Notatki[1] do wykładu z fizyki statystycznej I prof. dr hab. Marka Napiórkowskiego.

Opracował Grzegorz P. Kubalski

19 stycznia 2001 roku

[1]Edycja trzecia (beta) poprawiona i uzupełniona

Spis rzeczy

Część I

Termodynamika fenomenologiczna

Rozdział 1

Podstawy termodynamiki

1.1 Układy termodynamiczne

Pod pojęciem *układu termodynamicznego* będziemy rozumieć zbiór wyodrębnionych, makroskopowych ciał fizycznych lub ich fragmentów. Pozostałe ciała fizyczne nie wchodzące w skład układu termodynamicznego nazywamy jego *otoczeniem* . Otoczenie wybranego układu termodynamicznego możemy traktować jako układ termodynamiczny.

W termodynamice rozważa się układy, które są przestrzennie ograniczone. Rozgraniczenie układu i otoczenia zapewniają *ścianki zewnętrzne* (*osłony zewnętrzne*). Prócz tej funkcji ścianki zapewniają jednocześnie kontakt z otoczeniem. Sam układ termodynamiczny może być złożony z kilku podukładów. Rozdzielenie poszczególnych podukładów zapewniają *ścianki wewnętrzne*(*osłony wewnętrzne*). Ścianki możemy charakteryzować poprzez określenie dopuszczanych przez nie oddziaływań między układem a otoczeniem lub między poszczególnymi podukładami tworzącymi badany układ. Klasyfikacją ścianek wg tego kryterium zajmiemy się nieco później.

Stan, w którym w danej chwili znajduje się układ termodynamiczny, nazywamy *stanem termodynamicznym* .

Określenie stanu termodynamicznego w ogólnym wypadku może być bardzo trudne. Trudności wynikają z faktu, że stan termodynamiczny może być bardzo skomplikowany, np. podczas gwałtownego sprężania gazu w naczyniu pojawiają się fale dźwiękowe. Wówczas do opisu układu nie wystarcza określenie kilku wielkości odnoszących się do układu jako całości, lecz potrzebna jest znacznie pełniejsza informacja, dotycząca np. wartości tych wielkości we wszystkich punktach układu. Opis układu termodynamicznego ulega istotnemu uproszczeniu, dla szczególnie prostej klasy stanów termodynamicznych, zwanej stanami równowagi. Jak już wspomnieliśmy właśnie ta klasa stanów termodynamicznych jest przedmiotem badań klasycznej termodynamiki.

Stanem równowagi nazywamy stan, który w skali makroskopowej nie ulega zmianom w czasie i nie występują w nim makroskopowe przepływy pomiędzy różnymi częściami układu. Układ będący w stanie równowagi, o ile warunki zewnętrzne nie ulegną zmianie, pozostanie w nim nieskończenie długo; co więcej jeśli przy ustalonych warunkach zewnętrznych (np. rodzajach ścianek) jakieś procesy zachodzące w układzie wyprowadzą go ze stanu równowagi to po pewnym czasie układ powróci do niego. Należy zmod.
pamiętać, że definiując stanu równowagi dokonujemy pewnej idealizacji. Jak się przekonamy w dalszym toku wykładu - wielkości opisujące układ w ramach termodynamiki uzyskujemy poprzez uśrednienie przestrzenne odpowiednich wielkości o mikroskopowej genezie. Zakładając, że przy ustalonych warunkach zewnętrznych układ pozostanie w stanie równowagi nieskończenie długo, narzucamy na stany mikroskopowe warunek, by średnia obliczona w dowolnej części układu w każdej chwili czasu miała tą samą wartość odpowiadającą wielkości termodynamicznej opisującej układ. Tak oczywiście nie musi być, gdyż wielkości

mikrokopowe nieustannie fluktuują i po dostatecznie długim czasie mogą wytworzyć fluktuację widoczną na poziomie makroskopowym.

W praktycznych zastosowaniach opis właściwy stanom równowagi możemy stosować również do stanów nierównowagowych, o ile tylko procesy nierównowagowe zachodzą w skalach czasu znacznie większych niż czas obserwacji. Przykładowo woda w otwartym naczyniu umieszczona w temperaturze pokojowej nie znajduje się w stanie równowagi, gdyż paruje. Jest to jednak proces tak powolny, że przy krótkich obserwacjach można go zaniedbać traktując układ z dobrym przybliżeniem jako znajdujący się w stanie równowagi.

Szczególnie prosty opis można stosować do układów termodynamicznych znajdujących się w stanie równowagi, jeśli dodatkowo narzucimy warunek jednorodności. Stan równowagi nie gwarantuje bowiem jednorodności układu. Jednorodność układu może być przede wszystkim złamana poprzez występowanie w układzie sił długozasięgowych. Przykładowo umieszczenie cylindra z gazem w polu grawitacyjnym powoduje wytworzenie się wewnątrz gradientu gęstości, a co za tym idzie - złamanie jednorodności. Źródłem niejednorodności w układzie są także ścianki. Ich obecność powoduje bowiem zmianę własności substancji tworzących układ w niewielkich od nich odległościach. W ten sposób powstaje warstwa przypowierzchniowa, której własności zależą zarówno od substancji tworzącej układ, jak i materiału ścianek. Jeśli jednak układ jest dostatecznie duży to zaniedbanie obecności warstwy przypowierzchniowej i założenie, że cały układ jest jednorodny i scharakteryzowany własnościami z dala od ścianek, tzn. w głębi układu, jest dobrym przybliżeniem. W omawianym przypadku cały układ można opisać poprzez podanie wartości liczbowych kilku parametów opisujących układ jako całość.

Wielkości, które określają termodynamiczny stan równowagi, nazywamy *parametrami stanu*. Parametry stanu dzielimy na parametry ekstensywne i parametry intensywne. *Parametry ekstensywne* są proporcjonalne do wielkości układu i służą zasadniczo do charakteryzowania układu jako całości. Wartość parametru ekstensywnego układu złożonego z podukładów jest sumą wartości tego parametru w poszczególnych podukładach. Do najważniejszych parametrów ekstensywnych należą

- objętość układu V;
- liczba moli[1] określonego składnika chemicznego w układzie N_i.

Parametry intensywne są niezależne od wielkości układu i zasadniczo charakteryzują układ lokalnie (w danym punkcie). Przykładami parametrów intensywnych są temperatura i ciśnienie. Do grupy parametrów intensywnych należą również *parametry właściwe* powstające w wyniku odniesienia wielkości ekstensywnych do wielkości układu. W zależności od obranej charakterystyki wielkości układu mogą to być wielkości molowe, masowe, itd. Jako przykłady wielkości właściwych możemy podać

- objętość molową

$$v = \frac{V}{\sum_{j=1}^{r} N_j} \quad ; \tag{1.1}$$

- gęstść liczbową k - tego składnika chemicznego układu

$$n_k = \frac{N_k}{V} \quad . \tag{1.2}$$

W przypadku układu jednoskądnikowego gęstość liczbowa jest odwrotnością objętości molowej;

- ułamek molowy (stężenie molowe) k - tego składnika chemicznego układu

$$c_k = \frac{N_k}{\sum_{j=1}^{r} N_j} \quad . \tag{1.3}$$

[1] Przypominamy, że mol jest jednostką liczności materii, określoną w układzie SI jako jednostka podstawowa równa liczbie atomów w próbce węgla ^{12}C o wadze 12 g. Liczba ta nazywana liczbą Avogadro jest równa $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

Badając stan termodynamiczny posługujemy się funkcjami, których argumentami są parametry stanu. Funkcję o tej własności, że jej wartość zależy wyłącznie od stanu układu a nie zależu od spobu w jaki układ ten stan osiągnął, nazywamy *funkcją stanu* .

Obok stanów równowagi wyróżniamy *stany równowagi niepełnej* (*stany metatrwałe*). Stany równowagi niepełnej mają podobne cechy jak stan równowagi, z tą różnicą iż jeśli procesy zachodzące w układzie przy ustalonych warunkach zewnętrznych wyprowadzą go ze stanu metatrwałego to układ nie musi do niego powrócić - po pewnym czasie może przejść do stanu równowagi pełnej lub ewentualnie innego stanu metatrwałego. Geneza termodynamicznych stanów metatrwałych jest podobna jak stanów metatrwałych w mechanice. Jak przekonamy się w dalszym toku wykładu stan równowagi danego układu odpowiada globalnemu minimum pewnej funkcji, zwanej potencjałem termodynamicznym. Potencjał ten, prócz minimum globalnego, może jednak posiadać minima lokalne, którym odpowiadają stany metatrwałe. Między stanami metatrwałymi w termodynamice i mechanice występuje jednak pewna podstawowa różnica. Aby układ mechaniczny będący w stanie metatrwałym przeprowadzić do stanu równowagi konieczne jest zaburzenie układu z zewnątrz. Natomiast w termodynamice - jak już wspomnieliśmy wyżej - fluktuacje wielkości mikroskopowych mogą doprowadzić do zaburzenia stanu makroskopowego. Po dostatecznie długim czasie fluktuacje doprowadzą do samorzutnego przejścia układu w stan równowagi (pełnej). Przykładem układu znajdującego się w stanie metatrwałym jest przegrzana ciecz. Stanem równowagi pełnej w danych warunkach termodynamicznych jest para.

Pominięcie w definicji stanu równowagi warunku braku makroskopowych przepływów prowadzi do definicji stanu stacjonarnego. *Stanem stacjonarnym* nazywamy stan, który nie ulega zmianom w czasie. Przykładowo stan drucika w żarówce zasilanej prądem nie jest stanem równowagi, jest natomiast w dobrym przybliżeniu stanem stacjonarnym. Warto dodać, że pojęcie stanu stacjonarnego jest używane w dwóch nieco różnych znaczeniach. W szerszym znaczeniu stany stacjonarne obejmują wszystkie stany, które w makroskopowej skali nie ulegają zmianie w czasie, w węższym natomiast - szerzej zresztą rozpowszechnionym w literaturze - tylko te, w których występują makroskopowe przepływy. Inaczej mówiąc stany stacjonarne sensu largo obejmują stany równowagi i stany stacjonarne sensu stricto. My będziemy rozumieć stany stacjonarne w tym węższym sensie.

Stany stacjonarne sensu stricto są przykładem bardzo szerokiej klasy stanów nierównowagowych, których badaniem zajmuje się termodynamika procesów nieodwracalnych.

Jak wspomnieliśmy termodynamika stosuje się do bardzo różnych układów, takich jak ciecze, gazy, ciała stałe, magnetyki, ferroelektryki. Ta różnorodność zastosowań świadczy o jej potędze i atrakcyjności. Jednak w celu zrozumienia struktury termodynamiki dobrze jest zacząć od prostego przypadku - wtedy konstrukcja teorii staje się przejrzysta, a uogólnienie na bardziej skomplikowane układy - przejrzyste. Z tej przyczyny rozważania rozpoczniemy od pewnego wyidealizowanego układu zwanego *prostym układem termodynamicznym* . Pod tym pojęciem rozumiemy jednoskładnikowy układ termodynamiczny nienaładowany elektrycznie i magnetycznie obojętny, nieczynny chemicznie, który w stanie równowagi jest makroskopowo jednorodny i izotropowy. Warto zauważyć, że jednorodność i izotropowość narzucają dalsze warunki na układ, z których najważniejszy jest brak zewnętrznych pól sił i możliwość zaniedbania wpływu ścianek czyli tzw. efektów brzegowych.

Do opisu stanu równowagi prostego układu termodynamicznego wystarczy określenie trzech parametrów stanu. W szczególności mogą to być trzy parametry ekstensywne: energia wewnętrzna U (zostanie ona wkrótce zdefiniowana przy okazji omawiania pierwszej zasady termodynamiki) oraz objętość układu V i liczba moli N substancji tworzącej układ.

1.2 Oddziaływania termodynamiczne

Oddziaływania pomiędzy otoczeniem a układem, a także oddziaływania pomiędzy poszczególnymi podukładami nazywamy *oddziaływaniami termodynamicznymi* . Wpływają one na stan układu termodynamicznego.

Oddziaływania termodynamiczne dzielimy na trzy grupy: oddziaływania mechaniczne, materialne i termiczne. *Oddziaływanie mechaniczne* polega na wykonywaniu pracy nad układem za pomocą sił makroskopowych. Oddziaływanie to obejmuje więc nie tylko oddziaływanie poprzez siły mechaniczne (np. związaną ze zmianą objętości układu pracę objętościową), lecz również poprzez siły elektryczne i magnetyczne. *Oddziaływanie materialne* polega na wymianie materii między otoczeniem, a układem. *Oddziaływanie termiczne* obejmuje oddziaływanie między układem a otoczeniem różne od oddziaływania materialnego i mechanicznego.

Oddziaływanie materialne i oddziaływanie termiczne omówimy szczegółowo w dalszej części skryptu. Tutaj zajmiemy się szerzej oddziaływaniem mechanicznym omawiając wzory na pracę wykonywaną nad układem przez poszczególne rodzaje sił zewnętrznych. I tak:

- oddziaływanie sił prowadzących do zmiany objętości układu, charakteryzujemy poprzez podanie pracy wykonywanej nad układem przez otoczenie o ciśnieniu p_0 przy zmianie jego objętości o dV.

$$W_{el} = -p_0 dV \tag{1.4}$$

- oddziaływanie sił elektrycznych, polegające na elektryzacji układu, charakteryzujemy poprzez podanie pracy, jaką wykonuje nad dielektrykiem zewnętrzne pole elektryczne o natężeniu $\vec{E}_0$ przy zwiększeniu jego momentu dipolowego (momentu elektrycznego) o $d\vec{\mathcal{P}}$. Praca elektryzacji dielektryka jest równa

$$W_{el} = \vec{E}_0 \cdot d\vec{\mathcal{P}} \quad . \tag{1.5}$$

- oddziaływanie sił magnetycznych, polegające na magnetyzacji układu, charakteryzujemy poprzez podanie pracy, jaką wykonuje nad magnetykiem zewnętrzne pole magnetyczne o indukcji $\vec{B}_0$ przy zwiększeniu jego momentu magnetycznego o $\vec{\mathcal{M}}$. Praca magnetyzacji magnetyka jest równa

$$W_{el} = \vec{B}_0 \cdot d\vec{\mathcal{M}} \quad . \tag{1.6}$$

Klasyfikacji ścianek dokonujemy w oparciu o dopuszczane przez nie oddziaływania termodynamiczne. I tak ze względu na:

- dopuszczenie oddziaływań mechanicznych prowadzących do pracy objętościowej wyróżniamy ścianki ruchome i nieruchome. *Ścianka ruchoma* umożliwia zmianę objętości układu, a co za tym idzie wykonywanie nad układem pracy objętościowej. *Ścianka nieruchoma* nie daje takiej możliwości. Należy pamiętać, że obecność ścianki nieruchomej nie wyklucza oddziaływań mechanicznych innych niż praca objętościowa. W szczególności w przypadku układów płynnych (tj. gazowych lub ciekłych) można wykonać pracę mechaniczną poprzez obracanie z zewnątrz mieszadełka umieszczonego wewnątrz układu;

- dopuszczenie oddziaływań termicznych wyróżniamy ścianki adiabatyczne i diatermiczne. *Ścianka adiabatyczna* dopuszcza zmianę stanu układu jedynie poprzez wykonanie nad układem pracy mechanicznej. Ścianka umożliwiająca zmianę stanu układu w inny sposób nosi nazwę *ścianki diatermicznej* ;

- dopuszczenie oddziaływań materialnych wyróżniamy ścianki nieprzepuszczalne i półprzepuszczalne. *Ścianka nieprzepuszczalna* uniemożliwia całkowicie wymianę materii. Układ osłonięty ściankami nieprzepuszczalnymi nazywamy *układem zamkniętym* . *Ścianka półprzepuszczalna* umożliwia wymianę tylko pewnych określonych składników chemicznych. Układ, którego co najmniej jedna ścianka jest przepuszczalna nosi nazwę *układu otwartego* . W sytuacji, gdy na granicy między układem a otoczeniem możliwa jest wymiana materii bez żadnych ograniczeń, granica ta nie jest realizowana w postaci ścianki istniejącej fizycznie, lecz ma charakter wyłącznie myślowy.

Układ, o tej własności że otoczenie nie może na niego działać poprzez jakiekolwiek oddziaływanie termodynamiczne, nosi nazwę *układu izolowanego* . Definicja ta oznacza w szczególności wymóg osłonięcia układu nieruchomymi, nieprzepuszczalnymi ściankami adiabatycznymi. Jednocześnie wykluczenie wszystkich oddziaływań między otoczeniem a układem prowadzi do wniosku, że energia układu izolowanego nie ulega zmianom.

1.3 Procesy termodynamiczne

Ścianki, zarówno zewnętrzne, jak i wewnętrzne, narzucają pewne ograniczenia (więzy) na stany, które może osiągać układ termodynamiczny. Zmiana rodzaju ścianek prowadzi do zmiany oddziaływań termodynamicznych zarówno między układem a otoczeniem, jak i wewnątrz układu. W konsekwencji następuje zmiana stanu termodynamicznego, w którym znajduje się układ. Przejście układu z jednego stanu do drugiego nazywamy *procesem termodynamicznym* lub *przemianą termodynamiczną* .

Badanie zupełnie ogólnych procesów termodynamicznych jest zadaniem skomplikowanym. Przywołajmy tu jeszcze raz przykład szybkiego sprężania gazu. Przed i po sprężeniu układ znajduje się w stanie równowagi, jednakże w trakcie procesu przechodzenia od stanu początkowego do końcowego układ przechodzi zazwyczaj poprzez stany nierównowagowe. W zależności od szybkości przeprowadzania procesu i stosunku skal czasu przeprowadzanego procesu i procesów relaksacji zachodzących w układzie również w jego trakcie układ może się znaleźć w stanach równowagi. W szczególności wyróżniamy szczególną klasę procesów termodynamicznych - procesy pseudostatyczne. Proces nazywamy *pseudostatycznym* jeżeli polega na przejściu układu przez ciąg stanów równowagi. Innymi słowy w trakcie procesu pseudostatycznego w każdej chwili czasu układ znajduje się w stanie równowagi. W tym wypadku przemiana między stanem początkowym i końcowym może być przedstawiona w postaci krzywej w przestrzeni stanów układu.

Warunek przebiegu procesu po krzywej w przestrzeni stanu układu oznacza, że zmiany muszą następować w infinitezymalnie małych krokach a procesy relaksacji - doprowadzić po każdym kroku układ do stanu równowagi. Warunki te prowadzą do równoważnej definicji procesu pseudostatycznego jako procesu przebiegającego nieskończenie powoli.

W praktyce proces możemy uznać za pseudostatyczny, jeśli zachodzi w skali czasu znacznie większej niż skala czasu odpowiadająca relaksacji. Stwierdzenie to możemy zapisać za pomocą wzoru. Niech będzie dany proces termodynamiczny prowadzący do zmiany pewnej wielkości a o Δa. Czas relaksacji oznaczmy przez τ. Jeśli proces jest w pełni opisany przez funkcję $a(t)$ to warunkiem jego uznania za pseudostatyczny jest zachodzenie związku

$$\left|\frac{da}{dt}\right| \ll \left|\frac{\Delta a}{\tau}\right| \quad . \tag{1.7}$$

Każdą przemianę można zrealizować jako przemianę pseudostatyczną. Przykładowo zadanie rozprężenia zamkniętego w naczyniu gazu do próżni możemy przeprowadzić na dwa sposoby. Pierwszy z nich polega na zmianie jednej ze ścianek naczynia z nieruchomej na ruchomą i pozwoleniu jej na swobodny ruch. Przy takiej zmianie więzów ciśnienie gazu wywoła gwałtowne wypchnięcie ścianki i proces nie będzie pseudostatyczny. W drugim sposobie przykładamy do ścianki ruchomej siłę powodującą jej wyhamowanie. O ile tylko częstotliwość wyhamowywania ścianki będzie dostatecznie duża proces będzie zachodził nieskończenie powoli i jako taki będzie procesem pseudostatycznym.

Przemiana pseudostatyczna, w czasie której pracę nad układem wykonują jedynie siły utrzymujące układ w równowadze, nosi nazwę *przemiany kwazistatycznej* . Wymieniony powyżej proces rozprężania gazu do próżni nie jest procesem kwazistatycznym. Podobnie przemiana polegająca na niezwykle powolnym mieszaniu gazu mieszadełkiem jest przemianą pseudostatyczną, ale nie jest przemianą quasistatyczną. Należy pamiętać, że warunkiem quasistatyczności przemiany jest brak w układzie tarcia statycznego.

Przemiana jest *cykliczna* jeżeli w jej trakcie układ powraca do stanu początkowego.

Mówimy, że przemiana jest *odwracalna* jeżeli możliwa jest przemiana odwrotna przywracająca stan początkowy układu i otoczenia. Na pierwszy rzut oka wcale nie jest oczywiste czy powyższe wyróżnienie jest w ogóle przydatne z punktu widzenia rzeczywistych procesów czyli - innymi słowy - czy w przyrodzie rzeczywiście istnieją procesy nieodwracalne. Właśnie ich istnienie jest jednym z podstawowych praw przyrody.

Istotnym jest pytanie o wzjemną relację pomiędzy procesami kwazistatycznymi i odwracalnymi, ponieważ określenia odwracalny i quasistatyczny często traktowane są jako synonimy. Warto jednak zdać sobie sprawę, że o ile można pokazać iż proces quasistatyczny jest odwracalny, to odwrotne wynikanie pozostaje postulatem.

Rozdział 2

Zasady termodynamiki

2.1 Zerowa zasada termodynamiki i temperatura empiryczna

W poprzednim rozdziale zostało wprowadzone pojęcie układu termodynamicznego oraz zdefiniowane zostały stany równowagi takiego układu. W zbiorze układów znajdujących się w stanie równowagi wprowadzamy pewną relację równoważności [1]- relację bycia we wzajemnej równowadze termicznej (cieplnej).

Niech będą dane dwa układy termodynamiczne całkowicie odizolowane od siebie, tj. rozdzielone ścianką nieruchomą, nieprzepuszczalną i adiabatyczną. Niech każdy z układów znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej. Mówimy, że układ pierwszy jest w stanie równowagi termicznej (cieplnej) z drugim układem, jeżeli po zetknięciu ich przy pomocy nieruchomej, nieprzepuszczalnej ścianki diatermicznej będą one nadal pozostawać w tych samych stanach, w których były przed diatermicznym zetknięciem.

Tak zdefiniowana relacja jest zwrotna i symetryczna. Na podstawie definicji nie można jednak wyciągnąć wniosku o przechodniości tej relacji. Własność ta jest zagwarantowana przez *zerową zasadę termodynamiki* , która - podobnie jak pozostałe zasady - jest pewnym uogólnieniem obserwacji doświadczalnych. Zerowa zasada termodynamiki brzmi następująco:

Jeżeli układ A jest w stanie równowagi termicznej z układem B oraz układ B jest w stanie równowagi termicznej z układem C, to układ A jest w stanie równowagi termicznej z układem C.

Zerową zasadę termodynamiki możemy oczywiście wyrazić w sposób równoważny poprzez stwierdzenie: relacja bycia we wzajemnej równowadze termicznej jest relacją przechodnią. Istnienie w zbiorze wszystkich układów termodynamicznych znajdujących się w stanie równowagi relacji równoważności implikuje występowanie w tym zbiorze podziału na klasy równoważności (klasy abstrakcji). Do uporządkowania tych klas równoważności wygodnie jest posłużyć się pojęciem temperatury empirycznej. *Temperaturą empiryczną* τ nazywamy wzajemnie jednoznaczne odwzorowanie ze zbióru klas abstrakcji w zbiór liczb. Dodatkowo chcielibyśmy, by „bliskie“ klasy równoważności miały mało różniące się temperatury empiryczne. W tym miejscu nie jesteśmy w stanie określić tego precyzyjniej. W ten sposób wszystkie układy należące do danej klasy abstrakcji charakteryzują się tą samą temperaturą empiryczną, zaś układy należące do różnych klas abstrakcji mają różną temperaturę empiryczną. Wynika stąd wniosek, że dwa układy są w równowadze termodynamicznej wtedy i tylko wtedy, gdy mają tą samą temperaturę empiryczną.

Należy zawrócić uwagę, że temperatura empiryczna nie jest zdefiniowana jednoznacznie. Jeśli bowiem τ jest pewną temperaturą empiryczną, zaś Θ pewnym odwzorowaniem wzajemnie jednoznacznym, to złożenie $\Theta \circ \tau$ jest także dobrze zdefiniowaną temperaturą empiryczną.

[1] Przypominamy, że relacja jest relacją równoważności jeżeli jest zwrotna, symetryczna i przechodnia.

W tym miejscu pojawia się pytanie, w jaki sposób można zmierzyć temperaturę empiryczną. Każdą klasę równoważności możemy scharakteryzować poprzez wybór dowolnego jej przedstawiciela. W szczególności wyboru tego możemy dokonać w ten sposób, by do określenia stanu reprezentanta każdej z klas potrzebna była taka sama liczba zmiennych niezależnych, dobranych w ten sposób by na poszczególnych klasach równoważności tylko jedna ustalona zmienna przyjmowała różne wartości, podczas gdy wszystkie pozostałe zachowywały ustaloną wartość. W takim przypadku reprezentantów poszczególnych klas abstrakcji możemy zinterpretować jako jeden układ przebywający w różnych stanach termodynamicznych. Układ taki nazywamy *termometrem* . Substancję, której stan opisuje wielkość zmieniająca się między klasami abstrakcji nazywamy *ciałem termometrycznym* , zaś samą wielkość - oznaczaną symbolem ν - *zmienną termometryczną* (*własnością termometryczną*).

Zmienna termometryczna jest szczególnym przypadkiem temperatury empirycznej. Inne temperatury empiryczne można uzyskać, jako ciągłą i odwracalną funkcję zmiennej termometrycznej

$$\tau = f(\nu) \quad . \tag{2.1}$$

Temperatura empiryczna może być wyrażona w dowolnych jednostkach miary (w szczególności w jednostkach miary zmiennej termometrycznej). W praktyce jednak na oznaczenie temperatury empirycznej wprowadza się specjalne jednostki miary wynikające z przyjętej skali temperatury. Dowolność w definiowaniu temperatury empirycznej znajduje odbicie w istnieniu różnych skal temperatury.

Konstruowaniem skal temperatur, budową termometrów i związanymi z tym zagadnieniami zajmuje się dział metrologii zwany termometrią. W dalszym ciągu niniejszego kursu nie będziemy rozważać zagadnień z tego zakresu.

