right] d^3r d^3p$$

$$P(\mathbf{r}, V) d^3r d^3V \propto \exp\left[-\frac{1}{2} \beta m V^2\right] d^3r d^3V$$

gdzie $d^3V = dV_x dV_y dV_z$ oraz $d^3r = dx dy dz$

Można zapytać, ile cząsteczek ma prędkość w określonym przedziale prędkości.

$$\boxed{f(V) d^3V}$$

- średnia liczba cząsteczek na jednostkę objętości, które mają prędkość zawartą w przedziale $\mathbf{V}, \mathbf{V} + d\mathbf{V}$.

Ponieważ N cząsteczek gazu porusza się niezależnie, prawie nie oddziałując na siebie, więc gaz ten przedstawia statystyczny zbiór cząsteczek, z których pewien ułamek określany prawdopodobieństwem $P(\mathbf{r}, V)$ znajduje się pomiędzy $\mathbf{r}$ i $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, a prędkość pomiędzy V i $V + dV$. Średnia liczba $f(V) d^3V$ jest zatem równa iloczynowi prawdopodobieństwa $P(\mathbf{r}, V) d^3r d^3V$ i całkowitej liczby cząsteczek N podzielonemu przez element objętości d^3r . Zatem

$$f(V)d^3V = \frac{NP(r,V)d^3rd^3V}{d^3r}$$

$$f(V)d^3V = C \exp\left[-\frac{1}{2}\beta m V^2\right] d^3V$$

gdzie C jest współczynnikiem proporcjonalności.

Równanie to nosi nazwę **maxwellowskiego rozkładu prędkości**.

Zauważmy, że ani prawdopodobieństwo $P(r, V)$, ani też średnia liczba f nie zależą od położenia r cząsteczki, ponieważ nie może mieć ona uprzywilejowanego położenia w przestrzeni, w przypadku gdy na układ nie działają żadne siły zewnętrzne. $P(r, V)$ zależy tylko od modułu wektora $\mathbf{V}$, a nie zależy od kierunku.

Rozkład szybkości.

$F(V)dV$ - średnia liczba cząsteczek na jednostkę objętości, których szybkość $|V|$ znajduje się pomiędzy V i $V+dV$

$$F(V)dV = 4\pi V^2 f(V)dV$$

$$F(V)dV = 4\pi V^2 C \cdot \exp\left[-\frac{mV^2}{2kT}\right] dV$$

Zależność $F(V)$ jako funkcję modułu prędkości pokazuje poniższy rysunek. Szybkość $V = \tilde{V}$ odpowiadająca maksimum rozkładu $F(V)$ nosi nazwę najbardziej prawdopodobnej szybkości. Można ją znaleźć przyrównując do zera pochodną:

$$\frac{dF}{dV} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dV} \left[4\pi V^2 C \exp\left[-\frac{mV^2}{2kT}\right] \right]$$

$$\left[-\beta m V \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m V^2\right) \right] V^2 + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m V^2\right) 2V = 0$$

$$\tilde{V} = \sqrt{\frac{2}{\beta m}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

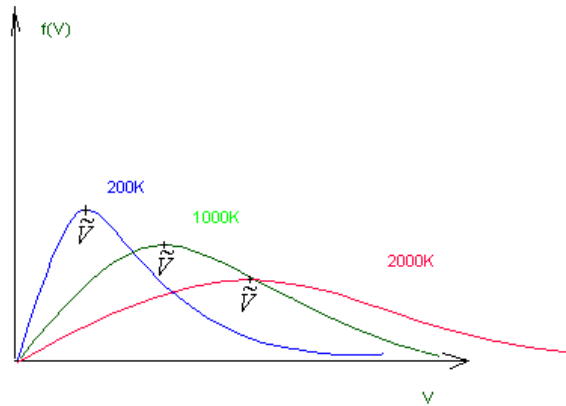
Np. dla cząsteczek azotu w temperaturze pokojowej $\tilde{V} = 420 \frac{m}{s}$

Po normalizacji, maxwellowski rozkład szybkości ma postać:

$$F(V) dV = 4\pi V^2 \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{mV^2}{2kT} \right] dV$$

Liczymy średnią energię cząsteczki gazu doskonałego:

$$\overline{\varepsilon_K} = \int_0^\infty \frac{mV^2}{2} F(V) dV = \int_0^\infty 2\pi V^4 m \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{mV^2}{2kT} \right] dV = \frac{4kT}{\sqrt{\pi}} \underbrace{\int_0^\infty x^4 \exp(-x^2) dx}_{\frac{3}{8}\sqrt{\pi}} = \frac{3}{2} kT$$



11. Entropia gazu doskonałego; równanie adiabaty.

Entropia gazu doskonałego.

$pV = nRT$ - równanie stanu gazu doskonałego

$Tds = dE + \bar{p}dV$ - równanie stanu dla nieskończenie małego procesu kwazistatycznego.

$$E = nc_v T \quad pV = nRT$$

$$dE = nc_v dT \quad \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$TdS = nc_v dT + p dV$$

$$dS = nc_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

$$dS = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}; \quad \text{całkujemy} \quad \int_{S_o}^S dS = \int_{T_o}^T nc_v \frac{dT}{T} + \int_{V_o}^V nR \frac{dV}{V}$$

$$S - S_o = nc_v \ln T - nc_v \ln T_o + nR \ln V - nR \ln V_o$$

$$S(T, V) = S(T_o, V_o) + n \left[c_v \ln \frac{T}{T_o} + R \ln \frac{V}{V_o} \right]$$

równanie to zależy tylko od wartości początkowych i końcowych.

Równanie adiabaty.

$$dQ=0; \quad dS=0$$

$$nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0; \quad \frac{c_v}{R} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

$$\frac{c_v}{R} \ln T + \ln V = \text{const.}$$

$$\ln \left(T^{\frac{c_v}{R}} V \right) = \text{const.}$$

$$T^{\frac{c_v}{R}} \cdot V = \text{const.} \quad - \text{równanie adiabaty we współrzędnych } (T, V)$$

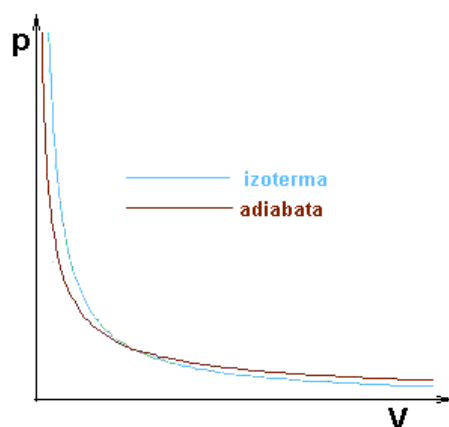
$$T^{\frac{c_v}{R}} V = \text{const}^{\frac{R}{c_v}}; \quad T \cdot V^{\frac{R}{c_v}} = \text{const.}$$

$$T = \text{const.} / V^{\frac{R}{c_v}} \quad pV = nRT$$

$$pV = nR \frac{\text{const}}{V^{\frac{R}{c_v}}}; \quad pV^{1+\frac{R}{c_v}} = \text{const}; \quad pV^{\frac{R+c_v}{c_v}} = \text{const}$$

$$pV^{\kappa} = \text{const} \quad \text{równanie adiabaty we współrzędnych } (p, V)$$

$$\kappa = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} \quad \kappa > 1$$



Przykład przemiany adiabatycznej: rozchodzenie się fal dźwiękowych w powietrzu.

$$c_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dE + p dV}{dT} \right)_p = \frac{\partial E}{\partial T} \bigg|_p + p \frac{dV}{dT} \bigg|_p = c_V + p \frac{R}{p} = c_V + R$$

12. Zasady termodynamiki i związki statystyczne. Sprawność silnika. Cykl Carnota.

Podstawowe twierdzenia termodynamiki statystycznej.

