

Konrad Piszczatowski

TERMODYNAMIKA STATYSTYCZNA  
ĆWICZENIA

*(Odtajniona wersja  $\beta$ )  
uwaga na błędy ;p*

Pracownia Chemii Kwantowej,  
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego,  
Warszawa 2008

# Contents

<b>1</b>	<b>Podstawy rachunku prawdopodobieństwa</b>	<b>3</b>
1.1	Zmienne losowe i rozkłady prawdopodobieństwa . . . . .	3
1.2	Uzupełnienie matematyczne 1 . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Teoria kinetyczna gazów</b>	<b>8</b>
2.1	Rozkład Maxwella-Boltzmana . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Rozkład mikrokanoniczny</b>	<b>10</b>
3.1	Funkcja spektralna dla gazu masywnych cząstek . . . . .	10
3.2	Entropia i temperatura . . . . .	11
3.3	Układy dwupoziomowe – Temperatury ujemne . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Rozkład kanoniczny Gibbsa</b>	<b>18</b>
4.1	Molekularne funkcje podziału . . . . .	18
4.2	Model Isinga . . . . .	21
4.3	Reakcje chemiczne . . . . .	24
4.4	Kryształy . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Wielki rozkład kanoniczny</b>	<b>32</b>
5.1	Statystyki kwantowe . . . . .	32
5.2	Kondensacja Bosego-Einsteina . . . . .	33
5.2.1	Gaz doskonały . . . . .	33
5.2.2	Pułapka harmoniczna . . . . .	36
5.3	Rozkład Plancka . . . . .	37
5.4	Uzupełnienie matematyczne 2 . . . . .	39
<b>6</b>	<b>Klasyczna mechanika statystyczna</b>	<b>40</b>
6.1	Rozkład mikrokanoniczny – Paradoks Gibbsa . . . . .	40
6.2	Rozkład kanoniczny – Gazy rzeczywiste . . . . .	43



# Rozdział 1

## Podstawy rachunku prawdopodobieństwa

### 1.1 Zmienne losowe i rozkłady prawdopodobieństwa

**Zadanie 1** Niech rozkład prędkości cząstek gazu dany będzie wzorem

$$\rho(v) = Cv^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right). \quad (1.1)$$

Znaleźć rozkład energii kinetycznej, najbardziej prawdopodobną wartość energii kinetycznej, jej wartość średnią oraz fluktuację względną.

**Rozwiązanie 1** Rozpoczynamy od wyznaczenia stałej normalizacyjnej.

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty \rho(v) dv = C \int_0^\infty v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \frac{C}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} dv = \\ &= -\frac{C}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial \alpha} e^{-\alpha v^2} dv = -\frac{C}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v^2} dv = -\frac{C}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{C}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-3/2} = \\ &= \frac{C}{4} \sqrt{\pi} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{-3/2} = C \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{-3/2}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

ostatecznie

$$C = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2}. \quad (1.3)$$

Szukamy rozkładu prawdopodobieństwa dla energii

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= \lim_{\delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\delta\varepsilon} P\left(\varepsilon \leq \frac{mv^2}{2} \leq \varepsilon + \delta\varepsilon\right) = \lim_{\delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\delta\varepsilon} P\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \leq v \leq \sqrt{\frac{2(\varepsilon + \delta\varepsilon)}{m}}\right) = \\ &= \lim_{\delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\delta\varepsilon} \int_{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}}^{\sqrt{\frac{2(\varepsilon + \delta\varepsilon)}{m}}} \rho(v) dv = \lim_{\delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\delta\varepsilon} \rho\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right) \left(\sqrt{\frac{2(\varepsilon + \delta\varepsilon)}{m}} - \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right) = \\ &= \sqrt{\frac{2}{m}} \rho\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right) \lim_{\delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\sqrt{\varepsilon + \delta\varepsilon} - \sqrt{\varepsilon}}{\delta\varepsilon} = \sqrt{\frac{2}{m}} \rho\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right) \frac{d}{d\varepsilon} \sqrt{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{2m\varepsilon}} \rho\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right), \end{aligned} \quad (1.4)$$

zatem

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2m\varepsilon}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} \frac{2\varepsilon}{m} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = 2 \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right). \quad (1.5)$$

Najbardziej prawdopodobną wartość energii wyznaczymy znajdując maksimum rozkładu prawdopodobieństwa

$$\frac{d}{d\varepsilon} \rho(\varepsilon) = 0 \quad (1.6)$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}(k_B T)^{-3/2} \left( \frac{1}{2} \varepsilon^{-1/2} e^{-\varepsilon/k_B T} - \frac{1}{k_B T} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/k_B T} \right) = 0 \quad (1.7)$$

$$\left( \frac{1}{2} \varepsilon^{-1/2} - \frac{1}{k_B T} \varepsilon^{1/2} \right) e^{-\varepsilon/k_B T} = 0 \quad (1.8)$$

$$\frac{1}{2} \varepsilon^{-1/2} = \frac{1}{k_B T} \varepsilon^{1/2} \quad (1.9)$$

Ostatecznie najbardziej prawdopodobna wartość energii to

$$\varepsilon = \frac{1}{2} k_B T. \quad (1.10)$$

Wartość średnia energii kinetycznej

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \int_0^\infty \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon = \\ &\quad \left( \text{zamiana zmiennych: } \frac{\varepsilon}{k_B T} = x^2, \quad d\varepsilon = 2k_B T x dx \right) \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \int_0^\infty 2k_B T (k_B T)^{3/2} x^3 e^{-x^2} x dx = \frac{4k_B T}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx = \\ &= \frac{2k_B T}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{2k_B T}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \Big|_{\alpha=1} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{2k_B T}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \Big|_{\alpha=1} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \\ &= \frac{2k_B T}{\sqrt{\pi}} \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}} \Big|_{\alpha=1} = \frac{3}{2} k_B T. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Aby obliczyć fluktuację względną musimy najpierw wyznaczyć wariancję

$$\sigma^2(\varepsilon) = \langle (\varepsilon - \langle \varepsilon \rangle)^2 \rangle = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2. \quad (1.12)$$

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon^2 \rangle &= \int_0^\infty \varepsilon^2 \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{5/2} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon = \\ &\quad \left( \text{zamiana zmiennych: } \frac{\varepsilon}{k_B T} = x^2, \quad d\varepsilon = 2k_B T x dx \right) \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \int_0^\infty 2k_B T (k_B T)^{5/2} x^5 e^{-x^2} x dx = \frac{4(k_B T)^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^6 e^{-x^2} dx = \\ &= \frac{2(k_B T)^2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^6 e^{-x^2} dx = -\frac{2(k_B T)^2}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial^3}{\partial \alpha^3} \Big|_{\alpha=1} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \\ &= -\frac{2(k_B T)^2}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial^3}{\partial \alpha^3} \Big|_{\alpha=1} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{2(k_B T)^2}{\sqrt{\pi}} \frac{15}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^7}} \Big|_{\alpha=1} = \frac{15}{4} (k_B T)^2. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Stąd

$$\sigma^2(\varepsilon) = \frac{15}{4} (k_B T)^2 - \frac{9}{4} (k_B T)^2 = \frac{3}{2} (k_B T)^2. \quad (1.14)$$

Ostatecznie fluktuacja względna wynosi

$$\delta(\varepsilon) = \frac{\sigma(\varepsilon)}{\langle \varepsilon \rangle} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2}} (k_B T)}{\frac{3}{2} (k_B T)} = \sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (1.15)$$

**Zadanie 2** Rozpatrzmy ten sam gaz, co w zadaniu poprzednim. Jaki procent cząstek ma energię większą niż  $L\langle \varepsilon \rangle$ ?

**Rozwiązanie 2** Szukamy prawdopodobieństwa, że energia cząstki jest większa niż  $L\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2}Lk_B T$

$$\begin{aligned}
 P(\varepsilon > L\langle\varepsilon\rangle) &= \int_{L\langle\varepsilon\rangle}^{\infty} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} \int_{3Lk_B T/2}^{\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon = \\
 &\quad \left(\text{zamiana zmiennych: } x = \frac{\varepsilon}{k_B T}, \quad d\varepsilon = k_B T dx\right) \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{3L/2}^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

Otrzymujemy całkę, której nie można wyrazić przez funkcje elementarne, ale możemy ją łatwo oszacować całkując przez części.

$$\begin{aligned}
 \int_{3L/2}^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx &= -x^{1/2} e^{-x} \Big|_{3L/2}^{\infty} + \frac{1}{2} \int_{3L/2}^{\infty} x^{-1/2} e^{-x} dx = \sqrt{\frac{3L}{2}} e^{-3L/2} - \frac{1}{2} x^{-1/2} e^{-x} \Big|_{3L/2}^{\infty} \\
 - \frac{1}{4} \int_{3L/2}^{\infty} x^{-3/2} e^{-x} dx &= \sqrt{\frac{3L}{2}} e^{-3L/2} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3L}} e^{-3L/2} - \frac{1}{4} \int_{3L/2}^{\infty} x^{-3/2} e^{-x} dx.
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

Ostatnią całkę oszacujemy w następujący sposób

$$\int_{3L/2}^{\infty} x^{-3/2} e^{-x} dx \leq \left(\frac{3L}{2}\right)^{-3/2} \int_{3L/2}^{\infty} e^{-x} dx = \left(\frac{2}{3L}\right)^{3/2} e^{-3L/2} \tag{1.18}$$

Ostatecznie

$$P(\varepsilon > L\langle\varepsilon\rangle) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ \left(\frac{3L}{2}\right)^{1/2} + \frac{1}{2} \left(\frac{3L}{2}\right)^{-1/2} - \frac{1}{4} \left(\frac{3L}{2}\right)^{-3/2} \right] e^{-3L/2} \tag{1.19}$$

**Zadanie 3** W zbiorniku o objętości  $V$  znajduje się  $N$  cząstek. Niech  $n$  oznacza liczbę cząstek znajdujących się w pewnej części zbiornika o objętości  $v$ . Zakładając, że w stanie równowagi termodynamicznej prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w objętości  $v$  jest równe  $p = v/V$  wyznacz

1. rozkład prawdopodobieństwa dla  $n$
2. wartość średnią  $\langle n \rangle$  oraz wariancję  $\sigma^2(n)$
3. fluktuację względną  $\delta(n)$

**Rozwiązanie 3** Rozpatrzmy gaz składający się z dwóch cząstek. Prawdopodobieństwo, że obie znajdują się wewnątrz  $v$  wynosi  $p_2 = p^2$ . Prawdopodobieństwo, że obie znajdują się poza  $v$  wynosi  $p_0 = (1-p)^2$ . Prawdopodobieństwo, że jedna z cząstek znajduje się wewnątrz  $v$ , a druga poza nią wynosi  $p_1 = p(1-p) + (1-p)p = 2p(1-p)$ . Dla trzech cząstek dostajemy  $p_0 = (1-p)^3$ ,  $p_1 = 3p(1-p)^2$ ,  $p_2 = 3p^2(1-p)$ ,  $p_3 = p^3$ . Możemy teraz uogólnić nasze spostrzeżenia i wypisać wzór na rozkład prawdopodobieństwa

$$f(n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}. \tag{1.20}$$

Przy obliczaniu wartości średniej i wariancji przydatna będzie tzw. funkcja tworząca zdefiniowana jako

$$F(x) = \sum_{n=0}^N f(n) x^n. \tag{1.21}$$

Podstawiając wyrażenie na  $f(n)$  otrzymujemy

$$F(x) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} x^n = [px + (1-p)]^N. \tag{1.22}$$

Zauważmy, że  $F(1) = \sum_{n=0}^N f(n)$  oraz  $F'(1) = \sum_{n=0}^N n f(n)$ , zatem

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n f(n) = \left. \frac{d}{dx} F(x) \right|_{x=1} = Np \left[ px + (1-p) \right]_{x=1}^{N-1} = Np = \frac{N}{V} v \quad (1.23)$$

Wariancję liczby cząstek  $\sigma^2(n)$  zapiszemy w postaci

$$\sigma^2(n) = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \langle n(n-1) \rangle + \langle n \rangle - \langle n \rangle^2. \quad (1.24)$$

Wielkość  $\langle n(n-1) \rangle$  możemy obliczyć ponownie korzystając z funkcji tworzącej

$$F''(x) = \sum_{n=0}^N n(n-1)x^{n-2} f(n). \quad (1.25)$$

Zatem

$$\langle n(n-1) \rangle = \left. \frac{d^2}{dx^2} F(x) \right|_{x=1} = N(N-1)p^2 \left[ px + (1-p) \right]_{x=1}^{N-2} = N(N-1)p^2 \quad (1.26)$$

Ostatecznie

$$\sigma^2(n) = N(N-1)p^2 + Np - N^2p^2 = Np - Np^2 = Np(1-p) = \frac{N}{V} v \left( 1 - \frac{v}{V} \right). \quad (1.27)$$

Dla  $v \ll V$  otrzymujemy

$$\sigma^2(n) = \frac{N}{V} v = \langle n \rangle. \quad (1.28)$$

Możemy teraz wyznaczyć fluktuację względną

$$\delta(n) = \frac{\sigma(n)}{\langle n \rangle} = \frac{\sqrt{Np(1-p)}}{Np} = \sqrt{\frac{1-p}{Np}} = \sqrt{\frac{1-p}{\langle n \rangle}} \approx \sqrt{\frac{1}{\langle n \rangle}}. \quad (1.29)$$

**Uwaga** Wartość średnią i wariancję zmiennej  $n$  można wyznaczyć prościej, bez znajdowania funkcji rozkładu  $f(n)$ . Wystarczy założyć, że położenia cząstek są od siebie niezależne. Ponumerujemy wszystkie molekuly od 1 do  $N$  i wprowadzimy następujące zmienne losowe

$$n_i = \text{liczba cząstek o numerze } i \text{ znajdujących się w elemencie } v. \quad (1.30)$$

Oczywiście zmienna  $n_i$  może przyjmować jedynie dwie wartości 0 lub 1. Stąd

$$\langle n_i \rangle = 1 \cdot p + 0 \cdot (1-p) = p, \quad (1.31)$$

$$\sigma^2(n_i) = \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = 1^2 \cdot p + 0^2 \cdot (1-p) - p^2 = p(1-p). \quad (1.32)$$

Liczba cząstek w elemencie objętości  $v$  jest równa sumie wszystkich  $n_i$

$$n = \sum_{i=1}^N n_i. \quad (1.33)$$

Zatem

$$\langle n \rangle = \sum_{i=1}^N \langle n_i \rangle = Np. \quad (1.34)$$

Wariancja  $\sigma^2(n)$  dana jest wzorem

$$\begin{aligned} \sigma^2(n) &= \left\langle \left( \sum_{i=1}^N n_i - \sum_{i=1}^N \bar{n}_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^N (n_i - \bar{n}_i) \right)^2 \right\rangle = \\ &= \left\langle \sum_{i=1}^N (n_i - \bar{n}_i)^2 + \sum_{i \neq j} (n_i - \bar{n}_i)(n_j - \bar{n}_j) \right\rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \langle (n_i - \bar{n}_i)^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle (n_i - \bar{n}_i)(n_j - \bar{n}_j) \rangle. \end{aligned} \quad (1.35)$$



Ponieważ założyliśmy, że  $n_i$  są niezależnymi zmiennymi losowymi, to kowariancja dwóch takich zmiennych  $\langle (n_i - \bar{n}_i)(n_j - \bar{n}_j) \rangle = 0$ , ostatecznie

$$\sigma^2(n) = \sum_{i=1}^N \langle (n_i - \bar{n}_i)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sigma^2(n_i) = Np(1-p). \quad (1.36)$$

—

## 1.2 Uzupelnienie matematyczne 1

**Zadanie 4** Wyprowadzić wzór na objętość  $N$ -wymiarowej kuli o promieniu  $R$ .

**Rozwiązanie 4** Szukana objętość dana jest następującą całką

$$K_N(R) = \int_{y_1^2 + \dots + y_N^2 \leq R^2} dy_1 \dots dy_N = \left| y_i = Rx_i \right| = R^N \int_{x_1^2 + \dots + x_N^2 \leq 1} dx_1 \dots dx_N = C_N R^N. \quad (1.37)$$

Aby wyznaczyć  $C_N$  rozpatrzmy następującą tożsamość:

$$I^N = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_N e^{-x_1^2 - \dots - x_N^2} = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \right)^N = \pi^{N/2} \quad (1.38)$$

W całce wielokrotnej zamienimy zmienne z kartezjańskich na sferyczne. Ponieważ funkcja podcałkowa zależy jedynie od zmiennej radialnej  $r = \sqrt{x_1^2 + \dots + x_N^2}$ , to całkowanie po zmiennych kątowych można wykonać otrzymując  $S_N(r)$  – powierzchnię kuli  $N$ -wymiarowej o promieniu  $r$ :

$$S_N(r) = \frac{d}{dr} K_N(r) = N C_N R^{N-1}. \quad (1.39)$$

Zatem

$$\begin{aligned} I^N &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_N e^{-x_1^2 - \dots - x_N^2} = N C_N \int_0^{\infty} r^{N-1} e^{-r^2} dr = \left| t = r^2 \right| = \\ &= N C_N \frac{1}{2} \int_0^{\infty} t^{\frac{N}{2}-1} e^{-t} dt = C_N \frac{N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) = C_N \Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right). \end{aligned} \quad (1.40)$$

Ostatecznie

$$K_N(R) = C_N R^N = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right)} R^N. \quad (1.41)$$

—

Warto tu przypomnieć kilka własności funkcji gamma Eulera<sup>1</sup>.