Na zakończenie rozważań o zerowej zasadzie termodynamiki rozważmy możliwe stany układu A, który pozostaje w stanie równowagi termicznej z termometrem M, który wskazuje temperaturę empiryczną τ. Jeśli układ A jest opisany przez komplet zmiennych $x_1, \ldots, x_n$ to musi istnieć funkcja $\tau(x_1, \ldots, x_n)$ taka, że

$$\tau(x_1, \ldots, x_n) = \tau \quad . \tag{2.2}$$

2.2 Pierwsza zasada termodynamiki

W poprzednim rodziale wprowadziliśmy pojęcie oddziaływań termodynamicznych i dokonaliśmy ich klasyfikacji. Zgodnie z tą klasyfikacją jednym z rodzajów oddziaływań termodynamicznych jest oddziaływanie mechaniczne, realizowane poprzez wykonywanie pracy przez siły makroskopowe. Wiemy, że w ogólności praca mechaniczna wykonana przez siły makroskopowe nad układem zależy nie tylko od stanów początkowego i końcowego, ale także od drogi w przestrzeni parametrów stanu układu wzdłuż której przebiegał proces. W szczególnym jednak wypadku zależność od rodzaju drogi znika. Orzeka o tym pierwsza zasada termodynamiki:

Praca mechaniczna wykonana nad układem osłoniętym adiabatycznie zależy wyłącznie od stanu początkowego i końcowego.

Z zasady tej wynikają ważne konsekwencje. Niech proces przebiega między stanami p i k poprzez stan pośredni s:

$$p \to s \to k \quad . \tag{2.3}$$

Praca $W(p,k)$ wykonana nad układem po drodze łączącej stany p oraz k spełnia związek

$$W(p,k) = W(p,s) + W(s,k) \quad . \tag{2.4}$$

Jeżeli stan s jest dowolny, to związek powyższy możliwy jest do spełnienia tylko wtedy, gdy praca $W(p,k)$ daje się przedstawić jako różnica wartości pewnej funkcji stanu w stanach krańcowych

$$W(p,k) = U(k) - U(p) \quad . \tag{2.5}$$

Praca wykonana w danym procesie adiabatycznym może być więc wyrażona jako różnica wartości pewnej funkcji stanu obliczonych odpowiednio na stanie końcowym i stanie początkowym. Funkcję tę nazywamy energią wewnętrzną U. W termodynamice pod pojęciem energii wewnętrznej U rozumiemy funkcję parametrów stanu układu termodynamicznego o tej własności, że jej zmiana w trakcie procesu przebiegającego w układzie osłoniętym ściankami adiabatycznymi jest równa pracy wykonanej nad układem. A zatem zmiany energi wewnętrznej można określić poprzez pomiar pracy mechanicznej w procesach adiabatycznych. Na podstawie obserwacji doświadczalnych wiadomo jednak, że jeżeli mamy dane dwa dowolne stany p i k o tej samej liczbie moli, to w niektórych przypadkach nie można przeprowadzić układu osłoniętego ściankami adiabatycznymi ze stanu p do stanu k. Wówczas jednak udaje się przeprowadzić go ze stanu k do stanu p. To ostanie stwierdzenie jest znowu uogólnieniem obserwacji doświadczalnych i stanowi istotne - przynajmniej z punktu widzenia konstrukcji i spójności termodynamki - uzupełnienie pierwszej zasady. W ten sposób jesteśmy w stanie wyznaczyć pracę mechaniczną potrzebną do przeprowadzenia układu między *dowolnymi* dwoma stanami, a co za tym idzie - różnicę energii wewnętrznej między *dowolnymi* dwoma stanami o ustalonym składzie chemicznym.

Aby uzyskać dodatkową interpretację energii wewnętrznej musimy wyjść poza ramy termodynamiki i spojrzeć na układ z mikroskopowego punktu widzenia. Stwierdzimy wówczas, że cząstki układu posiadają energię kinetyczną i energię potencjalną wzajemnego oddziaływania. Domyślamy się, że energia wewnętrzna ciała związana jest z sumą tych wszystkich form energii mikroskopowej. Analiza związków pomiędzy wielkościami termodynamicznymi takimi jak np. energia wewnętrzna i ich mikroskopowymi odpowiednikami wykracza jednak poza zakres termodynamiki fenomenologicznej pozostając domeną mechaniki statystycznej. W ramach termodynamiki energia wewnętrzna zdefiniowana jest poprzez I zasadę termodynamiki przy wykorzystaniu pojęcia pracy mechanicznej oraz ścianek adiabatycznych.

Zmiana energii wewnętrznej jako funkcji stanu w każdym procesie przebiegającym od pewnego zadanego stanu początkowego p do zadanego stanu końcowego k jest wielkością stałą. Ponieważ wiemy, że praca wykonana zależy od sposobu przeprowadzenia procesu, więc musi istnieć pewien dodatkowy sposób zmiany energii wewnętrznej. Sposób ten nazywamy *przekazywaniem energii na sposób ciepła* , a przekazaną tak energię nazywamy ciepłem. Oddziaływanie termiczne polega właśnie na przekazywaniu energii na sposób ciepła. *Ciepło* przekazane do układu w określonym procesie przebiegającym od zadanego stanu początkowego p do zadanego stanu końcowego k (przy stałej liczbie moli) jest różnicą pomiędzy zmianą energii wewnętrznej $\Delta U_{p\to k} = U_k - U_p$ i pracą $W_{p\to k}$ wykonaną nad układem w tym procesie:

$$Q_{p\to k} = \Delta U_{p\to k} - W_{p\to k}. \tag{2.6}$$

Ciepło Q dostarczone do układu jest zatem zdefiniowane jako różnica dwóch wielkości mechanicznych: pracy wykonanej nad układem w procesie adiabatycznym łączącym zadane stany początkowy i końcowy oraz pracy wykonanej nad układem w rozpatrywanej aktualnie przemianie. [2]

Pierwsza zasada termodynamiki wyklucza istnienie *perpetuum mobile pierwszego rodzaju* . Pod tym pojęciem rozumiemy hipotetyczny układ osłonięty adiabatycznie oraz działający cyklicznie w ten sposób, źe wykonuje on pracę nad otoczeniem.

Rzeczywiście jest to niemożliwe, gdyż z pierwszej zasady termodynamiki wynika że po zakończeniu cyklu $\Delta U = 0$. Ponieważ energia przekazana do układu na sposób ciepła jest równa zeru $Q = 0$, to również praca wykonana przez otoczenie nad układem jest zerowa (W = 0) a to oznacza, że także praca wykonana przez układ nad otoczeniem wynosi zero.

W przemianie infinitezymalnej wzór (2.6) możemy zapisać w postaci

$$dU = đQ + đW \tag{2.7}$$

[2] Zwróćmy uwagę, że na oznaczenie ciepła dostarczonego do układu używamy symbolu Q a nie - jak to się czasami spotyka - ΔQ. Ten drugi sugerowałby, iż istnieje wielkość Q, której zmiana w danym procesie wynosi ΔQ. Taka notacja - stosowana w odniesieniu do energii wewnętrznej, która jest funkcją stanu - byłaby więc myląca przy zastosowaniu jej do ciepła oraz pracy.

gdzie dU - różniczka energii wewnętrznej, $đQ$ - forma różniczkowa ciepła dostarczonego do układu, $đW$ - forma różniczkowa pracy wykonanej nad układem. [3]

2.3 Druga zasada termodynamiki

Jednym z podstawowych zadań stawianych w ramach termodynamiki jest wyznaczenie (końcowego) stanu równowagi, który ukształtuje się w układzie po usunięciu części więzów ograniczających układ w początkowym stanie równowagi. Pierwsza zasada termodynamiki, która określa bilans różnego rodzaju energii, z którymi mamy do czynienia w termodynamice nie wystarcza do wyznaczenia końcowego stanu równowagi. Narzędzi niezbędnych do rozwiązania tego zadania dostarcza nam druga zasada termodynamiki.

Można ją sformułować na różne sposoby. Posłużymy się tutaj eleganckim, choć dość abstrakcyjnym sformułowaniem w duchu neo-Gibbsowskim :

1. Postulat istnienia entropii
Istnieje funkcja stanu układu termodynamicznego zwana entropią S, która jest zdefiniowana na wszystkich stanach równowagi.

2. Zasada maksimum entropii
Entropia jest funkcją parametrów ekstensywnych i posiada tę własność, że wartości parametrów ekstensywnych osiągnięte pod nieobecność więzów maksymalizują entropię układu izolowanego (jako całość) na zbiorze wszystkich stanów równowagi z więzami.

3. Entropia jest ciągłą, różniczkowalną i monotonicznie rosnącą funkcją energii wewnętrznej
$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} > 0 \quad . \tag{2.8}$$

4. Entropia układu złożonego z podukładów jest addytywna ze względu na podukłady
$$S = \sum_{\alpha} S_{\alpha} \quad . \tag{2.9}$$

Zasadę maksimum entropii sformułowaną w punkcie 2 należy rozumieć w ten sposób, że po usunięciu (części lub całości) więzów nałożonych na izolowany układ w stanie początkowym układ wybiera jeden z wielu możliwych stanów jako stan (końcowej) równowagi, przy czym każdy taki stan bez więzów może być również zrealizowany przy pomocy stosownych więzów. Dla każdego takiego stanu z więzami entropia posiada określoną wartość i dla pewnego wyróżnionego stanu ta wartość jest największa. Po usunięciu więzów układ wybiera właśnie ten stan, któremu odpowiada największą entropia. Zwróćmy uwagę na niektóre aspekty tego podstawowego postulatu: skoro w stanach równowagi entropia osiąga maksimum, to postulat ten ujawnia nieodwracalność pewnych procesów. Gdybyśmy bowiem chcieli przeprowadzić układ izolowany z powotem ze stanu b do stanu a manipulując tylko więzami to zgodnie z zasadą maksimum entropii entropia musiałaby wzrosnąć, ale jest to niemożliwe gdyż wiemy że $S_a < S_b$. Można sobie wyobrazić taki wyidealizowany proces przebiegający w układzie izolowanym, któremu towarzyszy zerowy wzrost entropii. Wtedy nie ma przeszkód, aby pojawił się proces odwrotny - proces od a do b będzie odwracalny.[4]

[3] Zgodnie z tym co powiedzieliśmy poprzednio symbol $đQ$, podobnie jak $đW$, należy traktować łącznie a nie jako złożenie dwóch symboli $đ$ oraz Q.

[4] Za twórcę pojęcia entropii oraz drugiej zasady termodynamiki uważa się Rudolfa Clausiusa, który w roku 1865 sformułował postulat:

- Energia Wszechświata jest stała.
- Entropia Wszechświata dąży do wartości maksymalnej

Zgodnie z powyższym postulatem aby wyznaczyć stan równowagi układu termodynamicznego musimy znać S jako funkcję energii wewnętrznej U i parametrów ekstensywnych $X_1, \ldots, X_n$.

$$S = S(U, X_1, \ldots, X_n) \quad . \tag{2.10}$$

Funkcję taką nazywamy *związkiem podstawowym w reprezentacji entropii* . Ponieważ zgodnie z punktem 3 jest to funkcja monotoniczna energii wewnętrznej możemy odwrócić związek uzyskując *związek podstawowy w reprezentacji energii wewnętrznej* :

$$U = U(S, X_1, \ldots, X_n) \quad . \tag{2.11}$$

Z faktu addytywności entropii ze względu na podukłady, czyli z postulowanej ekstensywności entropii, możemy wyciągnąć pewien istotny wniosek. Rozdzielmy myślowo pewien jednorodny układ na q identycznych podukładów. Wówczas

$$S(qU, qX_1, \ldots, qX_n) = qS(U, X_1, \ldots, X_n). \tag{2.12}$$

Powyższy wzór mówi, że entropia jest funkcją jednorodną pierwszego rzędu parametrów ekstensywnych. Odwracając uzyskany związek możemy pokazać, że również energia wewnętrzna jest funkcją jednorodną rzędu pierwszego odpowiednich parametrów ekstensywnych

$$U(qS, qX_1, \ldots, qX_n) = qU(S, X_1, \ldots, X_n) \quad . \tag{2.13}$$

Energia wewnętrzna spełnia więc wzór Eulera, skąd wynika

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial U(S, X_1, \ldots, X_n)}{\partial S}\right)_{X_1,\ldots,X_n} S + \\ &\qquad \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial U(S, X_1, \ldots, X_n)}{\partial X_i}\right)_{S,X_1,\ldots,X_{i-1},X_i,\ldots,X_n} X_i = \\ &\qquad U(S, X_1, \ldots, X_n). \end{aligned} \tag{2.14}$$

W przypadku prostego układu termodynamicznego związek podstawowy w reprezentacji energii wewnętrznej ma postać

$$U = U(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.15}$$

Obliczmy różniczkę energii wewnętrznej:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_1,\ldots,N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_1,\ldots,N_r} dV + \sum_{j=1}^{r} (\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,V,N_1,\ldots N_{j-1},N_{j+1},\ldots,N_r} dN_j \tag{2.16}$$

Dla współczynników występujących w tej formie Pfaffa zarezerwowane są odrębne nazwy - odpowiednio:

- *temperatura bezwzględna*

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_1,\ldots,N_r} \tag{2.17}$$

- *ciśnienie* (wzięte ze znakiem minus)

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_1,\ldots,N_r} \tag{2.18}$$

- potencjał chemiczny j-tego składnika

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,V,N_1,\dots N_{j-1},N_{j+1},\dots,N_r} . \tag{2.19}$$

W oparciu o powyższe definicje stwierdzamy, że

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j. \tag{2.20}$$

Przy wykorzystaniu własności pochodnych cząstkowych możemy wyznaczyć również różniczkę entropii. Mamy

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_1,\dots,N_r} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_1,\dots,N_r} dV + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U,V,N_1,\dots N_{j-1},N_{j+1},\dots,N_r} . \tag{2.21}$$

Teraz jednak

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_1,\dots,N_r} = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_1,\dots,N_r}} = \frac{1}{T} \quad , \tag{2.22}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_1,\dots,N_r} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_1,\dots,N_r}}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_1,\dots,N_r}} = \frac{p}{T} \quad , \tag{2.23}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U,V,N_1,\dots N_{j-1},N_{j+1},\dots,N_r} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_1,\dots N_{j-1},N_{j+1},\dots,N_r}}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_1,\dots,N_r}} = -\frac{\mu_i}{T} \quad , \tag{2.24}$$

więc

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{i=1}^{n} \frac{\mu_i}{T} dN \quad . \tag{2.25}$$

Przyjmijmy że $\forall_j \; N_j = \text{const}$, tzn. rozważamy infinitezymalny proces przebiegający w układzie zamkniętym. Wówczas różniczka energii wewnętrznej wyraża się wzorem

$$dU = TdS - pdV \quad . \tag{2.26}$$

Z porównania powyższej formy z zapisem pierwszej zasady termodynamiki stwierdzamy że dla procesów kwazistatycznych

$$đQ = TdS \quad , \tag{2.27}$$

co oznacza, że odwrotność temperatury jest czynnikiem całkującym formy różniczkowej ciepła. Ciepło dostarczone do układu w procesie kwazistatycznym związane jest ze zmianą entropii układu.

Ze wzoru (2.14) w przypadku prostego układu termodynamicznego uzyskujemy

$$U(S, V, N) = TS - pV + \sum_{j=1}^{r} \mu_j N_j. \tag{2.28}$$

Zgodnie z tym wzorem

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{j=1}^{r}(\mu_j dN_j + N_j d\mu_j) \tag{2.29}$$

i poprzez porównanie z różniczką energii wewnętrznej (2.20) uzyskujemy następujące równanie

$$SdT - Vdp + \sum_{j=1}^{r} N_j d\mu_j = 0. \tag{2.30}$$

Powyższe równanie nosi nazwę *wzoru Gibbsa - Duhema* . [5] Mówi on, że zmiany parametrów intensywnych w przemianie kwazistatycznej nie są od siebie niezależne. Dla układu jednoskładnikowego

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \tag{2.31}$$

skąd otrzymujemy dla potencjału chemicznego $\mu = \mu(T, p)$

$$d\mu = -sdT + vdp \tag{2.32}$$

gdzie $s = s(T, p) = \frac{S}{N}$ - entropia molowa, $v = v(T, p) = \frac{V}{N}$ - objętość molowa. A zatem w przypadku prostego układu jednoskładnikowego zmiany temperatury i ciśnienia określają zmiany potencjału chemicznego. Tak więc jako trzech zmiennych niezbędnych do pełnego określenia stanu prostego układu jednoskładnikowego nie można użyć kompletu trzech zmiennych intensywnych.

2.4 Warunki równowagi

Sformułowana w poprzednim podrozdziale druga zasada termodynamiki pozwoli nam wyznaczyć warunki wzajemnej równowagi dwóch podukładów oddziałujących ze sobą określonymi oddziaływaniami termodynamicznymi. Rozważmy warunki równowagi termicznej i chemicznej.

- Równowaga termiczna, tzn. równowaga ze względu na oddziaływania termiczne. Rozważmy układ izolowany złożony z dwóch podukładów połączonych nieruchomą i nieprzepuszczalną ścianką diatermiczną. Niech parametrami opisującymi podukłady będą odpowiednio: U_A, V_A, N_A oraz U_B, V_B, N_B. Wiemy, że stan równowagi - zgodnie z drugą zasadą termodynamiki - odpowiada maksymalnej wartości entropii, czyli

$$dS_{A+B} = 0 \quad . \tag{2.33}$$

Wobec addytywności entropii ze względu na podukłady oraz stałości V_A, V_B, N_A, N_B

$$dS_{A+B} = dS_A + dS_B = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A,N_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B,N_B} dU_B = \frac{1}{T_A}dV_A + \frac{1}{T_B}dV_B \quad . \tag{2.34}$$

Układ jako całość jest izolowany; jego energia wewnętrzna nie ulega zmianie i $dU_A + dU_B = 0$. W konsekwencji

$$dS_{A+B} = (\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B})dU_A \quad . \tag{2.35}$$

[5] J.W.Gibbs (1839-1903), fizyk amerykański, profesor uniwersytetu w Yale, jeden z najwybitniejszych twórców mechaniki statystycznej. P.Duhem (1861-1916), fizyk francuski.

Aby ta forma różniczkowa była tożsamościowo równa zeru współczynnik przy dU_A musi być równy zeru, czyli

$$T_A = T_B \quad . \tag{2.36}$$

Warunkiem równowagi termicznej jest równość temperatur bezwzględnych obu podukładów.

- Równowaga chemiczna, tzn. równowaga ze względu na oddziaływania materialne. Przypominamy, że w wypadku oddziaływań materialnych musimy równocześnie uwzględnić oddziaływanie termiczne między podukładami. Rozważmy układ izolowany złożony z dwóch podukładów połączonych nieruchomą ścianką przepuszczalną. Niech parametrami opisującymi podukłady będą odpowiednio: U_A, V_A, N_A oraz U_B, V_B, N_B. Wiemy, że stan równowagi - zgodnie z drugą zasadą termodynamiki - odpowiada maksymalnej wartości entropii, czyli

$$dS_{A+B} = 0 \quad . \tag{2.37}$$

Wobec addytywności entropii ze względu na podukłady oraz stałości objętości

$$dS_{A+B} = dS_A + dS_B = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A,N_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_A}\right)_{U_A,V_A} dN_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B,N_B} dU_B + \left(\frac{\partial S_B}{\partial N_B}\right)_{U_B,V_B} dN_B \quad . \tag{2.38}$$

Wobec (2.22) i (2.24)

$$dS_{A+B} = \frac{1}{T_A} dV_A - \frac{\mu_A}{T_A} dN_A + \frac{1}{T_B} dV_B - \frac{\mu_B}{T_B} dN_B \quad . \tag{2.39}$$

Układ jako całość jest izolowany ($dU_A + dU_B = 0$) oraz zamknięty ($dN_A + dN_B = 0$). W konsekwencji

$$dS_{A+B} = (\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}) dU_A - (\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B}) dN_A \quad . \tag{2.40}$$

Ponieważ różniczki dU_A i dN_A są niezależne, to aby forma różniczkowa była tożsamościowo równa zeru współczynniki stojące przy dU_A i dN_A muszą się zerować, czyli

$$T_A = T_B \quad , \tag{2.41a}$$

$$\mu_A = \mu_B \quad . \tag{2.41b}$$

Warunkiem równowagi chemicznej jest równość temperatur bezwzględnych oraz potencjałów chemicznych obu podukładów.

2.5 Temperatura bezwzględna

W poprzednim podrozdziale zdefiniowaliśmy temperaturę bezwzględną T. Na podstawie właściwości entropii zapostulowanych ramach w drugiej zasady termodynamiki widać, że temperatura bezwzględna jest nieujemna. Teraz przystąpimy do analizy jej właściwosci i znalezienia jej związku ze zdefiniowaną wcześniej temperaturą empiryczną.

W poprzednim podrozdziale pokazaliśmy, że - zgodnie z naszą intuicją - temperatury bezwzględne dwóch układów pozostających w stanie wzajemnej równowagi termicznej są sobie równe. Zbadamy teraz, czy wprowadzona definicja przewiduje, że w trakcie wyrównywania temperatur ciepło przepływa od ciała scharakteryzowanego temperaturą wyższą do ciała o temperaturze niższej. W tym celu rozważmy układ izolowany podzielony na dwa podukłady nieruchomą ścianką adiabatyczną. Niech parametry opisujące podukłady są odpowiednio : $T_{A,p}$, V_A, N_A oraz $T_{B,p}$, V_B, N_B, przy czym $T_{A,p} > T_{B,p}$ oraz różnica temperatur między podukładami jest niewielka

$$\frac{T_{A,p} - T_{B,p}}{T_{A,p}} \ll 1 \quad . \tag{2.42}$$

W pewnej chwili zastępujemy ściankę adiabatyczną ścianką diatermiczną. Z drugiej zasady termodynamiki wynika, że

$$\Delta S = S_k - S_p > 0 \quad , \tag{2.43}$$

zaś przyrost entropii ΔS możemy wyrazić wzorem

$$\Delta S = \int_{U_{A,p}}^{U_{A,k}} \left(\frac{\partial S}{\partial U_A}\right) dU_A = \int_{U_{A,p}}^{U_{A,k}} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A \,. \tag{2.44}$$

Możemy teraz zapisać

$$T_A = T_{A,p} + \Delta T_A \tag{2.45a}$$

$$T_A = T_{B,p} + \Delta T_A \tag{2.45b}$$

przy czym zgodnie ze wzorami (2.29, 2.32) $\Delta T_A < 0$ oraz $\Delta T_B > 0$.

$$\Delta S = \int_{U_{A,p}}^{U_{A,k}} \left(\frac{1}{T_{A,p} + \Delta T_A} - \frac{1}{T_{B,p} + \Delta T_B}\right) dU_A \tag{2.46}$$

Wobec naszego założenia o niewielkiej różnicy temperatur początkowych obu podukładów możemy dokonać rozwinięcia względem $\frac{\Delta T_A}{T_{A,p}}$ i $\frac{\Delta T_B}{T_{B,p}}$. Z dokładnością do wyrazów liniowych uzyskujemy

$$\Delta S = \int_{U_{A,p}}^{U_{A,k}} \left(\frac{1}{T_{A,p}}\left(1 - \frac{\Delta T_1}{T_{A,p}}\right) - \frac{1}{T_{B,p}}\left(1 - \frac{\Delta T_2}{T_{B,p}}\right)\right) dU_A \approx (\frac{1}{T_{A,p}} - \frac{1}{T_{B,p}})\Delta U_A quad. \tag{2.47}$$

Ponieważ $\frac{1}{T_{A,p}} - \frac{1}{T_{B,p}} < 0$ więc wobec $\Delta S > 0$ otrzymujemy $\Delta U_A < 0$, czyli ciało o wyższej temperaturze oddaje energię na sposób ciepła ciału o temperaturze niższej.

Interesuje nas teraz wyznaczenie związku między temperaturą bezwzględną T a temperaturą empiryczną t : $T = T(t)$.

Rozważmy kwazistatyczny proces polegający na przekazywaniu energii na sposób ciepła do układu utrzymywanego w stałej temperaturze podczas zmian jego ciśnienia. Wówczas ilość ciepła przypadająca na jednostkową zmianę ciśnienia wynosi

$$L_p = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{dp}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{2.48}$$

(Równość pochodnych $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ i $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ wykażemy w następnym rozdziale). Zakładając, że istnieje jednoznaczny związek pomiędzy T i t otrzymujemy

$$L_p = -T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \frac{dt}{dT} \quad . \tag{2.49}$$

Stąd

$$\frac{d\ln T}{dt} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p}{L_p(t)} \quad . \tag{2.50}$$

Prawą stronę równania możemy wyznaczyć (w doświadczeniu) jako funkcję temperatury empirycznej t. Odcałkowanie prowadzi do wzoru

$$T(t) = c\exp(f(t)) \quad , \tag{2.51}$$

czyli do związku temperatury bezwzględnej i empirycznej. Jego postać zależy od konkretnego analizowanego układu - informacja o nim tkwi w funkcji f. Temperatura bezwzględna jest określona z dokładnością do stałego mnożnika, co odpowiada wyborowi jednostki temperatury bezwzględnej.

2.6 Oddziaływania materialne

Rozważane dotychczas procesy zachodziły przy ustalonym składzie chemicznym. Wiemy jednak, że oddziaływanie między układami termodynamicznymi może mieć charakter oddziaływania materialnego, czyli wymiany materii. Zjawisko to opisuje ilościowo występujący we wzorze (2.20) wyraz $\mu_j dN_j$ wyrażający kwazistatyczną pracę polegającą na dostarczeniu do układu infinitezymalnej ilości dN_j j-tego składnika. Praca ta jest proporcjonalna do dN_j a współczynnikiem proporcjonalności jest potencjał chemiczny j-tego składnika μ_j.

2.7 Parametry charakeryzujące własności układu

Wprowadźmy obecnie definicje kilku wielkości makroskopowych służących do opisania własności układu. Są to

- *pojemność cieplna układu w procesie*, w trakcie którego ustalony jest parametr π oraz liczba moli N

  $$C_\pi = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\pi,N} \quad . \tag{2.52}$$

  Parametr π nie musi być parametrem stanu, w ogólności opisuje on dowolny proces. Jak wynika bezpośrednio z definicji pojemność cieplna nie jest funkcją stanu układu. Oznacza to, że nie jesteśmy w stanie określić pojemności cieplnej układu posiadając jedynie informację o stanie w jakim się znajduje. Potrzebna jest jeszcze procesie, który przebiega w tym układzie.