Zerowa zasada termodynamiki:

Jeżeli dwa układy znajdują się w stanie równowagi z trzecim układem, to muszą znajdować się w stanie równowagi względem siebie.

"I" zasada termodynamiki:

- dla układu izolowanego $E = \text{const}$

- dla układu oddziałującego $dE = dW + dQ$

"II" zasada termodynamiki:

W sformułowaniu entropowym:

- układ izolowany $\Delta S \geq 0$ (entropia zawsze rośnie)

- układ oddziałujący $dS = \frac{dQ}{T}$ (pochłanianie ciepła powoduje wzrost entropii).

Dla silnika: niemożliwe jest zbudowanie takiego silnika, który w całości zamieniałby ciepło na pracę (tzn. nie istnieje perypetum mobile drugiego rodzaju).

Dla sprawności: sprawność każdego silnika jest mniejsza niż: $(T-T')/T$.

"III" zasada termodynamiki:

Jeżeli $T \rightarrow 0_+ \Rightarrow S \rightarrow S_0$ gdzie S_0 jest stałą uniwersalną niezależną od rodzaju materiału

Związki statystyczne.

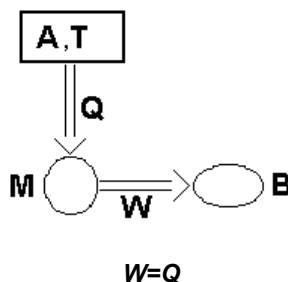
$P \sim \Omega$ - liczba stanów dozwolonych

$S = k \ln \Omega \Rightarrow \Omega = \exp\left(\frac{S}{k}\right)$ pozwala na przejście między mikro- a makroskopowym opisem

$P \sim \exp\left(\frac{S}{k}\right)$ prawdopodobieństwo, że układ makroskopowy znajduje się w stanie o danej entropii S

Sprawność silnika

Silnik, który nie może istnieć w przyrodzie:



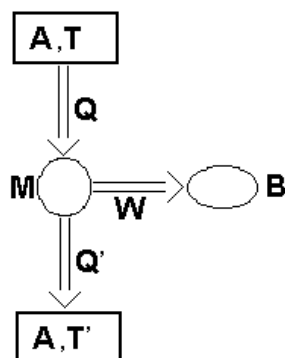
Musi być spełniony warunek:

$$\Delta S \geq 0$$

tymczasem mamy:

$$\Delta S^* = -\frac{Q}{T} < 0$$

Silnik, który może istnieć w przyrodzie:



Aby silnik działał prawidłowo, musi spełniać zasady termodynamiki:

$$1. \quad W = Q - Q' \Rightarrow Q' = Q - W$$

$$2. \quad \Delta S^* = \Delta S + \Delta S' = \frac{-Q}{T} + \frac{Q}{T'} \geq 0$$

$$\frac{-Q}{T} + \frac{Q - W}{T'} \geq 0$$

$$\frac{W}{T'} \leq \frac{Q}{T'} - \frac{Q}{T}$$

$$\frac{W}{T'} \leq Q \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) = Q \left| \frac{T - T'}{T'T} \right|$$

sprawność:

$$\eta = \frac{W}{Q} \leq \frac{T - T'}{T} = 1 - \frac{T'}{T}$$

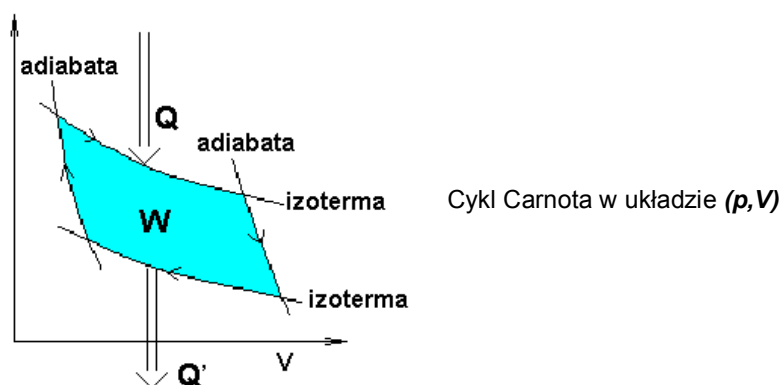
$$\boxed{\eta \leq 1 - \frac{T'}{T}}$$

tak musi być, aby silnik spełniał zasady termodynamiki

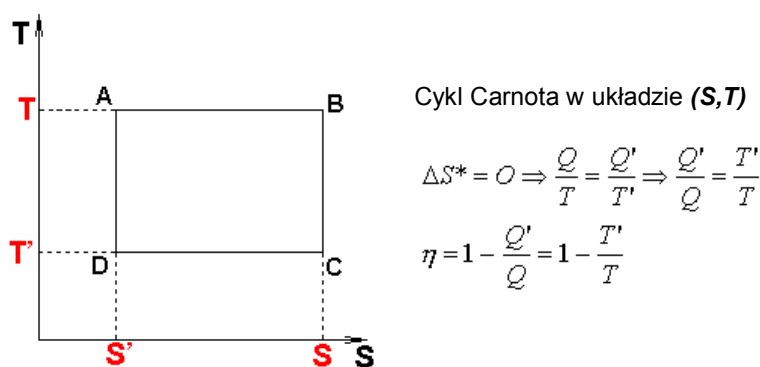
Cykl Carnota

Silnik to układ termodynamiczny podlegający procesowi cyklicznemu, tzn. procesowi, w którym stan końcowy jest identyczny ze stanem początkowym. Cykl Carnota składa się z następujących procesów:

- pobranie ciepła $Q > 0$ ze zbiornika o temperaturze T ,
- przekazanie ciepła $Q > 0$ do zbiornika o temperaturze T' , T ,
- wykonanie pracy $W > 0$.



$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T}{T'}$$



Pompy ciepłe: odwracamy cykl w silniku cieplnym.

13. Potencjały termodynamiczne (wyprowadzenia) i tożsamości Maxwella.

Warunki równowagi

1. W układzie odosobnionym całkowita energia układu jest stała. Entropia układu, zgodnie z definicją, jest równa $S = k \ln \Omega$. Z podstawowego postulatu wynika, że gdy układ jest w stanie równowagi, wtedy z równym prawdopodobieństwem znajdziemy go w każdym z jego stanów dozwolonych $P \sim \Omega = \exp(S/k)$

Nawet małemu maksimum wartości entropii $S = k \ln \Omega$ odpowiada bardzo ostre maksimum samej liczby stanów Ω , a wobec tego i prawdopodobieństwa P .

Stan równowagi układu odosobnionego charakteryzuje się wartościami parametru układu takimi, by: S = maksimum.

2. Dla układu oddziałującego termicznie $T=const$, $V=const$

$$T' = T = const \quad A^* = A + A' \quad S^* = S + S'$$

$$V = const \quad \Omega^* = \Omega \cdot \Omega' \quad \Delta S^* = \Delta S + \Delta S'$$

3.

$$E^* = E + E' = const \quad W = 0$$

$$Q' = \Delta E' = -\Delta E \quad \Delta S' = \frac{Q'}{T'} = \frac{-\Delta E}{T'}$$

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' = \Delta S - \frac{\Delta E}{T'} = -\frac{\Delta E - T' \Delta S}{T'}$$

$$\Delta S^* = -\frac{\Delta E - T' \Delta S}{T'}$$

4.