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (1.42)$$

$$z\Gamma(z) = \Gamma(z+1) \quad (1.43)$$

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.44)$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad (1.45)$$

Ponadto dla dużych wartości argumentu zachodzi następujący wzór Stirlinga

$$\ln \Gamma(n+1) \approx n \ln n - n, \quad \text{dla } n \rightarrow \infty. \quad (1.46)$$

<sup>1</sup>E.T. Whittaker, G.N. Watson - Kurs analizy współczesnej, Tom 1, PWN 1957

## Rozdział 2

# Teoria kinetyczna gazów

### 2.1 Rozkład Maxwella-Boltzmann

**Zadanie 5** Obliczyć ciśnienie wywierane przez gaz o gęstości  $n$  i temperaturze  $T$  na ściankę zbiornika. Przyjąć, że stan gazu jest opisany rozkładem Maxwella-Boltzmann. Założyć, że cząstki gazu zderzają się elastycznie ze ściankami zbiornika

**Rozwiązanie 5** Rozpatrzmy, na początek, jaki jest przekaz pędu przy elastycznym zderzeniu cząstki ze ścianką zbiornika. Przyjmijmy, że ścianka jest ustawiona w płaszczyźnie  $xy$ . Przed zderzeniem pęd cząstki wynosi  $\mathbf{p}_i = (p_x, p_y, p_z)$ , natomiast po zderzeniu jest równy  $\mathbf{p}_f = (p_x, p_y, -p_z)$ , zatem przekaz pędu wynosi  $\Delta p = 2p_z = 2mv_z$ . Musimy zsumować przekazy pędu pochodzące od wszystkich cząstek zderzających się ze ścianką w czasie  $\Delta t$ . Żeby to zrobić założymy na chwilę, że wszystkie cząstki gazu poruszają się z taką samą z-ową składową prędkości  $v_z$ . Wówczas liczba cząstek, które zderzą się ze ścianką w czasie  $\Delta t$  jest równa liczbie cząstek w objętości  $A\Delta z$ , gdzie  $A$  jest powierzchnią ścianki, a  $\Delta z = v_z\Delta t$ . Jeśli gęstość cząstek o prędkości  $v_z$  wynosi  $n(v_z)$ , to otrzymujemy następujący przekaz pędu w czasie  $\Delta t$

$$\Delta P = 2mv_z n(v_z) Av_z \Delta t. \quad (2.1)$$

Gęstość cząstek o prędkości  $v_z$  dana jest rozkładem Maxwella-Boltzmann

$$n(v_z) = n\rho(v_z) = n\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right), \quad (2.2)$$

zatem

$$\Delta P = 2nAmv_z^2 \rho(v_z) \Delta t. \quad (2.3)$$

Powyższe wyrażenie daje przekaz pędu pochodzący od cząstek gazu, których prędkość w kierunku  $z$  wynosi  $v_z$ , aby otrzymać całkowity przekaz pędu musimy wysumować wkłady pochodzące od wszystkich cząstek poruszających się w kierunku ścianki (tj.  $v_z > 0$ ) Dzieląc wynik przez  $\Delta t$  otrzymamy średnią siłę wywieraną na ściankę przez cząstki gazu

$$\begin{aligned} F &= 2nAm \int_0^\infty v_z^2 \rho(v_z) dv_z = 2nAm \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^\infty v_z^2 \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z = \\ &= 2nAm \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{3/2} = nAk_B T. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Ostatecznie otrzymujemy wartość ciśnienia wywieranego na ściankę zbiornika

$$p = \frac{F}{A} = nk_B T = \frac{2}{3} n \langle \epsilon \rangle. \quad (2.5)$$

**Zadanie 6** Obliczyć siłę wywieraną na płytę o powierzchni bocznej  $A$  umieszczoną wewnątrz zbiornika gazu o gęstości  $n$  i temperaturze  $T$ . Przyjąć, że lewa powierzchnia płyty jest w równowadze termicznej z otaczającym ją gazem, natomiast prawa powierzchnia ma temperaturę  $T_1 \neq T$ . Założyć, że cząstki gazu zderzają się elastycznie z lewą powierzchnią płyty, natomiast w wyniku zderzenia z prawą powierzchnią płyty ulegają termizacji.

**Rozwiązanie 6** Siłę wywieraną przez gaz na lewą powierzchnię płyty obliczyliśmy w poprzednim zadaniu

$$F_L = nAk_B T. \quad (2.6)$$

Zajmijmy się teraz prawą powierzchnią. Cząstki nadlatujące do tej powierzchni opisane są rozkładem Maxwella-Boltzmannna

$$n(v_z; T) = n\rho(v_z; T). \quad (2.7)$$

Po zderzeniu są one adsorbowane na powierzchni a następnie uwalniane z powrotem do objętości, ale z rozkładem prędkości odpowiadającym temperaturze  $T_1$

$$n_1(v_z; T_1) = n_1\rho(v_z; T_1). \quad (2.8)$$

Musimy na początek wyznaczyć gęstość  $n_1$  charakteryzującą strumień cząstek uwalnianych z powierzchni płyty. W tym celu rozważymy warunek zachowania ilości materii, który oznacza, że strumienie cząstek adsorbowanych na powierzchni i uwalnianych do objętości muszą być sobie równe

$$n_1 \int_0^\infty v_z \rho(v_z, T_1) dv_z = n \int_0^\infty v_z \rho(v_z, T) dv_z, \quad (2.9)$$

czyli

$$n_1 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_1}} \frac{2k_B T_1}{m} = n \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \frac{2k_B T}{m}, \quad (2.10)$$

stąd

$$n_1 = n \sqrt{\frac{T}{T_1}} \quad (2.11)$$

Obliczmy teraz przekaz pędu na prawej powierzchni płyty

$$\begin{aligned} \Delta P &= A\Delta t \int_0^\infty m v_z n(v_z; T) dv_z + A\Delta t \int_0^\infty m v_z n_1(v_z; T_1) dv_z = \\ &= \frac{1}{2} n A k_B T \Delta t + \frac{1}{2} n_1 A k_B T_1 \Delta t = \frac{1}{2} n A k_B (T + \sqrt{T T_1}) \Delta t. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Stąd otrzymujemy siłę wyweiraną przez gaz na prawą powierzchnię płyty

$$F_R = \frac{1}{2} n A k_B (T + \sqrt{T T_1}). \quad (2.13)$$

Całkowita siła wywierana przez gaz na płytę wynosi

$$F = F_L - F_R = \frac{1}{2} n A k_B \sqrt{T} (\sqrt{T} - \sqrt{T_1}). \quad (2.14)$$

Z otrzymanego wzoru wynika, że wypadkowa siła działa w lewo gdy  $T_1 > T$ , lub mówiąc ogólniej dział w tę stronę, dla której temperatura powierzchni płyty jest niższa. Oczywiście w przypadku  $T_1 = T$  na płytę nie działa żadna wypadkowa siła.

## Rozdział 3

# Rozkład mikrokanoniczny

### 3.1 Funkcja spektralna dla gazu masywnych cząstek

Rozpatrzmy gaz złożony z  $N$  nieoddziałujących, masywnych cząstek zamknięty w sześciennym pudle potencjału. Rozwiązując równanie Schrödingera otrzymujemy jednocząstkowe poziomy energetyczne

$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (3.1)$$

gdzie  $m$  jest masą cząstki, a  $L$  liniowym rozmiarem pudła. Całkowita energia układu jest sumą energii wszystkich cząstek i może być zapisana w następującej postaci

$$\epsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} R^2. \quad (3.2)$$

Widzimy, że wartość energii zależy tylko od sumy kwadratów liczb kwantowych, którą oznaczyliśmy przez  $R^2$ . Chcemy wyznaczyć liczbę stanów ( $N$ -cząstkowych) o danej energii  $\epsilon$ . W tym celu musimy zliczyć wszystkie kombinacje liczb kwantowych  $(n_1, n_2, \dots, n_{3N})$ , które dają takie samo  $R$ . Jeśli zestawy liczb kwantowych  $(n_1, n_2, \dots, n_{3N})$  będziemy reprezentować jako węzły  $3N$ -wymiarowej sieci, to liczba poziomów o energiach z zakresu  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$  będzie równa liczbie węzłów tej sieci zawartych wewnątrz  $(3N)$ -wymiarowej powłoki sferycznej o promieniu  $R$  i grubości  $dR$ . Ponieważ węzły sieci są rozmieszczone w jednostkowych odstępach, to ich liczba wewnątrz roważanej hiperpowłoki sferycznej jest równa jej objętości. Tak na prawdę musimy uwzględnić tylko dodatnie wartości liczb kwantowych  $n_i$ , czyli obliczoną objętość podzielić przez  $2^{3N}$ , zatem

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{1}{2^{3N}} \frac{3N\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} R^{3N-1} dR, \quad (3.3)$$

gdzie przez  $g(\epsilon)$  oznaczyliśmy gęstość stanów o energii  $\epsilon$  oraz wykorzystaliśmy wyprowadzony wcześniej wzór na objętość kuli  $M$ -wymiarowej. Podstawiając

$$R = \sqrt{\frac{2mL^2\epsilon}{\pi^2\hbar^2}}, \quad (3.4)$$

otrzymujemy

$$\begin{aligned} g(\epsilon)d\epsilon &= \frac{1}{2^{3N}} \frac{3N\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left( \frac{2mL^2\epsilon}{\pi^2\hbar^2} \right)^{\frac{3N-1}{2}} \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}} \sqrt{\frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2}} d\epsilon = \\ &= \frac{1}{2^{3N}} \frac{3N\pi^{3N/2}}{2\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left( \frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \epsilon^{\frac{3N}{2}-1} d\epsilon = \\ &= \frac{3N}{2\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} V^N \epsilon^{(3N-2)/2} d\epsilon. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Ostatecznie otrzymujemy gęstość poziomów energetycznych  $g(\epsilon)$  nazywane funkcją spektralną

$$g(\epsilon) = \frac{3N}{2\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} V^N \epsilon^{(3N-2)/2} = aV^N \epsilon^{(3N-2)/2}. \quad (3.6)$$

Mając powyższy wynik łatwo możemy uzyskać funkcję spektralną dla poziomów jednocząskowych (po prostu wstawiamy  $N=1$ )

$$g(\epsilon) = \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \sqrt{\epsilon}. \quad (3.7)$$

## 3.2 Entropia i temperatura

**Zadanie 7** Obliczyć ciepło właściwe układu  $N$  identycznych, nieoddziałujących, kwantowych oscylatorów harmonicznycch o częstotliwości  $\omega$ .

**Rozwiązanie 7** Energia rozpatrywanego układu wynosi

$$E = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(v_i + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}N\hbar\omega + \hbar\omega \sum_{i=1}^N v_i = \frac{1}{2}N\hbar\omega + \hbar\omega M, \quad (3.8)$$

gdzie  $M$  jest liczbą wzbudzeń, czyli liczbą fononów. Ponieważ energia drgań zerowych nie zależy od temperatury, to możemy przyjąć, że energię wewnętrzną układu będziemy obliczać względem energii stanu podstawowego a nie minimum krzywej energii potencjalnej. Wówczas

$$E = M\hbar\omega. \quad (3.9)$$

Założmy chwilowo, że rozpatrujemy układ czterech oscylatorów z sześcioma fononami, czyli  $N = 4$  oraz  $M = 6$ . Ile jest sposobów podziału 6 fononów między 4 oscylatory?

Jedna z możliwości to

- 1 oscylator — 1 fonon
- 2 oscylator — 3 fonony
- 3 oscylator — 0 fononów
- 4 oscylator — 2 fonony

co można zilustrować graficznie w następujący sposób

$$\circ \bullet \circ \circ \circ \bullet \bullet \circ \circ \quad (3.10)$$

gdzie białe kule oznaczają fonony, natomiast czarne kule rozdzielają poszczególne oscylatory. Nasz problem redukuje się do pytania, na ile sposobów można wylosować 3 czarne kule. Jest to pytanie o liczbę kombinacji 3 elementowych zbioru 9 elementowego. Takich kombinacji jest oczywiście

$$\binom{9}{3}. \quad (3.11)$$

W przypadku ogólnym  $N$  oscylatorów i  $M$  fononów liczba stanów mikroskopowych wynosi

$$\Omega = \binom{M+N-1}{N-1}. \quad (3.12)$$

Mając  $\Omega$  możemy wyznaczyć entropię układu

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N). \quad (3.13)$$

Ciepło właściwe przy stałej objętości otrzymamy ze wzoru

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{VN} = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{VN} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{VN}. \quad (3.14)$$

Musimy zatem wyznaczyć energię  $E$  w funkcji temperatury. Zaczniemy od wyrażenia na temperaturę

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad (3.15)$$

stąd

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V,N} = k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{k_B}{\hbar \omega} \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial M} \right)_{V,N}. \quad (3.16)$$

Obliczymy logarytm z  $\Omega$  stosując przybliżoną formułę Stirlinga

$$\ln n! \approx n \ln n - n. \quad (3.17)$$

Zatem

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln \binom{M+N-1}{N-1} = \ln \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!} = \ln(M+N-1)! - \ln(N-1)! - \ln M! \approx \\ &\approx \ln(M+N)! - \ln N! - \ln M! \approx \\ &\approx (M+N) \ln(M+N) - (M+N) - N \ln N + N - M \ln M + M = \\ &= (M+N) \ln(M+N) - N \ln N - M \ln M. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Teraz

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial M} &= \frac{\partial}{\partial M} \left( (M+N) \ln(M+N) - N \ln N - M \ln M \right) = \\ &= \ln(M+N) + \frac{M+N}{M+N} - \ln M - \frac{M}{M} = \ln \frac{M+N}{M} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Stąd

$$\frac{\hbar \omega}{k_B T} = \ln \frac{M+N}{M} = \ln \frac{\frac{E}{\hbar \omega} + N}{\frac{E}{\hbar \omega}} = \ln \frac{E + N \hbar \omega}{E} = \ln \left( 1 + \frac{N \hbar \omega}{E} \right) \quad (3.20)$$

Odwracamy tę zależność, aby wyznaczyć energię w funkcji temperatury

$$1 + \frac{N \hbar \omega}{E} = \exp \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \quad (3.21)$$

$$E = \frac{N \hbar \omega}{\exp \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1} \quad (3.22)$$

Możemy wyznaczyć liczbę fononów w funkcji temperatury

$$M = \frac{E}{\hbar \omega} = \frac{N}{\exp \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1} \quad (3.23)$$

oraz średnią liczbę fononów na jeden oscylator

$$\frac{M}{N} = \frac{1}{\exp \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1} \quad (3.24)$$

Rozkład, który otrzymaliśmy nazywany jest **rozkładem Bosego–Einsteina**.

Pojemność cieplna układu dana jest wzorem

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{N\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} = \frac{-N\hbar\omega \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \frac{-\hbar\omega}{k_B T^2}}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2} = \\
 &= Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2}.
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Zatem ciepło właściwe przy stałej objętości to

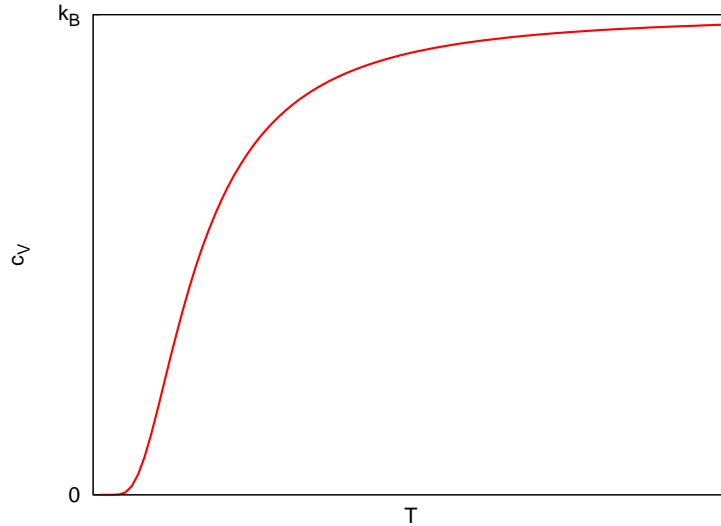
$$c_V = \frac{k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2}. \tag{3.26}$$

Zbadajmy zachowanie ciepła właściwego dla małych i dużych temperatur

$$\lim_{T \rightarrow \infty} c_V = \lim_{T \rightarrow \infty} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} + \mathcal{O}(T^{-2})}{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} + \mathcal{O}(T^{-2})\right)^2} = k_B \tag{3.27}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_V = \lim_{T \rightarrow 0} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right)^2} = \lim_{T \rightarrow 0} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) = 0 \tag{3.28}$$

Możemy naszkicować wykres ciepła właściwego w funkcji temperatury



**Zadanie 8** Układ A o energii  $E_A$  skontaktowano termicznie z układem B o energii  $E_B$ . Udowodnić, że jeżeli

$$\frac{\partial \ln \Omega_A(E_A)}{\partial E_A} < \frac{\partial \ln \Omega_B(E_B)}{\partial E_B} \tag{3.29}$$

to energia przepływnie z układu A do układu B.