  Uwzględniając wzór (2.27) stwierdzamy, że pojemność cieplna określa efekt termiczny (zmianę temperatury) w wyniku dostarczenia do układu infinitezymalnej ilości ciepła w zadanym procesie przy ustalonym π

  $$dT = \frac{1}{C_\pi}\mathrm{d}Q_\pi \quad . \tag{2.53}$$

  W termodynamice szczególnie istotną rolę odgrywają pojemności cieplne obliczane na drogach odpowiadających ustalonym wartościom objętości - *pojemność cieplną przy ustalonej objętości* C_V:

  $$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{2.54}$$

oraz ciśnienia - *pojemność cieplną przy ustalonym ciśnieniu*

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} \quad . \tag{2.55}$$

W przypadkach bardziej skomplikowanych dostarczanie ciepła może przykładowo zachodzić przy ustalonym zewnętrznym polu elektrycznym lub magnetycznym, ustalonej polaryzacji, magnetyzacji, itd.

Pojemność cieplna zależy od rozmiarów układu. Aby uzyskać charakterystykę substancji tworzącej układ musimy wprowadzić wielkość niezależną od rozmiarów *Molowym ciepłem właściwym w procesie*(zwanym również skrótowo *ciepłem właściwym w procesie*), w trakcie którego ustalony jest parametr π nazywamy iloraz pojemności cieplnej układu w tym procesie i liczby moli substancji w układzie

$$c_\pi = \frac{C_\pi}{N} = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\pi,N} \quad ; \tag{2.56}$$

- *współczynnik ściśliwości przy ustalonym parametrze X* κ_X zdefiniowany za pomocą wzoru

$$\kappa_X = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{X,N} \quad . \tag{2.57}$$

  Współczynnik ściśliwości charakteryzuje zjawisko ściśliwości (sprężystości objętościowej), czyli zmiany objętości układu pod wpływem ciśnienia. Parametrem X może być temperatura prowadząc do *współczynnika ściśliwości izotermicznej* κ_T lub entropia prowadząc do *współczynnika ściśliwości adiabatycznej*;

- *podatność magnetyczną przy ustalonym parametrze X* χ_X zdefiniowana

$$\chi_X = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H}\right)_X \quad . \tag{2.58}$$

  Podatność magnetyczna charakteryzuje zdolność substancji do zmian jej namagnesowania $\mathcal{M}$ pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego H;

- *współczynnik rozszerzalności cieplnej* (objętościowej) α

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \quad ; \tag{2.59}$$

- *współczynnik temperaturowy prężności* β

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad . \tag{2.60}$$

Między zdefiniowanymi w tym podrozdziale wielkościami zachodzą pewne związki. Przykładowo współczynnik ściśliwości adiabatycznej jest proporcjonalny do współczynnika ściśliwości izotermicznej

$$\kappa_S = \frac{c_V}{c_p}\kappa_T \quad , \tag{2.61}$$

co wynika bezpośrednio ze wzorów na przekształcanie pochodnych

$$
\begin{aligned}
\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{V}\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p} = -\frac{1}{V}\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = \\
-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{c_V}{c_p}\kappa_T \quad .
\end{aligned}
\tag{2.62}
$$

Współczynniki rozszerzalności cieplnej, prężności i ściśliwości izotermicznej są z kolei powiązane wzorem

$$
p\beta\kappa_T = \alpha \quad , \tag{2.63}
$$

który wynika bezpośrednio ze wzoru na pochodną funkcji uwikłanej. Dalsze związki wyprowadzimy w podrozdziale 3.4.

2.8 Dalsze własności entropii

Rozważmy prosty układ termodynamiczny. Entropię traktujemy jako funkcję energii wewnętrznej, objętości oraz liczby moli. Sprawdzimy, że druga zasada termodynamiki implikuje wklęsłość entropii jako funkcj"i U, V i N, tj.

$$
\begin{aligned}
S(\alpha U_A + (1-\alpha)U_B, \alpha V_A + (1-\alpha)V_B, \alpha N_A + (1-\alpha)N_B) \geq \\
\alpha S(U_A, V_A, N_A) + (1-\alpha)S(U_B, V_B, N_B)
\end{aligned}
\tag{2.64}
$$

gdzie $\alpha \in [0,1]$.

Aby udowodnić tę własność weźmy na początku dwa układy scharakteryzowane odpowiednio przez parametry αU_A, αV_A, αN_A, αS_A oraz $(1-\alpha)U_B$,$(1-\alpha)V_B$, $(1-\alpha)N_B$, $(1-\alpha)S_B$. Całość traktujemy jako układ izolowany. Następnie łączymy te układy przy pomocy ścianki ruchomej, diatermicznej i przepuszczalnej. Zgodnie z zasadą addytywności ekstensywnych parametrów termodynamicznych oraz zasadą maksimum entropii dla układu izolowanego stan końcowy jest opisany przez zestaw $U_{A+B} = \alpha U_A + (1-\alpha)U_B$, $V_{A+B} = \alpha V_A + (1-\alpha)V_B$, $N_{A+B} = \alpha N_A + (1-\alpha)N_B$

$$
S_{A+B} = \sup_{\substack{U_A,U_B:U_A+U_B=U_{A+B},\\ V_A,V_B:V_A+V_B=V_{A+B},\\ N_A,N_B:N_A+N_B=N_{A+B}}} \left(S_A(U_A,V_A,N_A) + S_B(U_B,V_B,N_B)\right) \tag{2.65}
$$

Wynika stąd, że

$$
\begin{aligned}
S_{A+B}(\alpha U_A + (1-\alpha)U_B, \alpha V_A + (1-\alpha)V_B, \alpha N_A + (1-\alpha)N_B) \geq \\
\alpha S_A(U_A, V_A, N_A) + (1-\alpha)S_B(U_B, V_B, N_B) \quad .
\end{aligned}
\tag{2.66}
$$

Jeżeli dodatkowo przyjmiemy, że oba układy są identyczne pod względem budowy to wówczas funkcje S_A, S_B oraz S_{A+B} są takie same i dostajemy tezę.

Zajmiemy się teraz izolowanym układem składający się z dwóch podukładów A i B pozostających ze sobą w kontakcie diatermicznym. Rozważmy pewien pseudostatyczny cykl układu A oraz towarzyszący mu proces kwazistatyczny w układzie B. W trakcie tego procesu entropia układu jako całości nie maleje

$$
\Delta S_{A+B} \geq 0 \tag{2.67}
$$

podczas gdy zmiana entropii podukładu A po zakończeniu cyklu wynosi zero

$$
\Delta S_A = 0 \quad . \tag{2.68}
$$

Wobec addytywności entropii uzyskujemy stąd wniosek

$$\Delta S_B \geq 0 \quad . \tag{2.69}$$

Ponieważ w układzie B przebiega proces kwazistatyczny kwazistatyczny to

$$\Delta S_B = \int_{B_p}^{B_k} dS_B = \int_{B_p}^{B_k} \frac{đQ_B}{T_B} \quad , \tag{2.70}$$

gdzie B_p oraz B_k oznaczją odpowiednio stan początkowy i końcowy układu B. W trakcie opisanych przemian oba układy są w kontakcie termicznym więc $T_A = T_B$, a układ jako całość jest izolowany, czyli $đQ_A + đQ_B = 0$. Stąd

$$\Delta S_B = -\oint \frac{đQ_A}{T_A} \tag{2.71}$$

i ostatecznie uzyskujemy

$$\oint \frac{đQ_A}{T_A} \leq 0 \quad . \tag{2.72}$$

Powyższa nierówność nosi nazwę nierówności Clausiusa. Ponieważ w układzie A zachodzi proces pseudostatyczny więc w ogólności $đQ_A \neq T_A dS_A$. Powyższa nierówność jest realizowana jako równość, gdy przebiegający w układzie A cykl pseudostatyczny jest kwazistatyczny.

2.9 Trzecia zasada termodynamiki

Trzecia zasada termodynamiki , zwana również *postulatem Nernsta* wyraża się w stwierdzeniu: **Entropia układu zamkniętego ma tę samą skończoną wartość dla wszystkich stanów o $T = 0$**

$$\lim_{T\to 0} S(T, X) = \text{const} \quad , \tag{2.73}$$

gdzie x jest dowolnym parametrem. Innymi słowy izoterma $T = 0$ jest adiabatą. Co oczywiste postulat Nernsta możemy równoważnie wyrazić poprzez warunek znikania zmian entropii w procesie zachodzącym w temperaturze zera bezwzględnego:

$$\lim_{T\to 0} \Delta S = 0 \quad . \tag{2.74}$$

Sformułowanie to pokazuje, że trzecia zasada termodynamiki ma nieco inny charakter niż poprzednie zasady. Jej rezultatem nie jest pojawienie się nowych wielkości termodynamicznych, tak jak to ma miejsce w przypadku pierwszej zasady termodynamiki (ciepło, energia wewnętrzna), drugiej zasady termodynamiki (entropia), czy zerowej zasady termodynamiki (temperatura empiryczna), lecz jedynie nałożenie ograniczeń na wielkości już wprowadzone.

Uszczegółowieniem postulatu Nernsta jest *postulat Plancka* , zwany także *postulatem Nernsta-Plancka* : Entropia układu zamkniętego ma zerową wartość dla wszystkich stanów o $T = 0$

$$\lim_{T\to 0} S(T, x) = 0 \quad , \tag{2.75}$$

tnz. izoterma $T = 0$ jest również adiabatą $S = 0$. Historycznie postulat Plancka stanowił ostateczne sformułowanie trzeciej zasady termodynamiki - w takim zresztą charakterze występuje w wielu podręcznikach. W ramach kwantowej mechaniki statystycznej pokażemy jednak, że - w odróżnieniu od postulatu Nernsta - nie jest on słuszny dla wszystkich układów, co uzasadnia uznanie za trzecią zasadę termodynamiki postulatu Nernsta.

Przejdźmy teraz do wniosków płynących z trzeciej zasady termodynamiki. W pierwszej kolejności zauważmy, że zgodnie z tą zasadą stała, do której dąży entropia, jest uniwersalna - nie zależy od parametrów ekstensywnych charakteryzujących układ. Tak jednak może być tylko wówczas, gdy

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T = 0 \quad . \tag{2.76}$$

Rozważmy teraz entropię molową jako funkcję temperatury T i pewnego parametru x. W takim wypadku różniczka może być zapisana w postaci

$$ds(T,x) = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_T dx \tag{2.77}$$

gdzie x oznacza odpowiedni parametr stanu (np. ciśnienie lub objętość molową) Całkując w granicach od 0 do T uzyskujemy

$$s(T,x) = \int_0^T \frac{c_x(T',x)}{T'}dT' + l(x) \tag{2.78}$$

Aby zgodnie z trzecią zasadą termodynamiki entropia znikała w granicy $T \to 0$ $l(x)$ musi być tożsamościowo równe zeru, zaś całka występująca w powyższym wzorze - zbieżna. Warunkiem zbieżności jest natomiast co najmniej liniow znikanie w granicy $T \to 0$ ciepła właściwego przy dowolnie ustalonym parametrze. Trzecia zasada termodynamiki narzuca więc warunek

$$\lim_{T\to 0}\frac{c_x}{T^\alpha} = 0, \quad \alpha \in [0;1[\quad . \tag{2.79}$$

Badania doświadczalne potwierdziły tą własność. Warto podkreślić, że zgodnie z powyższymi rozważaniami entropię dowolnego ciała prostego możemy zapisać wzorem

$$s(T,x) = \int_0^T \frac{c_x(T,x)}{T}dT \quad . \tag{2.80}$$

Niezwykle istotną implikacją trzeciej zasady termodynamiki jest niemożność osiągnięcia w kwazistatycznym procesie adiabatycznym temperatury zera bezwzględnego. Dowód tego faktu jest natychmiastowy - skoro zgodnie z postulatem Plancka izoterma $T = 0$ jest również adiabatą $S = 0$, to proces o $S = \mathrm{const} \neq 0$ nie może doprowadzić do temperatury $T = 0$.

Omówienie dalszych wniosków wypływających z trzeciej zasady termodynamiki przeniesiemy do dalszej części skryptu.

Rozdział 3

Potencjały termodynamiczne

3.1 Energia wewnętrzna jako potencjał termodynamiczny

Sformułowana w poprzednim rozdziale druga zasada termodynamiki obejmuje zasadę wzrostu entropii. Przypominamy, że zgodnie z tą zasadą zbiór parametrów ekstensywnych charakteryzujących stan równowagi izolowanego układu termodynamicznego odpowiada globalnemu maksimum entropii wyrażonej jako funkcja tych parametrów. Zasada wzrostu entropii jest więc przykładem licznej w fizyce klasy zasad ekstremum. Przykładowo w ramach mechaniki klasycznej położenia równowagi trwałej cząstki w polu sił potencjalnych są tożsame położeniom minimów potencjału sił. Ze względu na to podobieństwo entropię zaliczamy do potencjałów termodynamicznych. *Potencjałem termodynamicznym* nazywamy funkcję stanu, której ekstrema (minima lub maksima) odpowiadają stanom równowagi danego układu termodynamicznego.

Okazuje się, że energia wewnętrzna jest również potencjałem termodynamicznym. Odpowiadająca jej zasada ekstremum nosi nazwę *zasady minimum energii wewnętrznej* i głosi, że wartości parametrów ekstensywnych osiągnięte pod nieobecność więzów minimalizują energię wewnętrzną (wyrażoną jako funkcję tychże parametrów ekstensywnych) układu o ustalonej wartości entropii na zbiorze wszystkich stanów równowagi z więzami o tej wartości entropii.

Zasada minimum energii jest równoważna zasadzie maksimum entropii, co poniżej dowiedziemy.

- W pierwszej kolejności wykażemy, że z zasady maksimum entropii wynika zasada minimum energii wewnętrznej (symbolicznie: $\max S \Rightarrow \min U$). Przeprowadzimy dowód ad absurdum. Załóżmy, że dla ustalonej entropii S_0 energia wewnętrzna w stanie równowagi nie jest minimalna. Wówczas istnieje stan (U, S_0), taki że $U < U_0$. Pozwala to przeprowadzić proces, w którym od układu w stanie (U_0, S_0) pobieramy kwazistatycznie energię w formie pracy mechanicznej, a następnie tę samą energię dostarczamy do układu, lecz w formie ciepła, co prowadzi do wzrostu entropii. Symbolicznie możemy to zapisać jako :

$$(U_0, S_0) \to (U', S_0) + W \to (U', S_0) + Q \to (U_0, S) \tag{3.1}$$

  przy czym $U \leq U' < U_0, W = Q > 0$ oraz $S > S_0$. W wyniku tego procesu uzyskujemy stan o tej samej energii wewnętrznej, lecz większej entropii. Zatem jeżeli (U_0, S_0) nie był stanem o minimalnej energii przy ustalonej entropii, to nie jest stanem o maksymalnej entropii przy zadanej energii.

- Pokażemy teraz odwrotne wynikanie ($\min U \Rightarrow \max S$). Podobnie jak poprzednio przeprowadzimy dowód przez sprowadzenie do niedorzeczności. Załóżmy, że układ jest w stanie (U_0, S_0) przy czym entropia nie jest maksymalna przy zadanej wartości U_0, tj. istnieje inny stan (U_0, S), taki że $S > S_0$.

Następnie układ w stanie (U_0, S) wprowadzamy w kontakt z termostatem i odbieramy energię w formie ciepła Q tak, żeby uzyskać stan o entropii S_0 i pewnej energii wewnętrznej U:

$$(U_0, S) \to (U, S_0) + Q \quad , \tag{3.2}$$

przy czym $U < U_0$. Wobec tego jeżeli stan (U_0, S_0) nie był stanem o maksymalnej entropii to nie jest także stanem o minimalnej energii, co kończy dowód równoważności obu zasad ekstremum.

■

Poprzednio pokazaliśmy, że entropia jest wklęsłą funkcją U, V oraz N. Podobnie można przekonać się, że energia wewnętrzna jest wypukłą funkcją S, V i N, tj.

$$U(\alpha S_A + (1-\alpha)S_B, \alpha V_A + (1-\alpha)V_B), \alpha N_A + (1-\alpha)N_B \leq \alpha U(S_A, V_A, N_A) + (1-\alpha)U(S_B, V_B) \tag{3.3}$$

przy czym $\alpha \in [0; 1]$.

Wiedza ta pozwala nam przeprowadzić dowód równoważności zasady maksimum entropii i zasady minimum energii w sposób bardziej formalny. Zgodnie z zasadą maksimum entropii jeśli $(U_0, X_{1,0}, \ldots, X_{n,0})$ jest stanem równowagi to parametry go opisujące odpowiadają ekstremum S

$$\forall_i \left.\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{U,X_1,\ldots,X_{i-1},X_{i+1},\ldots,X_n}\right|_{U=U_0,\forall_j X_j=X_{i,0}} = 0 \quad , \tag{3.4}$$

przy czym wobec wklęsłości entropii ekstremum tym jest maksimum.

Rozważmy pochodną $\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{S,X_1,\ldots,X_{i-1},X_{i+1},\ldots,X_n}$. Zgodnie ze wzorem na pochodną funkcji uwikłanej

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{S,X_1,\ldots,X_{i-1},X_{i+1},\ldots,X_n} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{U,X_1,\ldots,X_{i-1},X_{i+1},\ldots,X_n}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_1,\ldots,X_n}} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{U,X_1,\ldots,X_{i-1},X_{i+1},\ldots,X_n} \tag{3.5}$$

więc wobec (3.4)

$$\forall_i \left.\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{S,X_1,\ldots,X_{i-1},X_{i+1},\ldots,X_n}\right|_{U=U_0,\forall_j X_j=X_{i,0}} = 0 \quad . \tag{3.6}$$

Wykazaliśmy w ten sposób, że stan termodynamiczny, którego parametry ekstremalizują entropię przy ustalonej energii wewnętrznej, odpowiada ekstremum energii wewnętrznej przy ustalonej entropii ze względu na te same parametry. Wiemy jednak, że energia wewnętrzna jest wklęsłą funkcją swoich parametrów, więc ekstremum tym jest minimum.

3.2 Alternatywne reprezentacje związku podstawowego

Przedstawione w poprzednim podrozdziale zasady ekstremum odnoszą się do układów scharakteryzowanych przez zmienne $\{U, V, N\}$ albo $\{S, V, N\}$. Wiemy jednak, że stan układu termodynamicznego możemy określić za pomocą różnych kompletów niezależnych parametrów termodynamicznych. Możemy przypuszczać, że również dla innych zestawów zmiennych winny istnieć odpowiednie zasady ekstremum dla prostego układu termodynamicznego. Nim przystąpimy do ich sformułowania, musimy przepisać w nowych zmiennych związek podstawowy. Przypominamy, że związek podstawowy zawiera pełną informację o układzie i dotychczas poznaliśmy jego dwie reprezentacje. Musimy teraz wychodząc z którejkolwiek z tych reprezentacji dokonać przepisania związku podstawowego w nowych zmiennych, w ten sposób by nie utracić nic z pełnej informacji o układzie.

Okazuje się, że właściwą drogą do przekształcania związku podstawowego jest transformata Legendre'a. Tradycyjnie za wyjściowy związek podstawowy uznaje się związek podstawowy w reprezentacji energii wewnętrznej. Do najczęściej używanych funkcji uzyskiwanych w wyniku tej procedury zaliczamy:

- $F(T,V,N)$ - *energia swobodna Helmholtza*, zwana niekiedy skrótowo *energią swobodną* :

$$F(T,V,N) = \inf_S \left[U(S,V,N) - T \cdot S\right] \quad , \tag{3.7}$$

gdzie wielkość T występująca po prawej stronie równania jest parametrem. W przypadku gdy U jest ściśle wypukłą, różniczkowalną funkcją S definicja powyższa sprowadza się do postaci

$$F(T,V,N) = U(S(T,V,N),V,N) - T \cdot S(T,V,N) \quad , \tag{3.8}$$

przy czym entropię S, która przestaje być zmienną niezależną i staje się funkcją temperatury, objętości i liczby moli wyznaczamy z warunku :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \quad \Rightarrow \quad S = S(T,V,N) \quad . \tag{3.9}$$

Wobec (2.28) energia swobodna Helmholtza prostego układu termodynamicznego wyraża się wzorem

$$F(T,V,N) = -pV + \mu N \quad , \tag{3.10}$$

zaś jej różniczka

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot dN \, . \tag{3.11}$$

Widać więc ponownie, że zmiennymi niezależnymi są T, V, N zaś

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad , \tag{3.12a}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad , \tag{3.12b}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad ; \tag{3.12c}$$

- $H(S,p,N)$ - *entalpia*

$$H(S,p,N) = \inf_V (U(S,V,N) + p \cdot V) \, , \tag{3.13}$$

gdzie $-p$ jest parametrem. W przypadku gdy U jest ściśle wypukła i różniczkowalna parametr p związany jest z pochodną energii wewnętrznej

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \quad \Rightarrow \quad V = V(S,p,N) \tag{3.14}$$

i entalpię możemy zapisać jako :

$$H(S,p,N) = U(S,V(S,p,N),N) + p \cdot V(S,p,N) \tag{3.15}$$

Wobec (2.28) entalpia prostego układu termodynamicznego wyraża się wzorem

$$H(S,p,N) = TS + \mu N \quad , \tag{3.16}$$

zaś jej różniczka

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp + \mu \cdot dN \tag{3.17}$$

wskazuje, że zmiennymi niezależnymi są S, p, N zaś

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} \quad , \tag{3.18a}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} \quad , \tag{3.18b}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} \quad ; \tag{3.18c}$$

- $G(T,p,N)$ - *entalpia swobodna* zwana także *energią swobodną Gibbsa* lub *potencjałem Gibbsa*

$$G(T,p,N) = \inf_{S,V}[U(S,V,N) - T \cdot S + p \cdot V] \quad . \tag{3.19}$$

gdzie T oraz $-p$ są parametrami. W przypadku, gdy U jest ściśle wypukłą, różniczkowalną funkcją S i V otrzymujemy

$$G(T,p,N) = U(S(T,p,N),V(T,p,N),N) - T \cdot S(T,p,N) + p \cdot V(T,p,N) \tag{3.20}$$

Wobec (2.28) entalpia swobodna wyraża się wzorem

$$G(T,p,N) = \mu N \quad , \tag{3.21}$$

zaś jej różniczka

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu \cdot dN \tag{3.22}$$

pokazuje, że zmiennymi niezależnymi są T, p, N oraz

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} \quad , \tag{3.23a}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} \quad , \tag{3.23b}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \quad ; \tag{3.23c}$$

- $\Omega(T, V, \mu)$ - *potencjał wielki kanoniczny*

$$\Omega(T, V, N) = \inf_{S,N}[U(S, V, N) - T \cdot S - \mu \cdot N] \quad . \tag{3.24}$$

W przypadku, gdy U jest ściśle wypukłą, różniczkowalną funkcją S i N :

$$\Omega(T, V, N) = U(S(T, V, \mu), V, N(T, V, \mu)) - T \cdot S(T, V, \mu) - \mu \cdot N(T, V, \mu) \quad . \tag{3.25}$$

Wobec (2.28) potencjał wielki kanoniczny wyraża się wzorem

$$\Omega(T, V, \mu) = -pV \quad , \tag{3.26}$$

zaś jego różniczka

$$d\Omega = -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu \tag{3.27}$$

wskazuje, że zmiennymi niezależnymi są T, V, μ oraz

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad , \tag{3.28a}$$

$$p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad , \tag{3.28b}$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,p} \quad . \tag{3.28c}$$

Transformację Legendre'a można również zastosować do związku podstawowego w reprezentacji entropii. Uzyskane w ten sposób funkcje noszą wspólną nazwę funkcji Massieu-Plancka. W termodynamice używane są zasadniczo trzy funkcje z tej grupy. Są to:

- $\Psi\left(\frac{1}{T}, V, N\right)$ - *funkcja Massieu*

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, V, N\right) = \inf_{U}\left(S(U, V, N) - \frac{U}{T}\right) \quad , \tag{3.29}$$

gdzie $\frac{1}{T}$ pełni rolę parametru. Gdy S jest ściśle wklęsłą, różniczkowalną funkcją U parametr $\frac{1}{T}$ wyraża się wzorem

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \quad \Rightarrow \quad U = U(\frac{1}{T}, V, N) \tag{3.30}$$

i definicję funkcji Massieu możemy sprowadzić do postaci:

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, V, N\right) = S\left(U\left(\frac{1}{T}, V, N\right), V, N\right) - \frac{1}{T}U\left(\frac{1}{T}, V, N\right) \quad . \tag{3.31}$$

Wobec tej definicji funkcja Massieu wyraża się wzorem

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, V, N\right) = \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N \quad , \tag{3.32}$$

czyli

$$\Psi = -\frac{F}{T} \quad . \tag{3.33}$$

Wzór na różniczkę funkcji Massieu ma postać

$$d\Psi = -Ud\frac{1}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \tag{3.34}$$

potwierdza, że zmiennymi niezależnymi są $\frac{1}{T}, V, N$ oraz że

$$U = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\frac{1}{T}}\right)_{V,N} \quad , \tag{3.35a}$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T},N} \quad , \tag{3.35b}$$

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial N}\right)_{\frac{1}{T},V} \quad . \tag{3.35c}$$

- $\Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right)$ - *funkcja Plancka*

$$\Phi(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N) = \inf_{S,V}\left(S(U,V,N) - \frac{1}{T}U - \frac{p}{T}V\right) \quad , \tag{3.36}$$

gdzie $\frac{1}{T}$ oraz $\frac{p}{T}$ są parametrami. W przypadku, gdy S jest ściśle wklęsłą, różniczkowalną funkcją U i V definicja ta sprowadza się do

$$\Phi(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N) = S\left(U\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right), V\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right), N\right) - \frac{1}{T}U\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right) - \frac{p}{T}V\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right) \quad . \tag{3.37}$$

Funkcja Plancka wyraża się wzorem

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right) = -\frac{\mu}{T}N \quad , \tag{3.38}$$

czyli

$$\Phi = -\frac{G}{T} \quad . \tag{3.39}$$

Różniczka funkcji Plancka ma postać

$$d\Phi = -Ud\frac{1}{T} - Vd\frac{p}{T} - \frac{\mu}{T}dN \quad , \tag{3.40}$$

skąd wynika że zmiennymi niezależnymi są $\frac{1}{T}$, $\frac{p}{T}$, N oraz że

$$U = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\frac{1}{T}}\right)_{\frac{p}{T},N} \quad , \tag{3.41a}$$

$$V = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \frac{p}{T}}\right)_{\frac{1}{T},N} \quad , \tag{3.41b}$$

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{\frac{1}{T},V} \quad . \tag{3.41c}$$

- $q\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right)$ - *funkcja Kramersa*

$$q\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right) = \inf_{U,N}(S(U,V,N) - \frac{1}{T}U + \frac{\mu}{T}N) \quad , \tag{3.42}$$

gdzie $\frac{1}{T}$ oraz $-\frac{\mu}{T}$ są parametrami. W przypadku, gdy S jest ściśle wklęsłą, różniczkowalną funkcją S i N definicja ta sprowadza się do postaci

$$q\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right) = S\left(U\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right), V, N\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right)\right) - \frac{1}{T}U\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right) + \frac{\mu}{T}N\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right) \quad . \tag{3.43}$$

Funkcja Kramersa wyraża się wzorem

$$q\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right) = \frac{p}{T}V \quad , \tag{3.44}$$

czyli

$$q = -\frac{\Omega}{T} \quad . \tag{3.45}$$

Różniczka funkcji Kramersa

$$dq = -Ud\frac{1}{T} + \frac{p}{T}dV + Nd\frac{\mu}{T} \quad , \tag{3.46}$$

wskazuje, że zmiennymi niezależnymi są $\frac{1}{T}$, V, μT oraz że

$$U = -\left(\frac{\partial q}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{V,\frac{\mu}{T}} \quad , \tag{3.47a}$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T},\frac{\mu}{T}} \quad , \tag{3.47b}$$

$$N = \left(\frac{\partial q}{\partial \frac{\mu}{T}}\right)_{\frac{1}{T},V} \quad . \tag{3.47c}$$

3.3 Zasady ekstremum dla potencjałów termodynamicznych

Rozważmy układ opisywany przez zmienne ekstensywne $X_1, \ldots, X_n$ pozostający w równowadze z otoczeniem R złożonym ze zbiorników $R_1, \ldots, R_m$ $(m < n)$ scharakteryzowanych odpowiednio przez parametry intensywne $P_{R_1}, \ldots, P_{R_m}$, przy czym parametr intensywny charakteryzujący i-ty zbiornik jest sprzężony z i-tą zmienną ekstensywną układu.