5. Stanem równowagi izolowanego mechanicznie układu utrzymywanego w stałej temperaturze jest stan o minimalnej energii swobodnej.

Uwaga! Często zamiast E piszemy U (energia wewnętrzna układu)

$$\text{Weźmy nową funkcję: } \Delta F = \Delta U - T' \Delta S$$

$$\boxed{F \equiv U - T' S}$$

$$\Delta S^* = -\frac{\Delta F}{T'}$$

$$S^* = \max \Rightarrow F = \min$$

6.

W stanie równowagi $T'=T$

$F=U-TS$ -minimalizuje się w stanie równowagi

$$\boxed{F = U - TS} \quad - \text{energia swobodna}$$

7.

Inny sposób:

8. $P(E) \sim \Omega(E) \cdot e^{-\beta E}$
 9. $\Omega(E) = e^{S/K}$
 10. $P(E) \sim e^{S/K} \cdot e^{-\beta E} = e^{-\beta(E-ST)} = \max$
 11. $\beta(E-ST) = \min$
 12. $F = E - ST - \min$
 13. $dF = d(U - TS) = \frac{dU}{T} - \frac{d(TS)}{T} - SdT$
 14.

$$dF = -pdV - SdT \quad \text{żeby istniało minimum, to } dF = 0$$

15.

$$\text{Jeśli } V, T = \text{const} \Rightarrow dF = 0$$

16. Funkcja F opisuje układ w kontakcie termicznym z otoczeniem - minimalizuje się w stanie równowagi

17. $p = \text{const}, T = \text{const}$

$$\Delta E' = -\Delta E$$

$$Q = \Delta E' + p' \Delta V'$$

$$\Delta V' = -\Delta V$$

$$Q' = -\Delta E - p' \Delta V$$

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' = \Delta S + \frac{Q'}{T'} = \Delta S + \frac{-\Delta E - p' \Delta V}{T'} = -\frac{\Delta E + p' \Delta V - T' \Delta S}{T'}$$

18.

$$G := E - T' S + p' V$$

$$\boxed{G \equiv E - T' S + p' V}$$

entalpia swobodna Gibbsa

$$\Delta S^* = -\frac{\Delta G}{T'} \geq 0$$

19.

$$\Delta G \leq 0$$

czyli ma min. w stanie równowagi

$$G = U - TS + pV$$

$$dG = Tds - pdV - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$T, p - const \Rightarrow dG = -SdT + Vdp = 0$$

20.

Stanem równowagi układu utrzymywanego w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu jest stan o minimalnej entalpii swobodnej.

Potencjały termodynamiczne.

1.

$$U \equiv E \quad - \text{energia wewnętrzna}$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dU = 0 \Leftrightarrow S = const, V = const$$

układ izolowany (bez wykonania pracy)

2.

$$F = U - TS \quad - \text{energia swobodna}$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$T, V = const \Rightarrow dF = 0$$

oddziałuje termiczne (przekazuje energię bez pracy)

3.

$$H = U + pV \quad - \text{entalpia}$$

$$dH = Tds + Vdp$$

$$S, p = const \Rightarrow dH = 0$$

nie przekazuje ciepła, wykonuje pracę, zmienia objętość

4.

$$G = U - TS + pV = H - TS \quad \text{- entalpia swobodna}$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$T, p = \text{const} \Rightarrow dG = 0$$

wykonuje pracę przekazuje ciepło

Potencjały termodynamiczne są różniczkami zupełnymi.

Można pokazać, że $F = -kT \ln Z$

Tożsamości Maxwella.

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

14. Prawo Steana-Boltzmana. Prawo Wina.

PRAWO STEFANA-BOLTZMANNA

$$\text{do fotonów: } \bar{p} = \frac{1}{3} \frac{E}{V}$$

Dla fotonów nie jest zachowana liczba cząstek i w związku z tym ciśnienie nie zależy od objętości: (fotonu tworzą się lub znikają na ściankach naczynia):

$$T = \text{const} \Rightarrow p = \text{const}$$

$$3pV = E$$

$$\begin{cases} dE = 3pdV + \overbrace{3Vdp}^{=0} = 3pdV & \Rightarrow & 4pdV = TdS \\ dE = TdS - pdV \end{cases}$$

$$\frac{4p}{T} = \frac{dS}{dV} \Big|_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{4p}{T} = \frac{dp}{dT} \Big|_R \quad \Rightarrow \quad \frac{4dT}{T} = \frac{dp}{p} \quad \Rightarrow \quad \ln(p) = 4 \ln(T) + C(V)$$

$$p = CT^4$$

$$E = 3pV = 3CT^4 \cdot V$$

$$\boxed{\frac{E}{V} = \sigma T^4}$$

prawo Stefana (1879 r)

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \quad - \text{stała Stefana-Boltzmann}$$

Prawo Wiena

Rozkład Plancka

$$\rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda \quad \rho(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi^5 c}{15} \frac{1}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} d\lambda$$

$$\frac{d\rho}{dT} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{d\lambda} \left[\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right) \right] = 0$$

$$\text{Jeżeli:} \quad \alpha \equiv \frac{hc}{\lambda kT} \quad \text{to} \quad 5(e^\alpha - 1) = e^\alpha \alpha$$

Jest to równanie nieliniowe, którego rozwiązanie możemy znaleźć w następujący sposób:

$$\text{Jeżeli:} \quad \alpha > 1 \quad \Rightarrow \quad e^\alpha \gg 1 \quad \Rightarrow \quad 5e^\alpha \approx e^\alpha \alpha \quad \Rightarrow \quad \alpha \approx 5$$

$$\text{Dokładnie:} \quad \alpha \approx 4.966$$

Ostatecznie:

$$\lambda_{\max} = \frac{C}{T} = \frac{2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}}{T}$$

15. Stan równowagi pomiędzy fazami; równanie Clausiusa - Clapeyrona.

$$p, T = \text{const} \quad \Rightarrow \quad G = \min$$

Oznaczamy przez N_1 liczbę cząsteczek substancji znajdujących się w fazie 1, a przez N_2 liczbę cząsteczek substancji znajdujących się w postaci odpowiadającej fazie 2.

$$N_1 + N_2 = N = \text{const}$$

Czy w stanie równowagi scharakteryzowanym określoną temperaturą T i ciśnieniem będzie istnieć tylko faza 1, czy tylko faza 2, czy też będą mogły istnieć obie fazy równocześnie? Ponieważ utrzymujemy stałe wartości temperatury T i ciśnienia p , więc na te pytania można odpowiedzieć badając całkowitą energię swobodną G układu.

$$G = \bar{E} - TS + pV = \min$$

$$G = G_1 + G_2 \quad \text{gdzie } G_1 \text{ jest energią swobodną fazy 1, a } G_2 \text{ jest energią swobodną fazy 2.}$$

W zadanej temperaturze i ciśnieniu średnia energia, entropia i objętość poszczególnych faz układu są proporcjonalne do dostępnej przestrzeni fazowej:

$$G_1 = N_1 g_1, \quad G_2 = N_2 g_2$$

$$\boxed{g_i(T, p)}$$

$\equiv$ energia swobodna liczona na cząsteczkę i -tej fazy w określonej temperaturze T i przy ciśnieniu p .