**Rozwiązanie 8** Liczba stanów mikroskopowych realizujących sytuację makroskopową, w której układ A ma energię  $E_A$  natomiast układ B ma energię  $E_B$  dana jest jako iloczyn liczby stanów mikroskopowych układów A i B

$$\Omega_{AB}(E_A, E_B) = \Omega_A(E_A)\Omega_B(E_B), \quad (3.30)$$

oraz

$$\ln \Omega_{AB}(E_A, E_B) = \ln \Omega_A(E_A) + \ln \Omega_B(E_B), \quad (3.31)$$

Zbadajmy co się stanie gdy infinitesimalna ilość ciepła  $dQ$  przepłynie z układu A do układu B. Liczba stanów mikroskopowych całego układu wyniesie

$$\Omega_{AB}(E_A - dQ, E_B + dQ) = \Omega_A(E_A - dQ)\Omega_B(E_B + dQ). \quad (3.32)$$

Zamiast badać  $\Omega_{AB}$  wygodniej będzie badać logarytm tej wielkości

$$\ln \Omega_{AB}(E_A - dQ, E_B + dQ) = \ln \Omega_A(E_A - dQ) + \ln \Omega_B(E_B + dQ). \quad (3.33)$$

Ponieważ rozpatrujemy bardzo mały przekaz ciepła, to możemy funkcje  $\ln \Omega$  rozwinąć w szereg Taylora zachowując wyrazy co najwyżej linowe w  $dQ$

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{AB}(E_A - dQ, E_B + dQ) &= \\ &= \ln \Omega_A(E_A) - \frac{\partial \ln \Omega_A(E_A)}{\partial E_A} dQ + \ln \Omega_B(E_B) + \frac{\partial \ln \Omega_B(E_B)}{\partial E_B} dQ = \\ &= \ln \Omega_{AB}(E_A, E_B) + \left( \frac{\partial \ln \Omega_B(E_B)}{\partial E_B} - \frac{\partial \ln \Omega_A(E_A)}{\partial E_A} \right) dQ \end{aligned} \quad (3.34)$$

Z warunków zadania wynika, że wyraz w nawiasie mnożący  $dQ$  jest dodatni, czyli

$$\ln \Omega_{AB}(E_A - dQ, E_B + dQ) > \ln \Omega_{AB}(E_A, E_B), \quad (3.35)$$

zatem

$$S_{AB}(E_A - dQ, E_B + dQ) > S_{AB}(E_A, E_B). \quad (3.36)$$

Widzimy, że przekazowi ciepła w układu A do układu B towarzyszy wzrost entropii całkowitej, stąd wniosek, że taki proces będzie zachodzić samorzutnie.

—

### 3.3 Układy dwupoziomowe – Temperatury ujemne

**Zadanie 9** Rozpatrzmy układ  $N$  cząstek o spinie  $1/2$  umieszczonych w zewnętrznym, jednorodnym polu magnetycznym  $B$ . Energia cząstki w polu magnetycznym wynosi

$$E_1 = \frac{1}{2}B = \epsilon, \quad \text{lub} \quad E_2 = -\frac{1}{2}B = -\epsilon, \quad (3.37)$$

w zależności od orientacji spinu względem pola  $B$ . Wyznaczyć energię w funkcji temperatury oraz entropię w funkcji energii. Wyznaczyć ciepło właściwe przy stałej objętości i temperaturę, dla której osiąga ono maksimum.

**Rozwiązanie 9** Wprowadzimy następujące oznaczenia

- $N_+$  – liczba cząstek o spinie równoległym do pola  $B$
- $N_-$  – liczba cząstek o spinie antyrównoległym do pola  $B$

Oczywiście  $N = N_+ + N_-$ .

$$E = (N_- - N_+)\epsilon = M\epsilon \quad (3.38)$$

Funkcja gęstości stanów dana jest następującym wyrażeniem

$$\Omega = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+!N_-!} \quad (3.39)$$



Wyznaczmy jej jawną zależność od energii

$$\begin{cases} N_+ + N_- = N \\ -N_+ + N_- = E/\epsilon \end{cases} \quad (3.40)$$

stąd

$$N_- = \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\epsilon} \right), \quad N_+ = \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\epsilon} \right). \quad (3.41)$$

oraz

$$\frac{\partial N_+}{\partial E} = -\frac{1}{2\epsilon}, \quad \frac{\partial N_-}{\partial E} = \frac{1}{2\epsilon}. \quad (3.42)$$

Teraz możemy wyznaczyć temperaturę

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B T} &= \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \ln N! - \frac{\partial}{\partial E} \ln N_+! - \frac{\partial}{\partial E} \ln N_-! = \\ &= -\frac{\partial}{\partial E} \left( N_+ \ln N_+ - N_+ \right) - \frac{\partial}{\partial E} \left( N_- \ln N_- - N_- \right) = \frac{1}{2\epsilon} \ln N_+ + \frac{1}{2\epsilon} - \frac{1}{2\epsilon} \ln N_- - \frac{1}{2\epsilon} = \\ &= \frac{1}{2\epsilon} \left( \ln \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\epsilon} \right) - \ln \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\epsilon} \right) \right) = \frac{1}{2\epsilon} \ln \frac{N - \frac{E}{\epsilon}}{N + \frac{E}{\epsilon}} = \frac{1}{2\epsilon} \ln \frac{N_+}{N_-} \end{aligned} \quad (3.43)$$

Stąd

$$\frac{N_+}{N - N_+} = \frac{N_+}{N_-} = \exp \left( \frac{2\epsilon}{k_B T} \right) \quad (3.44)$$

$$N_+ \left( 1 + \exp \left( \frac{2\epsilon}{k_B T} \right) \right) = N \exp \left( \frac{2\epsilon}{k_B T} \right) \quad (3.45)$$

czyli

$$N_+ = \frac{N e^{2\epsilon/k_B T}}{1 + e^{2\epsilon/k_B T}} = \frac{N e^{\epsilon/k_B T}}{e^{-\epsilon/k_B T} + e^{\epsilon/k_B T}} \quad (3.46)$$

$$N_- = N - N_+ = \frac{N e^{-\epsilon/k_B T}}{e^{-\epsilon/k_B T} + e^{\epsilon/k_B T}} \quad (3.47)$$

Energia układu

$$E = \epsilon(N_- - N_+) = N \epsilon \frac{e^{-\epsilon/k_B T} - e^{\epsilon/k_B T}}{e^{-\epsilon/k_B T} + e^{\epsilon/k_B T}} = -N \epsilon \frac{\sinh \frac{\epsilon}{k_B T}}{\cosh \frac{\epsilon}{k_B T}} = -N \epsilon \tanh \frac{\epsilon}{k_B T} \quad (3.48)$$

Teraz wyznaczmy entropię układu

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B \ln \frac{N!}{N_+! N_-!} = N k_B \ln N - N_+ k_B \ln N_+ - N_- k_B \ln N_- = \\ &= N k_B \ln N - \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\epsilon} \right) k_B \ln \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\epsilon} \right) - \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\epsilon} \right) k_B \ln \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\epsilon} \right) \end{aligned} \quad (3.49)$$

Entropia stanu, w którym wszystkie spiny są zgodne z polem magnetycznym wynosi

$$S(E = -N\epsilon) = N k_B \ln N - \frac{1}{2} (N + N) k_B \ln \frac{1}{2} (N + N) = 0, \quad (3.50)$$

analogicznie

$$S(E = N\epsilon) = 0. \quad (3.51)$$

Wyznaczamy maksimum entropii

$$0 = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\epsilon} \ln \frac{N - \frac{E}{\epsilon}}{N + \frac{E}{\epsilon}} \quad (3.52)$$

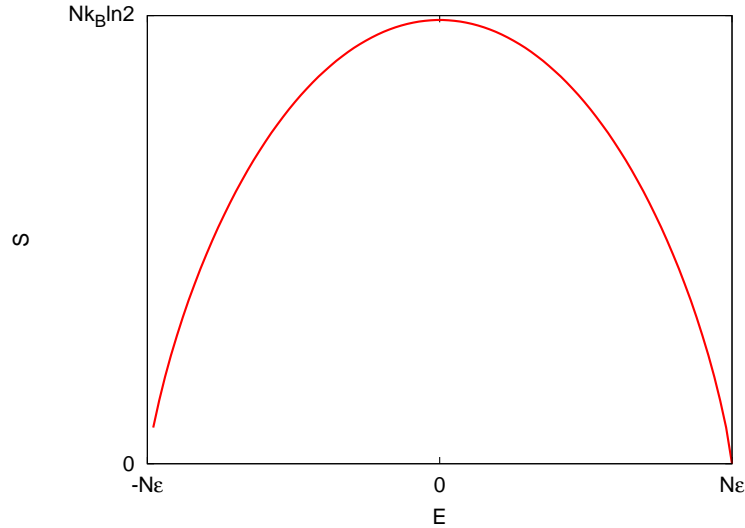
stąd

$$\frac{N - \frac{E}{\epsilon}}{N + \frac{E}{\epsilon}} = 1 \quad (3.53)$$

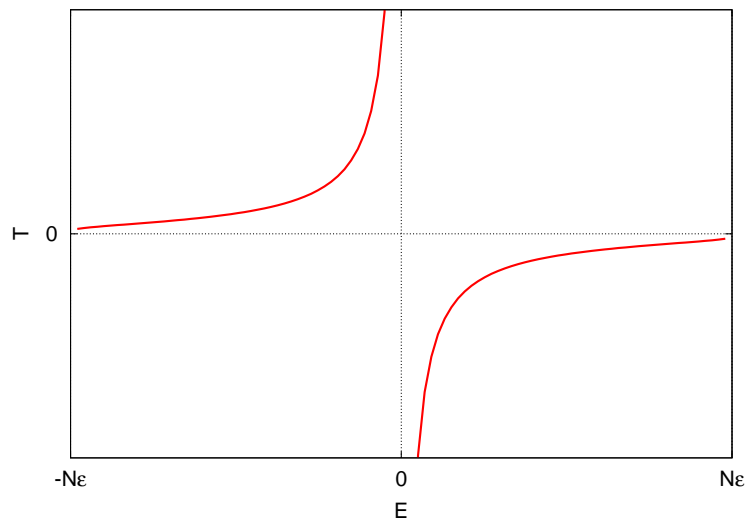
czyli  $E = 0$ .

$$S(E = 0) = Nk_B \ln N - Nk_B \ln \frac{1}{2}N = Nk_B \ln 2 \quad (3.54)$$

Możemy naszkicować wykres entropii w funkcji energii



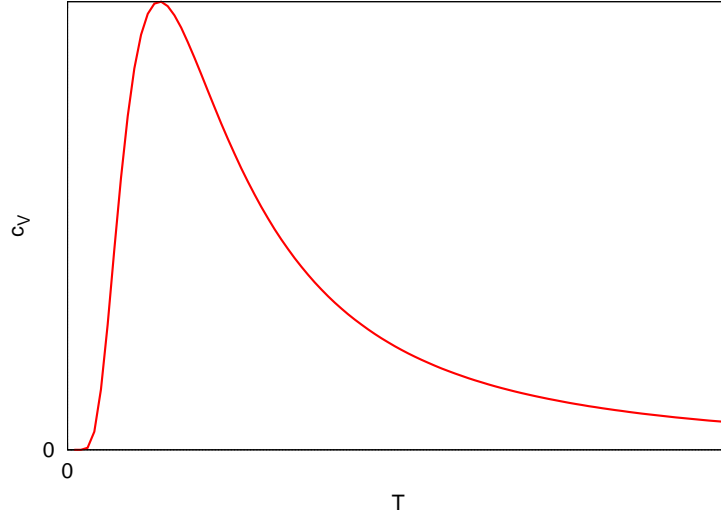
oraz temperatury w funkcji energii



Pozostaje jeszcze wyznaczyć ciepło właściwe układu

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{1}{N} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -\epsilon \frac{1}{\cosh^2 \left( \frac{\epsilon}{k_B T} \right)} \frac{-\epsilon}{k_B T^2} = k_B \left( \frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2 \cosh^{-2} \left( \frac{\epsilon}{k_B T} \right) = \\ &= k_B \left( \frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{4}{(e^{\epsilon/k_B T} + e^{-\epsilon/k_B T})^2} = k_B \left( \frac{\Delta E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\Delta E/k_B T}}{(1 + e^{\Delta E/k_B T})^2}, \end{aligned} \quad (3.55)$$

gdzie  $\Delta E = 2\epsilon$  jest różnicą energii stanów  $+$  i  $-$ , czyli energią wzbudzenia.



Taka postać ciepła właściwego nazywana jest ciepłem Schottky'ego. Widzimy, że osiąga ono maksimum dla pewnej temperatury. Wyznamy położenie tego maksimum

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\partial c_V}{\partial T} = -2 \frac{(\varepsilon)^2}{k_B T^3} \cosh^{-2} \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) + 2 k_B \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \cosh^{-3} \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \sinh \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \frac{\varepsilon}{k_B T^2} = \\
 &= 2 \frac{(\varepsilon)^2}{k_B T^3} \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \frac{\sinh \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)}{\cosh \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)} - 1 \right) \cosh^{-2} \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right),
 \end{aligned} \tag{3.56}$$

stąd otrzymujemy następujące równanie niealgebraiczne

$$\tanh \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) = \frac{k_B T}{\varepsilon}, \tag{3.57}$$

którego rozwiązanie numeryczne to

$$\frac{\varepsilon}{k_B T} = 1.2. \tag{3.58}$$

Czyli ciepło właściwe osiąga maksimum dla temperatury

$$T = \frac{\varepsilon}{1.2 k_B} = \frac{\Delta E}{2.4 k_B}. \tag{3.59}$$

—

## Rozdział 4

# Rozkład kanoniczny Gibbsa

### 4.1 Molekularne funkcje podziału

**Zadanie 10** Obliczyć kanoniczną sumę statystyczną (funkcję podziału), energię swobodną i ciepło właściwe dla rotatora sztywnego

**Rozwiązanie 10** Energie rotatora sztywnego dane są następującym wzorem

$$E_{JM} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1). \quad (4.1)$$

Degeneracja każdego poziomu wynosi

$$g_J = 2J + 1. \quad (4.2)$$

Obliczamy funkcję podziału

$$q = \sum_{J=1}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} J(J+1)} = \sum_{J=1}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)}, \quad (4.3)$$

gdzie wprowadziliśmy wielkość nazywaną charakterystyczną temperaturą rotacji

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}. \quad (4.4)$$

Dla  $T \gg \theta_r$  sumę w wyrażeniu na funkcję podziału możemy zastąpić przez całkę

$$\begin{aligned} q &= \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)} dJ = \left| x = J(J+1) \right| = \int_0^{\infty} x e^{-\frac{\theta_r}{T} x} dx = \\ &= -\frac{T}{\theta_r} e^{-\frac{\theta_r}{T} x} \Big|_0^{\infty} = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Energia swobodna na jedną cząstkę wynosi

$$f = -k_B T \ln q, \quad (4.6)$$

natomiast energia wewnętrzna na jedną cząstkę to (*vide* następne zadanie)

$$u = k_B T^2 \frac{\partial \ln q}{\partial T} = k_B T^2 \frac{1}{T} = k_B T. \quad (4.7)$$

ostatecznie ciepło właściwe wynosi

$$c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = k_B. \quad (4.8)$$

Otrzymaliśmy wysokotemperaturową postać ciepła właściwego układu nieoddziałujących rotatorów sztywnych. Widzimy, że wyznaczone przez nas  $c_V$  nie zależy od temperatury, jest to efekt zastosowanych przybliżeń przy obliczeniu funkcji podziału. W następnym zadaniu postaramy się nieco dokładniej obliczyć sumę statystyczną, co pozwoli nam uzyskać ciekawszą zależność ciepła właściwego od temperatury (choć nadal w reżymie wysokich temperatur). —

**Zadanie 11** Korzystając ze wzoru Eulera–MacLaurena znaleźć rozwinięcie wysokotemperaturowe dla rotacyjnej funkcji podziału. Wyznaczyć rotacyjne ciepło właściwe przy stałej objętości.