Układ badany wraz ze zbiornikami może być uważany za układ izolowany, więc stosuje się do niego zasada minimum energii. Zgodnie z tą zasadą

$$d(U + U_R) = 0 \quad , \tag{3.48}$$

$$d^2(U + U_R) > 0 \tag{3.49}$$

przy warunku

$$d(S + S_R) = 0 \quad . \tag{3.50}$$

Zmiana energii wewnętrznej otoczenia wyraża się wzorem

$$dU_R = \sum_{i=1}^{n} P_{R_i} dX_{R_i} \quad . \tag{3.51}$$

Wykorzystując fakt, że badany układ pozostaje w równowadze z otoczeniem tj.

$$\forall_i P_{R_i} = P_i \quad , \tag{3.52}$$

czyli

$$dU_R = \sum_{i=1}^{n} P_i dX_{R_i} \quad . \tag{3.53}$$

Teraz jednak przy wykorzystaniu (3.50) dla entropii i własności sprzężenia układu ze zbiornikami

$$dX_{R_i} = dX_i \quad , \tag{3.54}$$

czyli

$$dU_R = -\sum_{i=1}^{n} P_i dX_i \quad . \tag{3.55}$$

Wzór (3.48) przyjmuje więc postać

$$d(U - \sum_{i=1}^{n} P_i X_i) = 0 \quad , \tag{3.56}$$

zaś (3.49)

$$d^2(U - \sum_{i=1}^{n} P_i X_i) > 0 \quad . \tag{3.57}$$

Wyrażenie $U - \sum_{i=1}^{n} P_i X_i$ jest jednak transformatą Legendre'a energii wewnętrznej więc wzory (3.56) i (3.57) możemy wyrazić słowami jako *zasadę minimum transformaty Legendre'a energii wewnętrznej* : wartości parametrów ekstensywnych układu pozostającego w kontakcie ze zbiornikami scharakteryzowanymi przez parametry intensywne $P_{R,1}, \ldots, P_{R,n}$ osiągnięte pod nieobecność więzów minimalizują transformatę Legendre'a energii wewnętrznej względem parametrów $P_1, \ldots, P_n$ na zbiorze wszystkich stanów równowagi z więzami o $P_1 = P_{R,1}, \ldots, P_n = P_{R,n}$.

Z tego ogólnego sformułowania wynikają w szczególności następujące zasady minimum:

- *Zasada minimum entalpii* : wartości parametrów ekstensywnych układu pozostającego w kontakcie ze zbiornikiem objętości o ciśnieniu p_0 osiągnięte pod nieobecność więzów minimalizują entalpię na zbiorze wszystkich stanów równowagi o stałym ciśnieniu $p = p_0$
- *Zasada minimum energii swobodnej (Helmholtza)* : wartości parametrów ekstensywnych układu pozostającego w kontakcie ze zbiornikiem ciepła o temperaturze T_0 osiągnięte pod nieobecność więzów minimalizują energię swobodną Helmholtza na zbiorze wszystkich stanów równowagi o stałej temperaturze $T = T_0$
- *Zasada minimum entalpii swobodnej* : wartości parametrów ekstensywnych układu pozostającego w kontakcie ze zbiornikiem objętości o ciśnieniu p_0 i zbiornikiem ciepła o temperaturze T_0 osiągnięte pod nieobecność więzów minimalizują entalpię na zbiorze wszystkich stanów równowagi o stałym ciśnieniu $p = p_0$ i temperaturze $T = T_0$.
- *Zasada minimum wielkiego potencjału kanonicznego* : wartości parametrów ekstensywnych układu pozostającego w kontakcie ze zbiornikiem ciepła o temperaturze T_0 i zbiornikiem masy o potencjale chemicznym μ_0 osiągnięte pod nieobecność więzów minimalizują wielki potencjał kanoniczny na zbiorze wszystkich stanów równowagi o stałej temperaturze $T = T_0$ i potencjale chemicznym $\mu = \mu_0$.

3.4 Tożsamości Maxwella

Pod pojęciem *tożsamości (związków) Maxwella* rozumie się związki pomiędzy pochodnymi cząstkowymi parametrów termodynamicznych. Wynikają one z równości drugich pochodnych mieszanych potencjałów termodynamicznych. Jeżeli dany potencjał termodynamiczny zależy od n (naturalnych) zmiennych, to na podstawie równości drugich pochodnych mieszanych możemy uzyskać $\frac{n(n-1)}{2}$ tożsamości wiążących pochodne cząstkowe parametrów termodynamicznych czyli pierwszych pochodnych cząstkowych potencjału.

Przykładowo energia wewnętrzna prostego układu termodynamicznego jest zależna od trzech zmiennych. Zgodnie z powyższą analizą otrzymujemy trzy tożsamości Maxwella :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \tag{3.58a}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \tag{3.58b}$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \tag{3.58c}$$

Jeśli chcemy wyprowadzić tożsamość Maxwella dla danej pochodnej to stosujemy następującą ogólną procedurę

1. Ustalamy zbiór zmiennych niezależnych dla zadanej pochodnej. Będą to: zmienna, po której różniczkujemy oraz zmienne, które pozostają ustalone podczas różniczkowania
2. Ustalamy potencjał termodynamiczny, dla którego zbiór zmiennych niezależnych wyznaczony w pkt 1 jest naturalnym zbiorem zmiennych
3. Wielkość różniczkowaną zapisujemy jako odpowiednią pochodną tego potencjału termodynamicznego; interesująca nas pochodna cząstkowa zostaje więc zapisana jako druga pochodna odpowiedniego potencjału termodynamicznego.

4. Zamieniamy kolejność różniczkowania

5. Wyznaczamy pochodną potencjału termodynamicznego (pochodną wewnętrzną)

Przykładowo

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} &= \left.\frac{\partial}{\partial V}\right|_{T,N} - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)_N = \\ &-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)_N = \left.\frac{\partial}{\partial T}\right|_{V,N} - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \quad .\end{aligned} \tag{3.59}$$

Warto dodać, że istnieją reguły mnemotechniczne ułatwiające zapamiętanie kompletu tożsamości Maxwella dla prostego układu termodynamicznego, w którym nie ulega zmianie liczba moli. Nie podajemy ich w tym miejscu uznając że przedstawiona powyżej procedura wyprowadzania tożsamości Maxwella jest naturalna i wystarczająco klarowna.

Udowodnimy teraz tożsamość Maxwella

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad . \tag{3.60}$$

Wykorzystując funkcję Massieu (3.32) (3.34) otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T}} = -\left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_V = -(p + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial \frac{1}{T}}\right)_V) = -(p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V) \quad . \tag{3.61}$$

■

Możemy przeprowadzić również dowód alternatywny. Ze wzoru na zamianę zmiennych

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad . \tag{3.62}$$

Jednakże wobec (2.17) oraz (2.18)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{3.63}$$

i ostatecznie przy wykorzystaniu (3.59) uzyskujemy (3.60).

■

Znajomość formalizmu tożsamości Maxwella pozwala nam wyznaczyć związek między ciepłem właściwym przy ustalonym ciśnieniu, a ciepłem właściwym przy ustalonej objętości. Wykorzysując wzór na zamianę zmiennych uzyskujemy

$$c_p = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{T}{N}\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right) = c_V + \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.64}$$

i stąd przy użyciu tożsamość Maxwella (3.59) oraz wzoru na pochodną funkcji uwikłanej

$$c_p = c_V + \frac{T}{N}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c_V - \frac{T}{N}\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.65}$$

i ostatecznie przy wykorzystaniu definicji współczynnika rozszerzalności termicznej (2.59) oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej (2.57)

$$c_p = c_V + Tv\alpha^2\kappa_T^{-1} \tag{3.66}$$

W ten sam sposób możemy wyznaczyć związek między ściśliwością adiabatyczną i izotermiczną

$$\kappa_S = \kappa_T - Tv\alpha^2 c_p^{-1} \quad . \tag{3.67}$$

Powyższe związki są przykładem tego o czym wspominaliśmy poprzednio, a mianowicie, że w ramach termodynamiki możemy znaleźć związki pomiędzy różnymi wielkościami termodynamicznymi ale a priori nie jesteśmy w stanie wyznaczyć każej z tych wielkości z osobna.

3.5 Zasada pracy maksymalnej

W termodynamice istotnym zagadnieniem jest określenie warunków, jakie musi spełniać proces zachodzący w danym układzie między ustalonym stanem początkowym i końcowym, by praca wykonana przez układ była największa. Największa praca możliwa do wykonania przez układ określana jest skrótowo jako *praca maksymalna*, a całe zagadnienie nazywane jest zasadą pracy maksymalnej.

Nim przystąpimy do rozwiązania tego zagadnienie wprowadźmy pewne definicje.

Kwazistatycznym źródłem pracy nazywamy układ osłonięty ścianką adiabatyczną oraz taki, że przebiegające w nim procesy są kwazistatyczne. Implikuje to stałość entropii takiego źródła pracy. Kwazistatyczne źródło pracy objętościowej, które jest na tyle duże, że ciśnienie w nim panujące pozostaje stałe w trakcie przebiegających w nim procesów nazywamy *zbiornikiem objętości* lub *rezerwuarem objętości* .

Kwazistatycznym źródłem ciepła nazywamy układ osłonięty ścianką nieruchomą i nieprzepuszczalną oraz taki, że przebiegające w nim procesy są kwazistatyczne. Kwazistatyczne źródło ciepła, które jest na tyle duże, że jego temperatura pozostaje stała podczas przebiegających w nim procesów nazywamy *zbiornikiem ciepła* lub *rezerwuarem ciepła* .

Rozważmy układ K pozostający w kontakcie z otoczeniem R, przy czym zakładamy że jest ono reprezentowane przez odpowiedni układ rezerwuarów. Układ K poddajemy procesowi przebiegającemu między określonymi stanami. Część pracy układu nie związaną z oddziaływaniem z otoczeniem wykonane zostaje nad odizolowanym od otoczenia kwazistatycznym źródłem pracy Z.

Ponieważ układ złożony z K, R i Z jest układem izolowanym, więc zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki

$$\Delta U_{K+R+Z} = 0 \quad , \tag{3.68}$$

zaś z drugiej zasady termodynamiki wynika

$$\Delta S_{K+R+Z} \geq 0 \quad , \tag{3.69}$$

przy czym równość zachodzi wyłącznie dla procesu kwazistatycznego. Wykorzystując addytywność energii wewnętrznej i entropii ze względu na podukłady powyższe wzory możemy zapisać w postaci

$$\Delta U_K + \Delta U_R + \Delta U_Z = 0 \quad . \tag{3.70}$$

$$\Delta S_K + \Delta S_R + \Delta S_Z \geq 0 \quad . \tag{3.71}$$

Z uczynionych założeń wynika, że zmiana energii wewnętrznej zbiornika Z jest równa pracy wykonanej nad nim przez układ K

$$\Delta U_Z = \overline{W} \quad , \tag{3.72}$$

a zmiana jego entropii jest równa zeru

$$\Delta S_Z = 0 \quad , \tag{3.73}$$

więc

$$\overline{W} = -(\Delta U_K + \Delta U_R) \tag{3.74}$$

$$\Delta S_K + \Delta S_R \geq 0 \quad . \tag{3.75}$$

Rozważmy teraz zmianę entropii otoczenia. Na podstawie definicji poszczególnych zbiorników stwierdzamy, że zmiana entropii otoczenia jest związana jedynie ze zmianą entropii zbiornika ciepła. Oznacza to, że musimy przeanalizować dwa przypadki:

- częścią otoczenia jest zbiornik ciepła. Wówczas zmiana energii otoczenia może być rozbita na sumę dwóch składników, z których pierwszy odpowiada zmianie energii zbiornika ciepła, a drugi - pozostałych rezerwuarów

  $$\Delta U_R = T_R \Delta S_R + \Delta U_{R'} \quad , \tag{3.76}$$

  czyli

  $$\overline{W} = -(\Delta U_K + T_R \Delta S_R + \Delta U_{R'}) \quad . \tag{3.77}$$

  Jednakże z (3.75) wynika

  $$\Delta S_R \geq -\Delta S_K \quad , \tag{3.78}$$

  więc

  $$\overline{W} \leq -(\Delta U_K - T_R \Delta S_K + \Delta U_{R'}) \quad . \tag{3.79}$$

  Wynika stąd, że maksymalna praca wykonywana przez układ równa

  $$\overline{W}_{max} = -\Delta(U_K - T_R S_K + U_{R'}) \tag{3.80}$$

  jest osiągana w procesie kwazistatycznym.

- otoczenie nie zawiera zbiornika ciepła. W tym przypadku (3.75) redukuje się do postaci

  $$\Delta S_K \geq 0 \quad . \tag{3.81}$$

  Rozważmy zależność pracy wykonanej przez układ od entropii. W tym celu zróżniczkujmy (3.74) obustronnie po entropii stanu końcowego przy ustalonych pozostałych parametrach ekstensywnych. Zauważając, że w (3.74) zależność ta występuje jedynie w energii wewnętrznej stanu końcowego uzyskujemy

  $$\left(\frac{\partial \overline{W}}{\partial S_{K,k}}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial U_{K,k}}{\partial S_{K,k}}\right)_{V,N} = -T_{K,k} < 0 \quad . \tag{3.82}$$

  Praca wykonana przez układ K jest więc malejącą funkcją entropii stanu końcowego, co oznacza - przy uwzględnieniu (3.81) - że praca ta będzie największa, gdy entropia stanu końcowego będzie równa entropii stanu początkowego. Maksymalna praca wykonywana przez układ jest równa

  $$\overline{W}_{max} = -\Delta(U_K + U_R) \tag{3.83a}$$

  przy dodatkowym warunku

  $$\Delta S_K = 0 \quad . \tag{3.83b}$$

Uzyskane wnioski pozwalają sformułować *zasadę pracy maksymalnej* : Proces termodynamiczny zachodzący w układzie (pozostającym ewentualnie w kontakcie z określonymi rezerwuarami) między określonym stanem początkowym i końcowym jest odwracalny wtedy i tylko wtedy, gdy przebiega po drodze odpowiadającej wykonaniu przez układ maksymalnej ilości pracy.

Zauważmy, że wzory (3.80) i (3.83a) nie gwarantują dodatniości pracy maksymalnej. W sytuacji, gdy praca maksymalna okazuje się mniejsza od zera, bardziej naturalnym jest mówienie o minimalnej pracy wykonanej nad układem. Zasada pracy maksymalnej przepisana w tym języki nosi nazwę *zasady pracy minimalnej* : Proces termodynamiczny zachodzący w układzie (pozostającym ewentualnie w kontakcie z określonymi rezerwuarami) między określonym stanem początkowym i końcowym jest odwracalny wtedy i tylko wtedy, gdy przebiega po drodze odpowiadającej pobraniu przez układ minimalnej ilości pracy.

Rozważmy teraz przypadki szczególne, gdy przemiany zachodzące w układzie K spełniają pewne dodatkowe warunki:

- układ K jest izolowany od otoczenia. Wówczas zgodnie z (3.83a)

$$\overline{W}_{max} = -\Delta U_K \quad , \tag{3.84}$$

  czyli praca maksymalna jest równa wziętej ze znakiem minus zmianie energii wewnętrznej;

- układ K pozostaje w równowadze ze zbiornikiem pracy objętościowej, co oznacza że zachodzący proces jest izobaryczny $p_K = p_R$. Wówczas zgodnie z (3.83a)

$$\overline{W}_{max} = -\Delta(U_K - p_R V_R) = -\Delta(U_K - p_K V_R) \quad . \tag{3.85}$$

  Jeśli teraz układ wymienia objętościową pracę mechaniczną wyłącznie ze zbiornikiem pracy objętościowej to

$$\overline{W}_{max} = -\Delta(U_K + p_K V_K) = -\Delta H_K \quad , \tag{3.86}$$

  czyli w tym przypadku praca maksymalna jest równa wziętej ze znakiem minus zmianie entalpii. Zauważmy, że występowanie zbiornika pracy objętościowej pociąga za sobą konieczność wyłączenia z pracy maksymalnej (odprowadzanej do układu Z) pracy objętościowej;

- układ K pozostaje w równowadze ze zbiornikiem ciepła, co oznacza że zachodzący proces jest izotermiczny $T_K = T_R$. Wówczas zgodnie z (3.80)

$$\overline{W}_{max} = -\Delta(U_K - T_R S_K) = -\Delta(U_K - T_K S_K) = -\Delta F_K \quad , \tag{3.87}$$

  czyli w procesach izotermicznych praca maksymalna jest równa wziętej ze znakiem minus zmianie energii wewnętrznej Helmholtza;

- układ K pozostaje w równowadze ze zbiornikiem ciepłą i zbiornikiem pracy objętościowej, tj. zachodzący proces jest izotermiczny $T_K = T_R$ i izobaryczny $p_K = p_R$. Wówczas na mocy (3.80)

$$\overline{W}_{max} = -\Delta(U_K - T_R S_K - p_R V_R) = -\Delta(U_K - T_K S_K - p_K V_R \quad . \tag{3.88}$$

  Przy założeniu, że układ K wymienia objętościową pracę mechaniczną wyłącznie ze zbiornikiem pracy

$$\overline{W}_{max} = -\Delta(U_K - T_K S_K + p_K V_K) = -\Delta G_K \quad , \tag{3.89}$$

  czyli w tym przypadku praca maksymalna jest równa wziętej ze znakiem minus zmianie entalpii swobodnej (energii swobodnej Gibbsa);

Na zakończenie rozważań dotyczących pracy maksymalnej warto zwrócić uwagę na ich podobieństwo do wyprowadzenia zasad ekstremum dla potencjałów termodynamicznych.

3.6 Stabilność stanów równowagi

W podrozdziale 3.3 wskazaliśmy sposoby wyznaczania stanów równowagi układu termodynamicznego. Rozważymy teraz stabilność tychże stanów. W tym celu z badanego układu wydzielamy małą, choć makroskopową część. Resztę układu - ze względu na jej rozmiary - możemy reprezentować przy pomocy zbiornika ciepła (o temperaturze T_0), zbiornika objętości (o ciśnieniu p_0) oraz układu, z którym wymieniana jest praca nieobjętościowa. Układ będzie stabilny, gdy zmiana jego stanu termodynamicznego będzie wymagała wykonania pracy. Innymi słowy praca maksymalna musi być mniejsza od zera. Pracę maksymalną w procesie izotermiczno-izobarycznym wyraża wzór (3.89), więc dla stabilnego układu musi zachodzić

$$\delta U + p_o \delta V - T_o \delta S \geq 0 \quad . \tag{3.90}$$

Potraktujmy teraz U jako funkcję S oraz V przy ustalonym N. Dokonamy rozwinięcia δU w funkcji $\delta S = S_k - S_p$ i $\delta V = V_k - V_p$ z dokładnością do wyrazów kwadratowych. Pamiętamy przy tym, że stan początkowy S_p, V_p, U_p to stan równowagi w obecności zbiornika ciepła i objętości, czyli $T_p = T_o$, $p_p = p_o$:

$$\begin{aligned} \delta U =& U(S_k, V_k) - U(S_p, V_p) \approx \\ & \frac{\partial U}{\partial S}\delta S + \frac{\partial U}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\delta V)^2\right) = \\ & T_o \delta S - p_o \delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\delta V)^2\right) \quad . \end{aligned} \tag{3.91}$$

Po podstawieniu do wzoru (3.90) otrzymujemy

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\delta V)^2 > 0 \quad . \tag{3.92}$$

Powyższą formę kwadratową δS i δV sprowadzamy do postaci kanonicznej. W tym celu przed całość wyłączamy $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^{-1}$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^{-1}\left(\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^2(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\delta V)^2\right) \tag{3.93}$$

i pierwsze dwa składniki dopełniamy do pełnego kwadratu. W konsekwencji uzyskujemy

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^{-1}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta V\right)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^{-1}\right)(\delta V)^2 > 0 \tag{3.94}$$

Powyższa nierówność musi obowiązywać dla dowolnych odchyleń od położenia równowagi. Z powyższego wzoru wynikają więc dwa warunki, które omówimy poniżej:

1.
$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0 \tag{3.95}$$

Ponieważ

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = (\frac{\partial T}{\partial S})_{V,N} = \frac{1}{(\frac{\partial S}{\partial T})_{V,N}} = \frac{T}{C_v} \tag{3.96}$$

oraz temperatura bezwzględna jest nieujemna więc dostajemy

$$C_v > 0 \quad . \tag{3.97}$$

Oznacza to, że stabilne układy termodynamiczne mają dodatnią pojemność cieplną przy stałej objętości, czyli - w konsekwencji - wzrost temperatury przy ustalonej objętości musi prowadzić do wzrostu energii wewnętrznej.

2.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^{-1} > 0 \tag{3.98}$$

Powyższą nierówność można przekształcić w następujący sposób :

$$\begin{aligned} 0 < &\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \\ &-\frac{\partial(T,p)}{\partial(S,V)} = -\frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \tag{3.99}$$

A zatem

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0 \tag{3.100}$$

Warunek ten możemy zapisać, posługując się definicją współczynnika ściśliwości izotermicznej (2.57), w postaci równoważnej

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0 \tag{3.101}$$

Z powyższej nierówności wynika, że izotermicznemu zwiększaniu objętości stabilnego układu termodynamicznego towarzyszy zmniejszanie się jego ciśnienia.

Zastosowanie warunku stabilności (3.101) do (3.66) prowadzi do wniosku, że dla stabilnego układu termodynamicznego ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu jest zawsze większe od ciepła właściwego przy stałej objętości i w konsekwencji jest również większe od zera

$$c_p > c_V > 0 \quad . \tag{3.102}$$

Rozważmy teraz ograniczenia narzucane przez warunki stabilności na ściśliwość adiabatyczną. Analiza wzoru (3.67) pokazuje, że ściśliwość adiabatyczna jest mniejsza niż ściśliwość izotermiczna

$$\kappa_S < \kappa_T \quad . \tag{3.103}$$

Ściśliwość adiabatyczna pozostaje jednak nadal większa od zera, co pokazuje poniższy rachunek

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S &= \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} = \\ &\left(\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \\ &\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \quad , \end{aligned} \tag{3.104}$$

czyli wobec warunków stabilności (3.97) i (3.101) stwierdzamy że

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0 \Rightarrow \kappa_S > 0 \quad . \tag{3.105}$$

Na zakończenie warto zwrócić uwagę, że przy wyprowadzaniu warunków stabilności istotne było założenie o jednorodności rozważanego podukładu. Gdy układ nie jest jednorodny, wówczas warunki stabilności mogą ulec zmianie.

3.7 Dalsze konsekwencje trzeciej zasady termodynamiki

Posiadając wiedzę o potencjałach termodynamicznych możemy dokończyć rozpoczętą w podrozdziale 2.9 dyskusję trzeciej zasady termodynamiki.

W pierwszej kolejności przedyskutujmy związki trzeciej zasady termodynamiki z empiryczną *zasadą Thomsena - Berthelota* . W historycznym rozwoju zasada ta poprzedziła sformułowanie trzeciej zasady termodynamiki. Zasada Thomsena-Berthelota zostaą sformułowana przez chemików w toku badań reakcji chemicznych. Stwierdzili oni, że stanem równowagi, który ustali się po zmieszaniu dwóch reagentów w układzie utrzymywanym w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem, jest ten stan, którego osiągnięciu towarzyszy największy wypływ ciepła. Oczywiście zasada Thomsena - Berthelota nie może być ogólnie słuszna, gdyż wiemy, że samorzutnie mogą przebiegać zarówno reakcje egzotermiczne, jak i endotermiczne. Zasadę Thomsena - Berthelota możemy sformułować precyzyjniej stwierdzając, że stan równowagi minimalizuje entalpię, gdyż ciepło wydzielone w reakcji chemicznej wyraża się wzorem

$$Q_{p,T} = -\Delta H \tag{3.106}$$

Jednakże wiemy, że stan równowagi układu podległego przemianie izotermiczno - izobarycznej pod nieobecność pracy nieobjętościowej jest określony przez zasadę minimum potencjału Gibbsa (entalpii swobodnej). Na podstawie ogólnych własności stwierdzamy, że w procesie izotermicznym

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{3.107}$$

Z powyższego wzoru wynika, że zasada Thomsena - Berthelota jest słuszna jedynie w punkcie $T = 0$, podczas gdy w innych temperaturach jest spełniona jedynie w przybliżeniu. Z tej przyczyny w latach późniejszych pod pojęciem zasady Thomsena - Berthelota określano regułę głoszącą, że

$$\lim_{T\to 0} \Delta G = \lim_{T\to 0} \Delta H \tag{3.108}$$

Problemem pozostaje nadal, dlaczego zasada Thomsena-Berthelota daje dobre przybliżenie w dużym zakresie temperatur. Aby to wyjaśnić przepiszmy (3.107) w postaci

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S \quad . \tag{3.109}$$

Jeśli chcemy zbadać granicę $T \to 0$ to zgodnie z (3.108) po lewej stronie równości otrzymujemy symbol nieoznaczony. Korzystając z reguły de l'Hospitala możemy wyrazić granicę jako

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} - \frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = \lim_{T\to 0} \Delta S \quad . \tag{3.110}$$

Jednak zgodnie z postulatem Nernsta (2.74) prawa strona powyższej równości jest równa zeru, więc

$$\lim_{T\to 0} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \lim_{T\to 0} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \quad , \tag{3.111}$$

czyli w temperaturze zera bezwzględnego ΔH i ΔG mają nie tylko identyczne wartości, lecz również identyczne nachylenia. Wzór (3.111) jest trzecim, obok (2.73) i (2.74), równoważnym sformułowaniem postulatu Nernsta.