$$G = N_1 g_1 + N_2 g_2$$

Jeżeli obie fazy współistnieją w stanie równowagi, wartości N_1 i N_2 muszą być takie, by G było minimalne. Więc G musi pozostać stałe dla nieskończenie małych zmian N_1 i N_2 , a więc

$$dG = g_1 dN_1 + g_2 dN_2 = 0$$

$$dN_2 = -dN_1$$

$$\underbrace{(g_1 - g_2)}_{=0} dN_1 = 0$$

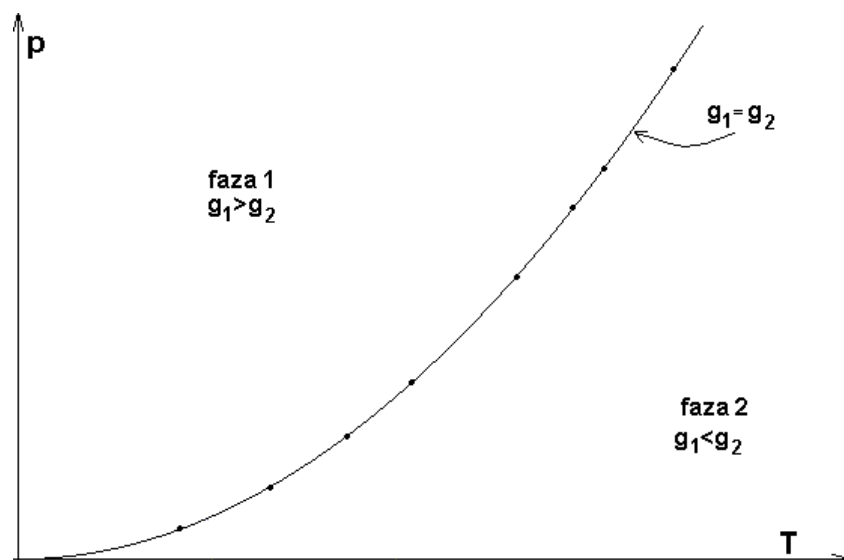
Dla współistnienia dwóch faz w stanie równowagi

$$g_1 = g_2$$

Jeżeli T i p są takie, że $g_1 < g_2$, to G ma minimalną wartość, o ile wszystkie cząsteczki substancji znajdują się w fazie 1, tak że $G = N g_1$. Wtedy w stanie równowagi może istnieć tylko faza 1.

Jeżeli T i p są takie, że $g_1 > g_2$, to G ma wartość min., gdy wszystkie cząsteczki substancji są w fazie 2, tak że $G = N g_2$. Wtedy tylko faza 2 może istnieć w stanie równowagi.

Natomiast, jeżeli T i p mają takie wartości, że $g_1 = g_2$, dowolna liczba N_1 cząsteczek fazy 1 może współistnieć w stanie równowagi z N_2 cząsteczkami.



Miejsce geometryczne punktów odpowiadających takim wartościom T i p , dla których $g_1 = g_2$, przedstawia *krzywa równowagi faz*, wzdłuż której obie fazy mogą współistnieć w stanie równowagi.

Równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$g_1 = g_2 \quad \Rightarrow \quad dg_1 = dg_2$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad dg_1 = \frac{dG_1}{N_1}$$

$$dg_1 = -s_1 dT + v_1 dp \quad dg_2 = -s_2 dT + v_2 dp$$

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp \quad (s_2 - s_1)dT = (v_2 - v_1)dp$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta S^{mol}}{\Delta V^{mol}}}$$

Zauważmy, że jeżeli mamy do czynienia z jakąś ilością substancji, złożoną np. z N cząsteczek, to zmianę entropii i objętości związaną z transformacją fazy można obliczyć jako:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Ponieważ przy zmianie stanu skupienia zachodzi także zmiana entropii, więc musi nastąpić pochłanianie ciepła. To utajone ciepło przemiany fazowej L_{12} określamy jako ciepło pochłonięte w przypadku, gdy określona ilość fazy 1 przechodzi w fazę 2, o ile obie fazy współistnieją w stanie równowagi. Ponieważ proces zachodzi w stanie w temperaturze T , to równanie Clausiusa - Clapeyrona może być napisane w postaci :

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T\Delta V}}$$

Na przykład: dla danej przemiany mierząc zależność temperatury przemiany od ciśnienia możemy określić ciepło przemiany.

16. Układy otwarte. Statystyki kwantowe. Granica klasyczna.

μ_i - potencjał chemiczny -tego składnika różnych składników

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{\sigma} \mu_i dn_i \quad dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^{\sigma} \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{\sigma} \mu_i dn_i \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{\sigma} \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p}$$

Każdy składnik dyfunduje do fazy, w której ma mniejszy potencjał chemiczny.

Duży zespół kanoniczny.

Zespół kanoniczny

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad F = \min, \quad F = -kT \ln Z$$

Duże otoczenie z określoną liczbą cząstek utrzymuje temperaturę; stała objętość, potencjał chemiczny. Zmiana ciepła i zmiana liczby cząstek nie zaburza otoczenia.

E_0 - całkowita energia-stała
 N_0 - całkowita liczba cząstek-stała
 S_0 - entropia otoczenia

$$S_0 \left(\underbrace{E_0 - E_r}_{E'}, \underbrace{N_0 - N_r}_{N'} \right) = S_0(E_0, N_0) = S_0(E_0, N_0) - \underbrace{\left(\frac{\partial S_0}{\partial E} \right)_N}_{\frac{1}{T}} \cdot E_r - \underbrace{\left(\frac{\partial S_0}{\partial N} \right)_E}_{-\frac{\mu}{T}} \cdot N_r$$

$$\underbrace{dE}_{=0} = T dS - \underbrace{p dV}_{=0} + \mu dN \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}$$

$$S_0(E_0 - E_r, N_0 - N_r) = S_0 - \frac{E_r}{T} + \frac{\mu N_r}{T}$$

$$P \sim e^{S/k}$$

$$P_{r,N} \sim \exp[-\beta(E_r - \mu N_r)]$$

$$P_{r,N} \sim \frac{1}{Z_d} \exp[-\beta(E_r - \mu N_r)]$$

$$Z_d = \sum_{r,N} \exp[-\beta(E_r - \mu N_r)]$$

duża funkcja rozdziału

$$\text{Potencjał: } \Omega \equiv F - \mu N = -kT \ln Z_d$$

Duża funkcja rozdziału:

Prawdopodobieństwo dotyczące ilości cząstek w danym stanie kwantowym dla małego układu oddziałującego cieplnie (bez pracy) z otoczeniem.

Statystyki kwantowe

Założmy, że cząstki gazu doskonałego są nierozróżnialne, nie możemy śledzić indywidualnej cząstki. Wybieramy jakiś poziom energetyczny i obserwujemy jego obsadzenie - podukład. Jest to układ otwarty.