**Rozwiązanie 11** Funkcja podziału dla pojedynczego rotatora dana jest wzorem

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{E_J^{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} J(J+1)} \quad (4.9)$$

Wprowadźmy następujące oznaczenia

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \quad \alpha = \frac{\theta_r}{T}, \quad (4.10)$$

zatem

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\alpha J(J+1)}. \quad (4.11)$$

Wzór Eulera–MacLaurena na postać

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) \approx \int_0^{\infty} f(n) dn + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0). \quad (4.12)$$

W naszym przypadku

$$f(J) = (2J+1)e^{-\alpha J(J+1)}, \quad (4.13)$$

stąd

$$q_{rot} = \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\alpha J(J+1)} dJ + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0). \quad (4.14)$$

Obliczamy kolejne wyrazy

$$f(0) = 1 \quad (4.15)$$

$$f'(0) = \left. \frac{d}{dJ} f(J) \right|_{J=0} = \left( 2e^{-\alpha J(J+1)} - \alpha(2J+1)^2 e^{-\alpha J(J+1)} \right)_{J=0} = 2 - \alpha \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} f'''(0) &= \left. \frac{d^3}{dJ^3} f(J) \right|_{J=0} = \left. \frac{d}{dJ} \left( -2\alpha(2J+1)e^{-\alpha J(J+1)} - 4\alpha(2J+1)e^{-\alpha J(J+1)} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \alpha^2(2J+1)^3 e^{-\alpha J(J+1)} \right) \right|_{J=0} = \\ &= \left. \frac{d}{dJ} \left( -6\alpha(2J+1)e^{-\alpha J(J+1)} + \alpha^2(2J+1)^3 e^{-\alpha J(J+1)} \right) \right|_{J=0} = \\ &= \left( -12\alpha e^{-\alpha J(J+1)} + 6\alpha^2(2J+1)^2 e^{-\alpha J(J+1)} + 6\alpha^2(2J+1)^2 e^{-\alpha J(J+1)} + \right. \\ &\quad \left. - \alpha^3(2J+1)^4 e^{-\alpha J(J+1)} \right)_{J=0} = -12\alpha + 12\alpha^2 - \alpha^3 = -12\alpha + \mathcal{O}(\alpha^2) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Pozostaje jeszcze całka

$$\int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\alpha J(J+1)} dJ = \left| t = J(J+1), dt = (2J+1)dJ \right| = \int_0^{\infty} e^{-\alpha t} dt = \frac{1}{\alpha}. \quad (4.18)$$

Ostatecznie

$$q_{rot} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{2} - \frac{1}{6} + \frac{\alpha}{12} - \frac{\alpha}{60} + \mathcal{O}(\alpha^2) = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{3} + \frac{\alpha}{15} + \mathcal{O}(\alpha^2) \quad (4.19)$$

Podstawiając jawną postać  $\alpha$  otrzymujemy

$$q_{rot} = \frac{T}{\theta_r} \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15} \frac{\theta_r^2}{T^2} + \mathcal{O}(T^{-3}) \right). \quad (4.20)$$

Aby wyznaczyć ciepło właściwe przy stałej objętości musimy wyznaczyć najpierw średnią energię wewnętrzną na jeden rotator. Mając molekularną funkcję podziału  $q_{rot}$  możemy wyznaczyć rotacyjną energię swobodną Helmholtza na jedną molekułę. Ponieważ

$$F = -k_B T \ln Q, \quad (4.21)$$

to

$$f_{rot} = -k_B T \ln q_{rot}. \quad (4.22)$$

Z termodynamiki fenomenologicznej wiemy, że

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (4.23)$$

zatem

$$-T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = TS. \quad (4.24)$$

Ale z drugiej strony

$$-T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T \ln Q + k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} = -F + k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (4.25)$$

Porównując oba te wzory otrzymujemy

$$k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} = TS + F = U. \quad (4.26)$$

Czyli średnia energia wewnętrzna molekuly wynikająca z rotacji to

$$u_{rot} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right). \quad (4.27)$$

Rozwijamy logarytm sumy statystycznej wokół  $T/\theta_r$  ( $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots$ )

$$\begin{aligned} \ln q_{rot} &= \ln \left[ \frac{T}{\theta_r} \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15} \frac{\theta_r^2}{T^2} + \mathcal{O}(T^{-3}) \right) \right] = \ln \frac{T}{\theta_r} + \ln \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15} \frac{\theta_r^2}{T^2} + \mathcal{O}(T^{-3}) \right) = \\ &= \ln \frac{T}{\theta_r} + \frac{1}{3} \frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15} \frac{\theta_r^2}{T^2} - \frac{1}{2} \frac{1}{9} \frac{\theta_r^2}{T^2} + \mathcal{O}(T^{-3}) = \ln \frac{T}{\theta_r} + \frac{1}{3} \frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{90} \frac{\theta_r^2}{T^2} + \mathcal{O}(T^{-3}). \end{aligned} \quad (4.28)$$

Zatem

$$u_{rot} = k_B T^2 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{3} \frac{\theta_r}{T^2} - \frac{1}{45} \frac{\theta_r^2}{T^3} + \mathcal{O}(T^{-4}) \right) = N k_B T - N k_B \frac{\theta_r}{3} - N k_B \frac{\theta_r^2}{45} \frac{1}{T} + \mathcal{O}(T^{-2}). \quad (4.29)$$

Ciepło właściwe (rotacyjne) dane jest wyrażeniem

$$c_V^{rot} = \frac{\partial u_{rot}}{\partial T} = k_B + \frac{k_B}{45} \frac{\theta_r^2}{T^2} + \mathcal{O}(T^{-3}). \quad (4.30)$$

—

**Zadanie 12** Obliczyć funkcję podziału dla oscylatora harmonicznego. Wyznaczyć ciepło właściwe.

**Rozwiązanie 12** Energie oscylatora harmonicznego wyrażają się wzorem

$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (4.31)$$

zatem funkcja podziału jest równa

$$q = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\hbar \omega}{k_B T} \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] = e^{-x/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-xn} = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}}, \quad (4.32)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenia

$$x = \frac{\theta_v}{T}, \quad \theta_v = \frac{\hbar \omega}{k_B}. \quad (4.33)$$

Obliczamy teraz energię wewnętrzną

$$u = k_B T^2 \frac{\partial \ln q}{\partial T} = -k_B T^2 \frac{\hbar\omega}{k_B T^2} \frac{\partial \ln q}{\partial x} = -\hbar\omega \frac{\partial \ln q}{\partial x}, \quad (4.34)$$

a następnie ciepło właściwe

$$\begin{aligned} c_V &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \hbar\omega \frac{\hbar\omega}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln q}{\partial x^2} = k_B x^2 \frac{\partial^2 \ln q}{\partial x^2} = k_B x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( -\frac{x}{2} - \ln(1 - e^{-x}) \right) = \\ &= -k_B x^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = -k_B x^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{e^x - 1} = k_B x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned} \quad (4.35)$$

Otrzymujemy wynik identyczny z uzyskanym w ramach rozkładu mikrokanonicznego. W granicy  $T \rightarrow 0$  (tj.  $x \rightarrow \infty$ ) ciepło właściwe zachowuje się jak

$$c_V \sim k_B x^2 e^{-x}, \quad (4.36)$$

natomiast dla  $T \rightarrow \infty$  (tj.  $x \rightarrow 0$ )

$$c_V \sim k_B. \quad (4.37)$$

—

## 4.2 Model Isinga

Rozpatrujemy jednowymiarową sieć  $N$  spinów  $s_i = \pm 1$ ,  $i = 1, \dots, N$  w polu magnetycznym  $H$ . Zakładamy, że spiny oddziałują z polem  $H$  oraz ze swoimi najbliższymi sąsiadami, tj. spin  $s_i$  oddziałuje jedynie ze spinem  $s_{i+1}$  oraz  $s_{i-1}$ . Hamiltonian dla takiego układu ma postać

$$\mathcal{H}(\{s_i\}) = -H\mu\mu_0 \sum_{i=1}^N s_i - J\mu^2 \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j. \quad (4.38)$$

Wprowadzamy oznaczenia

$$-\frac{1}{k_B T} \mathcal{H}(\{s_i\}) = -\beta \mathcal{H}(\{s_i\}) = B \sum_{i=1}^N s_i + K \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j, \quad (4.39)$$

czyli

$$B = \beta H\mu\mu_0, \quad K = \beta J\mu^2. \quad (4.40)$$

Przyjmijmy założenie o okresowych warunkach brzegowych, tj.  $s_{N+1} = s_1$ . Można to sobie wyobrazić w ten sposób, że spiny są rozmieszczone nie wzdłuż prostej ale na okręgu. Obliczamy kanoniczną sumę statystyczną

$$\begin{aligned} Q(T, H, N) &= \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \left( B \sum_{i=1}^N s_i + K \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \right) = \\ &= \sum_{\{s_i\}} \exp \left( B \sum_{i=1}^N s_i + K \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \right) = \sum_{\{s_i\}} \exp \left( \frac{B}{2} \sum_{i=1}^N (s_i + s_{i+1}) + K \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} \right) \end{aligned} \quad (4.41)$$

Zauważmy brak czynnika  $N!$  w sumie statystycznej, jest to związane z ustaloną lokalizacją spinów.

Zdefiniujmy następującą pomocniczą wielkość

$$L(s_i, s_j) = \exp \left( \frac{B}{2} (s_i + s_j) + K s_i s_j \right). \quad (4.42)$$

Są to elementy macierzy  $2 \times 2$

$$\mathbb{L} = \begin{pmatrix} e^{K+B} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-B} \end{pmatrix} \quad (4.43)$$

Możemy teraz zapisać sumę statystyczną w następującej postaci

$$Q = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} L(s_1, s_2)L(s_2, s_3)\dots L(s_N, s_1). \quad (4.44)$$

Zauważmy, że

$$\sum_{s_2=\pm 1} L(s_1, s_2)L(s_2, s_3) = L^2(s_1, s_3), \quad (4.45)$$

zatem

$$Q = \sum_{s_1=\pm 1} L^N(s_1, s_1) = \text{Tr}L^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N, \quad (4.46)$$

gdzie  $\lambda_1, \lambda_2$  to wartości własne macierzy  $L$ . Wyznamy teraz te wartości własne.

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} e^{K+B} - \lambda & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-B} - \lambda \end{vmatrix} &= (e^{K+B} - \lambda)(e^{K-B} - \lambda) - e^{-2K} = \\ &= e^{2K} + \lambda^2 - \lambda(e^{K+B} + e^{K-B}) - e^{-2K} = \lambda^2 - 2\lambda e^K \cosh B + e^{2K} - e^{-2K} = 0 \end{aligned} \quad (4.47)$$

Zatem

$$\Delta = 4e^{2K} \cosh^2 B - 4(e^{2K} - e^{-2K}) = 4e^{2K} (\cosh^2 B - 1) + 4e^{-2K} = 4(e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K}) \quad (4.48)$$

Czyli

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= e^K \cosh B + \sqrt{e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K}} \\ \lambda_2 &= e^K \cosh B - \sqrt{e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K}} \end{aligned} \quad (4.49)$$

Wyznamy energię swobodną Gibbsa (entalpię swobodną) oraz magnetyzację (moment magnetyczny) na jedną cząstkę. Magnetyzację definiujemy jako

$$M = \left\langle \mu \mu_0 \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle = \frac{\mu \mu_0}{Q} \sum_{\{s_k\}} \sum_{i=1}^N s_i e^{-\beta \mathcal{H}} = k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln Q(T, H, N). \quad (4.50)$$

Z drugiej strony, z termodynamiki fenomenologicznej wiemy, że energia wewnętrzna magnetyka dana jest wzorem

$$U(S, M, N) = TS + MH + \mu N, \quad (4.51)$$

a różniczka energii wewnętrznej, to

$$dU = TdS + HdM + \mu dN. \quad (4.52)$$

Energię swobodną Gibbsa dla magnetyka definiuje się jako

$$G(T, H, N) = U - TS - MH, \quad (4.53)$$

zatem

$$dG = -SdT - MdH + \mu dN. \quad (4.54)$$

Stąd

$$M = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, N}. \quad (4.55)$$

Porównując obydwie wyrażenia na magnetyzację dochodzimy do wnioski, że

$$G(T, M, N) = -k_B T \ln Q(T, H, N). \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} G(T, H, N) &= -k_B T \ln Q(T, H, N) = -k_B T \ln (\lambda_1^N + \lambda_2^N) = -k_B T \ln \left[ \lambda_1^N \left( 1 + \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right) \right] = \\ &= -k_B T N \ln \lambda_1 - k_B T \ln \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right]. \end{aligned} \quad (4.57)$$



Aby pozbyć się wpływu efektów brzegowych przejdziemy do granicy termodynamicznej

$$g(T, H) = \lim_{\infty} \left( \frac{G}{N} \right) = -k_B T \ln \lambda_1, \quad (4.58)$$

czyli

$$g(T, H) = -k_B T \ln \left( e^K \cosh B + \sqrt{e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K}} \right). \quad (4.59)$$

Magnetyzacja na jedną cząstkę dana jest wzorem

$$m = - \left( \frac{\partial g}{\partial H} \right)_T. \quad (4.60)$$

Obliczmy najpierw

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial g}{\partial B} \right)_T &= -k_B T \frac{e^K \sinh B + \frac{1}{2} (e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K})^{-1/2} 2 \sinh B \cosh B e^{2K}}{e^K \cosh B + \sqrt{e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K}}} = \\ &= -k_B T \frac{e^K \sinh B (e^K \cosh B + \sqrt{e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K}})}{(e^K \cosh B + \sqrt{e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K}}) \sqrt{e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K}}} = \\ &= -k_B T \frac{e^K \sinh B}{\sqrt{e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K}}}, \end{aligned} \quad (4.61)$$

teraz

$$\begin{aligned} m &= - \left( \frac{\partial g}{\partial H} \right)_T = - \left( \frac{\partial g}{\partial B} \right)_T \left( \frac{\partial B}{\partial H} \right)_T = k_B T \frac{e^K \sinh B}{\sqrt{e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K}}} \frac{\mu \mu_0}{k_B T} = \\ &= \mu \mu_0 \frac{e^K \sinh B}{\sqrt{e^{2K} \sinh^2 B + e^{-2K}}} \end{aligned} \quad (4.62)$$

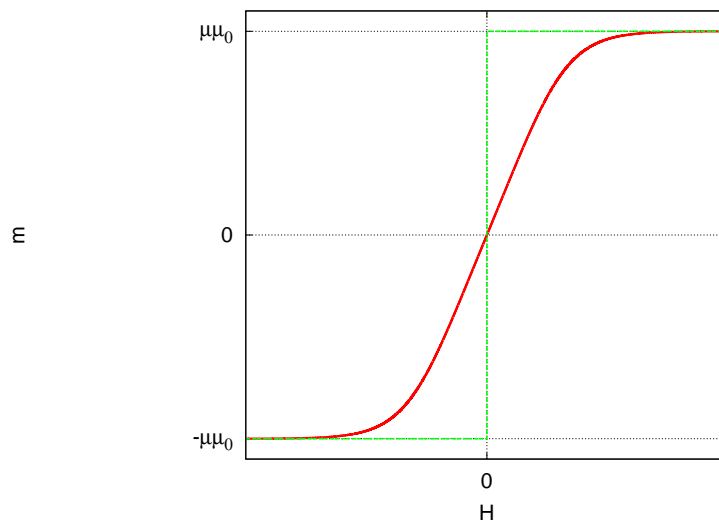
Rozpatrzmy teraz dwa przejścia graniczne. W pierwszy przypadku najpierw przejdziemy z polem magnetycznym do zera a następnie z temperaturą do zera, wówczas

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{H \rightarrow 0} m(T, H) = 0. \quad (4.63)$$

W drugim przypadku najpierw z temperaturą przejdziemy do zera a następnie z polem magnetycznym

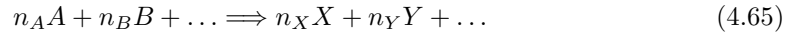
$$\lim_{H \rightarrow 0^\pm} \lim_{T \rightarrow 0} m(T, H) = \pm \mu \mu_0. \quad (4.64)$$

Widzimy, że dla niezerowych temperatur rozpatrywany układ jest paramagnetykiem (nie posiada trwałej magnetyzacji), natomiast w temperaturze zera bezwzględnej staje się ferromagnetykiem (posiada niezerową magnetyzację przy zerowym polu magnetycznym).



### 4.3 Reakcje chemiczne

Rozpatrzmy następującą reakcję chemiczną



Liczby molekuł poszczególnych reagentów  $N_A, N_B, \dots, N_X, N_Y, \dots$  są ze sobą powiązane poprzez zasadę zachowania liczby atomów, zatem rozpatrywany problem jest jednowymiarowy. Wprowadzamy parametr postępu reakcji  $\zeta$  taki, że

$$N_K = N_K^0 + \zeta \eta_K, \quad (4.66)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \eta_K = -n_K, & \quad \text{dla} \quad K = A, B, \dots \\ \eta_K = +n_K, & \quad \text{dla} \quad K = X, Y, \dots \end{aligned} \quad (4.67)$$

Dla reakcji zachodzących w fazie gazowej możemy w pierwszym przybliżeniu zaniedbać wkład do sumy statystycznej pochodzący od oddziaływania między reagentami, a wówczas

$$Q = \prod_K Q_K, \quad (4.68)$$

gdzie

$$Q_K = \frac{q_K^{N_K}}{N_K!}. \quad (4.69)$$

Warunek równowagi dla procesów izotermiczno-izochorycznych ma postać

$$\frac{dF}{d\zeta} = 0. \quad (4.70)$$

Czyli

$$\frac{dF}{d\zeta} = \sum_K \frac{\partial F}{\partial N_K} \frac{dN_K}{d\zeta} = \sum_K \eta_K \frac{\partial F}{\partial N_K} = 0. \quad (4.71)$$

Energia swobodna dana jest jako

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \prod_L Q_L = -k_B T \sum_L \ln Q_L = -k_B T \sum_L \ln \frac{q_L^{N_L}}{N_L!} = \\ &= -k_B T \sum_L (N_L \ln q_L - \ln N_L!) = -k_B T \sum_L (N_L \ln q_L - N_L \ln N_L + N_L), \end{aligned} \quad (4.72)$$

stąd

$$\frac{\partial F}{\partial N_K} = -k_B T (\ln q_K - \ln N_K) = -k_B T \ln \frac{q_K}{N_K}. \quad (4.73)$$

Podstawiając to do warunku na równowagę układu otrzymujemy

$$-k_B T \sum_K \eta_K \ln \frac{q_K}{N_K} = 0, \quad (4.74)$$

co można przepisać do postaci

$$\ln \prod_K \left( \frac{q_K}{N_K} \right)^{\eta_K} = 0, \quad (4.75)$$

czyli

$$\prod_K \left( \frac{q_K}{N_K} \right)^{\eta_K} = 1. \quad (4.76)$$

Powyższy warunek możemy zapisać jako

$$\prod_K q_K^{\eta_K} = \underbrace{\prod_K N_K^{\eta_K}}_{K_N(T)}, \quad (4.77)$$

gdzie  $K_N(T)$  jest ilościową stałą równowagi reakcji. Zatem w stanie równowagi

$$K_N(T) = \prod_K q_K^{\eta_K}. \quad (4.78)$$

Powyższy wzór pozwala obliczać ilościowe stałe reakcji chemicznych. W przypadku procesów zachodzących w fazie gazowej zazwyczaj interesuje nas ciśnieniowa stała równowagi

$$K_p(T) = \prod_K p_K^{\eta_K}. \quad (4.79)$$

Zakładając, że spełnione jest równanie stanu dla gazu doskonałego możemy zapisać

$$p_K = \frac{N_K k_B T}{V}, \quad (4.80)$$

czyli

$$K_p(T) = K_N(T) \left( \frac{k_B T}{V} \right)^{\sum_K \eta_K}. \quad (4.81)$$

**Zadanie 13** Obliczyć ciśnieniową stałą równowagi dla reakcji



**Rozwiązanie 13** Ciśnieniowa stała równowagi to

$$K_p = \frac{p_{HD}^2}{p_{H_2} p_{D_2}} = \frac{\left( \frac{N_{HD} k_B T}{V} \right)^2}{\frac{N_{H_2} k_B T}{V} \frac{N_{D_2} k_B T}{V}} = \frac{N_{HD}^2}{N_{H_2} N_{D_2}} = \frac{q_{HD}^2}{q_{H_2} q_{D_2}} = K_N \quad (4.83)$$