Z pomocą tożsamości Maxwella możemy natomiast w oparciu o (2.76) wciągnąć wnioski, co do zachowania współczynnika rozszerzalności cieplnej α(2.59) oraz współczynnika temperaturowego prężności β (2.60) w temperaturze zera bezwzględnego. Rozważając izotermiczną zmianę entropii wywołaną infinitezymalną zmianą ciśnienia lub objętości stwierdzamy

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \Leftrightarrow \quad -\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \quad \Leftrightarrow \quad -\lim_{T\to 0}(V\alpha) = 0 \tag{3.112}$$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lim_{T\to 0}(p\beta) = 0 \quad , \tag{3.113}$$

czyli w temperaturze $T = 0$ znikają współczynniki: rozszerzalności termicznej i temperaturowy prężności.

Rozdział 4

Przykłady układów termodynamicznych i ich przemian

4.1 Równania stanu

Poprzednie rozdziały koncentrowały się na przedstawieniu formalizmu, w szczególności zasad termodynamiki i wniosków z nich wypływających. Zastosowanie poznanego formalizmu do rzeczywistych układów wymaga znajomości równań stanu substancji tworzącej układ. *Równaniem stanu* nazywamy związek pomiędzy parametrami stanu charakteryzującymi stany równowagi określonej substancji. Jak już wspomnieliśmy związków tego typu nie jesteśmy w stanie wyprowadzić w ramach termodynamiki fenomenologicznej - musimy znać je skądinąd, np. na podstawie analizy danych doświadczalnych, albo też wyprowadzenia z mikroskopowego modelu substancji w oparciu o formalizm mechaniki statystycznej.

Wśród równań stanu prostego układu termodynamicznego szczególnie istotne są równania dwóch typów

- *termiczne równanie stanu* , zwane zazwyczaj skrótowo *równaniem stanu* , wyrażające ciśnienie jako funkcję temperatury i objętości molowej

$$p = p(T, v) \quad ; \tag{4.1}$$

- *kaloryczne równanie stanu*, wyrażające molową energię wewnętrzną jako funkcję temperatury i objętości molowej

$$u = u(T, v) \quad . \tag{4.2}$$

Znając termiczne i kaloryczne równanie stanu możemy wyznaczyć związek podstawowy dla danej substancji i w konsekwencji uzyskać wszystkie interesujące nas wiadomości. Do wyznaczenia związku podstawowego wystarczy nawet uboższa informacja, gdyż termiczne i kaloryczne równania stanu nie są zupełnie niezależne. Muszą one bowiem spełniać ogólną tożsamość (3.60), co prowadzi do wniosku że do uzyskania związku podstawowego wystarczy - prócz znajomości termicznego równania stanu - znajomość kalorycznego równania stanu dla pewnej ustalonej objętości molowej.

Wzór (3.60) pozwala nam wyprowadzić ogólną postać równania stanu dla substancji, której cząstki nie ulegają ani asocjacji, ani dysocjacji. Z tego wzoru

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T}\right)_v \quad , \tag{4.3}$$

i po obustronnym odcałkowaniu po temperaturze uzyskujemy

$$\frac{p}{T} + \psi(v) = \int \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dT \quad , \tag{4.4}$$

gdzie $\psi(v)$ jest pewną funkcją objętości molowej. Uzyskany wzór możemy przepisać w postaci

$$(p + \xi(T, v))\phi(v) = RT \quad , \tag{4.5}$$

gdzie

$$\xi(T, v) = -T \int \frac{1}{(T')^2} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T'} dT' \tag{4.6}$$

zaś

$$\phi(v) = -\frac{R}{\psi(v)} \quad , \tag{4.7}$$

gdzie R jest *stałą gazową*.

$$R = 8,31 \ldots \quad . \tag{4.8}$$

4.2 Gaz doskonały

Gaz doskonały jest najprostszym modelem gazu. Jak się przekonamy w ramach mechaniki statystycznej, tworzą go cząstki ze sobą nieoddziaływujące. W ramach termodynamiki fenomenologicznej *gaz doskonały* definiujemy jako gaz o równaniach stanu

$$p(T, v) = \frac{RT}{v} \quad , \tag{4.9a}$$

$$u(T, v) = \int_{T_0}^{T} c_v(T') dT' + u_0 \quad . \tag{4.9b}$$

Związek (4.9a) nosi nazwę *równania stanu gazu doskonałego* lub *równania Clapeyrona* .

Zwróćmy uwagę, że wzór (4.9b) postuluje niezależność energii wewnętrznej gazu doskonałego od objętości, w tym niezależność c_v od v. Pokażemy teraz, że fakt ten jest własnością wszystkich gazów o termicznym równaniu stanu postaci (4.9a), a nie założeniem ograniczającym ogólność rozważań. Wykorzystajmy w tym celu (3.60)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = T\frac{R}{v} - p = 0 \quad , \tag{4.10}$$

czyli istotnie energia wewnętrzna musi być niezależna od objętości.

Aby uzyskać związek podstawowy w postaci parametrycznej musimy teraz wyznaczyć entropię molową w funkcji temperatury i objętości. Zależność tą możemy wyznaczyć na dwa sposoby.

Pierwszy sposób polega na wykorzystaniu definicji ciepła właściwego przy stałej objętości. Z tej definicji wynika

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T} \quad . \tag{4.11}$$

Przez odcałkowanie uzyskujemy

$$s(T,v)=\int_{T_0}^{T}\frac{c_v(T')}{T'}dT'+f(v) \quad . \tag{4.12}$$

W celu wyznaczenia postaci $f(v)$ wykorzystamy tożsamość Maxwella (3.59), z której wynika

$$\frac{df}{dv}=\frac{R}{v} \quad , \tag{4.13}$$

czyli

$$f(v)=R\ln\left(\frac{v}{v_0}\right)+s_0 \quad . \tag{4.14}$$

Ostatecznie

$$s(T,v)=\int_{T_0}^{T}\frac{c_v(T')}{T'}dT'+R\ln\left(\frac{v}{v_0}\right)+s_0 \quad . \tag{4.15}$$

Powyższe równanie wraz z (4.9b) tworzy związek podstawowy w postaci parametrycznej. Aby uzyskać związek podstawowy explicite należy z równania (4.9b) wyznaczyć $T=T(u,v)$ i podstawić do równania (4.15).

Druga metoda wyznaczenia entropii molowej w funkcji temperatury i objętości molowej opiera się na bezpośrednim wykorzystaniu związku

$$s=\frac{u}{T}+\frac{pv}{T}-\frac{\mu}{T} \quad . \tag{4.16}$$

Podstawiając (4.9a) i (4.9b) uzyskujemy

$$s(T,v)=\frac{u_0}{T}+\frac{1}{T}\int_{T_0}^{T}c_v(T')dT'+R-\frac{\mu}{T} \quad . \tag{4.17}$$

Musimy teraz znaleźć wzór określający potencjał chemiczny gazu doskonałego w funkcji temperatury i objętości molowej. Rozważmy różniczkę $\frac{\mu}{T}$. W oparciu o ogólny wzór na entropię i jej różniczkę możemy uzyskać równanie Gibbsa-Duhema postaci

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right)=ud\left(\frac{1}{T}\right)+vd\left(\frac{p}{T}\right) \quad . \tag{4.18}$$

Podstawiając wynikające z równań stanu (4.9a) i (4.9b) wzory na u i v uzyskujemy

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right)=\left(\int_{T_0}^{T}c_v(T')dT'\right)d\left(\frac{1}{T}\right)+u_0d\left(\frac{1}{T}\right)+\frac{RT}{p}d\left(\frac{p}{T}\right) \quad . \tag{4.19}$$

Przekształćmy pierwszą różniczkę

$$\begin{aligned}-\left(\int_{T_0}^{T}c_v(T')dT'\right)d\left(\frac{1}{T}\right)&=\frac{1}{T^2}\left(\int_{T_0}^{T}c_v(T')dT'\right)dT=\left(\int_{T_0}^{T}\frac{1}{(T'')^2}\left(\int_{T^0}^{T''}c_v(T')dT'\right)dT''\right)=\\ &d\left(\int_{T_0}^{T}\int_{T_0}^{T'}\frac{c_v(T'')}{(T')^2}dT''dT'\right)=d\left(\int_{T_0}^{T}\int_{T''}^{T}\frac{c_v(T'')}{(T')^2}dT'dT''\right)=\\ &d\left(\int_{T_0}^{T}c_v(T'')\left(\frac{1}{T''}-\frac{1}{T}\right)dT''\right)\end{aligned} \tag{4.20}$$

Stąd

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = d\left(\frac{u_0}{T} - \int_{T_0}^{T} c_v(T'')\left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T}\right) dT''\right) + \frac{RT}{p} d\left(\frac{p}{T}\right) \tag{4.21}$$

i w konsekwencji

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\mu_0}{T_0} + \frac{u_0}{T} - \frac{u_0}{T_0} - \int_{T_0}^{T} c_v(T')\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right) dT' + R\ln\left(\frac{p}{T}\frac{T_0}{p_0}\right) \quad . \tag{4.22}$$

Zauważmy, że uzyskaliśmy przy okazji wzór wyrażający potencjał chemiczny gazu doskonałego w funkcji temperatury i ciśnienia:

$$\mu = RT(\Phi(T) + \ln p) \quad , \tag{4.23}$$

gdzie

$$\Phi(T) = \frac{1}{R}\left(\int_{T_0}^{T} c_v(T')\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) dT' + \frac{\mu_0}{T_0} + \frac{u_0}{T} - \frac{u_0}{T_0}\right) + \ln\left(\frac{T_0}{p_0}\frac{1}{T}\right) \quad . \tag{4.24}$$

Wzór (4.22) za pomocą (4.9a) może być przepisany na zależność od temperatury i objętości molowej

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\mu_0}{T_0} + \frac{u_0}{T} - \frac{u_0}{T_0} - \int_{T_0}^{T} c_v(T')\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right) dT' + R\ln\left(\frac{v_0}{v}\right) \quad . \tag{4.25}$$

Podstawiając (4.25) do (4.17) i przyjmując

$$s_0 = \frac{u_0}{T_0} + \frac{p_0 v_0}{T_0} - \frac{\mu_0}{T_0} \tag{4.26}$$

uzyskujemy ponownie (4.15).

Rekapitulując nasze roważania stwierdzamy, że związek podstawowy dla gazu doskonałego w postaci parametrycznej ma postać

$$U(T,V,N) = N\int_{T_0}^{T} c_v(T')dT' + N\frac{U_0}{N_0} \tag{4.27a}$$

$$S(T,V,N) = N\int_{T_0}^{T} \frac{c_v(T')}{T'}dT' + NR\ln\left(\frac{V}{N}\frac{N_0}{V_0}\right) + N\frac{S_0}{N_0} \quad . \tag{4.27b}$$

W szczególnym przypadku gazu o stałym cieple właściwym c_v powyższe wzory sprowadzają się do postaci

$$U(T,V,N) = Nc_v(T - T_0) + N\frac{U_0}{N_0} = Nc_vT \tag{4.28a}$$

$$S(T,V,N) = Nc_v\ln(\frac{T}{T_0}) + NR\ln(\frac{V}{N}\frac{N_0}{V_0}) + N\frac{S_0}{N_0} \tag{4.28b}$$

Z pierwszego z równań możemy wyznaczyć temperaturę

$$T = \frac{U}{Nc_v} \tag{4.29}$$

i po podstawieniu do drugiego równania uzyskać związek podstawowy w reprezentacji entropii dla gazu doskonałego o stałym cieple właściwym

$$S(U,V,N) = N\frac{S_0}{N_0} + NR\ln\left(\left(\frac{U}{U_0}\right)^{c_v/R}\frac{V}{V_0}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(1+c_v/R)}\right) \tag{4.30}$$

Należy pamiętać, że uzyskany wzór nie stosuje się w dowolnym zakresie temperatur (w szczególności dla niskich temperatur - sama idea gazu doskonałego traci wówczas sens). Jednakże o zakresie stosowalności powyższego wzoru do opisu gazów rzeczywistych nie dowiemy się na podstawie analizy tego wzoru. Informację tę musimy wbudować do teorii, np. w wyniku porównania z doświadczeniem albo uzyskać ją na podstawie mechaniki statystycznej.

4.3 Gazy rzeczywiste

Gaz doskonały jest oczywiście jedynie pewną idealizacją, której zakres stosowalności jest ograniczony. Wyniki doświadczalne pokazują, że różne substancje w stanie gazowym wykazują odstępstwa od równania stanu gazu doskonałego. Substancje gazowe, których zachowanie wykazuje odstępstwa od zachowania gazu doskonałego, nazywamy *gazami rzeczywistymi*. Gazy rzeczywiste możemy modelować na różne sposoby, toteż w zależności od postulowanego równania stanu możemy wyróżnić wiele gazów rzeczywistych.

Najszerzej znanym gazem rzeczywistym jest *gaz van der Waalsa* o równaniu stanu

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \quad , \tag{4.31}$$

gdzie a i b są pewnymi parametrami wyznaczanymi empirycznie dla danej substancji. Rachunek oparty na (3.60) pokazuje, że energia wewnętrzna tego gazu jest zależna od objętości, zaś ciepło właściwe przy stałej objętości - nie. Znajomość postaci $c_v(T)$ pozwala nam skonstruować - w sposób analogiczny jak dla gazu doskonałego - związek podstawowy. Związek podstawowy w postaci parametrycznej dla gazu van der Waalsa ma postać

$$U(T,V,N) = N\frac{U_0}{N_0} + N\int_{T_0}^{T} c_v(T')dT' - a\frac{N^2}{V} \quad , \tag{4.32a}$$

$$S(T,V,N) = N\frac{S_0}{N_0} + N\int_{T_0}^{T}\frac{c_v(T')}{T'}dT' + NR\ln\left(\frac{V-Nb}{N}\right) \quad . \tag{4.32b}$$

Warto zauważyć, że energia wewnętrzna gazu van der Waalsa zależy tylko od parametru a, nie zależy zaś od b, natomiast jego entropia odwrotnie - zależy od b i nie zależy od a.

Innym przykładem gazu rzeczywistego może być *gaz Berthelota* o równaniu stanu

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v-b) = RT \quad . \tag{4.33}$$

Równania stanu gazu van der Waalsa i gazu Berthelota - podobnie jak jakiegokolwiek gazu o równaniu stanu postaci (4.5) - nie uwzględniają zjawiska asocjacji, czy ewentualnie dysocjacji cząsteczek. Przykładem równania stanu gazu uwzględniającego asocjację cząsteczek jest równanie stanu *gazu Dietericiego*

$$p(v-b) = RT\exp\left(-\frac{a}{RTv}\right) \quad . \tag{4.34}$$

Wśród równań stanu gazów rzeczywistych szczególnie ważną rolę odgrywa *wirialne równanie stanu*

$$p = \frac{RT}{v}Q(T,v) \quad , \tag{4.35}$$

gdzie

$$Q(T,v) = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{B_n(T)}{v^{n-1}} \quad . \tag{4.36}$$

Funkcja $B_n(T)$ nosi nazwę *n-tego współczynnika wirialnego*. Cechy danego gazu zostają w pełni określone poprzez podanie wartości jego wszystkich współczynników wirialnych.

Wirialne równanie stanu ma charakter rozwinięcia ciśnienia w szereg względem $\frac{v_0}{v}$ - gdzie v_0 określa skalę objętości molowej - w związku z czym często jest określane jako *rozwinięcie wirialne* . Dowolne równanie stanu w wyniku standardowej procedury rozwijania w szereg może być zapisane w postaci *rozwinięcia wirialnego* . Przykładowo prosta obserwacja pokazuje, że dla gazu doskonałego wszystkie współczynniki wirialne są równe zeru, zaś po krótkich rachunkach stwierdzamy, że dla gazu van der Waalsa

$$B_2(T) = b - \frac{a}{RT} \quad , \quad \forall_{n>2}\, B_n(T) = b^{n-1} \quad . \tag{4.37}$$

Jak już wspomnieliśmy do pełnego określenia własności układu potrzebna jest znajomość wszystkich współczynników wirialnych. W praktyce jednak często wystarczy znajomość kilku pierwszych. Gdy badamy układ w obszarze dużych objętości molowych szereg w (4.36) możemy obciąć po odpowiedniej liczbie wyrazów. W szczególności w obszarze bardzo dużych v

$$Q(T,v) \approx 1 \quad , \tag{4.38}$$

czyli w niskich ciśnieniach i wysokich temperaturach gazy rzeczywiste zachowują się jak gaz doskonały. Dla nico mniejszych wartości v

$$Q(T,v) \approx 1 + \frac{B_2(T)}{v} \quad . \tag{4.39}$$

Widzimy, że w tym przypadku gaz rzeczywisty będzie się zachowywał jak gaz doskonały, gdy jego drugi współczynnik wirialny będzie równy zeru. *Temperaturą Boyle'a* T_B nazywamy temperaturę, w której znika drugi współczynnik wirialny

$$B_2(T_B) = 0 \quad . \tag{4.40}$$

W temperaturze Boyle'a rozrzedzony gaz rzeczywisty zachowuje się jak gaz doskonały.

Przedstawione rozwinięcie wirialne prowadzone było względem objętości. W praktyce konieczne jest niekiedy prowadzenie rozwinięcia względem ciśnienia. Wówczas

$$v = \frac{RT}{p} R(T,p) \quad , \tag{4.41}$$

gdzie

$$R(T,p) = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} C_n(T) p^{n-1} \quad . \tag{4.42}$$

4.4 Najprostsze procesy termodynamiczne

Najprostszymi procesami termodynamicznymi są procesy odpowiadające ustaleniu jednego z parametrów termodynamicznych układu, np. ciśnienia, czy temperatury. Procesy tego typu posługiwaliśmy się już w poprzednich rozdziałach - tutaj zbierzemy ich określenia w jednym miejscu. I tak:

- *procesem izotermicznym* nazywamy proces zachodzący przy ustalonej temperaturze. Krzywą w przestrzeni stanów określającą przebieg procesu izotermicznego nazywamy *izotermą* .
- *procesem izobarycznym* nazywamy proces zachodzący przy ustalonym ciśnieniu. Krzywą w przestrzeni stanów określającą przebieg procesu izobarycznego nazywamy *izobarą* .
- *procesem izochorycznym* nazywamy proces zachodzący przy ustalonej objętości. Krzywą w przestrzeni stanów określającą przebieg procesu izochorycznego nazywamy *izochorą* .

Znajomość równania Clapeyrona (4.9a) pozwala określić zachowanie gazu doskonałego podczas wymienionych przemian. Możemy przedstawić w postaci trzech praw:

- *prawo Boyle'a - Mariotte'a* : iloczyn ciśnienia i objętości gazu doskonałego w trakcie przemiany izotermicznej pozostaje stały
$$pV = \mathrm{const} \quad ; \tag{4.43}$$
- *prawo Gay - Lussaca* : iloraz objętości i temperatury gazu doskonałego w trakcie przemiany izobarycznej pozostaje stały
$$\frac{V}{T} = \mathrm{const} \quad ; \tag{4.44}$$
- *prawo Charlesa* : iloraz ciśnienia i temperatury gazu doskonałego w trakcie przemiany izochorycznej pozostaje stały
$$\frac{p}{T} = \mathrm{const} \quad . \tag{4.45}$$

Powyższe prawa przedstawione jako wniosek z równania stanu gazu doskonałego wydają się trywialne. Jednak w historycznym rozwoju fizyki zostały one sformułowane na podstawie badań doświadczalnych i to właśnie one stanowiły podstawę do skonstruowania równania stanu gazu doskonałego.

Na zakończenie niniejszego podrozdziału rozważmy konsekwencje styczności izotermy lub izobary do krzywej określającej przebieg jakiegoś procesu. Dla uproszczenia ustalmy, że proces przebiega przy ustalonej liczbie moli N, a krzywe wykreślane są w płaszczyźnie $p - V$. Dla zadanego procesu, w trakcie którego ustalony jest parametr π efekt cieplny przy infinitezymalnej zmianie objętości wyraża się wzorem

$$đQ|_\pi = TdS|_\pi = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\pi dV \quad . \tag{4.46}$$

Styczność krzywej określającej przebieg procesu do adiabaty oznacza

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\pi = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \quad . \tag{4.47}$$

Wiemy jednak, że w ogólności

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\pi = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\pi \quad , \tag{4.48}$$

więc porównując z (4.47) stwierdzamy, że w punkcie styczności

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\pi = 0 \quad , \tag{4.49}$$

czyli $đQ = 0$. W punkcie styczności krzywej określającej przebieg procesu i adiabaty efekt cieplny staje się równy zeru. Gdy krzywe te nie przecinają się w punkcie tym ulega zmianie kierunek przepływu ciepła.

Analogicznie dla przypadku styczności krzywej określającej proces i izotermy. Efekt termiczny przy infinitezymalnej zmianie objętości

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_\pi dV \quad . \tag{4.50}$$

W punkcie styczności

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\pi = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad . \tag{4.51}$$

więc z ogólnego wzoru

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\pi = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_\pi \quad , \tag{4.52}$$

wynika

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_\pi = 0 \quad , \tag{4.53}$$

czyli $dT = 0$. W punkcie styczności krzywej określającej przebieg procesu i izotermy efekt termiczny staje się równy zeru. Jeśli krzywe te w punkcie styczności nie przecinają się to w punkcie tym ulega zmianie charakter efektu termicznego.

4.5 Proces Joule'a

Proces Joule'a polega na swobodnym rozprężaniu gazu do próżni. W przypadku swobodnego rozprężania do próżni gaz nie wykonuje pracy, jak również nie pobiera ciepła (proces jest adiabatyczny). Oznacza to, że w procesie Joule'a energia wewnętrzna nie ulega zmianie. Wyznaczymy zmianę temperatury oraz zbadamy zmianę entropii podczas procesu, w trakcie którego gaz rozprężył się od objętości V_p do objętości V_k. W tym celu przyjmijmy, że procesowi Joule'a zostało poddanych N moli gazu opisanego przez równania

$$p = p(T, v) \quad \text{i} \quad c_v = c_v(T, v) \quad . \tag{4.54}$$

Zmiana temperatury wyraża się wzorem

$$\Delta T = \int_{T_p}^{T_k} dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u dv = \zeta_J dv \quad , \tag{4.55}$$

gdzie $\zeta_J = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u$ nosi nazwę *współczynnika Joule'a* . Posługując się znanymi wzorami na przekształcanie pochodnych współczynnik ten możemy przepisać jako

$$\zeta_J = -\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v} \tag{4.56}$$

i wykorzystując definicję ciepła właściwego oraz wzór (3.60)

$$\zeta_J = \frac{1}{c_v}\left(p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right) \quad . \tag{4.57}$$

Efekt cieplny procesu Joule'a jest zależny od znaku współczynnika Joule'a. Jak łatwo się przekonać w przypadku gazu doskonałego współczynnik Joule'a jest tożsamościowo równy zeru, więc w tym procesie gaz doskonały nie zmienia swej temperatury. Dla gazu van der Waalsa

$$\zeta_{J,v\,dW} = -\frac{a}{c_v(T)v^2} \quad , \tag{4.58}$$

czyli w procesie Joule'a gaz van der Waalsa zmniejsza swą temperaturę.

Rozważmy teraz zmianę entropii w procesie Joule'a. Ograniczmy się do procesu infinitezymalnego. Wówczas

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u dv = \frac{p}{T} dv \quad . \tag{4.59}$$

Ponieważ w procesie Joule'a $dv > 0$, więc również $ds > 0$. Proces Joule'a jest więc nieodwracalnym procesem adiabatycznym. Jego nieodwracalność wynika z oczywistego faktu, że nie jest on kwazistatyczny. Należy jednak zwrócić uwagę, że może być przeprowadzony w sposób pseudostatyczny.

4.6 Proces Joule'a - Thomsona

Proces Joule'a - Thomsona polega na powolnym przeciskaniu gazu poprzez porowatą przegrodę z jednego podukładu do drugiego przy ustalonych wartościach ciśnień w obu podukładach (równych odpowiednio p_A i p_B) i przy adiabatycznym osłonięciu całości układu.

W pierwszej kolejności wykażemy, że proces Joule'a - Thomsona jest *procesem izoentalpowym*. W tym celu rozważmy proces, w wyniku którego objętość podukładu A zmniejszyła się z $V_{A,p}$ do $V_{A,k}$, zaś podukładu B zwiększyła z $V_{B,p}$ do $V_{B,k}$. Rozważmy bilans energii wewnętrznej w trakcie procesu. Wobec adiabatycznej izolacji układu

$$U_{A+B,k} = U_{A+B,p} + W \quad , \tag{4.60}$$

gdzie wobec stałości ciśnień w obu podukładach wykonaną pracę możemy wyznaczyć ze wzoru

$$W = -p_A(V_{A,k} - V_{A,p}) - p_B(V_{B,k} - V_{B,p}) \quad . \tag{4.61}$$

Po podstawieniu do (4.60) uzyskujemy

$$U_{A+B,p} + p_A V_{A,p} + p_B V_{B,p} = U_{A+B,k} + p_A V_{A,k} + p_B V_{B,k} \quad . \tag{4.62}$$

Wykorzystując definicję entalpii oraz addytywność energii wewnętrznej i entalpii otrzymujemy, że

$$H_{A+B,p} = H_{A+B,k} \quad . \tag{4.63}$$

■

Zbadajmy teraz zmianę temperatury gazu przepchniętego w procesie Joule'a-Thomsona z podukładu A do podukładu B. Niech procesowi będzie poddanych N moli gazu opisanego równaniami

$$p = p(T, v) \quad \text{i} \quad c_v = c_v(T, v) \quad . \tag{4.64}$$

Ograniczmy się do procesu infinitezymalnego. Wówczas

$$dT = \zeta_{JT} dp \quad , \tag{4.65}$$

gdzie $\zeta_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ nosi nazwę *współczynnika Joule'a-Thomsona* . Warto zwrócić uwagę, że aby proces był możliwy ciśnienie w podukładzie A musi być większe niż w podukładzie B, więc $dp < 0$. Współczynnik Joule'a - Thomsona możemy przekształcić posługując się procedurą redukcji pochodnych cząstkowych

$$\zeta_{JT} = -\frac{(\frac{\partial H}{\partial p})_T}{(\frac{\partial H}{\partial T})_p} \tag{4.66}$$

Wykorzystując

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -V(T\alpha - 1) \tag{4.67}$$

oraz

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p \tag{4.68}$$

otrzymujemy

$$\zeta_{JT} = \frac{v}{c_p}(T\alpha - 1) \quad . \tag{4.69}$$

Kierunek zmiany temperatury jest zależny od znaku wyrażenia $T\alpha - 1$. W przypadku, gdy jest ono większe od zera mamy do czynienia ze spadkiem temperatury; gdy jest mniejsze od zera - ze wzrostem temperatury; gdy jest równe zeru - temperatura nie ulega zmianie. Punkt w przestrzeni stanów układu termodynamicznego, w którym znika współczynnik Joule'a-Thomsona nosi nazwę *punktu inwersji.* Temperatura odpowiadająca temu punktowi nosi nazwę *temperatury inwersji* T_i

$$\zeta_{JT}(T_i) = 0 \quad . \tag{4.70}$$

Krzywa w przestrzeni stanów układu określona równaniem

$$T\alpha - 1 = 0 \tag{4.71}$$

nosi nazwę *krzywej inwersji* .