W gazie doskonałym

$$E(n_r) = n_r \cdot \varepsilon_r \quad - \text{nie ma energii oddziaływania, energie sumują się od każdej cząsteczki.}$$

Wtedy dla podukładu- dla konkretnego poziomu energetycznego

$$Z_d(r) = \sum_{n_r} \left[e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu_r)} \right]^{n_r} \quad - \text{obsadzenie danego poziomu}$$

Mamy dwa rodzaje cząsteczek:

1. fermiony (o spinie połówkowym) $n_r=0,1$, np. elektrony,
2. bozony (o spinie całkowitym) $n_r=0,2,\dots,\infty$ np. fotony.

dla fermionów

$$Z_d^F(r) = \sum_{n_r=0}^1 \left[e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} \right]^{n_r} = 1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}$$

Dla bozonów:

$$Z_d^B(r) = \sum_{n_r=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} \right]^{n_r} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}}$$

$$\Omega = -kT \ln Z_d$$

$$\Omega^F(r) = -kT \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)})$$

$$\Omega^B(r) = kT \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)})$$

Średnia liczba cząsteczek:

$$\bar{n}_r = \frac{1}{Z_d} \cdot \sum_{n_r} n_r e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu n_r)} = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = - \frac{\partial}{\partial \mu} (kT \ln Z_d)$$

$$\bar{n}_r^F = - \frac{\partial \Omega^F(r)}{\partial \mu} = kT \cdot \frac{e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} \cdot \beta}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}} \quad \bar{n}_r^B = - \frac{\partial \Omega^B(r)}{\partial \mu}$$

$$\boxed{\bar{n}_r^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1}}$$

$$\boxed{\bar{n}_r^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} - 1}}$$

są to tzw. **statystyki kwantowe**

Dla całego układu:

$$Z_d = \prod_r Z_d(r)$$

$$\Omega = \sum_r \Omega(r)$$

Granice klasyczne

Dla małych n_r pomijamy jedynkę w mianowniku

$$\overline{n_r} \approx e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} = \underbrace{e^{+\beta\mu}}_{\xi} \cdot e^{-\beta\varepsilon_r} = \xi e^{-\beta\varepsilon_r}$$

ξ - parametr zwyrodnienia

Jeżeli $\xi \ll 1$ gaz jest niezwyrodniały, wtedy możemy używać przybliżenia klasycznego.

$$N = \sum_r \overline{n_r} = \xi \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} = \xi \cdot Z_1 \quad \Rightarrow \quad \xi = \frac{N}{Z_1}$$

Z_1 - zwykła funkcja rozdziału

$$\boxed{\overline{n_r} = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta\varepsilon_r}} \quad \text{- wzór Maxwella - Boltzmannna (statystyka klasyczna)}$$

Statystyka klasyczna dobrze działa dla małego parametru zwyrodnienia. Dla dużej wartości parametru zwyrodnienia musimy używać statystyki kwantowej.

Zwykła funkcja rozdziału dla gazu klasycznego wynosi:

$$Z_{\text{klas}} = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}} = \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \frac{V}{\beta^{3/2}}$$

Przykłady:

dla elektronów $\left(\frac{V}{N} \propto 10^{-30} \text{ m}^3; T \approx 5 \text{ K} \right) \Rightarrow \xi_{\text{klas}} \propto 4000 \Rightarrow \text{statystyka kwantowa.}$

dla helu w bardzo niskich temperaturach

$$\left(\frac{V}{N} \propto 10^{-30} \text{ m}^3; T \approx 5 \text{ K} \right) \Rightarrow \xi_{\text{klas}} = 7 \Rightarrow \text{statystyka kwantowa.}$$

dla fotonów

$$(\mu = 0 \Rightarrow \xi = 1) \Rightarrow \text{statystyka kwantowa.}$$

dla gazu doskonałego

$$\xi_{\text{klas}} \approx 4 \cdot 10^{-7} \ll 1 \Rightarrow \text{statystyka klasyczna}$$

Zatem hel gazowy można traktować jak gaz doskonały.

17. Rozkład Plancka.

Rozpatrzmy rozkład Bosego-Einsteina dla fotonów.

Potencjał chemiczny: $\mu=0$, bo nie jest zachowana liczba cząstek

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon \cdot n(\varepsilon) \cdot g(\varepsilon) d\varepsilon$$

$n(\varepsilon)$ - obsadzenie $g(\varepsilon)$ - gęstość stanów

(statystyka) $\omega(k)$ - związek dyspersyjny

$$\varepsilon = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} = \hbar \cdot k \quad k = \frac{2\pi\nu}{c}$$

Gęstość stanów jest stała w przestrzeni wektora falowego:

$$w(k) = \frac{2V}{\pi^3}$$

$$\int w(k) d^3k|_{\nu} = \int \frac{2V}{\pi^3} \cdot \frac{4\pi k^2}{8} dk|_{\nu} = \int \frac{2V}{\pi^3} \frac{4\pi}{8} \frac{8\pi^3 \nu^2}{c^3} d\nu = \int \underbrace{\frac{8V\pi\nu^2}{c^3}}_{\rho(\nu)} d\nu$$

$$E = \int h\nu \cdot \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \cdot \frac{8V\pi\nu^2}{c^3} d\nu$$

$$\rho_r(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu$$

rozkład Plancka dla promieniowania

Prawo Stefana-Boltzmanna:

$$E = \int V \rho_r(\nu) d\nu = V \cdot \sigma \cdot T^4$$

Prawo Wiena:

$$\rho_r(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu \quad \rho_r(\nu) d\nu \rightarrow \rho_r(\lambda) d\lambda$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

$$\rho_r(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{c}{\lambda}\right)^3 \frac{1}{e^{\frac{\beta hc}{\lambda}} - 1} \cdot \frac{-c}{\lambda^2} d\lambda = -\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{\beta hc}{\lambda}} - 1} d\lambda$$

$$\frac{d\rho_r(\lambda)}{d\lambda} = \left[-\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\frac{\beta hc}{\lambda} - 1} \right]' = \frac{8\pi hc}{\left[\lambda^5 \left(\exp\frac{\beta hc}{\lambda} - 1 \right) \right]^2} \cdot \left[\lambda^5 \left(\exp\frac{\beta hc}{\lambda} - 1 \right) \right]'$$

szukamy $\lambda_{\max}$, czyli

$$\frac{d\rho_r(\lambda)}{d\lambda} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left[\lambda^5 \left(e^{\frac{\beta hc}{\lambda}} - 1 \right) \right]' = 0$$

$$5\lambda^4 e^{\frac{\beta hc}{\lambda}} + \lambda^5 e^{\frac{\beta hc}{\lambda}} \cdot \frac{-\beta hc}{\lambda^2} - 5\lambda^4 = 0$$

$$5\lambda^4 \left(e^{\frac{\beta hc}{\lambda}} - 1 \right) - \beta hc \lambda^3 e^{\frac{\beta hc}{\lambda}} = 0$$

$$5 \left(e^{\frac{\beta hc}{\lambda}} - 1 \right) - \frac{\beta hc}{\lambda} e^{\frac{\beta hc}{\lambda}} = 0$$

Zróbmy podstawienie $\frac{\beta hc}{\lambda} = \alpha$

$$5(e^\alpha - 1) - \alpha e^\alpha = 0 \quad 5(e^\alpha - 1) = \alpha e^\alpha$$

$$\text{dla} \quad \alpha > 1 \Rightarrow e^\alpha \gg 1$$

wówczas $5e^{\alpha} \approx \alpha e^{\alpha} \quad \alpha = 5$

$$\frac{\beta \hbar c}{\lambda_{\max}} \approx 5$$

$$\lambda_{\max} \approx \frac{\hbar c}{5kT}$$

$$\lambda_{\max} = \frac{C}{T}$$

prawo Wiena

18. Gęstość stanów w przestrzeniach 1, 2, 3-wymiarowych. Periodyczne a sztywne warunki brzegowe.

Obliczamy gęstość stanów w przestrzeni wektora falowego

Periodyczne warunki brzegowe

$$\varphi(x+l) = \varphi(x)$$

Równanie Schroedingera $\varphi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$

$$k \cdot l = 2\pi n \quad - \text{okresowość} \quad 2\pi \quad \Rightarrow \quad k = 0, \pm \frac{2\pi}{l}, \pm \frac{4\pi}{l}, \pm \frac{6\pi}{l}, \dots$$

$$\Delta k = \frac{2\pi}{l} \quad \text{na ten obszar przypadają 2 stany, ze względu na spin}$$

$$w(k) = \frac{2}{\Delta k} = 2 \left(\frac{l}{2\pi} \right) \quad - 1 \text{ wymiar}$$