Ponieważ funkcja podziału się faktoryzuje

$$q_x = q_x^{tr} q_x^{rot} q_x^{vib}, \quad (4.84)$$

to stała równowagi też będzie iloczynem

$$K_p(T) = K_p^{tr}(T) K_p^{rot}(T) K_p^{vib}(T). \quad (4.85)$$

Postaci każdej z potrzebnych funkcji podziału znamy. Zaczynamy od wkładu translacyjnego

$$q_x^{tr} = \frac{V}{h^3} (2\pi M_x k_B T)^{3/2}. \quad (4.86)$$

Zatem

$$K_p^{tr}(T) = \frac{(q_{HD}^{tr})^2}{q_{H_2}^{tr} q_{D_2}^{tr}} = \frac{M_{HD}^3}{M_{H_2}^{3/2} M_{D_2}^{3/2}} > 1 \quad (4.87)$$

Teraz wkład rotacyjny

$$q_x^{rot} = \frac{T}{\gamma \theta_r}, \quad (4.88)$$

gdzie

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2k\mu r^2}, \quad (4.89)$$

natomiast  $\gamma$  jest równa 1 lub 2 w zależności od symetrii przestrzennej molekuly (1 – dla molekul heterojądrowych, 2 – dla molekul homojądrowych).

$$K_p^{rot}(T) = \frac{(q_{HD}^{rot})^2}{q_{H_2}^{rot} q_{D_2}^{rot}} = \frac{\left( \frac{T}{\theta_r^{HD}} \right)^2}{\frac{T}{2\theta_r^{H_2}} \frac{T}{2\theta_r^{D_2}}} = \frac{4\mu_{HD}^2}{\mu_{H_2} \mu_{D_2}} = \frac{4 \left( \frac{M_H M_D}{M_H + M_D} \right)^2}{\frac{M_H^2}{2M_H} \frac{M_D^2}{2M_D}} = \frac{16M_H M_D}{M_{HD}^2} > 1. \quad (4.90)$$

Pozostaje jeszcze wkład wibracyjny. Oscylacyjna funkcja podziału ma postać

$$q^{vib} = \frac{e^{D_0/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}. \quad (4.91)$$

Rozpatrzmy dwa przypadki – wysokich i niskich temperatur. Dla dużych temperatur ( $k_B T \gg h\nu$ ) funkcję podziału możemy zapisać jako

$$q^{vib} = \frac{k_B T}{h\nu} e^{D_0/k_B T}, \quad (4.92)$$

wówczas

$$K_p^{vib}(T) = \frac{(q_{HD}^{vib})^2}{q_{H_2}^{vib} q_{D_2}^{vib}} = \frac{\nu_{H_2} \nu_{D_2}}{\nu_{HD}^2} e^{(2D_{HD} - D_{H_2} - D_{D_2})/(k_B T)} = \frac{\nu_{H_2} \nu_{D_2}}{\nu_{HD}^2} e^{-\Delta E/k_B T}, \quad (4.93)$$

gdzie

$$\Delta E = 2E_{HD} - E_{H_2} - E_{D_2} = -2D_{HD} + D_{H_2} + D_{D_2} \quad (4.94)$$

jest energią reakcji. Jeżeli  $k_B T \gg \Delta E$  (wysokie temperatury), to  $e^{\Delta E/k_B T} \approx 1$  i wówczas

$$K_p^{vib}(T) = \frac{\nu_{H_2} \nu_{D_2}}{\nu_{HD}^2}. \quad (4.95)$$

Częstość oscylacji dana jest jako

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (4.96)$$

Przyjmując, że stała siłowa  $k$  jest taka sama dla wszystkich reagentów otrzymujemy

$$K_p^{vib}(T) = \frac{\mu_{HD}}{\sqrt{\mu_{H_2} \mu_{D_2}}} = \frac{M_H m_D}{M_{HD}} = 2 \frac{\sqrt{M_H M_D}}{M_{HD}} < 1. \quad (4.97)$$

Cała stała równowagi, dla wysokich temperatur jest równa

$$K_p(T) = \frac{M_{HD}^3}{M_{H_2}^{3/2} M_{D_2}^{3/2}} \frac{16 M_H M_D}{M_{HD}^2} \frac{2 M_H^{1/2} M_D^{1/2}}{M_{HD}} = 4 \quad (4.98)$$

Przejdźmy teraz do przypadku niskotemperaturowego ( $k_B T \ll h\nu$ )

$$q^{vib} = \frac{e^{D_0/k_B T}}{1 - \underbrace{e^{-h\nu/k_B T}}_{\approx 0}} \approx e^{D_0/k_B T}, \quad (4.99)$$

czyli

$$K_p^{vib}(T) = \frac{(q_{HD}^{vib})^2}{q_{H_2}^{vib} q_{D_2}^{vib}} = e^{(2D_{HD} - D_{H_2} - D_{D_2})/(k_B T)} = e^{-\Delta E/k_B T} \quad (4.100)$$

Energię reakcji możemy zapisać jako

$$\begin{aligned} \Delta E &= D_{H_2} + D_{D_2} - 2D_{HD} = D_e - \frac{1}{2} h\nu_{H_2} + D_e - \frac{1}{2} h\nu_{D_2} - 2D_e + 2\frac{1}{2} h\nu_{HD} = \\ &= h \left( \nu_{HD} - \frac{1}{2} \nu_{H_2} - \frac{1}{2} \nu_{D_2} \right), \end{aligned} \quad (4.101)$$

gdzie przez  $D_e$  oznaczyliśmy energię oddziaływania, taką samą dla wszystkich reagentów. Znamy wartość energii dysocjacji molekuly  $H_2$

$$\frac{h\nu_{H_2}}{k_B} = 6215 K, \quad (4.102)$$

możemy zatem wyznaczyć energie dla pozostałych cząsteczek

$$\begin{aligned} \nu_{D_2} &= \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}} \nu_{H_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \nu_{H_2} \\ \nu_{HD} &= \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{HD}}} \nu_{H_2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \nu_{H_2} \end{aligned} \quad (4.103)$$

Czyli

$$\Delta E = h\nu_{H_2} \left( \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \right) = \frac{2\sqrt{3} - 2 - \sqrt{2}}{4} h\nu_{H_2}, \quad (4.104)$$

stąd

$$\frac{\Delta E}{k_B} \approx 78K. \quad (4.105)$$

Ostatecznie całkowita stała równowagi dla niskich temperatur jest równa

$$K_p(T) = \frac{M_{HD}^3}{M_{H_2}^{3/2} M_{D_2}^{3/2}} \frac{16M_H M_D}{M_{HD}^2} e^{-78/T}. \quad (4.106)$$

Podstawiając  $M_D = 2M_H$  otrzymujemy

$$K_p(T) = \frac{3^3}{2^{3/2} 4^{3/2}} \frac{16 \cdot 1 \cdot 2}{3^2} e^{-78/T} = \frac{3 \cdot 32}{8 \cdot 2\sqrt{2}} e^{-78/T} = 3\sqrt{2} e^{-78/T} \approx 4e^{-78/T}. \quad (4.107)$$

—

## 4.4 Kryształy

Rozpatrujemy kryształ złożony z  $N$  atomów. Układ jako całość nie rotuje ani nie porusza się translacyjnie, pozostają jednak drgania wewnętrzne, których będzie  $3N - 6 \sim 3N$ . Każdemu z drgań normalnych odpowiada częstość  $\omega_i$ . Suma statystyczna dla takiego układu, w przybliżeniu harmonicznym, dana jest wzorem

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\beta E_k} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \left[ \hbar\omega_1 \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) + \cdots + \hbar\omega_{3N} \left( n_{3N} + \frac{1}{2} \right) \right] \right\} = \\ &= \prod_{i=1}^{3N} \left( \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp \left[ -\beta \hbar\omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \right] \right). \end{aligned} \quad (4.108)$$

Obliczmy jedną sumę

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ -\beta \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] = e^{-\beta \hbar\omega/2} \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega n} = e^{-\beta \hbar\omega/2} \sum_{i=1}^{\infty} (e^{-\beta \hbar\omega})^n = \frac{e^{-\beta \hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \quad (4.109)$$

Czyli

$$Q = \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-\beta \hbar\omega_i/2}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega_i}} \quad (4.110)$$

Średnia energia kryształu to

$$\begin{aligned} E(T) &= - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{2} \beta \hbar\omega_i - \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega_i}) \right) = \sum_{k=i}^{3N} \left( \frac{1}{2} \hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i e^{-\beta \hbar\omega_i}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega_i}} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \hbar \sum_{i=1}^{3N} \omega_i + \sum_{k=i}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta \hbar\omega_i} - 1} \end{aligned} \quad (4.111)$$

Pierwszy wyraz jest sumą drgań zerowych i nie zależy od temperatury. Możemy się więc umówić, że energię kryształu będziemy obliczać względem podstawowego stanu oscylacyjnego, a nie względem minimum energii potencjalnej, wówczas

$$E(T) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}. \quad (4.112)$$

## Model Einsteina

W modelu Einsteina zakładamy, że wszystkie drgania mają tę samą częstość, czyli

$$\omega_i = \omega_E. \quad (4.113)$$

Wówczas

$$E(T) = \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1}. \quad (4.114)$$

Mając energię wewnętrzną możemy wyznaczyć pojemność cieplną układu

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} = 3Nk_B f_E \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right), \quad (4.115)$$

gdzie  $f_E$  nazywane jest funkcją Einsteina

$$f_E(x) = x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.116)$$

## Model Debye'a

Tak jak poprzednio średnia energia kryształu jest dana następującym wyrażeniem

$$E(T) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}. \quad (4.117)$$

Przyjmujemy, jednak, że mamy do czynienia z kwaziciągłym rozkładem częstości drgań. Pozwoli nam to na zastąpienie sumowania po dyskretnych wartościach  $\omega$  przez całkowanie po widmie ciągłym

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} \longrightarrow \int_0^\infty \frac{g(\omega)\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega, \quad (4.118)$$

gdzie przez  $g(\omega)$  oznaczyliśmy funkcję opisującą rozkład częstości drgań własnych kryształu. Zauważmy, że przyjmując

$$g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) \quad (4.119)$$

otrzymamy model Einsteina. Postaramy się teraz wyprowadzić bardziej realistyczny model. Funkcja  $g(\omega)$  nazywa się funkcją spektralną i w ogólności jej obliczanie nie jest zadaniem łatwym, dlatego w dalszej części naszej dyskusji przyjmujemy pewne założenia upraszczające. Potraktujemy drgania kryształu o małych częstościach w sposób klasyczny. W celu wyznaczenia funkcji spektralnej rozpatrzmy sześcienny ośrodek ciągły o nieruchomych ściankach i długości boku  $L$ . Drgania tego ośrodka będą modelować drgania kryształu. Z równań mechaniki ośrodków ciągłych można wyprowadzić następujące równanie falowe opisujące drgania materii

$$\Delta f(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} f(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (4.120)$$

gdzie  $f(\mathbf{r}, t)$  jest funkcją opisującą wychylenie w punkcie  $\mathbf{r}$  w chwili czasu  $t$ , natomiast  $c$  jest prędkością rozchodzenia się drgań, czyli prędkością dźwięku. Zaczniemy od odseparowania zależności czasowej

$$f(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\phi(t). \quad (4.121)$$

Podstawiając powyższą postać do równania falowego otrzymujemy

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{c^2} \frac{d^2}{dt^2} \phi(t). \quad (4.122)$$

Lewa strona powyższej równości zależy tylko od współrzędnych przestrzennych, natomiast część prawa zależy jedynie od czasu. Stąd wniosek, że aby były one sobie równe, to obie muszą być równe pewnej stałej, którą oznaczymy  $\eta$ . Dostajemy wówczas dwa równania

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) = \eta\psi(\mathbf{r}), \quad (4.123)$$

$$\frac{d^2}{dt^2}\phi(t) = c^2\eta\phi(t). \quad (4.124)$$

Pierwsze z tych równań jest formalnie identyczne z równaniem Schrödingera dla cząstki w 3-wymiarowym pudle potencjału. Ponadto również założone przez nas warunki brzegowe (sztywności brzegów ośrodka) są identyczne z warunkami brzegowymi nakładanymi na funkcję falową na brzegach pudła potencjału. Możemy zatem od razu wypisać postać funkcji  $\psi$

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y, z) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \quad (4.125)$$

gdzie  $k_i$  spełniają następujące warunki

$$k_i = \frac{\pi n_i}{L}, \quad \text{dla} \quad n_i \in \mathbb{N}_+. \quad (4.126)$$

Wystarczy rozpatrywać dodatnie wartości  $n_i$ , ponieważ wartościom ujemnym odpowiadają te same drgania ośrodka tylko o przeciwnym znaku amplitudy. Również równanie na funkcję  $\phi(t)$  jest formalnie identyczne z równaniem dla cząstki w pudle potencjału, zatem jego rozwiązanie ma postać

$$\phi(t) = B \sin(\omega t) + C \cos(\omega t) \quad (4.127)$$

Wystarczy jeśli w dalszych rozważaniach uwzględnimy tylko pierwszy wyraz, ponieważ drugi opisuje te same drgania tylko z amplitudą przesuniętą w czasie. Ostatecznie funkcja  $f(\mathbf{r}, t)$  ma następującą postać

$$f(\mathbf{r}, t) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \sin(\omega t). \quad (4.128)$$

Wstawiając powyższą postać  $f$  do równania falowego otrzymujemy związek dyspersyjny między częstotliwością  $\omega$  a wektorem falowym  $\mathbf{k}$ .

$$-k_x^2 - k_y^2 - k_z^2 + \frac{\omega^2}{c^2} = 0, \quad (4.129)$$

stąd

$$\omega^2 = c^2 k^2. \quad (4.130)$$

Podstawiając warunki na składowe wektora falowego do związku dyspersyjnego otrzymujemy

$$\frac{\omega^2}{c^2} = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (4.131)$$

Stąd

$$\omega^2 = \frac{\pi^2 c^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (4.132)$$

Każdy „sta” oscylacyjny (mod drgań ośrodka) jest scharakteryzowany przez trójkę dodatnich liczb naturalnych  $(n_x, n_y, n_z)$ . Jeżeli długość fali  $\lambda$  jest znacznie mniejsza od rozmiarów ośrodka  $L$ , to liczby  $n_i$  są duże a zależność częstotliwości  $\omega$  od tych liczb jest kwaziciągła. Możemy w takim wypadku zadać pytanie o liczbę drgań o częstotliwości z przedziału od  $\omega$  do  $\omega + d\omega$ . Wprowadźmy wielkość

$$R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2, \quad (4.133)$$

wówczas

$$\omega^2 = \frac{\pi^2 c^2}{L^2} R^2, \quad (4.134)$$

a liczba drgań z przedziału  $[\omega, \omega + d\omega]$  jest równa 1/8 objętości warstwy sferycznej o promieniu  $R$  i grubości  $dR$ , czyli

$$g(\omega)d\omega = \frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = \frac{1}{2} \pi R^2 dR. \quad (4.135)$$

Podstawiając

$$R^2 = \frac{\omega^2 L^2}{\pi^2 c^2}, \quad dR = \frac{L}{\pi c} d\omega \quad (4.136)$$

otrzymujemy

$$g(\omega)d\omega = \frac{1}{2} \pi \frac{\omega^2 L^2}{\pi^2 c^2} \frac{L}{\pi c} d\omega = \frac{\omega^2 V}{2\pi^2 c^3} d\omega, \quad (4.137)$$

gdzie  $V = L^3$  jest objętością ośrodka.

W ośrodku 3-wymiarowym mamy do czynienia z dwoma rodzajami drgań. Z drganiami ścisakującymi, odpowiadającymi falom podłużnym, oraz z drganiami skręcającymi odpowiadającymi drganiom poprzecznym. Oba tym rodzajom drgań ośrodka materialnego odpowiadają inne wartości prędkości rozchodzenia się fali dźwiękowej –  $c_l$  dla drgań podłużnych i  $c_t$  dla drgań poprzecznych. Zazwyczaj  $c_l > c_t$  co wynika z faktu, że łatwiej jest skręcać ośrodek niż go ścisnąć. Dodatkowo musimy jeszcze uwzględnić, że drgania poprzeczne są dwukrotnie zdegenerowane – występują dwa liniowo niezależne wektory polaryzacji. Ostatecznie otrzymujemy następującą postać funkcji spektralnej

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) = A\omega^2. \quad (4.138)$$

Debye przyjął w swoim modelu, że częstotliwości drgań kryształu są ograniczone z góry przez pewną częstotliwość maksymalną  $\omega_D$  i że funkcja spektralna dla  $\omega < \omega_D$  ma taką postać jak właśnie przez nas wyprowadzona funkcja spektralna ośrodka ciągłego

$$g(\omega) = \begin{cases} A\omega^2 & , \quad \omega < \omega_D \\ 0 & , \quad \omega > \omega_D \end{cases} \quad (4.139)$$

Wartość maksymalną częstotliwość  $\omega_D$  wyznaczamy z warunku zakładając, że całkowita liczba drgań w układzie ma być równa liczbie wewnętrznych stopni swobody

$$\int_0^\infty g(\omega) d\omega = A \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N, \quad (4.140)$$

stąd

$$\omega_D = \left( \frac{9N}{A} \right)^{1/3}. \quad (4.141)$$

Mając funkcję spektralną możemy obliczyć średnią energię kryształu

$$\begin{aligned} E(T) &= \int_0^\infty \frac{\hbar\omega g(\omega)}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega = A\hbar \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega = \left| x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right| = \\ &= A\hbar \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \end{aligned} \quad (4.142)$$

gdzie  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$  nazywane jest temperaturą Debye'a.