Z kolei zmiana entropii w infinitezymalnym procesie Joule'a - Thomsona wynosi

$$dS = (\frac{\partial S}{\partial p})_H dp = -\frac{V}{T}dp > 0 \quad , \tag{4.72}$$

czyli proces Joule'a - Thomsona jest procesem nieodwracalnym.

Dla gazu doskonałego współczynnik Joule'a - Thomsona jest tożsamościowo równy zeru; gaz doskonały poddany procesowi Joule'a - Thomsona nie zmienia swej temperatury.

Wyznaczenie krzywej inwersji w przypadku gazu van der Waalsa jest trudniejsze. Bezpośrednie wykorzystanie wzoru (4.71) wymaga uprzedniego rozwiązania równania stanu (4.31) względem v. W wypadku gazu van der Waalsa jest to oczywiście możliwe, gdyż uzyskiwane równanie na v jest równaniem algebraicznym trzeciego stopnia. Do wyznaczenia krzywej inwersji użyjemy jednak innego sposobu, użytecznego również w przypadku, gdy równanie stanu danego gazu rzeczywistego nie daje się analitycznie rozwiązać względem v. Przepiszmy współczynnik Joule'a-Thomsona w taki sposób, by występowały w nim pochodne termicznego równania stanu. Zgodnie z (4.69) na podstawie wzorów na przekształcanie pochodnych

$$\zeta_{JT} = \frac{v}{c_p}\left(-\frac{T}{v}\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} - 1\right) = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}{c_p\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad . \tag{4.73}$$

Temperatura inwersji odpowiada zerowaniu się współczynnika Joule'a - Thomsona, więc równanie ją określające ma postać

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad . \tag{4.74}$$

Obliczamy występujące w powyższym wzorze pochodne uzyskując

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \quad , \tag{4.75a}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \tag{4.75b}$$

i po podstawieniu temperaturę inwersji w funkcji objętości molowej v

$$T_i(v) = \frac{2a}{Rb}\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 \quad . \tag{4.76}$$

Aby wyznaczyć temperaturę inwersji w funkcji ciśnienia musimy wyznaczyć związek między ciśnieniem a objętością molową na izotermie inwersji. Z równania stanu gazu van der Waalsa

$$p = \frac{RT_i}{v-b} - \frac{a}{v^2} \tag{4.77}$$

uzyskujemy równanie kwadratowe względem $\frac{1}{v}$

$$3a\frac{1}{v^2} - \frac{2a}{b}\frac{1}{v} + p = 0 \quad , \tag{4.78}$$

którego rozwiązaniem jest

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{3b}\left(1 \pm \sqrt{1 - 3\frac{pb^2}{a}}\right) \quad . \tag{4.79}$$

Krzywa inwersji gazu van der Waalsa wyraża się wzorem

$$T_i(p) = \frac{8a}{9Rb}\left(1 \mp \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}}\right)^2 \quad . \tag{4.80}$$

Widzimy, że dla każdej wartości ciśnienia $p < \frac{a}{3b^2}$ istnieją dwie temperatury inwersji $T_{i>}$ i $T_{i<}$, przy czym dla $T > T_{i>}$ lub $T < T_{i<}$ w procesie Joule'a-Thomsona gaz van der Waalsa podwyższa swą temperaturę, zaś dla $T_{i>} > T > T_{i<}$ - obniża.

Rozdział 5

Maszyny termodynamiczne

5.1 Wprowadzenie

Problem przemiany ciepła na pracę legł u korzeni termodynamiki i do dnia dzisiejszego jest jednym z jej klasycznych zagadnień. Urządzenie, którego zadaniem jest wykonanie pracy kosztem pobranego ciepła nazywamy *maszyną cieplną* . Maszynę cieplną działającą cyklicznie nazywamy *silnikiem cieplnym* .

Z zagadnieniem maszyn cieplnych ściśle związane są zagadnienia *maszyn grzewczych* - urządzeń przekazujących energię w formie ciepła do ciała o wyższej temperaturze kosztem energii ciała o temperaturze niższej oraz pobranej pracy, oraz *maszyn chłodniczych* , tj. urządzeń, których zadaniem jest utrzymanie układu w temperaturze niższej od temperatury otoczenia. Maszynę grzewczą działającą cyklicznie nazywamy *pompą cieplną* , a maszyną chłodniczą działającą cyklicznie - *chłodziarką* .

Przed przystąpieniem do dokładniejszego omówienia podstaw działania maszyn termodynamicznych podamy dwa klasyczne sformułowania drugiej zasady termodynamiki, tzw. zasadę Kelvina i zasadę Clausiusa. Choć obie te zasady są równoważne drugiej zasadzie sformułowanej w rozdziale drugim to ich znajomość czyni dyskusję podstaw działania maszyn termodynamicznych bardziej przejrzystą.

5.2 Zasada Kelvina i zasada Clausiusa

Druga zasada termodynamiki, zwana potocznie zasadą wzrostu entropii, eliminuje z naszych rozważań te procesy termodynamiczne, które wprawdzie są zgodne z pierwszą zasadą termodynamiki (czyli z zasadą zachowania energii dla układów termodynamicznych) ale pozostają w konflikcie z zasadą wzrostu entropii. Zarazem narzuca ona pewne ograniczenia na funkcjonowanie silników i pomp cieplnych. W tradycyjnych sformułowaniach drugiej zasady operuje się bezpośrednio tymi ograniczeniami. Przytoczymy tu sformułowania Kelvina i Clausiusa.

Zasada Kelvina : Nie istnieje taki silnik, że jedynym efektem jego działania jest odebranie ciepła ze zbiornika ciepła i wykonanie równoważnej mu pracy.

Silnik o takiej własności nazywamy *perpetuum mobile drugiego rodzaju* . Zasadę Kelvina możemy więc wyrazić krócej mówiąc, że nie istnieje perpetuum mobile drugiego rodzaju.

Zasada Clausiusa : Nie istnieje taka pompa cieplna, że jedynym efektem jej działania jest przekazanie pewnej ilości ciepła od ciała zimniejszego do cieplejszego.

Wykażemy równoważność zasady Kelvina i drugiej zasady termodynamiki.

- Druga zasada termodynamiki $\Rightarrow$ Zasada Kelvina

  Rozważmy układ osłonięty adiabatycznie złożony z silnika S, zbiornika ciepła Z o stałej temperaturze T i kwazistatycznym źródłem pracy M, w którym magazynowana jest praca wykonywana przez silnik. Zastosowanie do układu drugiej zasady termodynamiki (prawa wzrostu entropii) daje

$$\Delta S_S + \Delta S_Z + \Delta S_M \geq 0 \quad . \tag{5.1}$$

Wobec cykliczności działania silnika $\Delta S_S = 0$ i własności kwazistatycznego źródła pracy $\Delta S_M = 0$, czyli

$$\Delta S_Z \geq 0 \quad . \tag{5.2}$$

Jedynym procesem dotyczącym zbiornika jest pobranie zeń ciepła $\overline{Q}$ więc

$$\Delta S_z = -\oint \frac{\mathrm{d}\overline{Q}}{T} = -\frac{1}{T}\oint \mathrm{d}\overline{Q} = -\frac{\overline{Q}}{T} \geq 0 \quad . \tag{5.3}$$

Wobec (5.2)

$$\overline{Q} \leq 0 \tag{5.4}$$

czyli oddane przez zbiornik ciepło musi być niedodatnie, co potwierdza zasadę Kelvina.

- Zasada Kelvina $\Rightarrow$ Druga zasada termodynamiki

  W tym przypadku zastosujemy dowód przez sprowadzenie do niedorzeczności. Załóżmy, że istnieje proces w osłoniętym adiabatycznie układzie złożonym z silnika S, zbiornika ciepła Z o stałej temperaturze T oraz kwazistatycznego źródła pracy M, podczas którego entropia maleje

$$\Delta S_S + \Delta S_Z + \Delta S_M < 0 \quad . \tag{5.5}$$

  Jednak wówczas - prowadząc identyczną analizę jak w poprzednim punkcie - stwierdzamy że

$$\overline{Q} > 0 \quad , \tag{5.6}$$

  co zaprzecza zasadzie Kelvina.

W ten sposób wykazaliśmy równoważność zasady Kelvina i drugiej zasady termodynamiki. Aby wykazać słuszność zasady Clausiusa wystarczy teraz pokazać jej równoważność z zasadą Kelvina.

- Zasada Kelvina $\Rightarrow$ Zasada Clausiusa

  Przeprowadzimy dowód metodą sprowadzenia do niedorzeczności. Załóżmy, że istnieje urządzenie, którego jedynym efektem działania jest przekazanie pewnej ilości ciepła $Q_- > 0$ od ciała zimniejszego do cieplejszego. Następnie sprzęgamy to urządzenie z silnikiem działającym między dwoma ciałami, zimniejszym (Z_-) i cieplejszym (Z_+). Z ciała Z_+ pobrane zostaje ciepło Q_+, które zostaje w części zamienione na pracę $W = Q_+ - Q_-$, a w części odprowadzone do zbiornika Z_-. Efektem tego cyklu jest pobranie ciepła $Q_+ - Q_-$ ze zbiornika Z_+ i wykonanie równoważnej mu pracy, co zaprzecza zasadzie Kelvina.

- Zasada Clausiusa $\Rightarrow$ Zasada Kelvina

  Podobnie jak w poprzednim przypadku przeprowadzimy dowód przez sprowadzenie do niedorzeczności. Załóżmy, że istnieje urządzenie zamieniające w całości określoną ilość ciepła Q_+ pobranego ze zbiornika Z_+ na pracę W. Proces ten łączymy z pompą cieplną działającą między zbiornikami Z_+ i Z_-. Praca W jest wówczas wykorzystana przez pompę do pobrania ciepła Q_- ze zbiornika Z_- i przekazania go do zbiornika Z_+. Jedynym efektem całego procesu jest przekazanie ciepła Q_- od zbiornika zimniejszego do zbiornika cieplejszego, co zaprzecza zasadzie Clausiusa.

Ostatecznie : zasada Kelvina $\Leftrightarrow$ zasada Clausiusa.

5.3 Działanie maszyn termodynamicznych

Znając ograniczenia wynikające z drugiej zasady termodynamiki możemy zobrazować schematy działania poszczególnych maszyn termodynamicznych w sposób następujący :

W pierwszej kolejności rozważmy przypadek silnika cieplnego. Niech w czasie jednego cyklu silnik wykonuje pracę $\overline{W}$, przy czym w trakcie cyklu pobiera z otoczenia ciepło Q_+ oraz oddaje do otoczenia ciepło $\overline{Q}_-$. W czasie cyklu zmiana energii wewnętrznej silnika wynosi zero, więc z pierwszej zasady termodynamiki uzyskujemy

$$0 = \Delta U = Q_+ - (\overline{W} + \overline{Q}_-) \quad , \tag{5.7}$$

czyli

$$\overline{W} = Q_+ - \overline{Q}_- \quad . \tag{5.8}$$

Zgodnie z nierównością Clausiusa

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0 \quad . \tag{5.9}$$

Rozdzielmy cykl na odcinki odpowiadające poszczególnym kierunkom przepływu ciepła między silnikiem a otoczeniem

$$\int_+ \frac{\mathrm{d}Q_+}{T} - \int_- \frac{\mathrm{d}\overline{Q}_-}{T} \leq 0 \quad . \tag{5.10}$$

Temperaturę w pierwszej całce oszacujmy przez najwyższą temperaturę osiąganą w trakcie cyklu, zaś w drugiej - przez najniższą. Ponieważ

$$\frac{1}{T} \geq \frac{1}{T_{max}} \quad \mathrm{i} \quad -\frac{1}{T} \geq -\frac{1}{T_{min}} \quad , \tag{5.11}$$

więc

$$\frac{1}{T_{max}} \int_+ \mathrm{d}Q_+ - \frac{1}{T_{min}} \int_- \mathrm{d}\overline{Q}_- \leq \int_+ \frac{\mathrm{d}Q_+}{T} - \int_- \frac{\mathrm{d}\overline{Q}_-}{T} \tag{5.12}$$

i w konsekwencji

$$\frac{Q_+}{T_{max}} - \frac{\overline{Q}_-}{T_{min}} \leq 0 \quad , \tag{5.13}$$

czyli

$$\overline{Q}_- \geq \frac{T_{min}}{T_{max}} Q_+ \quad . \tag{5.14}$$

Po podstawieniu do (5.8) otrzymujemy oszacowanie pracy wykonanej przez silnik

$$\overline{W} \leq Q_+ \left(1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}\right) \quad . \tag{5.15}$$

Wydajność η_s silnika cieplnego definiujemy jako stosunek wykonanej przez silnik pracy $\overline{W}$ do pobranego ciepła Q_+

$$\eta_s = \frac{\overline{W}}{Q_+} \quad . \tag{5.16}$$

Należy pamiętać, że we wzorze na sprawność silnika cieplnego w liczniku występuje praca wykonana efektywnie przez silnik w czasie cyklu, czyli różnica między pracą wykonywaną przez silnik na poszczególnych odcinkach cyklu oraz pracą wykonywaną nad silnikiem na pozostałych odcinkach, zaś w mianowniku - ilość ciepła dostarczonego do układu (a nie ciepło efektywnie dostarczone do silnika w czasie cyklu). W tym miejscu należy zwrócić uwagę na możliwość zmiany kierunku efektu cieplnego jednej przemiany, co wskazuje analiza z podrozdziału 4.4.

W oparciu o (5.15) uzyskujemy oszacowanie sprawności silnika cieplnego

$$\eta_s \leq 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} \quad . \tag{5.17}$$

Równość w powyższym wzorze może być zrealizowana jedynie w przypadku, gdy silnik działa w sposób odwracalny, przy czym oczywiście nie każdy silnik działający w sposób odwracalny będzie miał sprawność odpowiadającą sprawności maksymalnej. Silnik, w którym przebiega proces nieodwracalny ma sprawność mniejszą od silnika opartego na procesie odwracalnym. Ponadto ze wzoru powyższego wynika, że wobec nieosiągalności temperatury zera bezwzględnego sprawność silnika cieplnego jest zawsze mniejsza od jedności.

Przejdźmy teraz do przypadku pompy cieplnej. Niech w pojedynczym cyklu swojego działania maszyna grzewcza dostarcza do ogrzewanego pomieszczenia o temperaturze T_+ ciepło $\overline{Q}_+$ kosztem ciepła Q_- pobranego z otoczenia o temperaturze $T_- < T_+$ oraz pracy W wykonanej nad pompą. Na podstawie bilansu energii

$$0 = \Delta U = W + Q_- - \overline{Q}_+ \tag{5.18}$$

otrzymujemy

$$W = \overline{Q}_+ - Q_- \quad . \tag{5.19}$$

Na podstawie nierówności Clausiusa

$$-\frac{\overline{Q}_+}{T_+} + \frac{Q_-}{T_-} \leq 0 \tag{5.20}$$

czyli

$$Q_- \leq \overline{Q}_+ \frac{T_-}{T_+} \quad . \tag{5.21}$$

Pracę pobraną przez pompę cieplną możemy więc oszacować jako

$$W \geq \overline{Q}_+ \left(1 - \frac{T_-}{T_+}\right) \quad . \tag{5.22}$$

Sprawność η_p pompy cieplnej definiujemy jako stosunek ciepła dostarczonego do ogrzewanego pomieszczenia do pracy pobranej przez pompą cieplną

$$\eta_p = \frac{\overline{Q}_+}{W} \quad . \tag{5.23}$$

W oparciu o oszacowanie i po podstawieniu wzoru na pracę W otrzymujemy

$$\eta_p \leq \frac{T_+}{T_+ - T_-} \quad , \tag{5.24}$$

przy czym maksymalna sprawność może wystąpić jedynie w pompie cieplnej działającej w sposób odwracalny. Pompa cieplna działająca nieodwracalnie ma sprawność mniejszą niż pompa działająca odwracalnie. Gdy temperatura otoczenia pompy cieplnej dąży do zera jej sprawność dąży do jedności. Zauważmy jednak, że powyższa definicja nie narzuca górnego ograniczenia na sprawności pompy cieplnej; $\eta_p \to \infty$, gdy $T_+ \to T_-$. Oznacza to, że pompa działa najsprawniej przy niewielkich różnicach temperatur między wnętrzem ogrzewanego pomieszczenia a jego otoczeniem.

Na koniec rozważmy przypadek chłodziarki. Jednostkowy cykl takiej maszyny chłodzącej polega na odebraniu ciepła Q_- z wnętrza chłodziarki o temperaturze T_-. Odbywa się to kosztem pracy W wykonanej nad chłodziarką przy czym zarazem do jej otoczenia o temperaturze T_+ przekazane zostaje ciepło $\overline{Q}_+$. Chłodziarka działa więc w sposób analogiczny jak pompa cieplna - oba te urządzenia transportują energię z ciała zimniejszego do ciała cieplejszego. Różnica polega na tym, że zadaniem pompy cieplnej jest dalsze ogrzanie ciała cieplejszego (otoczenie ma niższą temperaturę), podczas gdy zadaniem chłodziarki jest dalsze ochłodzenie jej wnętrza (otoczenie ma wyższą temperaturę). Z powyższych przyczyn analiza bilansu energii jest identyczna jak w przypadku pompy cieplnej i prowadzi do wzoru na pracę wykonaną nad chłodziarką w postaci

$$W \geq Q_- \left(\frac{T_+}{T_-} - 1 \right) \tag{5.25}$$

Współczynnik η_l sprawności chłodziarki definiujemy jako stosunek pobranego ciepła do pobranej pracy

$$\eta_l = \frac{Q_-}{W} \quad . \tag{5.26}$$

Po podstawieniu wyrażenia na pracę pobraną przez lodówkę uzyskujemy

$$\eta_l \leq \frac{T_-}{T_+ - T_-} \quad . \tag{5.27}$$

Podobnie jak w przypadku silnika cieplnego i pompy cieplnej największą sprawność uzyskuje chłodziarka działająca w sposób odwracalny. Zauważmy, że nie występuje górne ograniczenie sprawności chłodziarki; $\eta_l \to \infty$ gdy $T_+ \to T_-$. Oznacza to, że działa ona najsprawniej przy niewielkich różnicach temperatur między jej wnętrzem a otoczeniem. Gdy temperatura wnętrza chłodziarki dąży do zera jej sprawność dąży do zera; dalsze ochładzanie czegoś bardzo zimnego staje się niezwykle kosztowne.

W niniejszym rozdziale wyprowadziliśmy oszacowania sprawności różnych maszyn termodynamicznych. Oczywiście wyznaczenie sprawności konkretnej maszyny cieplnej jest zagadnieniem trudnym. Na trudności można napotkać przykładowo już przy obliczaniu teoretycznej sprawności, gdyż w trakcie procesu ciało robocze może podlegać przemianom fazowym, np. parowaniu w trakcie odbierania ciepła z wnętrza chłodziarki i skraplaniu, podczas którego ciepło jest przekazywane do otoczenia. Na trudności te nakładają się trudności związane z techniczną realizają maszyny termodynamicznej i wynikającym zeń obniżeniem teoretycznej sprawności. Odrębną kwestią jest wreszcie stosowalność przedstawionego formalizmu dla rzeczywistych maszyn. Przemiany stanu ciała roboczego w maszynach termodynamicznych odbywają się bowiem w skończonym czasie i pojawia się pytanie na ile adekwatny jest opis termodynamiczny operujący stanami równowagowymi. Częścią spośród zasygnalizowanych zagadnień zajmuje się obszerny dział termodynamiki zwany *termodynamiką techniczną* , którym nie będziemy się zajmować.

5.4 Cykl Carnota

Najważniejszym z punktu widzenia podstaw termodynamiki cyklem termodynamicznym jest cykl Carnota. *Cyklem Carnota* nazywamy cykl złożony z czterech przemian kwazistatycznych - dwóch izotermicznych o temperaturach T_- i T_+ oraz dwóch adiabatycznych. Na wykresie $p-v$ (lub $T-S$) każda z adiabat łączy dwie izotermy. Cykl Carnota możemy prześledzić przyjmując za punkt wyjściowy cyklu stan, w którym substancja robocza ma temperaturę T_+.

1. Przestrzeń roboczą silnika łączymy ścianką diatermiczną ze zbiornikiem ciepła o temperaturze T_+ i rozprężamy w sposób odwracalny i izotermiczny do określonej objętości. W tej fazie procesu gaz pobiera ciepło Q_+ i wykonuje pracę $\overline{W}_1$.

2. Przestrzeń roboczą silnika osłaniamy adiabatycznie i rozprężamy aż do osiągnięcia temperatury T_- chłodniejszego zbiornika. W tej fazie cyklu gaz wykonuje pracę $\overline{W}_2$.

3. Przestrzeń roboczą silnika osłaniamy ścianką diatermiczną oddzielającą ją od zbiornika ciepła o temperaturze T_- i sprężamy izotermicznie. W tej fazie procesu nad substancją roboczą wykonywana jest praca W_3 i oddaje ona ciepło $\overline{Q}_-$.

4. Przestrzeń roboczą silnika osłaniamy adiabatycznie i sprężamy aż do osiągnięcia punktu wyjścia. W tej fazie procesu nad substancją roboczą wykonywana jest praca W_4.

Z powyższego opisu wynika, że całkowita praca wykonana nad substancją roboczą wynosi

$$W = W_3 + W_4 - \overline{W}_1 - \overline{W}_2 \quad . \tag{5.28}$$

Z kolei z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że

$$\Delta U = Q_+ - \overline{Q}_- + W = 0 \quad . \tag{5.29}$$

Tak więc sprawność silnika cieplnego, w którym substancja robocza podlega cyklowi Carnota wynosi

$$\eta_C = \frac{\overline{W}}{Q_+} = \frac{-W}{Q_+} = 1 - \frac{\overline{Q}_-}{Q_+} \quad , \tag{5.30}$$

przy czym ostatnia równość uzyskana została po skorzystaniu z

$$\Delta S = \Delta S_+ + \Delta S_- = \frac{\overline{Q}_+}{T_+} - \frac{Q_-}{T_-} = 0 \; . \tag{5.31}$$

Widać zatem, że wydajność silnika cieplnego pracującego według cyklu Carnota

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{5.32}$$

zależy jedynie od stosunku temperatur bezwzględnych obu zbiorników ciepła i nie zależy od rodzaju użytej substancji roboczej. Porównując uzyskany wynik z (5.17), stwierdzamy że sprawność silnika opartego na cyklu Carnota jest równa maksymalnej sprawności silnika cieplnego. Wynika stąd bezpośrednio następujące stwierdzenie: wydajność dowolnego odwracalnego cyklu jest niewiększa od wydajności odwracalnego cyklu Carnota pracującego między tymi samymi ekstremalnymi temperaturami.

5.5 Przykłady innych cykli

Jak już wspomnieliśmy zagadnienia z zakresu termodynamiki technicznej - w szczególności konkretne realizacje cykli dla różnych substancji roboczych - pozostają zasadniczo poza zakresem naszego zainteresowania. W niniejszym paragrafie przytoczymy jedynie przykłady najczęściej spotykanych w literaturze cykli

- *cykl Otto* , zwany również *cyklem Beau de Rochas* składa się z dwóch przemian adiabatycznych połączonych dwiema przemianami izochorycznymi. Cykl Otto opisuje modeluje działanie silnika czterosuwowego o zapłonie iskrowym (silnika benzynowego);

- *cykl Diesla* składa się z dwóch procesów adiabatycznych połączonych jedną przemianą izochoryczną i jedną izobaryczną. Cykl Diesla modeluje działanie silnika czterosuwowego o zapłonie samoczynnym (silnika dieslowskiego);
- *cykl Joule'a* , zwany też *cyklem Braytona* składa się z dwóch przemian adiabatycznych połączonych dwiema przemianami izobarycznymi. Cykl Joule'a modeluje działanie turbiny gazowej;
- *cykl Rankine'a* , składa się podobnie jak cykl Joule'a z dwóch przemian adiabatycznych połączonych dwiema przemianami izobarycznymi, z tą różnicą że w cyklu Rankine'a substncja robocza zmienia swój stan skupienia (ciecz - para). Cykl Rankine'a modeluje działanie silnika parowego.

Rozdział 6

Układy wielofazowe

6.1 Współistnienie faz

W dotychczasowych rozważaniach ograniczaliśmy się przede wszystkim do układów jednofazowych, w niniejszym rozdziale rozszerzymy zakres naszych zainteresowań na układy wielofazowe. Wymaga to w pierwszej kolejności definicji pojęcia fazy. *Fazą* nazywamy makroskopowy stan substancji charakteryzujący się określonymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Należy tu dodać, że niekiedy słowo faza jest używane w innym znaczeniu, jako określenie pewnego jednorodnego obszaru wypełnionego substancją o określonych własnościach fizycznych i chemicznych (tj. fazą w pierwszym znaczeniu). Przykładowo jeśli jest dany układ złożony z dwóch kropli pewnej substancji i pary tejże substancji, to w układzie tym występują dwie fazy wg pierwszego rozumienia - ciecz i para, lecz trzy wg drugiego rozumienia - dwie krople i obszar wypełniony parą. Zazwyczaj z kontekstu można określić, w którym znaczeniu występuje pojęcie fazy. W niniejszym skrypcie pojęcie fazy będziemy używać wyłącznie w pierwszym znaczeniu.