Takie rozumowanie można rozciągnąć na więcej wymiarów:

$$1D: \quad w(k) = 2 \left(\frac{l}{2\pi} \right)$$

$$2D: \quad w(k) = 2 \left(\frac{l}{2\pi} \right)^2$$

$$3D: \quad w(k) = 2 \left(\frac{l}{2\pi} \right)^3$$

Szytywne warunki brzegowe

$$\varphi(0) = \varphi(l) = 0 \quad \text{studnia potencjału}$$

$$\varphi(x) = A \sin(kx)$$

$$k \cdot l = n\pi \Rightarrow k = n \frac{\pi}{l} \quad \text{wartości własne są tylko dla dodatnich wartości wektora falowego } k - \text{ fala stojąca}$$

$$w'(k) = \frac{2}{\Delta k} = 2 \frac{l}{\pi}$$

$$1D: \quad w'(k) = 2 \frac{l}{\pi}$$

$$2D: \quad w'(k) = 2 \left(\frac{l}{\pi} \right)^2$$

$$3D: \quad w'(k) = 2 \left(\frac{l}{\pi} \right)^3$$

Mimo, iż $w(k) = 1/8[w'(k)]$ to całkowita liczba stanów jest taka sama, bo całkujemy po wartościach dodatnich ($1/8$ przestrzeni).

Gęstość stanów w przestrzeni energii

1 wymiar

$$w(k)dk = g(E)dE$$

$$g(E) = 2w(k) \cdot \frac{1}{\left| \frac{dE}{dk} \right|}$$

$$g(E) = 2 \cdot \frac{2l}{2\pi} \cdot \frac{1}{\frac{\hbar^2 k}{m}} = 2 \frac{l}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} \sim \frac{1}{\sqrt{E}}$$

$$\boxed{g(E) \sim \frac{1}{\sqrt{E}}}$$

2 wymiary

stała energia jest na sferze

$$g(E)dE = 2 \left(\frac{l}{2\pi} \right)^2 \underbrace{2\pi k dk}_{\frac{m}{\hbar^2} dE}$$

$$g(E)dE = \frac{l^2}{\pi^2} \pi \frac{m}{\hbar^2} dE$$

$$\boxed{g(E) = \frac{l^2 m}{\pi \hbar^2}} = \text{const}$$

3 wymiary:

$$g(E)dE = 2 \left(\frac{l}{2\pi} \right)^3 \cdot 4\pi k^2 dk = 8\pi k^2 \frac{V}{8\pi^3} dk$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

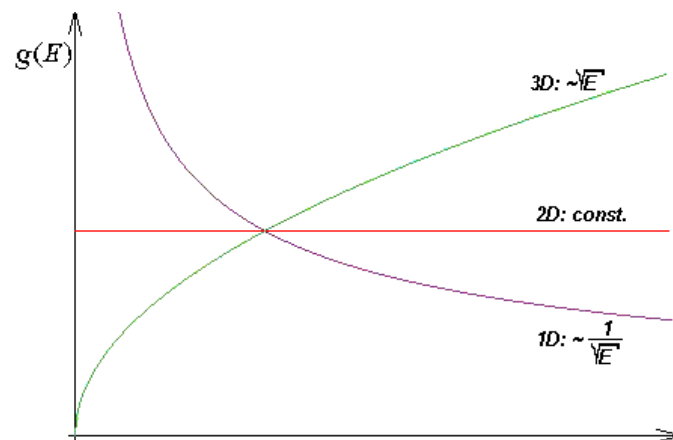
$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$$

$$\frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m} \cdot \frac{1}{2\sqrt{E}} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}}$$

$$g(E)dE = \frac{2mE}{\hbar^2} \cdot \frac{v}{\pi^2} \cdot \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2mE} dE$$

$$g(E) = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2mE} \sim \sqrt{E}$$

Rysunek: gęstości stanów w przestrzeni energii (dla przestrzeni 1- 2- 3-wymiarowych)



19. Gaz elektronów swobodnych.

$$E_K = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\omega(k) = 2 \left(\frac{l}{2\pi} \right)^3 = 2 \frac{V}{8\pi^2}$$

$$g(E) = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{2mE}$$

k_F - maksymalny promień wektora falowego (promień Fermiego w temp. 0 K)

N - całkowita liczba elektronów =objętość kuli Fermiego x gęstość stanów

$$N = \frac{4}{3} \pi k_F^3 \cdot 2 \frac{V}{8\pi^3}$$

$$\frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{N}{V} = n \quad \text{-koncentracja (gęstość) nośników}$$

$$k_F^3 = 3\pi^2 n \quad \text{-promień kuli Fermiego}$$

$$p_F = \hbar \cdot k_F \quad \text{-pęd Fermiego}$$

$$v_F = \frac{p_F}{m} \quad \text{-prędkość Fermiego}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad \text{-energia Fermiego}$$

Rzędy wielkości

kula o promieniu r_s jest równa objętości przypadającej na 1 elektron

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{V}{N} = \frac{1}{n}$$

$$r_s^3 = \frac{3}{4\pi n}$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$a_o = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \text{ \AA} \quad \text{\AA} - \text{promień atomu Bohra}$$

Koncentrację odczytujemy z tablic:

$$\text{dla metalu: } \frac{N_s}{Q_o} \sim 2 \div 6 \quad (\text{elektron ma kilka promieni atomu Bohra dla swobodnego ruchu})$$

$$k_F = \frac{3,63 \cdot 10^{10}}{\frac{r_s}{a_o}} m^{-1} \quad v_F = \frac{4,20}{\frac{r_s}{a_o}} \cdot 10^6 \frac{m}{s} \sim 1\%c$$

Wnioski:

1. Mimo, że $T=0K$ (klasycznie powinny przestać się poruszać) okazuje się, że elektrony muszą się poruszać, ponieważ stany podstawowe są zajęte i muszą być pakowane do wyższych stanów energetycznych, tworząc kulę Fermiego.
2. Największa prędkość elektronów jest rzędu 1%c, czyli możemy zaniedbać poprawki relatywistyczne.

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \left(\frac{e^2}{2a_o} \right) \cdot (k_F \cdot a_o)^2$$

energia atomu wodoru $1Ry = 13,6eV$

$$E_F = \frac{5,01eV}{(r_s/a_o)^2} \quad (1eV \sim 11400K)$$

Na poziomie Fermiego elektrony mają taką energię, jaką miałaby gaz idealny o $T \sim 11400 \text{ K}$

$$E_F \gg E_{ter} \quad (\text{energia termiczna w temperaturze pokojowej})$$

Jeżeli dodamy temperaturę, to rozmyje nam krawędź kuli Fermiego, ale bardzo niewiele. Nadal w pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że wszystkie stany poniżej są obsadzone, a powyżej są puste.

Energia całkowita (dla $T=0K$)

całka po kuli Fermiego

$$E = \int_K E_K \cdot \varpi(k) d^3k = \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \cdot \frac{V}{4\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V\hbar^2}{2m\pi^2} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{V\hbar^2}{10m\pi^2} k_F^5$$

Średnia energia na jedną cząsteczkę

$$E = \int_K E_K \cdot \varpi(k) d^3k = \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \cdot \frac{V}{4\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V\hbar^2}{2m\pi^2} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{V\hbar^2}{10m\pi^2} k_F^5$$

$$\boxed{\frac{E}{N} = \frac{3}{5} E_F}$$

$$\boxed{T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{58,2}{(rs/a_o)} 10^4 \text{ K}}$$

Zarówno E_F jak i T_F są duże w porównaniu z energią termiczną (w $T=0$ K).