Przepiszemy jeszcze otrzymany wynik do nieco bardziej eleganckiej postaci

$$E(T) = 3Nk_B T f_D \left( \frac{T}{\theta_D} \right), \quad (4.143)$$

gdzie  $f_D(t)$  jest nazywane funkcją Debye'a i jest zdefiniowane następującym wzorem

$$f_D(t) = \frac{3}{t^3} \int_0^t \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (4.144)$$

Dla temperatur dużo mniejszych od temperatury Debye'a ( $T \ll \theta_D$ ) możemy górną granicę całkowania przesunąć do nieskończoności i wykonać całkowanie w funkcji Debye'a (*vide* uzupełnienie matematyczne na końcu rozdziału 5)

$$E(T) = 3Nk_B T f_D(\infty) = 9Nk_B T \underbrace{\left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx}_{\frac{\pi^4}{15}} = \frac{3Nk_B \pi^4}{5\theta_D^3} T^4 = \sigma T^4. \quad (4.145)$$

Otrzymujemy taką samą zależność energii od temperatury jak w prawie Stefana-Boltzmana dla ciała doskonale czarnego. Zbieżność ta nie jest przypadkowa. Wyprowadzając prawo



Stefana-Boltzmana rozpatruje się drgania pola elektromagnetycznego we wnętrzu, lub inaczej mówiąc gaz fotonów. W naszym przypadku natomiast rozpatrywaliśmy drgania materii w kryształach, lub inaczej mówiąc gaz fononów. Zatem w obu przypadkach mamy do czynienia z układem nieoddziałujących bozonów.

Niskotemperaturowa pojemność cieplna kryształu Debye'a wyrażać się będzie następującym wzorem

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{12Nk_B\pi^4}{5\theta_D^3} T^3 = bT^3. \quad (4.146)$$

Możemy też wyznaczyć entropię

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' = \int_0^T bT'^2 dT' = \frac{1}{3}bT^3 = \frac{1}{3}C_V(T). \quad (4.147)$$

Rozpatrzmy jeszcze przypadek wysokotemperaturowy ( $T \gg \theta_D$ ). Teraz

$$\begin{aligned} E(T) &= 3Nk_B T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \underbrace{\frac{x^3}{e^x - 1}}_{\approx x} dx \approx \frac{9Nk_B T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = \\ &= \frac{9Nk_B T^4}{\theta_D^3} \frac{1}{3} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^3 = 3Nk_B T. \end{aligned} \quad (4.148)$$

Stąd pojemność cieplna dla bardzo wysokich temperatur zdąża do

$$C_V = 3Nk_B. \quad (4.149)$$

## Rozdział 5

# Wielki rozkład kanoniczny

### 5.1 Statystyki kwantowe

Rozpatrzmy gaz doskonały złożony z  $N$  cząstek zamknięty w sześciennym pudle o liniowym rozmiarze  $L$ . Z rozwiązania równania Schrödingera (z periodycznym warunkiem brzegowym) otrzymujemy następujące wyrażenie na energie poziomów jednocząstkowych

$$\epsilon_k = \epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (5.1)$$

gdzie  $m$  jest masą cząstki, a liczby kwantowe  $n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ . Energia całości wynosi oczywiście

$$E = \sum_k n_k \epsilon_k, \quad (5.2)$$

gdzie przez  $n_k$  oznaczyliśmy liczbę obsadzeń  $k$ -tego poziomu jednocząstkowego. Oczywiście musi zachodzić następująca równość

$$N = \sum_k n_k. \quad (5.3)$$

W zależności od tego czy rozpatrujemy gaz fermionów czy bozonów liczby obsadzeń mogą przyjmować inne wartości

- dla bozonów  $n_k \in \{0, 1, 2, \dots\}$
- dla fermionów  $n_k \in \{0, 1\}$

Obliczmy teraz wielką kanoniczną sumę statystyczną dla obu tych przypadków

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp\left(-\frac{1}{k_B T} (E_i(N) - \mu N)\right). \quad (5.4)$$

Gdzie przez  $E_i(N)$  oznaczyliśmy energię  $i$ -tego stanu kwantowego układu złożonego z  $N$  cząstek. Jeśli zdefiniujemy aktywność jako

$$z = e^{\mu/k_B T}, \quad (5.5)$$

to wyrażenie na sumę statystyczną możemy przepisać w następującej postaci

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i z^N e^{-E_i(N)/k_B T}. \quad (5.6)$$

Podstawimy teraz otrzymane wcześniej wyrażenia na  $N$  oraz  $E_i(N)$

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} z^{\sum_k n_k} \exp\left(-\frac{\sum_k n_k \epsilon_k}{k_B T}\right), \quad (5.7)$$

gdzie prim nad drugim znakiem sumy oznacza, że sumowanie obejmuje tylko takie zestawy  $\{n_k\}$ , które spełniają warunek  $\sum_k n_k = N$ . Dalej możemy zapisać

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}}' z^{\sum_k n_k} \prod_k \left( z e^{-\epsilon_k/k_B T} \right)^{n_k} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \prod_k \left( z e^{-\epsilon_k/k_B T} \right)^{n_k} = \\ &= \prod_k \left( \sum_{n_k} \left( z e^{-\epsilon_k/k_B T} \right)^{n_k} \right).\end{aligned}\quad (5.8)$$

W przypadku gazu bozonów  $n_k = 0, 1, 2, \dots$ , więc suma szeregu z powyższego wyrażenia wynosi

$$\sum_{n_k=0}^{\infty} \left( z e^{-\epsilon_k/k_B T} \right)^{n_k} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{1}{k_B T}(\epsilon_k - \mu)\right)}, \quad (5.9)$$

zatem

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_k \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{1}{k_B T}(\epsilon_k - \mu)\right)}. \quad (5.10)$$

W przypadku gazu fermionów  $n_k = 0, 1$ , więc

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_k \left( 1 + \exp\left(-\frac{1}{k_B T}(\epsilon_k - \mu)\right) \right). \quad (5.11)$$

Mając wielką kanoniczną sumę statystyczną możemy obliczyć średnią liczbę cząstek obsadzających  $k$ -ty poziom jednocząstkowy

$$\begin{aligned}\langle n_j \rangle &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_k\}}' n_j z^{\sum_k n_k} \exp\left(-\frac{\sum_k n_k \epsilon_k}{k_B T}\right) = -k_B T \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \ln \Xi = \\ &= -k_B T \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \sum_k \ln \left[ \left( 1 \pm \exp\left(-\frac{1}{k_B T}(\epsilon_k - \mu)\right) \right)^{\pm 1} \right] = \\ &= -k_B T \sum_k \pm \frac{\frac{\delta k_j}{k_B T} \exp\left(-\frac{1}{k_B T}(\epsilon_k - \mu)\right)}{1 \pm \exp\left(-\frac{1}{k_B T}(\epsilon_k - \mu)\right)}.\end{aligned}\quad (5.12)$$

Ostatecznie

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/k_B T} \pm 1}, \quad (5.13)$$

gdzie górny znak dotyczy fermionów a dolny bozonów. Wyprowadziliśmy w ten sposób rozkłady **Fermiego-Diraca** oraz **Bosego-Einsteina**.

## 5.2 Kondensacja Bosego-Einsteina

### 5.2.1 Gaz doskonały

Rozpatrzmy gaz doskonały bozonów złożony z  $N$  cząstek o spinie  $s$  zamkniętych w sześcienny naczyniu o liniowych rozmiarach  $L$ . Jeśli przyjmiemy okresowe warunki brzegowe, to z równania Schrödingera otrzymamy następujące wyrażenie na jednocząstkowe poziomy energetyczne i odpowiadające im funkcje falowe

$$\epsilon_i = \epsilon_{n_1 n_2 n_3} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (5.14)$$

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (5.15)$$

gdzie  $V = L^3$  jest objętością układu,  $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$  są liczbami kwantowymi, natomiast  $\mathbf{k}$  jest wektorem falowym, danym następującą równością

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3). \quad (5.16)$$

Przez  $N_i$  oznaczymy liczbę cząstek obsadzających poziom o energii  $\epsilon_i$ . Średnia liczba cząstek na  $i$ -tym poziomie zadana jest rozkładem Bosego-Einsteina

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{\exp[(\epsilon_i - \mu)/k_B T] - 1}, \quad (5.17)$$

gdzie  $\mu$  jest potencjałem chemicznym układu.

Suma obsadzeń wszystkich poziomów energetycznych musi być równa całkowitej liczbie cząstek w układzie, zatem

$$\sum_i \langle N_i \rangle = \sum_i \frac{1}{\exp[(\epsilon_i - \mu)/k_B T] - 1} = N. \quad (5.18)$$

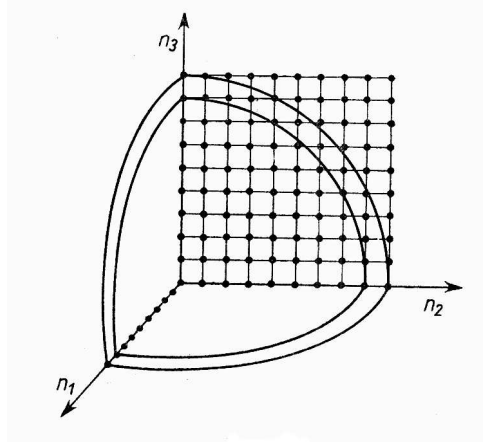
Dla dużych rozmiarów pudła (tj. dla  $L$  dużo większych od długości termicznej fali de Broglie'a) rozkład poziomów energetycznych staje się kwaziciągły i sumę z powyższego warunku normalizacyjnego można zastąpić przez całkę

$$\int_0^\infty \frac{g(\epsilon)d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] - 1} = N, \quad (5.19)$$

gdzie  $g(\epsilon)$  jest gęstością poziomów energetycznych. Zajmiemy się teraz wyznaczeniem funkcji  $g(\epsilon)$  dla rozpatrywanego układu. Przepiszmy wyrażenie na energię  $i$ -tego poziomu wprowadzając nowe oznaczenia

$$\epsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}R^2. \quad (5.20)$$

Każdy poziom energetyczny może być reprezentowany przez węzeł sieci trójwymiarowej o współrzędnych  $(n_1, n_2, n_3)$ . Poziomy o energii z przedziału  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$  znajdują się w powłoce sferycznej o promieniu  $R$  i grubości  $dR$ .



Zliczenie poziomów energetycznych z tego przedziału odpowiada zliczeniu liczby węzłów sieci znajdujących się w takiej powłoce. Ponieważ odległości między węzłami sieci są jednostkowe, to zagadnienie nasze redukuje się do znalezienia objętości warstwy sferycznej o danym promieniu  $R$ :

$$4\pi R^2 dR. \quad (5.21)$$

Wyrażając  $R$  przez  $\epsilon$  dostaniemy szukaną gęstość stanów.

$$g(\epsilon) = 4\pi \frac{mL^2}{2\pi^2\hbar^2} \epsilon d \left( \sqrt{\frac{mL^2}{2\pi^2\hbar^2} \epsilon} \right) = \frac{m^{3/2} V \sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon. \quad (5.22)$$

Pozostaje jeszcze uwzględnić degenerację związaną ze spinem cząstek i otrzymamy ostateczną postać funkcji  $g(\epsilon)$

$$g(\epsilon) = \frac{m^{3/2}V(2s+1)\sqrt{2}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{\epsilon}d\epsilon = aV\sqrt{\epsilon}d\epsilon. \quad (5.23)$$

Możemy teraz wrócić do warunku normalizacyjnego i wstawić tam znalezionej przez nas gęstość stanów energetycznych

$$aV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] - 1} = N. \quad (5.24)$$

Powyższa równość powinna być spełniona dla każdej temperatury  $T$ . Wyrażenie podcałkowe jest rosnącą funkcją temperatury oraz malejącą funkcją potencjału chemicznego  $\mu$ . Zatem aby zapewnić spełnienie warunku normalizacji gdy  $T$  maleje potencjał chemiczny musi rosnąć. Zatrzymajmy się tu na chwilę, żeby zastanowić się jakie wartości może przyjmować potencjał chemiczny  $\mu$ . Pamiętajmy, że średnia liczba cząstek na  $i$ -tym poziomie energetycznym dana jest wzorem (5.17). Aby wielkość ta była dodatnia musi zachodzić

$$\epsilon_i - \mu > 0, \quad (5.25)$$

dla każdego  $i$ , zatem wartość potencjału chemicznego nie może być większa od energii stanu podstawowego  $\epsilon_0$

$$\mu < \epsilon_0. \quad (5.26)$$

Dla rozpatrywanego przez nas układu energia stanu podstawowego  $\epsilon_0 = \epsilon_{000} = 0$ , zatem

$$\mu < 0. \quad (5.27)$$

Oznacza to, że gdy będziemy obniżać temperaturę wartość potencjału chemicznego będzie maleć co do swojej wartości bezwzględnej, aż osiągnie wartość maksymalną czyli zero. Temperaturę  $T_0$ , dla której  $\mu = 0$ , możemy wyznaczyć z warunku

$$aV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}d\epsilon}{\exp[\epsilon/k_B T_0] - 1} = N. \quad (5.28)$$

Wprowadzając nową zmienną  $x = \epsilon/k_B T_0$  otrzymujemy

$$aV(k_B T_0)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}dx}{e^x - 1} = N. \quad (5.29)$$

Powyższa całka nie wyraża się przez funkcje elementarne, ale można ją wyrazić przez funkcje specjalne i obliczyć jej wartość (*vide* uzupełnienie matematyczne na końcu tego rozdziału)

$$b = \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}dx}{e^x - 1} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2.315. \quad (5.30)$$

Stąd otrzymujemy wartość temperatury krytycznej

$$T_0 = \frac{1}{k_B} \left(\frac{n}{ab}\right)^{2/3} > 0, \quad (5.31)$$

gdzie  $n = N/V$ .

Co się stanie jeśli obniżymy temperaturę poniżej temperatury krytycznej  $T_0$ ? Potencjał chemiczny osiągnął już swoją maksymalną wartość i dalej rosnąć nie może, prowadzi to do pogwałcenia warunku normalizacyjnego!

$$aV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}d\epsilon}{\exp[\epsilon/k_B T] - 1} < N, \quad (5.32)$$

dla  $T < T_0$ . Jak rozumieć taki wynik? Aby wyjaśnić ten problem musimy przypomnieć sobie jak wygląda rozkład gęstości poziomów energetycznych  $g(\epsilon)$ . Jest on proporcjonalny do  $\sqrt{\epsilon}$ , co oznacza, że poziomowi podstawowemu  $\epsilon_0 = 0$  przypisujemy zerową wagę, zatem

tak na prawdę obliczamy liczbę cząstek obsadzających stany wzbudzone  $N'$ . Dla temperatur większych od  $T_0$   $N' = N$ , natomiast dla  $T < T_0$

$$N' = aV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp[\epsilon/k_B T] - 1} \neq N. \quad (5.33)$$

Dokonując analogicznej zamiany zmiennych jak poprzednio ( $x = \epsilon/k_B T$ ) i wykorzystując równanie (5.29) otrzymujemy

$$N' = aV (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = aV (k_B T)^{3/2} \frac{N}{aV (k_B T_0)^{3/2}} = N \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (5.34)$$

Pozostłe cząstki obsadzają stan podstawowy

$$N_0 = N - N' = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right]. \quad (5.35)$$

Wzór powyższy jest słuszny dla  $T < T_0$  i przewiduje makroskopowe obsadzenie stanu podstawowego. Zjawisko to nazywane jest **kondensacją Bosego-Einsteina**<sup>1</sup> Jest to przykład kwantowej przemiany fazowej. Wszystkie cząstki tworzące kondensat są opisane tę samą funkcją falową odpowiadającej zerowej energii. Pędy wszystkich cząstek kondensatu są zerowe, nie jest on jednak zlokalizowany przestrzennie ponieważ  $\phi_0(\mathbf{r})$  ma stałą wartość w całym pudle, mamy zatem do czynienia z kondensacją w przestrzeni pędów a nie w przestrzeni rzeczywistej (położień).