Rozważmy sytuację, w której w stanie równowagi termodynamicznej danego układu występują co najmniej dwie fazy. Każda z nich wypełnia odrębną część objętości zajmowanej przez substancję. Mamy wówczas do czynienia ze zjawiskiem *współistnienia faz.* Obszar graniczny, w którym stykają się sąsiadujące ze sobą fazy nazywamy *obszarem rodziału faz* . Obszar ten posiada pewną grubość. Z mikroskopowego punktu widzenia w obszarze tym w sposób ciągły zmieniają się własności układu. Jednak w termodynamice ten obszar zastępowany jest wyidealizowanym pojęciem *powierzchni rozdziału faz*, przy przekraczaniu której następuje skokowa zmiana niektórych właściwości substancji. Tak więc w opisie termodynamicznym każda faza jest fizycznie ograniczona ściankami naczynia albo powierzchnią rozdziału faz i w tych granicach jest ona jednorodna. Powierzchni rozdziału faz można w ramach termodynamiki przypisać pewne właściwości, np. entropię, czy liczbę moli, a następnie badać związki pomiędzy nimi, analogicznie do tego co robi się w przypadku dotychczas badanych właściwości objętościowych. Analiza ta pozotsje jednak poza ramami tego wykładu.

Aby określić warunki współistnienia faz, zauważmy że każdy obszar jednofazowy możemy traktować jako podukład układu termodynamicznego wyodrębiony przy pomocy odpowiednich ścianek. Wówczas warunki współistnienia faz stają się tożsame z wyprowadzonymi uprzednio warunkami równowagi między podukładami. Ponieważ sąsiadujące ze sobą fazy mogą wymieniać między sobą energię w sposób ciepą i pracy mechanicznej, a także materię, to warunkami współistnienia faz α i β jest równość temperatur, równość ciśnień i równość potencjałów chemicznych.

Zauważmy, że ostatni warunek jest tożsamy z warunkiem równości energii swobodnej Gibbsa obu faz. Należy tu dodać, że wymienione powyżej warunki współistnienia faz mogą ulec modyfikacji, gdy na układ będą działały siły zewnętrzne oraz powierzchnie rozdziału faz nie będą płaskie, lecz zakrzywione. gdy krzywizna powierzchni rozdzielających fazy nie będzie zaniedbywalna.

Diagramem fazowym nazywamy wykres w przestrzeni parametrów termodynamicznych układu określający zakresy parametrów termodynamicznych, którym odpowiada występowanie określonych stabilnych faz układu oraz ewentualne współistnienie faz. Wiemy, że stan prostego jednoskładnikowego układu termodynamicznego określony jest przez trzy parametry, w tym co najmniej jeden ekstensywny (np. liczba moli substancji w układzie). Oznacza to, że przestrzeń stanów układu możemy określić za pomocą dwóch niezależnych parametrów intensywnych, np. temperatury i ciśnienia i w takich zmiennych możemy skonstruować diagram fazowy.

Oczywiście w przypadku bardziej skomplikowanych układów, np. mieszanin, do określenia stanu układu, a co za tym idzie także jego poszczególnych faz potrzeba więcej niż dwóch parametrów intensywnych i wtedy diagram fazowy nie jest dwu- lecz więcejwymiarowy. Często jednak ze względu na wygodę i przejrzystość analizuje się różne dwuwymiarowe części pełnego diagramu fazowego.

Zastanówmy się nad strukturą diagramu fazowego prostego układu termodynamicznego. Warunki współistnienia dwóch faz $T_\alpha = T_\beta$ i $p_\alpha = p_\beta$ definiują pewną krzywą $p(T)$ w przestrzeni stanów, zwaną linią współistnienia faz. Wynika stąd, że na diagramie fazowym obszary współistnienia dwóch faz będą miały postać krzywych. *Punktem krytycznym* nazywamy punkt na diagramie fazowym, w którym zanika różnica między współistniejącymi fazami. Innymi słowy w punkcie krytycznym kończy się linia współistnienia faz. Parametry określające położenie punktu krytycznego nazywamy odpowiednio *ciśnieniem krytycznym* p_c, *objętością krytyczną* V_c i *temperaturą krytyczną* T_c. Stan układu znajdującego się w punkcie krytycznym nosi nazwę *stanu krytycznego* .

Jeśli w układzie występuje trzecia faza γ, to współistnienie trzech faz jest możliwe jedynie w punkcie wspólnym trzech linii współistnienia faz ($\alpha - \beta$, $\beta - \gamma$ i $\gamma - \alpha$). Punkt, w którym współistnieją trzy fazy nazywamy *punktem potrójnym* . Dla układu jednoskładnikowego jest to możliwe jedynie w izolowanych punktach.

6.2 Przemiany fazowe

Przy zmianie warunków termodynamicznych substancja może zmieniać fazę, w której się znajduje. Proces taki określamy mianem *przemiany fazowej.*

Ponieważ - jak pokazaliśmy w poprzednim podrozdziale - energia swobodna Gibbsa przyjmuje identyczną wartość w obu współistniejących fazach, więc w trakcie przemiany fazowej musi ona zmieniać się w sposób ciągły. Pochodne energii swobodnej Gibbsa mogą natomiast doznawać skoku. Fakt ten jest podstawą klasyfikacji przemian fazowych zaproponowanej przez Ehrenfesta. *Przemianą fazową n-tego rodzaju wg klasyfikacji Ehrenfesta* nazywamy przemianę, w której energia swobodna Gibbsa i jej pierwszych $(n-1)$ pochodnych jest ciągłych, natomiast pochodne n-tego rzędu są nieciągłe. Zbadajmy teraz postać zależności ciśnienia od temperatury wzdłuż krzywej współistnienia faz α i β układu jednoskładnikowego, wiedząc że przemiana między fazami α i β jest przemianą n-tego rodzaju wg klasyfikacji Ehrenfesta. Rozważmy potencjały chemiczne faz α i β obliczone w punktach T_w, p_w i $(T_w + dT_w, p_w + dp_w)$ zlokalizowanych na krzywej współistnienia. Zgodnie z założeniem przemiana jest n-tego rodzaju, tzn

$$\forall_{i<n}\forall_{j\leq i}\ \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial^j p\,\partial^{i-j}T} = \frac{\partial \mu_\beta}{\partial^j p\,\partial^{i-j}T} \quad , \tag{6.1}$$

przy czym wszystkie pochodne są obliczane na krzywej współistnienia. Rozważmy którekolwiek z n równań określających poprzez (6.1) równość pochodnych rzędu $n-1$. Niech pochodne będą obliczone w punkcie $(T_w + dT_w, p_w + dp_w)$

$$\left.\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial^j p\,\partial^{i-j}T}\right|_{T=T_w+dT_w, p=p_w+dp_w} = \left.\frac{\partial \mu_\beta}{\partial^j p\,\partial^{i-j}T}\right|_{T=T_w+dT_w, p=p_w+dp_w} \quad . \tag{6.2}$$

Dokonajmy obustronnego rozwinięcia powyższego równania w szereg Taylora względem dT_w i dp_w

$$\begin{gathered}\left(1 + dT_w \left.\frac{\partial}{\partial T}\right|_{p;T=T_w,p=p_w} + dp_w \left.\frac{\partial}{\partial p}\right|_{T;T=T_w,p=p_w}\right) \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial^j p \partial^{i-j} T} = \\ \left(1 + dT_w \left.\frac{\partial}{\partial T}\right|_{p;T=T_w,p=p_w} + dp_w \left.\frac{\partial}{\partial p}\right|_{T;T=T_w,p=p_w}\right) \frac{\partial \mu_\beta}{\partial^j p \partial^{i-j} T}\end{gathered} \tag{6.3}$$

i stąd, przy wykorzystaniu ciągłości $n-1$ pochodnych uzyskujemy poszukiwany związek pomiędzy ciśnieniem i temperaturą wzdłuż krzywej współistnienia

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\dfrac{\partial \mu_\alpha}{\partial^j p \partial^{n-j} T} - \dfrac{\partial \mu_\beta}{\partial^j p \partial^{n-j} T}}{\dfrac{\partial \mu_\alpha}{\partial^{j+1} p \partial^{n-1-j} T} - \dfrac{\partial \mu_\beta}{\partial^{j+1} p \partial^{n-1-j} T}} \qquad j = 1, \ldots, n \tag{6.4}$$

gdzie wszystkie pochodne są obliczane na krzywej współistnienia. Zauważmy, że dla przemiany n-tego rodzaju istnieje n równań na $\frac{dp}{dT}$.

Większość występujących w przyrodzie przemian fazowych jest przemianami pierwszego lub drugiego rodzaju i tymi dwoma przypadkami zajmiemy się teraz bardziej szczegółowo. W przypadku przemian fazowych pierwszego rodzaju, których przykładem są zmiany stanu skupienia, równanie (6.4) przybiera postać

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} \tag{6.5}$$

i nosi nazwę *równania Clapeyrona - Clausiusa* . Równanie to może być zapisane w równoważnej postaci przy wykorzystaniu pojęcia ciepła przemiany. W przemianach wyższego rzędu, wobec ciągłości entropii nie występuje utajone ciepło przemiany. *Utajonym ciepłem przemiany* lub skrótowo *ciepłem przemiany* nazywamy ciepło potrzebne do przeprowadzenia jednego mola substancji z fazy α do fazy β

$$q_{\alpha\to\beta} = T(s_\beta - s_\alpha) \quad , \tag{6.6}$$

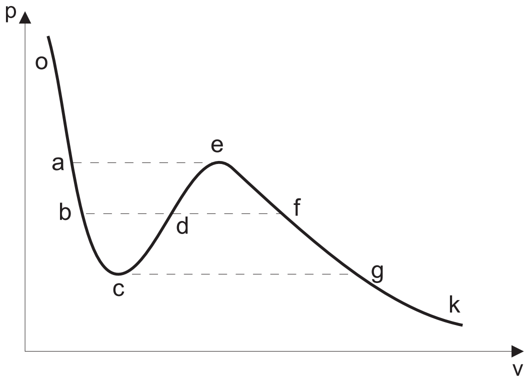
gdzie T oznacza temperaturę przemiany. Wzór (6.6) pokazuje, że dodatnie ciepło przemiany jest związane z przejściem do fazy o większej entropii (czyli mniejszym uporządkowaniu) i vice versa ujemne ciepło przemiany - z przejściem do fazy o mniejszej entropii (czyli większym uporządkowaniu). Wynika stąd w szczególności, że ciepła topnienia, parowania i sublimacji są dodatnie, gdyż wszystkie te przemiany prowadzą do faz o mniejszym uporządkowaniu. Wykorzystując (6.6) równanie Clapeyrona-Clausiusa możemy zapisać w postaci

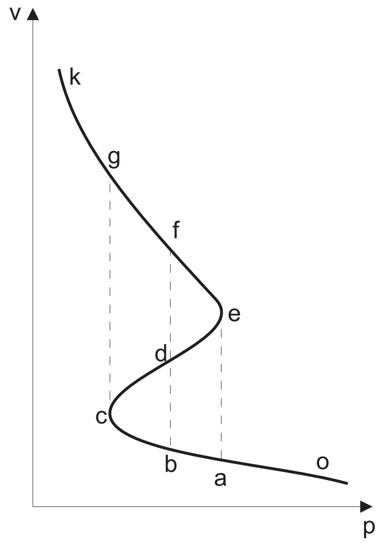
$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{\alpha\to\beta}}{T(v_\beta - v_\alpha)} \quad . \tag{6.7}$$

Wzór ten pozwala nam wyciągnąć wnioski dotyczące nachylenia krzywych współistnienia stanów skupienia. Jak uzasadniliśmy ciepło topnienia, parowania i sublimacji jest dodatnie, więc o znaku pochodnej $\frac{dp}{dT}$ będzie decydował znak różnicy objętości molowych. Objętość molowa pary jest zawsze większa od objętości molowej cieczy lub ciała stałego, więc na krzywych sublimacji i parowania $\frac{dp}{dT} > 0$. Sytuacja jest bardziej skomplikowana w przypadku krzywej topnienia, gdyż znak różnicy $v_v - v_l$ jest zależny od substancji. W zależności od rodzaju substancji może więc na krzywej współistnienia ciecz-ciało stałe zachodzić zarówno $\frac{dp}{dT} > 0$, jak i $\frac{dp}{dT} < 0$.

W przypadku przemian fazowych drugiego rodzaju, których przykładem jest np. przemiana od fazy normalnej do nadprzewodzącej w zerowym polu magnetycznym, z (6.4) otrzymujemy dwa równania

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{Tv} \frac{c_p - c_p'}{\alpha - \alpha'} \tag{6.8a}$$





Rysunek 6.1: Izoterma zawierająca fragment, na którym złamane są warunki stabilności: $p(v)$ (po lewej) i $v(p)$ (po prawej)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha - \alpha'}{\kappa_T - \kappa'_T} \tag{6.8b}$$

Równania powyższe noszą nazwę *równań Ehrenfesta* .

Przemiany trzeciego i wyższych rzędów są bardzo rzadkie w przyrodzie. Przykładem przemiany fazowej trzeciego rodzaju jest np. kondensacja Bosego-Einsteina.

6.3 Potencjały termodynamiczne dla układów wielofazowych

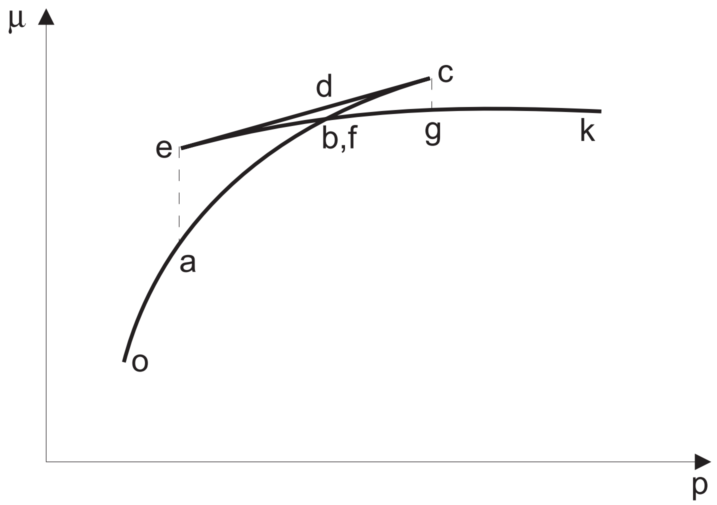
W poprzednim rozdziale wyprowadziliśmy warunki stabilności dla układu jednofazowego. Współistnienie faz może się pojawić w momencie, gdy któryś z tych warunków zostanie naruszony.

Rozważmy równanie stanu pewnej substancji, mające tą własność, że w pewnym zakresie parametrów termodynamicznych, np. temperatury i ciśnienia, łamie warunki stabilności. Przykładowo niech w pewnym zakresie objętości molowych i temperatur, współczynnik ściśliwości izotermicznej jest ujemny (tzn. $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$). Wiemy oczywiście, że w tym obszarze równanie stanu nie jest poprawne - obszar taki może jednak wystąpić, gdyż w wielu wypadkach równania stanu konstruujemy w wyniku interpolacji między obszarami, w których jest poprawne, lub ekstrapolacji poza takie obszary. Przykładowo analizując fenomenologiczne równanie stanu van der Waalsa

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad , \tag{6.9}$$

stwierdzamy, że poniżej pewnej temperatury na wykresie $p(v)$ pojawia się taki zakres objętości molowych, w którym $(\frac{\partial p}{\partial v})_T > 0$, tzn. naruszony zostaje warunek stabilności stanu jednorodnego.

Zbadajmy konsekwencje tego faktu. W tym celu rozważmy równanie stanu, którego izotermy posiadają kształt jakościowo odpowiadający izotermom równaniu stanu van der Waalsa 6.1. Będziemy poszukiwać stanu równowagi w ustalonej temperaturze i ciśnieniu. Wiemy, że zgodnie z jedną z zasad eks-



Rysunek 6.2: Zależność potencjału chemicznego od ciśnienia dla ustalonej temperatury uzyskane w wyniku graficznego odcałkowania 6.1

tremum, jest on określony przez minimum entalpii swobodnej. Ponieważ dla układu jednoskładnikowego

$$\frac{G}{N} = \mu \tag{6.10}$$

więc musimy wyznaczyć postać potencjału chemicznego w funkcji ciśnienia i temperatury. Dokonamy tego odcałkowując równanie Gibbsa - Duhema

$$d\mu = -sdT + vdp \tag{6.11}$$

względem p dla różnych wartości temperatury, przy czym dla ustalonej temperatury

$$d\mu = vdp \tag{6.12}$$

Wynik odcałkowania przedstawia rysunek 6.2. Równowagowe stany odpowiadają mniejszej wartości potencjału chemicznego, więc stany te leżą na gałęziach $o - b$ i $f - k$, przy czym

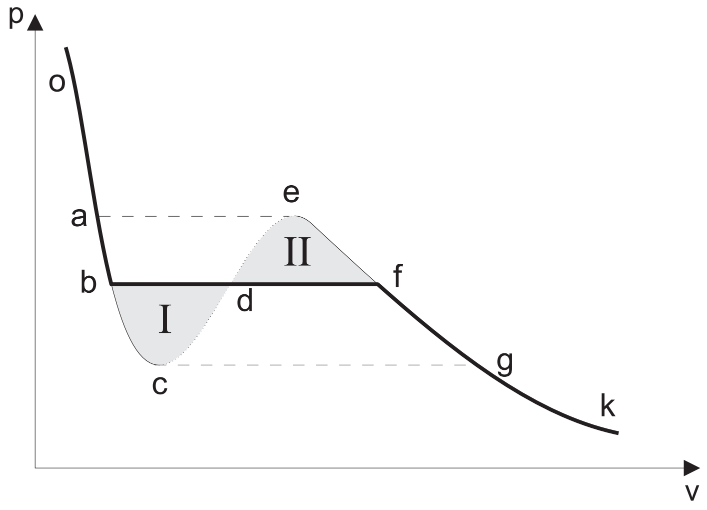
- na gałęzi $o - b$ odpowiadają jednorodnemu układowi o dużym $\left|(\frac{\partial p}{\partial V})_T\right|$, tj. małej ściśliwości (ciecz);
- w punkcie $b = f$ odpowiadają układowi niejednorodnemu;
- na gałęzi $f - k$ odpowiadają jednorodnemu układowi o małym $\left|(\frac{\partial p}{\partial V})_T\right|$, tj. dużej ściśliwości (para).

W danej temperaturze w punkcie $b = f$ pojawia się równowaga faz. Przystąpimy do wyznaczenia parametrów tego punktu. Wobec faktu $\mu_b = \mu_f$

$$\int_{p_b}^{p_f} v(p')dp' = 0 \tag{6.13}$$

lub dokonując rozpisania

$$\int_{p_b}^{p_c} v(p')dp' + \int_{p_c}^{p_d} v(p')dp' + \int_{p_d}^{p_e} v(p')dp' + \int_{p_e}^{p_f} v(p')dp' = 0 \quad . \tag{6.14}$$



Rysunek 6.3: Konsktrukcja równych pól Maxwella. Grubą ciągłą linią zaznaczono stany leżące na fizycznej izotermie, cienką ciągłą linią - stabilne stany o energii Gibbsa wyższej niż stan niejednorodny (stany metatrwałe), linią przerywaną - stany niestabilne. Zacieniowane obszary I i II mają równe pola

Stąd

$$\int_{p_f}^{p_e} v(p')dp' - \int_{p_d}^{p_e} v(p')dp' = \int_{p_c}^{p_d} v(p')dp' - \int_{p_c}^{p_b} v(p')dp' \quad . \tag{6.15}$$

Wzór powyższy wyraża *regułę równych pól Maxwella* - ciśnienie współistniejących faz jest takie, że obszary ograniczone odpowiednią izobarą i wykresem równania stanu mają równą powierzchnię (por. rys. 6.3).

Objętość molowa (podobnie jak i inne wielkości) doznaje nieciągłej zmiany w punkcie przemiany, tj. przy ciśnieniu równym ciśnieniu przemiany. Rozważmy właściwą izotermę i ciśnienie niech będzie równe ciśnieniu, przy którym występuje równowaga faz. Oznacza to, że cały układ może być w stanie b, w stanie f, albo też pewna część układu może być w stanie b, a reszta w stanie f. Niech część x_b objętości układu będzie w stanie b, a część x_f - w stanie f. Oczywiście

$$x_b + x_f = 1 \quad . \tag{6.16}$$

Średnia molowa objętość układu jest zdefiniowana

$$v_T = x_b v_b + x_f v_f \quad , \tag{6.17}$$

gdzie v_b - objętość molowa w stanie b, v_f - objętość molowa w stanie f. Zapisując z lewej strony jedynkę za pomocą wzoru (6.16) uzyskujemy

$$\frac{x_f}{x_b} = \frac{v_b - v_T}{v_f - v_T} \quad . \tag{6.18}$$

Wzór ten jest zwany w literaturze *regułą dźwigni.* Należy pamiętać, że choć objętość molowa jest matematycznie nieciągła wzdłuż izotermy, tzn. posiada różne wartości odpowiadające współistniejącym to fakt ten nie oznacza, że przebiegający fizyczny proces przechodzenia układu z jednej fazy do drugiej jest nieciągły.

6.4 Punkt krytyczny

Jak już określiliśmy w punkcie krytycznym znika różnica między współistniejącymi fazami. Dla przykładu wyznaczmy położenie punktu krytycznego dla gazu van der Waalsa. Równania opisujące parametry krytycznego wyrażają się wzorem

$$p_c = p(v_c, T_c) \tag{6.19a}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T; v=v_c, T=T_c} = 0 \tag{6.19b}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T; v=v_c, T=T_c} = 0 \tag{6.19c}$$

Po rozwiązaniu tych równań uzyskujemy następujące wartości parametrów krytycznych gazu van der Waalsa

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{bR}, \quad p_c = \ frac127 \tag{6.20}$$

Zmienną zredukowaną nazywamy iloraz pewnej zmiennej termodynamicznej i wartości tej zmiennej w punkcie krytycznym. Wprowadzając zmienne zredukowane

$$\bar{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \bar{T} = \frac{T}{T_c} \tag{6.21}$$

równanie stanu van der Waalsa możemy zapisać w postaci

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2}\right)(3\bar{v} - 1) = 8\bar{T} \tag{6.22}$$

Zauważmy, że w tej postaci równanie nie zależy od stałych a i b charakteryzujących konkretny płyn - jest to więc uniwersalna postać równania stanu gazu van der Waalsa. Jednocześnie jeśli dwa ciała opisywane równaniami stanu van der Waalsa mają jednakowie dwie spośród trzech zmiennych zredukowanych, to również i trzecią wielkość mają identyczną - zdanie to wyraża wniosek zwany *prawem stanów odpowiednich.*

Właściwości układów znajdujących się w pobliżu punktu krytycznego zasługują na szczególną uwagę ze względu na ogromne fluktuacje jakie występują w takich układach. Gdy mówimy o fluktuacjach to trzeba przede wszystkim sprecyzować o jakiego rodzaju fluktuacje chodzi i jaki wpływ wywierają one na wielkości termodynamiczne. Tak więc w przypadku prostego płynu jednoskładnikowego dotychczas rozważaliśmy sytuacje, w których gęstość płynu była taka sama w całym układzie i równa $n = N/V$. W rzeczywistości jednak gęstość płynu nawet w stanie odległym od stanu krytycznego nie pozostaje stała w całej objętości układu lecz zmienia się od punktu do punktu czyli fluktuuje. Wraz ze zmiennościaą przestrzeną gęstości można także rozważać jej zmienność w czasie w ustalonym punkcie przestrzeni. Obie te zmienności odzwierciedlają chaotyczny ruch cząsteczek płynu, którymi jednak w termodynamice explicite się nie zajmujemy. Zainteresujemy się teraz zależnością przestrzenną gęstości i jej konsekwencjami. Są one szczególnie widoczne właśnie w przypadku układów krytycznych a ich spektakularnym przejawem jest zjawisko opalescencji krytycznej. Polega ono na silnym rozpraszaniu światła przez płyn krytyczny; efekt ten jest tym silniejszy im bardziej stan termodynamiczny płynu zbliża się do punktu krytycznego. Jeżeli płyn oświetlany jest promieniowaniem monochromatycznym to rozprasza się ono najsilniej na niejednorodnościach układu o rozmiarach rzędu długości padającego promieniowania. Tak więc dopóki typowe rozmiary liniowe występujących w układzie niejednorodności są mniejsze od długości padającego promieniowania dopóty jest ono słabo rozpraszane; gdy patrzymy na próbkę pod kątem prostym do padającego nań promieniowania to nic szczególnego nie widzimy. Jednak w miarę zbliżania się stanu układu do punktu krytycznego pojawiają się w nim coraz to większe niejednorodności; gdy ich typowy rozmiar stanie się rzędu długości padającego promieniowania wtedy zaczyna ono być silnie rozpraszane a obserwowany płyn staje się mętny. Co więcej, w miarę dalszego zbliżania się do stanu krytycznego rozmiary największych niejednorodności rosną ale silne rozpraszanie na niejednorodnościach rzędu długości fali padającego promieniowania ma nadal miejsce. Oznacza to, że wraz z pojawianiem się niejednorodności gęstości płynu o coraz to większych rozmiarach nadal istnieją niejednorodności o mniejszych rozmiarach. Układ krytyczny charakteryzuje się niejednorodnościami na rozmaitych skalach długości; oczywiście ich górnym obcięciem jest rozmiar próbki zaś dolne obcięcie związane jest z mikroskopową naturą układu. Wart w tym miejscu dodać, że zjawisko opalescencji krytycznej ma miejsce nie tylko w odniesieniu do promieniowania elektromagnetycznego padającego na np. prókę wypełnioną płynnym dwutlenkiem węgla ale także w odniesieniu do wiązki neutronów padających na próbkę ferromagnetyka w stanie bliskim krytycznemu.

W wykładzie tym nie będziemy zajmować się szczegółowym opisem tych niejednorodności czyli fluktuacji gęstości. Aby to uczynić należałoby mieć do dyspozycji odpowiedni aparat pojęciowy; w szczególności opisując fluktuacje musimy w oczywisty sposób odrzucić założenie o jednorodności analizowanych układów. Nie oznacza to jednak, że pewne pojęcia oraz metody termodynamiki fenomenologicznej nie mogą zostać w takich sytuacjach wykorzystane. Tymi zgadnieniami nie będziemy się jednak dalej zajmować i zwrócimy uwagę na inne makroskopowe przejawy owych silnych fluktuacji charakteryzujących układy krytyczne.