Liczymy przybliżenie gazu doskonałego, więc nie liczymy energii potencjalnej. Ale ponieważ gaz elektronów rozpatrujemy w sieci krystalicznej, więc w pierwszym przybliżeniu można zaniedbać oddziaływanie między elektronami.

Własności termodynamiczne gazu elektronów swobodnych.

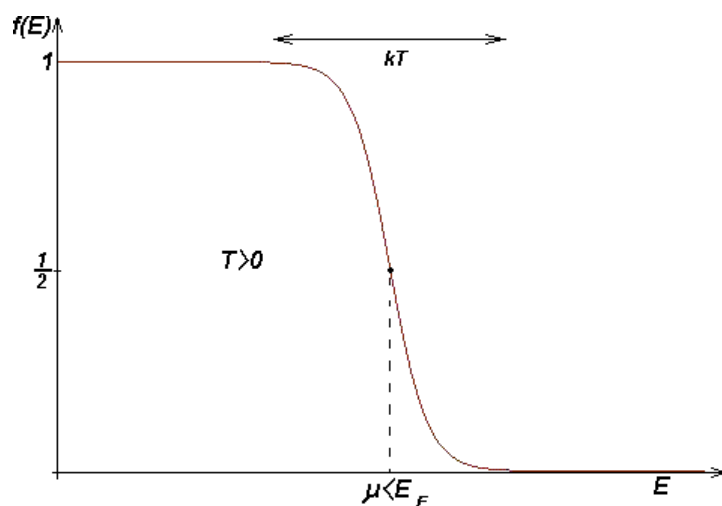
Statystyka Fermiego:

$$f(E) = -\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} = n^F(E) \quad \text{średnie obsadzenie danego poziomu energetycznego}$$



rozkład Fermiego w $T=0$ K

$$\mu(T = 0 \text{ K}) = E_F$$



w $T > 0$ K $\mu(T) \approx E_F$

$$N = \int_0^{\infty} g(E) \cdot n^F(E) dE \quad \text{- to równanie pozwala wyznaczyć potencjał chemiczny}$$

Funkcja $f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$ zwana jest **rozkładem Fermiego**

Jest to funkcja rozkładu dla cząstek, z których tylko jedna może zajmować każdy stan kwantowy. Dla elektronów i wszystkich pozostałych cząstek mających spin połówkowy, czyli dla fermionów, taka funkcja rozkładu zapewnia spełnienie zakazu Pauliego. Rozkład Fermiego jest słuszny dla wszystkich układów atomów lub cząstek umieszczanych na z góry ustalonych pozycjach, wszędzie tam, gdzie tylko jeden atom lub cząstka może zajmować taką pozycję. sytuacje takie można napotkać przy rozważaniu termodynamiki defektów, rozpuszczania gazów w ciałach stałych.

W wyższych temperaturach ostra krawędź funkcji Fermiego zostaje zaokrąglona- stany poniżej energii E_F mają skończone prawdopodobieństwo bycia pustymi, a te o energiach wyższych od E_F mogą być wypełnione. Szerokość obszaru, na którym odchylenie funkcji Fermiego od funkcji schodkowej jest znaczące, jest rzędu $2kT$. Widać, że w miarę podnoszenia temperatury tylko niewielka liczba elektronów może pobierać energię. Fakt ten ma istotne konsekwencje, np. dla ciepła właściwego gazu elektronowego.

Ciepło właściwe elektronów w metalach

Dla typowej koncentracji elektronów przewodnictwa należałoby oczekiwać, poza ciepłem właściwym

$$c = \frac{3}{2}nk$$

sieci krystalicznej, wkładu od elektronów do ciepła właściwego, zgodnie z prawem ekwipartycji energii - przynajmniej w podwyższonych temperaturach. Doświadczenia wykonywane na metalach nie wykazały jednak odchylenia od prawa Dulonga- Petita. Powód jest prosty: elektrony, w odróżnieniu od gazu klasycznego, mogą pobierać energię tylko wtedy, gdy mają możliwość przeniesienia się na nie obsadzony stan o energii niewiele się różniącej od energii stanu wyjściowego. Liczba elektronów, które mają taką możliwość, wyrażona jako ułamek całkowitej koncentracji n , jest zaledwie rzędu 1%, jak to pokazuje następujący przykład:

"Rozmyty" obszar funkcji Fermiego ma szerokość rzędu $4kT$, czyli zakaz Pauliego zezwala tylko części $4kT/E_F$ wszystkich "swobodnych" elektronów (o koncentracji n) na absorbowanie energii termicznej. Energia przypadająca na jeden elektron jest rzędu kT , tak więc energia całkowita wszystkich termicznie wzbudzonych elektronów jest rzędu

$$U \sim \frac{4(kT)^2 n}{E_F}$$

Oznaczając przez

$$T_F = \frac{E_F}{k}$$

temperaturę Fermiego, otrzymujemy następujące oszacowanie rzędu wielkości ciepła właściwego elektronów:

$$c_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} \sim \frac{8knT}{T_F}$$

Temperatury Fermiego są rzędu 10^5 K i to, ze względu na czynniki $\frac{T}{T_F}$ we wzorze, tłumaczy znikomy wkład elektronów przewodnictwa do ciepła właściwego.

Przeprowadzimy dokładne obliczenia:

E_{el} -energia elekt. $C_{el} = \frac{\partial E_{el}}{\partial T}$ - ciepło właściwe elektronów

$$E_{el} = \int_0^{\infty} E \cdot g(E) \cdot f(E) dE$$

$$\Delta E_{el} = \int (E - E_F) f(E, T) g(E) dE$$

$$C_{el} = \int (E - E_F) \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} g(E) dE$$

Pochodna funkcji Fermiego po temperaturze jest niezerowa tylko w pobliżu energii Fermiego.

Ponieważ gęstość stanów $g(E) \sim \sqrt{E}$, czyli jest ciągłą funkcją energii, w obliczenia istotna jest tylko gęstość stanów na powierzchni Fermiego.

$$C_{el} \approx g(E_F) \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

$$\mu \approx E_F, \quad \frac{\partial f}{\partial T} \approx \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} = \frac{E - E_F}{kT^2} \frac{e^{\frac{E-E_F}{kT}}}{\left(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1\right)^2}$$

zróbmy podstawienie; $x = \frac{E - E_F}{kT} \Rightarrow dx = \frac{dE}{kT}$

$$C_{el} \approx g(E_F) \cdot k^2 T \int_{-\frac{E_F}{kT}}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx \approx g(E_F) k^2 T \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx}_{\frac{\pi^2}{3}}$$