## 5.2.2 Pułapka harmoniczna

Rozparzmy teraz gaz złożony z  $N$  nieoddziałujących bozonów o spinie  $s$  umieszczony w sferycznie-symetrycznej, 3-wymiarowej pułapce harmonicznej i zbadajmy, czy również w tym układzie może dojść do kondensacji Bosego-Einsteina. Energie kolejnych poziomów jedno-cząstkowych dane są następującym wzorem

$$\epsilon_i = \epsilon_{n_1 n_2 n_3} = \hbar\omega \left( n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) = \hbar\omega \left( \mathcal{N} + \frac{3}{2} \right). \quad (5.36)$$

Tak jak poprzednio możemy zapisać warunek normalizacyjny

$$N = \sum_i \frac{1}{\exp[(\epsilon_i - \mu)/k_B T] - 1} = \int_{\epsilon_0}^\infty \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] - 1}. \quad (5.37)$$

Gęstość stanów energetycznych  $g(\epsilon)$  wyznaczmy obliczając objętość prostopadłościanu o wysokości  $d\mathcal{N}$ , którego podstawę stanowi trójkąt równoboczny rozpięty na wierzchołkach  $(n_1, n_2, n_3) = (\mathcal{N}, 0, 0), (0, \mathcal{N}, 0), (0, 0, \mathcal{N})$  oraz uwzględniając degenerację związaną ze spinem

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{\sqrt{3}}{2} (2s + 1) \mathcal{N}^2 d\mathcal{N} = \frac{\sqrt{3}(2s + 1)}{2\hbar^3 \omega^3} (\epsilon - \epsilon_0)^2 d\epsilon = a(\epsilon - \epsilon_0)^2 d\epsilon. \quad (5.38)$$

Po podstawienie otrzymanej gęstości stanów do warunku normalizacyjnego oraz zamianie zmiennych

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon} &= \epsilon - \epsilon_0 \\ \tilde{\mu} &= \mu - \epsilon_0 \end{aligned} \quad (5.39)$$

otrzymujemy

$$a \int_0^\infty \frac{\tilde{\epsilon}^2 d\tilde{\epsilon}}{\exp[(\tilde{\epsilon} - \tilde{\mu})/k_B T] - 1} = N. \quad (5.40)$$

Tak jak poprzednio gdy temperatura maleje wartość  $\tilde{\mu}$  musi rosnać, aby zapewnić spełnienie powyższego warunku. Ale również w tym przypadku  $\tilde{\mu}$  jest ograniczone z góry przez zero.

<sup>1</sup>Opis teoretyczny tego zjawiska został podany po raz pierwszy w roku 1924.

Temperaturę, dla której  $\tilde{\mu}$  osiąga wartość maksymalną oznaczmy przez  $T_0$  i wyznaczmy z warunku

$$a \int_0^\infty \frac{\tilde{\epsilon}^2 d\tilde{\epsilon}}{\exp[\tilde{\epsilon}/k_B T_0 - 1]} = N. \quad (5.41)$$

Wprowadzając nową zmienną  $x = \tilde{\epsilon}/k_B T_0$  otrzymujemy

$$a(k_B T_0)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = N. \quad (5.42)$$

Powyższą całkę można wyrazić przez funkcje specjalne i obliczyć jej wartość

$$b = \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2\zeta(3) \approx 2.404. \quad (5.43)$$

W ten sposób otrzymujemy wartość temperatury krytycznej

$$T_0 = \frac{1}{k_B} \left( \frac{N}{ab} \right)^{1/3} \quad (5.44)$$

Dla temperatur niższych od  $T_0$  liczba cząstek obsadzających stany wzbudzone wynosi

$$N' = a \int_0^\infty \frac{\tilde{\epsilon}^2 d\tilde{\epsilon}}{\exp[\tilde{\epsilon}/k_B T - 1]}. \quad (5.45)$$

Podstawiając  $x = \tilde{\epsilon}/k_B T$  oraz wykorzystując równanie (5.42) otrzymujemy

$$N' = a(k_B T)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = a(k_B T)^3 \frac{N}{a(k_B T_0)^3} = N \left( \frac{T}{T_0} \right)^3. \quad (5.46)$$

Zatem dla temperatur niższych od temperatury krytycznej  $T_0$  będzie się tworzył kondensat Bosego-Einsteina, a liczba cząstek kondensatu dana jest następującą zależnością

$$N_0 = N - N' = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^3 \right]. \quad (5.47)$$

Wszystkie cząstki tworzące kondensat są opisane funkcją falową stanu podstawowego 3-wymiarowego oscylatora harmonicznego, mają zatem niezerową energię ale są zlokalizowane przestrzennie wokół minimum potencjału. W tym przypadku mamy do czynienia z kondensacją w przestrzeni rzeczywistej.

### 5.3 Rozkład Plancka

Rozważmy tym razem gaz fotonów zamknięty w sześciennym pudle o rozmiarze liniowym  $L$ . Na początek wyznaczmy funkcję spektralną dla takiego układu. Energia fotonu jest równa

$$\epsilon = \hbar\omega = \hbar c|\mathbf{k}|, \quad (5.48)$$

gdzie  $\mathbf{k}$  jest wektorem falowym, który, gdy przyjmujemy periodyczne warunki brzegowe, spełnia następujący warunek

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) = \frac{2\pi}{L}\mathbf{R}, \quad (5.49)$$

zatem

$$\epsilon = \frac{2\pi\hbar c}{L}R. \quad (5.50)$$

Jeśli uwzględnimy jeszcze dwie możliwe polaryzacje fotonu, to liczba stanów o energii z przedziału  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$  wynosi

$$g(\epsilon)d\epsilon = 2 \cdot 4\pi R^2 dR = 8\pi \left( \frac{L\epsilon}{2\pi\hbar c} \right)^2 \frac{L}{2\pi\hbar c} d\epsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \epsilon^2 d\epsilon, \quad (5.51)$$

zatem funkcja spektralna dla gazu fotonów dana jest następującym wzorem

$$g(\epsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \epsilon^2 \quad (5.52)$$

Pamiętając, że  $\epsilon = \hbar\omega$  możemy też podać wyrażenie na gęstość częstości promieniowania

$$g(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2. \quad (5.53)$$

Czyli liczba fotonów o częstościach z zakresu  $[\omega, \omega + d\omega]$  wynosi

$$dN_\omega = g(\omega)d\omega. \quad (5.54)$$

Chcemy teraz wyznaczyć gęstość energii przypadającą na daną częstość promieniowania

$$\rho(\omega) = \frac{d\epsilon_\omega}{d\omega}. \quad (5.55)$$

Energia przypadająca na częstości z przedziału  $[\omega, \omega + d\omega]$  jest równa iloczynowi liczby fotonów z tego przedziału ( $dN_\omega$ ) i energii tych fotonów ( $\hbar\omega$ )

$$d\epsilon_\omega = \rho(\omega)d\omega = \hbar\omega dN_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega, \quad (5.56)$$

stąd

$$\rho(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (5.57)$$

W ten sposób wyprowadziliśmy **wzór Plancka** na rozkład promieniowania ciała doskonale czarnego. W przypadku niskich energii promieniowania, tzn.  $\hbar\omega \ll k_B T$  wyrażenie to redukuje się do rozkładu Rayleigha-Jeansa

$$\rho(\omega) = \frac{V k_B T \omega^2}{\pi^2 c^3}, \quad (5.58)$$

natomiast w granicy wysokich częstości  $\hbar\omega \gg k_B T$  otrzymujemy rozkład Wiena

$$\rho(\omega) = \frac{V\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/k_B T}. \quad (5.59)$$

Dysponując funkcją spektralną gazu fotonowego możemy też obliczyć całkowitą liczbę fotonów w układzie. Fotony są bozonami, których liczba w układzie nie jest stała (mogą być pochłaniane i emitowane). Rozpatrujemy układ o określonej objętości i temperaturze, więc warunkiem aby był on w stanie równowagi jest

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{TV} = 0, \quad (5.60)$$

ale wiemy, że

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{TV} = \mu, \quad (5.61)$$

zatem w stanie równowagi potencjał chemiczny gazu fotonów jest zerowy

$$\mu = 0. \quad (5.62)$$

Korzystając z powyższych wniosków wypisujemy wyrażenie na  $N$

$$N = \sum_i \langle N_i \rangle = \int_0^\infty \frac{g(\epsilon)d\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T} - 1}. \quad (5.63)$$

Podstawiając  $g(\epsilon)$  oraz zamieniając zmienną na  $x = \epsilon/k_B T$  dostajemy

$$N = \frac{V(k_B T)^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx = \frac{2V(k_B T)^3 \zeta(3)}{\pi^2 \hbar^3 c^3}. \quad (5.64)$$



Ten sam wynik otrzymalibyśmy obliczając całkę

$$N = \int_0^\infty dN_\omega. \quad (5.65)$$

Obliczmy jeszcze całkowitą energię wewnętrzną rozpatrywanego układu

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty d\epsilon_\omega = \int_0^\infty \rho(\omega) d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega = \\ &= \frac{Vk_B^4 T^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{Vk_B^4 T^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \Gamma(4)\zeta(4). \end{aligned} \quad (5.66)$$

Podstawiając wartości  $\Gamma(4) = 6$  oraz  $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$  otrzymujemy

$$U = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} VT^4 = \sigma T^4. \quad (5.67)$$

Otrzymana zależność jest nazywana **prawem Stefana-Boltzmana**.

## 5.4 Uzupelnienie matematyczne 2

Często spotykaliśmy się z całkami postaci

$$I = \int_0^\infty \frac{t^z}{e^t - 1} dt. \quad (5.68)$$

Zajmiemy się teraz obliczaniem takich całek

$$I = \int_0^\infty \frac{t^z}{e^t - 1} dt = \int_0^\infty \frac{t^z e^{-t}}{1 - e^{-t}} dt. \quad (5.69)$$

Ponieważ  $e^{-t} < 1$ , to możemy wyrażenie z mianownika przedstawić w postaci szeregu

$$\frac{1}{1 - e^{-t}} = \sum_{k=0}^\infty e^{-kt}, \quad (5.70)$$

podstawiając to rozwinięcie do całki oraz zamieniając kolejność całkowania i sumowania otrzymujemy

$$I = \sum_{k=0}^\infty \int_0^\infty t^z e^{-(k+1)t} dt = \sum_{k=1}^\infty \int_0^\infty t^z e^{-kt} dt. \quad (5.71)$$

Dokonując zamiany zmiennych  $x = kt$  dostajemy

$$I = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^{(z+1)}} \int_0^\infty x^z e^{-x} dx. \quad (5.72)$$

Jak łatwo zauważyć całka z powyższego wyrażenie daje funkcję gamma Eulera

$$\int_0^\infty x^z e^{-x} dx = \Gamma(z + 1), \quad (5.73)$$

natomiast suma występującego tam szeregu to tzw. funkcja dzeta Riemanna

$$\sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^{(z+1)}} = \zeta(z + 1). \quad (5.74)$$

Szereg ten będzie zbieżny dla  $Re z > 0$ , ale z takimi właśnie przypadkami mieliśmy do czynienia. Warto jednak wspomnieć na marginesie, że funkcją  $\zeta(z)$  można przedłużyć analitycznie na całą płaszczyznę zespoloną<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>E.T. Whittaker, G.N. Watson - Kurs analizy współczesnej, Tom 2, PWN 1958

## Rozdział 6

# Klasyczna mechanika statystyczna

### 6.1 Rozkład mikrokanoniczny – Paradoks Gibbsa

**Zadanie 14** Obliczyć entalpię klasycznego gazu doskonałego. Obliczyć entropię mieszania dwóch gazów doskonałych. Wyznaczyć równanie stanu gazu doskonałego.

**Rozwiązanie 14** Zaczniemy od obliczenia sumy stanów o energii równej  $E$ . Musimy się najpierw zastanowić czym jest klasyczny stan układu. W mechanice klasycznej pełną charakterystykę układu  $N$  cząstek w danej chwili czasu otrzymamy podając pędy i położenia każdej z tych cząstek. Zatem stan układu będzie punktem (wektorem) w pewnej  $6N$ -wymiarowej przestrzeni, nazywanej **przestrzenią fazową**. Zapiszmy taki wektor w postaci

$$(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N). \quad (6.1)$$

Energia odpowiadająca takiemu stanowi układu dana jest przez klasyczny hamiltonian zależący od pędów i położen

$$H = H(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (6.2)$$

Hamiltonian dla klasycznego gazu doskonałego jest równy

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2. \quad (6.3)$$

Zatem suma stanów o energiach równych  $E$  dana będzie następującą całką.

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})=E} d^3 p_1 \dots d^3 p_N d^3 q_1 \dots d^3 q_N, \quad (6.4)$$

gdzie  $h$  jest pewną stałą o wymiarze momentu pędu, wprowadzoną w tym celu, aby wielkość  $\Omega(E)$  była bezwymiarowa. Całkowanie po  $q_i$  można wykonać natychmiast, otrzymując objętość układu w potędze  $N$ -tej

$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \int_{\sum_{i=1}^N p_i^2 = 2mE} d^3 p_1 \dots d^3 p_N. \quad (6.5)$$

Całka po pędach jest natomiast powierzchnią kuli  $3N$ -wymiarowej o promieniu  $\sqrt{2mE}$ , zatem

$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N 3N C_{3N} (\sqrt{2mE})^{3N-1} \quad (6.6)$$

Wyznamy teraz entropię klasycznego gazu doskonałego przyjmując, że  $3N - 1 \approx 3N$

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E) = N k_B \ln V + 3N k_B \ln \frac{\sqrt{2mE}}{h} + k_B \ln C_{3N} + k_B \ln 3N. \quad (6.7)$$

Podstawiając

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} \quad (6.8)$$

oraz korzystając ze wzoru Stirlinga

$$\ln \Gamma(n+1) \approx n \ln n - n \quad (6.9)$$

otrzymujemy

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= Nk_B \ln V + \frac{3}{2}Nk_B \ln \frac{2mE}{h^2} + k_B \ln \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} + k_B \ln 3N = \\ &= Nk_B \ln V + \frac{3}{2}Nk_B \ln \frac{2\pi mE}{h^2} - \frac{3}{2}Nk_B \ln \frac{3}{2}N + \frac{3}{2}Nk_B + k_B \ln 3N = \quad (6.10) \\ &= Nk_B \ln \left( V \left( \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2}Nk_B \left( 1 + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right) + k_B \ln 3N \end{aligned}$$

Ponieważ  $\ln N \ll N$  to ostatni wyraz w powyższym wyrażeniu możemy zaniedbać. Ostatecznie

$$S(E, V, N) = Nk_B \ln(Vu^{3/2}) + Ns_0, \quad (6.11)$$

gdzie

$$u = \frac{E}{N} = \frac{3}{2}k_B T, \quad s_0 = \frac{3}{2}k_B \left( 1 + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right). \quad (6.12)$$

Gdy przyjrzymy się dokładnie otrzymanemu wynikowi spostrzeżemy pewien istotny problem. Entropia dana takim wyrażeniem nie jest wielkością ekstensywną, bo wraz ze wzrostem rozmiaru układu rośnie jak  $N \ln N$ . Gibbs zaproponował arbitralne rozwiązanie tego problemu. Założył on, że błędnie obliczyliśmy liczbę stanów i w rzeczywistości jest ich  $N!$  razy mniej, zatem należy otrzymaną  $\Omega$  podzielić przez  $N!$ . Jeśli tak zrobimy, to entropia gazu doskonałego zmieni się o  $-k_B N \ln N + k_B N$

$$S = Nk_B \ln \left( \frac{V}{N} u^{3/2} \right) + \underbrace{\frac{3}{2}Nk_B \left( \frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right)}_{Ns_0}. \quad (6.13)$$

Jest to wynik, który otrzymamy także w ramach kwantowej mechaniki statystycznej i znany jest pod nazwą **wzoru Sackura–Tetrodego**. Przejdźmy teraz do obliczania entropii mieszania. Rozpatrzmy dwa gazy doskonale złożone odpowiednio z  $N_1$  i  $N_2$  cząstek (o takich samych masach) i znajdujące się w dwu oddzielnych naczyniach o objętościach  $V_1$  i  $V_2$  w tej samej temperaturze. Entropia mieszania wyraża się wzorem

$$\Delta S = S(E, V, N) - S(E_1, V_1, N_1) - S(E_2, V_2, N_2), \quad (6.14)$$

gdzie

$$E = E_1 + E_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2. \quad (6.15)$$

Podczas mieszania temperatura nie ulegnie zmianie, czyli

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \ln \Omega(E, V, N = N_1 + N_2) = k_B \ln \left( \Omega(E_1, V, N_1) \Omega(E_2, V, N_2) \right) = \\ &= k_B \ln \Omega(E_1, V, N_1) + k_B \ln \Omega(E_2, V, N_2) = S(E_1, V, N_1) + S(E_2, V, N_2) = \\ &= N_1 k_B \ln \left( \frac{V}{N_1} u^{3/2} \right) + N_1 s_0 + N_2 k_B \ln \left( \frac{V}{N_2} u^{3/2} \right) + N_2 s_0, \quad (6.16) \end{aligned}$$

zatem

$$\begin{aligned} \Delta S &= N_1 k_B \ln \left( \frac{V}{N_1} u^{3/2} \right) + N_1 s_0 + N_2 k_B \ln \left( \frac{V}{N_2} u^{3/2} \right) + N_2 s_0 + \\ &\quad - N_1 k_B \ln \left( \frac{V_1}{N_1} u^{3/2} \right) - N_1 s_0 - N_2 k_B \ln \left( \frac{V_2}{N_2} u^{3/2} \right) - N_2 s_0 = \quad (6.17) \\ &= N_1 k_B \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V}{V_2} > 0. \end{aligned}$$

Rozważmy teraz przypadek mieszania dwóch gazów doskonałych: jednego złożonego z cząstek białych i drugiego z cząstek czerwonych. Entropia mieszania dana jest oczywiście powyższym wzorem. Załóżmy teraz, że zamiast cząstek czerwonych mam kulki różowe, entropia mieszania pozostaje taka sama. Możemy dalej osłabiać kolor cząstek różowych tak aby ich barwa była coraz jaśniejsza. Nie wpływa to jednak na wartość entropii mieszania. Przechodząc do granicy z procesem rozjaśniania barwy cząstek otrzymujemy dwa gazy złożone z takich samych białych cząstek. Również w tym przypadku nasz wzór przewiduje wzrost entropii, co jest wynikiem fatalnym, bo oznacza, że entropia gazu zależałaby od jego historii i tym samym nie mogłaby być funkcją stanu termodynamicznego. Jest nawet gorzej, bo entropia w ogóle by nie istniała, gdyż moglibyśmy zawsze sobie wyobrazić, że istniejący stan gazu powstał przez usunięcie dowolnej liczby przegród, które rozdzielały gaz do różnych naczyń. Dlatego entropia byłaby większa od dowolnej liczby. Problem ten znany jest pod nazwą **paradoksu Gibbsa**. Rozwiązanie tego pozornego paradoksu ma dwa aspekty. Po pierwsze w rzeczywistym świecie nie możemy w sposób ciągły zmieniać własności cząstek, np. nie możemy w sposób ciągły przejść od atomu azotu do atomu tlenu. Dlatego opisany powyżej proces rozjaśniania jednych cząstek nie znajduje egzemplifikacji w świecie fizycznym, a tym samym entropia mieszania dwóch identycznych gazów nie musi być dana taką granicą jaką rozpatrywaliśmy w naszym fikcyjnym przykładzie. Drugim aspektem, którym musimy się tu zająć jest samo wyrażenie na entropię mieszania. Widzimy, że nie stosuje się ono do gazów nieodróżnialnych. Pytanie, gdzie jest źródło tej nieadekwatności. Jak łatwo się domyślić problem polega na obliczaniu sumy stanów układu końcowego. W przypadku gdy mieszamy dwa identyczne gazy suma stanów układu końcowego nie będzie iloczynem sum stanów układów początkowych

$$\Omega(E = E_1 + E_2, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2) \neq \Omega(E_1, V_1, N_1)\Omega(E_2, V_2, N_2). \quad (6.18)$$

Dzieje się tak dlatego, że w tym przypadku poprawny czynnik kombinatoryczny stojący przy  $\Omega(E, V, N)$  to  $1/N! = 1/(N_1 + N_2)!$  a nie  $1/(N_1!N_2!)$ . Jeśli tak obliczymy sumę stanów, to zamiana entropii będzie równa

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(E, V, N) - S(E_1, V_1, N_1) - S(E_2, V_2, N_2) = \\ &= Nk_B \ln \left( \frac{V}{N} u^{3/2} \right) + Ns_0 - N_1 k_B \ln \left( \frac{V_1}{N_1} u^{3/2} \right) + N_1 s_0 - N_2 k_B \ln \left( \frac{V_2}{N_2} u^{3/2} \right) + N_2 s_0 = \\ &= Nk_B \ln \left( \frac{v^{3/2}}{u} \right) - N_1 k_B \ln \left( \frac{v^{3/2}}{u} \right) - N_2 k_B \ln \left( \frac{v^{3/2}}{u} \right) = 0, \end{aligned} \quad (6.19)$$

gdzie wykorzystaliśmy fakt, że przy mieszaniu identycznych gazów  $V/N = V_1/N_1 = V_2/N_2 = v$ . Udało się nam uratować termodynamikę.

Jak wspomnieliśmy rozwiązanie proponowane przez Gibbsa było czysto empiryczne i nie potrafił on wytłumaczyć go na gruncie znanej mu teorii, czyli mechaniki klasycznej. Przyczyna, dla której musiał podzielić  $\Omega(E)$  przez  $N!$  jest nieodłącznie związana z mechaniką kwantową. W mechanice kwantowej mikroskopowy stan układu jest opisany przez  $N$ -cząstkową funkcję falową, która jest symetryczna lub antysymetryczna przy przestawieniu dowolnych dwóch cząstek. Permutacja cząstek zmienia zatem co najwyżej znak funkcji falowej i nie prowadzi do nowego stanu mikroskopowego układu. Wydaje się więc uzasadnione, że element objętości przestrzeni fazowej  $d\text{pdr}$  odpowiada tylko  $d\text{pdr}/N!$  stanom układu. Dlatego właśnie powinniśmy podzielić  $\Omega(E)$  przez  $N!$ . Taki przepis na obliczanie liczby stanów nazywa się **poprawnym zliczaniem Boltzmannowskim**. Należy go dodać do mechaniki klasycznej, aby otrzymywać poprawne wyniki. Powyższe rozumowanie nie jest wyprowadzeniem poprawnego zliczania Boltzmannowskiego ale tylko wyjaśnia jego potrzebę. W mechanice klasycznej nie można konsystentnie wprowadzić nierozróżnialności cząstek, dlatego poprawne wyprowadzenie zliczania Boltzmannowskiego polega na pokazaniu, że kwantowa mechanika statystyczna przechodzi, dla wysokich temperatur, w klasyczną mechanikę statystyczną z poprawnym zliczaniem Boltzmannowskim. Warto tu jeszcze wspomnieć, że dla niskich temperatur poprawne wyniki można otrzymać jedynie w ramach kwantowej mechaniki statystycznej.

Pozostaje jeszcze wyznaczenie równania stanu gazu doskonałego. Z termodynamiki wiem,

że różniczka entropii dana jest następującym wyrażeniem

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (6.20)$$

zatem

$$p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}. \quad (6.21)$$

Obliczamy pochodną entropii po objętości przy stałej energii wewnętrznej i liczbie cząstek

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{\partial}{\partial V} \left( Nk_B \ln \left( \frac{V}{N} \right) + Nk_B \ln \left( u^{3/2} \right) + Ns_0 \right) = Nk_B \frac{1}{V} = nk_B, \quad (6.22)$$

ostatecznie

$$p = nk_B T. \quad (6.23)$$

—

## 6.2 Rozkład kanoniczny – Gazy rzeczywiste

**Zadanie 15** Wyznaczyć równanie stanu klasycznego gazu doskonałego.

**Rozwiązanie 15** Zaczniemy od wyznaczenia klasycznej kanonicznej sumy statystycznej dla gazu doskonałego, którego hamiltonian ma postać

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2, \quad (6.24)$$

zatem

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{N!} \int d\mathbf{r}^N \int \frac{d\mathbf{p}^N}{h^{3N}} e^{-\beta H} = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \int d\mathbf{p}^N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} = \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \prod_{i=1}^N \int d\mathbf{p}_i e^{-\frac{p_i^2}{2mk_B T}} = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \prod_{i=1}^N \left( \sqrt{2\pi mk_B T} \right)^{3N} = \\ &= \frac{1}{N!} V^N \left( \sqrt{\frac{2\pi mk_B T}{h^2}} \right)^{3N} = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}}, \end{aligned} \quad (6.25)$$

gdzie

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (6.26)$$

jest nazywane długością termicznej fali de Broglie'a.

Mając sumę statystyczną możemy wyznaczyć energię swobodną gazu doskonałego

$$F = -k_B T \ln Q = -Nk_B T \left( \ln \frac{V}{N\lambda^3} - 1 \right). \quad (6.27)$$

Z termodynamiki fenomenologicznej wiemy, że różniczka energii swobodnej wyraża się następującym wzorem

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (6.28)$$

zatem

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (6.29)$$

Obliczając powyższą pochodną otrzymujemy równanie stanu gazu doskonałego

$$p = \frac{Nk_B T}{V}. \quad (6.30)$$

—

**Zadanie 16** Obliczyć sumę statystyczną dla gazu rzeczywistego.

**Rozwiązanie 16** Hamiltonian dla gazu rzeczywistego dany jest następującym wzorem

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(\underbrace{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}_{r_{ij}}) \quad (6.31)$$

Suma statystyczna to

$$\begin{aligned} Q(T, V, N) &= \frac{1}{N!} \int d\mathbf{r}^N \int \frac{d\mathbf{p}^N}{h^{3N}} e^{-\beta H} = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \exp\left(-\beta \sum_{i<j} V(r_{ij})\right) = \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \prod_{i<j} e^{-\beta V(r_{ij})}. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Zdefiniujemy teraz funkcję Mayera

$$f(r_{ij}) = f_{ij} = e^{-\beta V(r_{ij})} - 1. \quad (6.33)$$

Potencjał oddziaływania między cząstkami gazu spełnia następujące zależności

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow 0} V(r) = \infty, \quad (6.34)$$

zatem czynnik Mayera będzie spełniał następujące równania

$$\lim_{r \rightarrow \infty} f(r_{ij}) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow 0} f(r_{ij}) = -1. \quad (6.35)$$

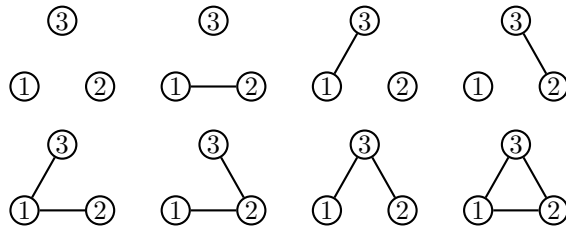
Możemy teraz przepisać sumę statystyczną w następującej postaci

$$\begin{aligned} Q(t, V, N) &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \prod_{i<j} (f_{ij} + 1) = \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \left( 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{k<l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right) \end{aligned} \quad (6.36)$$

Rozpatrzmy gaz składający się z 3 cząstek, wówczas czynniki w nawisie z powyższego wzoru będzie miał następującą postać

$$1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23} \quad (6.37)$$

Co można graficznie przedstawić za pomocą tzw. **diagramów Mayera**



Możemy teraz sumę statystyczną zapisać w następującej postaci

$$Q = \sum_{(G_N)} \frac{1}{N!} W(G_N), \quad (6.38)$$

gdzie  $\sum_{(G_N)}$  oznacz sumowanie po wszystkich diagramach (grafach) Mayera o  $N$  wierzchołkach, natomiast

$$W(G_N) = \frac{1}{\lambda^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \prod_{G_N} f_{ij}, \quad (6.39)$$

a  $\prod_{G_N} f_{ij}$  oznacza iloczyn takich czynników  $f_{ij}$ , które występują w danym diagramie  $G_N$ .

**Zadanie 17** Wyznaczyć równanie stanu gazu doskonałego zachowując w sumie statystycznej jedynie wyrazy dwucząstkowe.

**Rozwiązanie 17** Ograniczając się do członów dwucząstkowych możemy zapisać sumę statystyczną jako

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \left( 1 + \sum_{i < j} f_{ij} \right) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \left( V^N + \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \sum_{i < j} f_{ij} \right) = \\ &= Q_{id} \left( 1 + \frac{1}{V^N} \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N f_{12} \right) = Q_{id} \left( 1 + \frac{1}{V^2} \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 f_{12} \right). \end{aligned} \quad (6.40)$$

Zajmijmy się tą całką

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 f_{12} &= \left| \text{zamieniamy zmienne: } \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \right| = \\ &= \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{R} f(r) = V \int d\mathbf{r} f(r). \end{aligned} \quad (6.41)$$

Oznaczmy przez  $\sigma$  odległość, dla której potencjał  $V$  osiąga minimum. Dla odległości  $r < \sigma$  przybliżmy  $V$  przez twardy rdzeń, czyli nieskończoną, odpychającą ścianę, jak w potencjale twardych kul. Natomiast dla  $r > \sigma$  przyjmijmy, że  $V(r) \ll k_B T$ . Wówczas

$$\begin{aligned} f(r) &= -1, & \text{dla } r < \sigma, \\ f(r) &= -\beta V(r), & \text{dla } r > \sigma. \end{aligned} \quad (6.42)$$

Stąd

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} f(r) &= 4\pi \int_0^\infty r^2 f(r) = 4\pi \left( - \int_0^\sigma dr r^2 - \beta \int_\sigma^\infty dr r^2 V(r) \right) = \\ &= -\frac{4}{3}\pi\sigma^3 - \beta \int_\sigma^\infty dr r^2 V(r) = -2(b - \beta a), \end{aligned} \quad (6.43)$$

gdzie

$$\begin{aligned} b &= \frac{16\pi}{3} \left( \frac{\sigma}{2} \right)^3 = 4v_{HS}, \\ a &= 2\pi \int_\sigma^\infty dr r^2 |V(r)|. \end{aligned} \quad (6.44)$$

Wracając do wyrażenia na sumę statystyczną otrzymujemy

$$Q = Q_{id} \left( 1 - \frac{N^2}{V} (b - \beta a) \right), \quad (6.45)$$

gdzie założyliśmy, że  $N \gg 1$ , czyli  $N(N-1) \approx N^2$ .

Mając kanoniczną sumę statystyczną możemy wyznaczyć energię swobodną gazu rzeczywistego

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -k_B T \ln Q = -k_B T \ln Q_{id} + -k_B T \ln \left( 1 - \frac{N^2}{V} (b - \beta a) \right) = \\ &= F_{id} + k_B T \left( \frac{N^2}{V} (b - \beta a) \right) = F_{id} + \frac{N^2}{V} (k_B T b - a). \end{aligned} \quad (6.46)$$

Ostatecznie znajdujemy równanie stanu

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left( \frac{\partial F_{id}}{\partial V} \right)_{T,N} + \frac{N^2}{V^2} (k_B T b - a) = \frac{N k_B T}{V} + \frac{N^2}{V^2} (k_B T b - a). \quad (6.47)$$

Przekształcimy trochę to równanie, wprowadzając objętość właściwą  $v = \frac{V}{N}$

$$\begin{aligned} p v &= k_B T + k_B T \frac{b}{v} - \frac{a}{v} \\ p v + \frac{a}{v} &= k_B T \left( 1 + \frac{b}{v} \right) \\ \left( p + \frac{a}{v^2} \right) v &= k_B T \left( 1 + \frac{b}{v} \right) \\ \frac{\left( p + \frac{a}{v^2} \right) v}{\left( 1 + \frac{b}{v} \right)} &= k_B T \\ \left( p + \frac{a}{v^2} \right) v \left( 1 - \frac{b}{v} \right) &= k_B T, \end{aligned} \quad (6.48)$$

gdzie w ostatnim kroku przyjęliśmy, że  $b/v \ll 1$ , zatem  $1/(1 + b/v) \approx 1 - b/v$ . Ostatecznie otrzymujemy znane równanie stanu gazu **Van der Waalsa**

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T. \quad (6.49)$$

—

**Wirialne rozwinięcie równania stanu** – ciśnienie rozwijamy w szereg potęgowy względem  $n\lambda^3$ , gdzie  $n$  jest gęstością liczbową cząstek

$$n = \frac{N}{V}. \quad (6.50)$$

Możemy się spodziewać, że takie rozwinięcie będzie zbieżne dla małych gęstości.

$$\frac{p}{n k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l (\lambda^3 n)^{l-1}. \quad (6.51)$$

Współczynniki  $a_l$  nazywamy współczynnikami wirialnymi. Pierwszy współczynnik wirialny  $a_1$  jest oczywiście równy 1, wówczas ograniczając się tylko do tego pierwszego członu rozwinięcia otrzymamy równanie stanu gazu doskonałego. Zobaczmy teraz jak można otrzymać wyrażenia na kolejne współczynniki rozwinięcia wirialnego. W tym celu cofniemy się do wyrażenia na sumę statystyczną, w której uwzględniliśmy jedynie oddziaływania dwuczłowe

$$Q = Q_{id} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int d\mathbf{r}_{12} f_{12} \right). \quad (6.52)$$

Możemy wyznaczyć energię swobodną

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln Q_{id} - k_B T \ln \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int d\mathbf{r}_{12} f_{12} \right) = F_{id} - k_B T \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int d\mathbf{r}_{12} f_{12}. \quad (6.53)$$

Stąd teraz wyznaczamy ciśnienie

$$\begin{aligned} p &= - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left( \frac{\partial F_{id}}{\partial V} \right)_{T,N} + k_B T \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial V} \frac{N^2}{V} \int d\mathbf{r}_{12} f_{12} = \\ &= \frac{N k_B T}{V} - \frac{N^2 k_B T}{2V^2} \int d\mathbf{r}_{12} f_{12} = \frac{N k_B T}{V} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{N}{V} \int d\mathbf{r}_{12} f_{12} \right) \end{aligned} \quad (6.54)$$



Widzimy, że odtworzyliśmy dwa pierwsze wyrazy rozwinięcia wirialnego

$$\frac{p}{nk_{\text{B}}T} = 1 + a_2 (n\lambda^3), \quad (6.55)$$

gdzie z porównania powyższych wzorów wynika, że

$$a_2 = -\frac{1}{2\lambda^3} \int \mathbf{dr}_{12} f_{12}. \quad (6.56)$$

Gdybyśmy w naszych rozważaniach uwzględnili również oddziaływania więcej niż dwuciałowe, to otrzymalibyśmy kolejne wyrazy rozwinięcia wirialnego.

J.E. Mayer wyprowadził ogólne wyrażenie na wartość  $l$ -tego współczynnika wirialnego klasycznego gazu rzeczywistego. Zanim zapoznamy się z tym wzorem musimy wprowadzić kilka definicji:

- **diagramem spójnym** nazywamy taki diagram, w którym startując z dowolnie wybranego wierzchołka możemy, poruszając się wzdłuż linii łączących, dojść do dowolnego innego.
- **punktem artykulacji** nazywamy taki wierzchołek, którego usunięcie spowoduje, że diagram straci spójność.
- **diagramem typu gwiazdy** nazywamy diagram nieposiadający punktów artykulacji.

Możemy teraz sformułować **twierdzenie Mayera**, które mówi, że do współczynników  $a_l$  dają wkład jedynie diagramy o strukturze gwiazdy

$$a_l = -\frac{l-1}{l!\lambda^{3(l-1)}V} \int \mathbf{dr}_1 \dots \int \mathbf{dr}_l \sum_{(S_l)} \prod_{S_l} f_{ij}, \quad (6.57)$$

gdzie  $\sum_{(S_l)}$  oznacza sumowanie po wszystkich diagramach typu gwiazdy zawierających  $l$  wierzchołków, natomiast  $\prod_{S_l} f_{ij}$  oznacza iloczyn występujących w danym diagramie  $S_l$  czynników Mayera.