$$C_{el} \approx \frac{1}{3} \pi^2 g(E_F) k^2 T$$

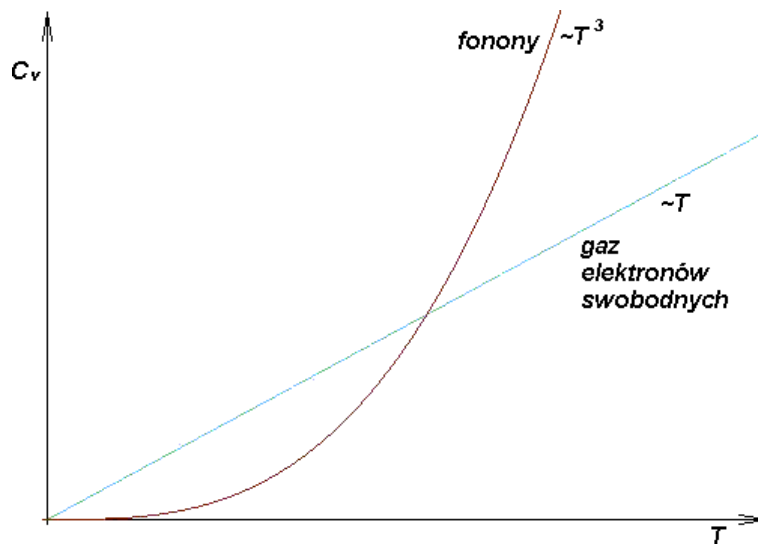
$$g(E_F) = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{2mE_F} = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}} = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^3} \hbar k_F = \frac{V^3}{\pi^2} \frac{3\pi^2}{2} \frac{\overbrace{k_F^3}^{\frac{N}{V}}}{\underbrace{\hbar^2 k_F^2}_{\frac{2m}{E_F}}} = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F} = \frac{3}{2} \frac{N}{kT_F}$$

$$c_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 \cdot \frac{3}{2} \frac{N}{kT_F} \cdot k^2 T = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F} \sim Nk \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

Jedyną różnicą pomiędzy ścisłym rachunkiem i poprzednim szacowaniem jest pojawienie się czynnika $\frac{\pi^2}{2}$ zamiast liczby 8.

Ostatecznie :

$$c_{el} \sim \frac{T}{T_F}$$



W niskich temperaturach ciepło właściwe sieci krystalicznej jest proporcjonalne do T^3 (model Debye'a), a zatem całkowite ciepło właściwe wyraża się wzorem :

$$c = \gamma T + \beta T^3$$

Przyczynę do ciepła właściwego pochodzący od gazu elektronów swobodnych jest istotny tylko w niskich temperaturach, kiedy składnik liniowy przewyższa składnik sześcienny. Dla niektórych substancji efektywna masa jest bardzo duża (mają duże γ). Są to tzw. **ciężkie fermiony**.

20. Półprzewodniki: gęstość nośników, prawo działania mas, potencjał chemiczny.

Półprzewodnik jest to izolator, w którym w stanie równowagi termicznej część nośników ładunku uzyskuje swobodę ruchu.

W temperaturze zera bezwzględnej czyste i doskonałe kryształy większości półprzewodników byłyby izolatorami. Charakterystyczne właściwości półprzewodnikowe wywołane są zazwyczaj przez: termiczne wzbudzenie, obce domieszki, defekty sieci. Półprzewodnikami nazywamy w praktyce przewodniki elektronowe, których wartość oporu elektrycznego w temperaturze pokojowej zawarta jest w granicach od $\sim 10^{-2}$ do $\sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, tj. zawiera się pomiędzy wartościami oporu dobrych przewodników ($\sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) a izolatorów (10^{14} do $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$). Opór elektryczny półprzewodników jest zazwyczaj zależy od temperatury. Do przyrządów, których działanie jest oparte na właściwościach półprzewodników, zalicza się tranzystory, prostowniki, modulatory, detektory, termistory i fotokomórki.

W idealnym dielektryku albo wszystkie stany są zajęte albo wszystkie są puste (w $T=0$ K). Ze wzrostem temperatury istnieje niezerowe prawdopodobieństwo przejścia elektronu do pasma przewodnictwa. Przewodzenie jest elektronowe a także dziurowe (jeśli wypadnie elektron, to powstanie dziura, która rozluźnia pasmo i elektrony mogą poruszać się w obrębie pasma).

Półprzewodniki: Si ($E_g = 1,12 \text{ eV}$), Ge ($E_g = 0,67 \text{ eV}$) w $T=300 \text{ K}$

Gęstość (koncentracja) nośników

Elektrony w paśmie przewodnictwa (E_c - dno pasma przewodnictwa):

$$n_c(T) = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) \cdot \frac{dE}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$$

Dziury w paśmie walencyjnym (E_v - szczyt pasma walencyjnego):

$$p_v(T) = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) \cdot \underbrace{\left[1 - \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \right]}_{\text{ubytok elektronów}} dE = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) \cdot \frac{1}{e^{\beta(\mu-E)} + 1} dE$$

Potencjał chemiczny jest bardzo czuły na domieszki. Zrobimy prostszy układ - półprzewodniki samoistne, bez domieszek, które w $T=0$ K są idealnymi izolatorami.

Przybliżenia: półprzewodniki samoistne i niezwyrodniałe, tj.:

$$\begin{aligned} E_c - \mu &\gg k_B T \\ \mu - E_v &\gg k_B T \end{aligned}$$

poziom μ jest daleko od poziomów E_c i E_v (w sensie energii termicznej)

$$\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \approx e^{-\beta(E-\mu)} \quad \text{dla } E > E_c$$

$$\frac{1}{e^{\beta(\mu-E)} + 1} \approx e^{-\beta(\mu-E)} \quad \text{dla } E < E_v$$

$$n_c(T) = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) e^{-\beta(E-\mu)} dE = e^{-\beta(E_c-\mu)} \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) e^{-\beta(E-E_c)} dE$$

przyjmujemy $N_c = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) e^{-\beta(E-E_c)} dE$ (nie zależy od domieszek)

$$P_v = \int_{E_c}^{\infty} g_v(E) e^{-\beta(E_v-E)} dE$$

koncentracje nośników: $n_c(T) = N_c(T) e^{-\beta(E_c-\mu)}$

$$p_v(T) = P_v(T) e^{-\beta(\mu-E_v)}$$

Policzmy g_c , g_v , P_v , N_v :

$$g_c(E) \propto \sqrt{E - E_c}$$

$$g_v(E) \propto \sqrt{E_v - E}$$

Po prostym całkowaniu otrzymujemy:

$$N_c(T) = 2,5 \left(\frac{m_c}{m} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300\text{K}} \right) 10^{19} / \text{cm}^3$$

$$P_v(T) = 2,5 \left(\frac{m_v}{m} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300\text{K}} \right) 10^{19} / \text{cm}^3$$

gdzie m_c^3, m_v^3 - iloczyny wartości głównych tensora masy efektywnej.

Prawo działania mas.

W iloczynie: $n_c \cdot p_v$ zredukuje się potencjał chemiczny.

$$n_c \cdot p_v = N_c \cdot P_v \cdot e^{-(E_c - E_v)\beta} \quad \text{gdzie} \quad E_c - E_v = E_g \quad - \text{przerwa energetyczna}$$

$$n_c \cdot p_v = N_c \cdot P_v \cdot e^{-E_g \beta}$$

dla półprzewodników samoistnych: $n_c(T) = p_v(T) = n_i(T)$, co prowadzi do układu równań:

$$\begin{cases} n_i(T) = \sqrt{N_c(T) \cdot P_v(T)} e^{-\beta E_g / 2} \\ n_i(T) = n_c = N_c(T) e^{-\beta(E_c - \mu)} \\ n_i(T) = p_v = P_v(T) e^{-\beta(\mu - E_v)} \end{cases}$$

jedyne rozwiązanie:

$$\mu = E_v + \frac{1}{2} E_g + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{P_v}{N_c}$$

Jeżeli $T=0K$: $\mu(0) = E_F = E_v + \frac{1}{2} E_g$

czyli energia Fermiego jest dokładnie w połowie przerwy energetycznej.