Charakterystyczną cechą układów krytycznych są z jednej strony rozbieżne ciepła właściwe oraz współczynniki ściśliwości a z drugiej strony znikanie pewnych wielkości w miarę zbliżania się do punktu krytycznego. Aby uściślić te pojęcia należy przede wszystkim określić możliwe sposoby zbliżania się do punktu krytycznego. Na dwuwymiarowym diagramie fazowym tych dróg jest nieskończenie wiele. Jednak tylko niektóre z nich są realizowane w pomiarach doświadczalnych i dlatego zasługują na szczególną uwagę. Należą do nich:

- izochora krytyczna: $n = n_c$
- krzywa współistnienia faz
- izoterma krytyczna: $T = T_c$

W przypadku izochory oraz krzywej współistnienia faz odległość od punktu krytycznego wygodnie jest mierzyć przy pomocy bezwymiarowego parametru $\tau = (T - T_c)/T_c$. Dane doświadczalne i badania teoretyczne pokazują, że wspomniane powyżej rozbieżności ciepeł właściwych oraz innych wielkości termodynamicznych mają charakter potęgowy. Jeżeli Q oznacza daną wielkość termodynamiczną to jej zachowanie na np. izochorze krytycznej w granicy $T \searrow T_c$ opisane jest następującym prawem

$$Q = Q_+ |\tau|^{-\lambda_+} \quad , \tag{6.23}$$

gdzie Q_+ oznacza tzw. amplitudę krytyczną związaną z danym prawem potęgowym, zaś λ_+ - wykładnik krytyczny. Analogiczny wzór obowiązuje także dla przypadku $T \nearrow T_c$, przy czym wówczas amplituda i wykładnik krytyczny oznaczone są odpowiednio Q_- i λ_-. Okazuje się jednak, że zarówno wyniki teoretyczne uzyskane dla dla różnych układów modelowych (patrz np. model Isinga omawiany w drugiej części skryptu) jak i bogate dane doświadczalne pokazują, że $\lambda_+ = \lambda_-$ co oznacza, że w praktyce nie ma potrzeby rozróżniania tych dwóch sytuacji gdy idzie o wartości wykładników krytycznych. Nadal jednak jest sens rozróżniać amplitudy krytyczne, gdyż $Q_+ \neq Q_-$.

Poniżej przedstawione są przykłady praw potęgowych charakteryzujących zachowanie się różnych wielkości termodynamicznych w pobliżu punktu krytycznego. We wzorach tych nie zostały oznaczone odpowiednie amplitudy krytyczne a jedynie wykładniki krytyczne:

- $c_V \sim |\tau|^{-\alpha}, \quad n = n_c$
- $\chi_T \sim |\tau|^{-\gamma}, \quad n = n_c$
- $n_l - n_g \sim |\tau|^{\beta}$, krzywa współistnienia faz
- $|p - p_c| \sim |n_l - n_g|^{\delta}, \quad T = T_c$,

gdzie n_l, oraz n_g oznaczają odpowiednio gęstości cieczy i gazu, zaś χ_T jest ściśliwością izotermiczną.

Analogiczne prawa potęgowe obowiązują także dla magnetyków w pobliżu ich punktu krytycznego zwanego punktem Curie. Jeżeli stan jednoosiowego ferrmagnetyka o stałej objętości oraz składzie chemicznym opisywać przy pomocy temperatury T oraz pola magnetycznego H to wtedy punkt krytyczny zadany jest poprzez $T_c, H_c = 0$ i

- $c_H \sim |\tau|^{-\alpha}, \quad H = 0$
- $\chi_T \sim |\tau|^{-\gamma}, \quad H = 0$
- $m \sim |\tau|^{\beta}, \quad H = 0$
- $|H| \sim |m|^{\delta}, \quad T = T_c \quad$,

gdzie m oznacza magnetyzację, zaś χ_T - izotermiczną podatność magnetyczną będącą magnetycznym odpowiednikiem izotermicznej ściśliwości dla płynów. Zwóćmy uwagę, że wykładniki krytyczne charakteryzujące odpowiadające sobie wielkości w przypadku płynów i magnetyków oznaczone zostały przy pomocy tych samych symboli, ale nie oznacza to, że wartości tych wykładników dla obu tych typów układów są *a priori* takie same.

Z wypisanymi powyżej prawami potęgowymi związanych jest wiele zagadnień. Pierwsze z nich dotyczy wartości wykładników krytycznych. A priori wartości określonego wykładnika krytycznego, np. α mogą być inne dla każdego badanego układu. Czy rzeczywiście tak jest czy też może dana wartość wykładnika krytycznego charakteryzuje wiele różnych układów fizycznych i w ten sposób staje się cechą charakterystyczną całej klasy układów. Przy okazji pojawia się pytanie czy zdefiniowane powyżej wykładniki krytyczne są - w ramach konkretnego układu fizycznego - od siebie niezależne czy też jest może tak, że znajomość niektórych spośród nich umożliwia wyznaczenie pozostałych. I gdyby prawdą było to, że dana wartość wykładnika charakteryzuje całą klasę układów, to czy ta zależność wartości jednych wykładników od innych przenosi się na ową całą klasę czy też nie. Inną kwestią jest odpowiedzenie na pytanie które cechy aktualnie analizowanego układu fizycznego determinują wartości towarzyszących mu wykładników krytycznych. Tego rodzaju pytań jest wiele lecz tylko na niektóre spośród nich można próbować odpowiedzieć w ramach termodynamiki. Dogłębna analiza tego rodzaju zagadnień wymaga zastosowania aparatu mechaniki statystycznej i wykracza daleko poza zakres tego skryptu.

Jednak w ramach termodynamiki można uzyskać pewne informacje o wykładnikach krytycznych. Pierwsza informacja dotyczy relacji, którą spełniają "magnetyczne" wykładniki α, β oraz γ zwanej nierównością Rushbrooka. Wynika ona z nierówności

$$c_H \geq \mu_0 v T \left[(\partial m/\partial T)_H \right]^2 / \chi_T \quad , \tag{6.24}$$

która z kolei wynika z udowodnionej poprzednio tożsamości termodynamicznej dla ciepeł właściwych c_H i c_M gdy $c_M \geq 0$. Podstawiając do powyższej nierówności prawa potęgowe charakteryzujące występujące w niej wielkości dla $T \nearrow T_c$, tj. $c_H \sim |\tau|^{-\alpha}$, $\chi_T \sim |\tau|^{-\gamma}$ oraz $(\partial m/\partial T)_H \sim |\tau|^{\beta-1}$ otrzymujemy

$$const \geq |\tau|^{\alpha+2(\beta-1)+\gamma} \quad , \tag{6.25}$$

gdzie $const > 0$, czyli właśnie nierówność Rushbrooka

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 \quad . \tag{6.26}$$

W ramach analizy termodynamicznej można udowodnić także inne nierówności spełniane przez wykładniki krytyczne, np. wykorzystując własności wypukłości odpowiednich potencjałów termodynamicznych dowodzi się nierównośći Griffitha

$$\alpha + \beta(\delta + 1) \geq 2 \quad . \tag{6.27}$$

Dowodu tej nierówności nie będziemy jednak tu przytaczać.

Druga informacja dotyczy wartości wykładników krytycznych charakteryzujących płyn opisywany równaniem stanu van der Waalsa (4.31). Znając wartości krytyczne parametrów stanu (6.20) oraz równanie stanu w postaci zredukowanej (6.22) oraz wprowadzając zmienne $\delta p = \bar{p} - 1 = (p - p_c)/p_c$, $\delta v = \bar{v} - 1 = (v - v_c)/v_c$ oraz τ otrzymamy równanie stanu van der Waalsa w natsępującej postaci

$$\delta p \left(2 + 7\delta v + 8\delta v^2 + 3\delta v^3\right) = -3\delta v^2 + 8\tau(1 + \delta v)^2 \quad . \tag{6.28}$$

Możemy teraz obliczyć wykładnik krytyczny δ charakteryzujący izotermę krytyczną. Kładąc $\tau = 0$ otrzymujemy dla $\delta v \ll 1$

$$\delta p = -\frac{3}{2}\delta v^3 \tag{6.29}$$

czyli $\delta_{vdW} = 3$. Podobnie, różniczkując obie strony równania (6.28) po δv i kład'ac następnie $\delta v = 0$ otrzymujemy $\chi_T \sim |\tau|^{-1}$ czyli $\gamma_{vdW} = 1$. Można także sprawdzić, że $\beta_{vdW} = 1/2$ oraz, że ciepło właściwe przy stałej objętości płynu van der Waalsa zmienia się skokowo przy przekraczaniu punktu krytycznego wzdłuż izochory krytycznej. Oznacza to, że zgodnie z formalną definicją wykładnika krytycznego α otrzymujemy $\alpha_{vdW} = 0$. Zwróćmy zatem uwagę, że tak wyznaczone wartości wykładników krytycznych dla płynu van der Waalsa spełniają zarówno nierówność Rushbrooka jak i Griffitha i w dodatku jako równości. Z drugiej jednak strony pomiary wykładników krytycznych dla dwutlenku węgla ($T_c = 304.2K, p_c = 72.8atm, \rho_c = 0.46g/cm^3$) oraz ksenonu ($T_c = 289.8K, p_c = 57.6atm, \rho_c = 1.11g/cm^3$) dają dla obu tych substancji w przybilżeniu $\alpha = 0.1$, $\beta = 0.325$, $\gamma = 1.24$, $\delta = 4.8$ (nie przytaczamy dokładności uzyskanych wyników). Widać, że wartości uzyskane dla płynu van der Waalsa różnią się od wartości dla dwutlenku węgla oraz ksenonu. Pojawia się zatem pytanie jakie właściwości modelowego płynu van der Waalsa wpływają na tę różnicę. Jednak aby odpowiedzieć na to oraz wiele innych pytań dotyczących właściwości krytycznych różnych substancji należy sięgnąć do bardziej fundamentalnego, mikroskopowego opisu tych substancji w ramach mechaniki statystycznej. Ta mikroskopowa analiza pozwala nie tylko obliczyć wartości wykładników krytycznych dla różnych układów ale także pozytywnie zweryfikować różne hipotezy zasygnalizowane powyżej, w szczególności te dotyczące uniwersalności obliczonych wartości wykładników krytycznych. Rozumiemy przez to taką właściwość układów krytycznych, iż wartości wykładników krytycznych są one takie same w ramach dość szerokich tzw. klas uniwersalności obejmujących układy pozornie bardzo się różniące takie np. jak dwutlenek węgla i jednoosiowy ferromagnetyk.

6.5 Nadprzewodnictwo

Diagram fazowy dla nadprzewodników I-go rodzaju wygodnie jest przedstawić w zmiennych temperatura T oraz natężenie zewnętrznego pola magnetycznego H_0. Faza nadprzewodząca zajmuje obszar ograniczony krzywą $H_0 = H_c(T) = \bar{H}\left(1 - (T/T_c)^2\right)$ (np. dla ołowiu $T_c = 7.2K$). Dla $T > T_c$ nie istnieje faza nadprzewodząca. Z kolei gdy $T < T_c$ to faza nadprzewodząca może się pojawić, ale pole magnetyczne o odpowiednio dużym natężeniu, tj. $H > H_c(T)$ niszczy ten stan. Przypomnijmy, że charakterystyczną cechą układu w stanie nadprzewodzącym jest występowanie tzw. efektu Meissnera-Ochsenfelda: wewnątrz próbki $B = 0$. W związku z tym często spotykamy się ze stwierdzeniem, że stan nadprzewodzący można traktować jako stan idealnego diamagnetyka, tj. stan, w którym $m = -H$. Ponieważ jednak wewnątrz

próbki w stanie nadprzewodzącym nie płyną prądy objętościowe to nie ma powodów by stan takiej próbki opisywać przy pomocy wektorów $\vec{H}$ oraz $\vec{M}$. Fakty te powodują, że dyskusja termodynamicznych własności materiałów nadprzewodzących staje się skomplikowana. Wprawdzie na poziomie czysto formalnym można do opisu nadprzewodników wykorzystać magnetyczny odpowiednik entalpii swobodnej $dG = -SdT - \mathcal{M}dB_0$, jednak we wzorze tym wielkość $\mathcal{M}$ nie oznacza momentu magnetycznego próbki (tak jak to jest np. dla paramagnetyków) ale związana jest z prądami powierzchniowymi. Mimo to można pokazać, że dla próbki w kształcie bardzo długiego walca skierowanego wzdłuż kierunku zewnętrznego pola zachodzi związek $\mathcal{M} = -\mathcal{V}\mathcal{H}_l$.
Aby otrzymać odpowiednik równania Clapeyrona-Clausiusa dla przemiany fazowej stan normalny - stan nadprzewodzący należy przyrównać do siebie zmiany potencjału G obliczone dla każdej z faz wzdłuż krzywej wspólistnienia $H = H_c(T)$. Zakładając, że objętość próbki nie ulega zmianie podczas przemiany fazowej otrzymujemy

$$S_s - S_n = \mu_0 V H_c \frac{dH_c}{dT} \quad . \tag{6.30}$$

przy czym wielkości opatrzone indeksami n oraz s odnoszą się odpowiednio do stanu normalnego i nadprzewodzącego. Ponieważ $\frac{dH_c}{dT} < 0$ dla $T > 0$ to widać, że $S_s < S_n$ czyli zgodnie z mikroskopową interpretacją entropii jako miary nieuporządkowania w systemie (patrz Część II skryptu) stan nadprzewodzący jest bardziej uporządkowany niż stan normalny. Obserwacja ta znajduje odzwierciedlenie w mikroskopowej teorii zjawiska nadprzwodnictwa. Po obustronnym zróżniczkowaniu po temperaturze powyższego równania otrzymujemy

$$C_s - C_n = \mu_0 T V \left[\left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c V \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right] \quad . \tag{6.31}$$

Widać, że dla $T < T_c$ mamy $S_n - S_s \neq 0$ natomiast w punkcie $T = T_c$ mamy $S_n - S_s = 0$ oraz $C_n - C_s = -4\mu_0 \bar{H}^2/T_c$. A zatem przemiana ze stanu normalnego do nadprzewodzącego jest pierwszego rodzaju dla $T < T_c$ oraz drugiego rodzaju (według klasyfikacji Ehrenfesta) w punkcie $T = T_c$.

Część II

Mechanika statystyczna

Rozdział 7

Podstawy klasycznej mechaniki statystycznej

7.1 Wprowadzenie

Termodynamika, którą zajmowaliśmy się w ubiegłym semestrze, pozwala nam na znalezienie związków pomiędzy różnymi wielkościami opisującymi układ makroskopowy, nie pozwala nam jednak na zalezienie jawnych zależności między wielkościami makroskopowymi i mikroskopowymi. Ten właśnie problem stanowi domenę fizyki statystycznej.

Rozważmy układ N cząsteczek gazu zamkniętych w trójwymiarowym naczyniu o objętości V. Mikroskopowy stan układu w chwili czasu t określony jest przez położenia uogólnione $\vec{q_1}(t), \ldots, \vec{q_N}(t)$ oraz pędy uogólnione $\vec{p_1}(t), \ldots, \vec{p_N}(t)$ cząsteczek - jest więc on reprezentowany przez punkt w $6N$-wymiarowej przestrzeni fazowej układu. Ewolucja czasowa położeń i pędów cząsteczek opisana jest równaniami Hamiltona. Oczywiście do określenia mikroskopowego stanu układu moglibyśmy posłużyć się równoważnie zestawem położeń i prędkości uogólnionych, a ewolucję wyznaczać poprzez równania Lagrange'a, lecz będziemy stosować formalizm kanoniczny jako wygodniejszy w obliczeniach. Hamiltonian układu ma postać następującą

$$
\begin{aligned}
H(\vec{q_1}, \ldots, \vec{q_N}, \vec{p_1}, \ldots, \vec{p_N}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^{\,2}}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{i-1} V(|\vec{q_i} - \vec{q_j}|) = \\
\sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N} V(|\vec{q_i} - \vec{q_j}|) \quad ,
\end{aligned}
\tag{7.1}
$$

przy czym przyjęliśmy, że w układzie nie występują oddziaływania więcej niż dwuciałowe. Energia potencjalna wzajemnego oddziaływania dwóch cząsteczek $V(|\vec{q_i} - \vec{q_j}|)$ zależy wyłącznie od ich wzajemnej odległości. Zauważmy iż w hamiltonianie (7.1) nie jest zawarta informacja o kształcie naczynia; musimy dodatkowo nałożyć warunki ograniczające dopuszczalne położenia cząsteczek, np. podczas całkowania po położeniach cząsteczek zamkniętych w naczyniu o objętości V oraz zadanym kształcie. Inną możliwością uwzględnienia kształtu naczynia jest dodanie do hamiltonianu energii potencjalnej oddziaływania cząsteczek ze ściankami naczynia w postaci modelowanej przez funkcję :

$$
\Delta H(q_1, \ldots, q_N) = \sum_{i=1}^{N} V_V(\vec{q_i}) \quad , \tag{7.2}
$$

gdzie

$$V_V(q_i) = \begin{cases} 0 & \text{dla „}\vec{q_i}\text{ zawartego w naczyniu“} \\ \infty & \text{dla „pozostałych }\vec{q_i}\text{“} \end{cases} \quad . \tag{7.3}$$

W dalszej części będziemy zazwyczaj stosowali pierwszy sposób uwzględniania kształtu naczynia.

Aby wyznaczyć ruch cząstek musimy rozwiązać równania Hamiltona :

$$\dot{\vec{q_i}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p_i}} \quad \wedge \quad \dot{\vec{p_i}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q_i}} \quad , \tag{7.4}$$

gdzie $i = 1, \ldots, N$. Jest to układ $6N$ równań różniczkowych. Aby jego rozwiązanie było określone jednoznacznie należy zadać $6N$ warunków początkowych :

$$\vec{q_1}(0), \ldots, \vec{q_N}(0), \vec{p_1}(0), \ldots, \vec{p_N}(0) \quad . \tag{7.5}$$

Oszacujemy teraz liczbę N. Jak wiemy z elementarnego kursu fizyki liczba cząsteczek gazu doskonałego zawartych w 1 cm^3 naczynia jest równa liczbie Loschmidta N_L mającej w warunkach normalnych wartość

$$N_L = 2,6868 \cdot 10^{19}\mathrm{cm}^{-1} \quad . \tag{7.6}$$

Wynika stąd że w typowym przypadku liczba cząsteczek badanego układu jest tak duża, że praktycznie wyklucza możliwość pełnego wyznaczenia ewolucji czasowej układu. Jednak jak wskazaliśmy na początku rozdziału naszym celem nie jest wyznaczenie ewolucji czasowej położeń i pędów poszczególnych cząsteczek, a jedynie pewnej niewielkiej liczby wielkości makroskopowych. Aby uzyskać informacje o tych wielkościach makroskopowych należy dokonać uśrednienia odpowiednich wielkości mikroskopowych.

Rozważmy pewną, zależną od czasu, funkcję mikroskopowego stanu układu $A(t) = A(q(t), p(t))$, gdzie wprowadziliśmy skrótowe oznaczenie :

$$(q,p) = (\vec{q_1}, \ldots, \vec{q_N}, \vec{p_1}, \ldots, \vec{p_N}) \quad . \tag{7.7}$$

Definiujemy wielkość makroskopową $\bar{A}$ jako uśrednioną po czasie wartość zmiennej dynamicznej $A(q,p)$.

$$\bar{A} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T A(t)dt = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T A(q(t),p(t))dt \quad . \tag{7.8}$$

Obliczenie tej całki wymaga znajomości $q(t), p(t)$, a zatem uprzedniego rozwiązania równań ruchu. Ponieważ analitycznie nie da się tego zrobić często odwołujemy się do metod numerycznych zastosowanych do niewielkiej (w porównaniu z 10^{19}) liczby cząsteczek modelowanego układu. Taki sposób analizy własności układu nazywa się metodą dynamiki molekularnej (MD). W metodzie MD za pomocą komputera rozwiązuje się równania ruchu dla układu cząsteczek (np. dla $N = 10^4$) stosując metodę dyskretyzacji (krok czasowy o wielkości np. 10^{-14} s). Umożliwia to obliczenie średniej po czasie

$$\frac{1}{T}\int_0^T A(t)dt \quad , \tag{7.9}$$

przy czym skończony czas uśredniania T dobierany jest w ten sposób optymalny, tak by przy jego zwiększaniu wartość średniej nie ulegała zmianie.

Alternatywnym do obliczania średniej po czasie podejściem do problemu jest zastosowanie koncepcji zespołu statystycznego. Każdą sytuację makroskopową, określoną np. poprzez energię układu E, objętość V i liczbę cząsteczek N, możemy bowiem zrealizować na wiele sposobów mikroskopowych. Rozważmy więc wielką liczbę kopii układu. Każda z nich choć jest scharakteryzowana przez takie same warunki makroskopowe może różnić się od pozostałych na poziomie mikroskopowym. Taki zespół kopii rozważanego układu znajdujących się w różnych stanach mikroskopowych nazywamy *zespołem statystycznym*. Każdemu zespołowi statystycznemu odpowiada zatem pewien układ punktów w przestrzeni fazowej. Gdy wyobrazimy sobie, że punkty te są - w granicy nieskończonej liczby kopii układu należących do zespołu statystycznego - rozłożone w sposób ciągły, to na przestrzeni fazowej możemy określić funkcję rozkładu $\rho(q,p,t)$ zdefiniowaną jako gęstość prawdopodobieństwa znalezienia w chwili czasu t układu w stanie (q,p). A zatem iloczyn

$$\rho(q,p,t)dqdp \tag{7.10}$$

jest proporcjonalny do prawdopodobieństwa znalezienia w chwili czasu t (w zespole statystycznym) układu leżącego w przestrzeni fazowej w elemencie objętości $]q;q+dq[\times]p;p+dp[$, czyli jest proporcjonalny do stosunku liczby układów w chwili czasu t o stanach w przedziale $]q;q+dq[\times]p;p+dp[$ do całkowitej liczby układów w zespole. Dokładniej, miarę objętości w przestrzeni fazowej przyjmujemy jako

$$d\Gamma = \frac{dq \cdot dp}{N! \cdot h^{3N}} \quad . \tag{7.11}$$

Występujący w powyższym wzorze czynnik $N!$ związany jest z nierozróżnialnością kwantowych cząstek identycznych, zaś h^3 (h - stała Plancka) jest (związaną z zasadą nieoznaczoności Heisenberga) miarą elementarnej komórki w przestrzeni fazowej jednej cząstki.

Mając dany zespół statystyczny możemy w ślad za Gibbsem wyznaczyć wartość średnią wielkości dynamicznej A w sposób następujący

$$\langle A(t) \rangle = \int A(p,q)\rho(p,q,t)d\Gamma \quad . \tag{7.12}$$

Jest to tzw. średnia po zespole. O ile w przypadku średniej po czasie wielkości $q(t), p(t)$ były jednoznacznie wyznaczone poprzez warunki początkowe, o tyle zmienne q,p we wzorze na średnią po zespole są wielkościami przypadkowymi.

Pojawia się tu pytanie czy zdefiniowana powyżej wartość średniej po zespole jest równa wartości średniej po czasie, a jeśli tak to przy spełnieniu jakich warunków. Pytanie to stanowi istotę zagadnienia ergodycznego, które rozpatrzymy w rozdziale 8.

7.2 Twierdzenie Liouville'a

W poprzednim podrozdziale wprowadziliśmy pojęcie zespołu statystycznego oraz funkcji rozkładu. Teraz musimy znaleźć metodę, która pozwoli nam na jej skonstruowanie. W tym celu wykorzystamy znane z mechaniki klasycznej twierdzenie Liouville'a o niezmienniczości objętości w przestrzeni fazowej.

W chwili początkowej ($t=0$) punkty reprezentujące układy należące do zespołu statystycznego zajmują pewien obszar G_0 w przestrzeni fazowej. Po czasie t punkty te zmienią swoje położenie zajmując obszar G_t. Objętość w przestrzeni fazowej definiujemy jako całkę z miary objętości po interesującym nas obszarze. Stąd :

$$\mu_0 = \int_{G_0} \frac{dq(0) \cdot dp(0)}{N! h^{3N}} \quad , \tag{7.13}$$

$$\mu_t = \int_{G_t} \frac{dq(t) \cdot dp(t)}{N! h^{3N}} \quad . \tag{7.14}$$

Twierdzenie Liouville'a orzeka :

$$\mu_0 = \mu_t \quad . \tag{7.15}$$

W celu jego udowodnienia w wyrażeniu na μ_t dokonajmy zamiany zmiennych :

$$(q(t), p(t)) \to (q(0), p(0)) \quad , \tag{7.16}$$

tj

$$q(t) = q(q(0), p(0), t) \quad , \tag{7.17a}$$

$$p(t) = p(q(0), p(0), t) \quad . \tag{7.17b}$$

Wówczas :

$$\mu_t = \int_{G_t} \frac{dq(t) \cdot dp(t)}{N! h^{3N}} = \int_{G_0} J \frac{dq(0) \cdot dp(0)}{N! h^{3N}} \quad , \tag{7.18}$$

gdzie $J = \frac{\partial(q(t),p(t))}{\partial(q(0),p(0))}$ oznacza jakobian zamiany zmiennych :

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial q_{1x}(t)}{\partial q_{1x}(0)} & \frac{\partial q_{1x}(t)}{\partial q_{1y}(0)} & \dots & \frac{\partial q_{1x}(t)}{\partial p_{Nz}(0)} \\ \frac{\partial q_{1y}(t)}{\partial q_{1x}(0)} & \frac{\partial q_{1y}(t)}{\partial q_{1y}(0)} & \dots & \frac{\partial q_{1y}(t)}{\partial p_{Nz}(0)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial p_{Nz}(t)}{\partial q_{1x}(0)} & \frac{\partial p_{Nz}(t)}{\partial q_{1y}(0)} & \dots & \frac{\partial p_{Nz}(t)}{\partial p_{Nz}(0)} \end{vmatrix} \quad . \tag{7.19}$$

Zauważmy, że korzystając z własności jakobianu można rozpisać :

$$J = \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t'), p(t'))} \cdot \frac{\partial(q(t'), p(t'))}{\partial(q(0), p(0))} \quad . \tag{7.20}$$

Obliczmy pochodną J w punkcie t' :

$$\begin{aligned} &\frac{dJ}{dt}|_{t=t'} = \\ &\quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t'), p(t'))} \cdot \frac{\partial(q(t'), p(t'))}{\partial(q(0), p(0))}\right)|_{t=t'} = \frac{\partial(q(t'), p(t'))}{\partial(q(0), p(0))} \frac{d}{dt} \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t'), p(t'))}|_{t'=t} \quad . \end{aligned} \tag{7.21}$$

Dokonajmy ujednolicenia oznaczeń wprowadzając :

$$x_\alpha = q_\alpha(t) \quad \wedge \quad x_{3N+\alpha} = p_\alpha(t) \quad \text{gdzie } \alpha = 1, \dots, 3N \quad , \tag{7.22}$$

$$y_\alpha = q_\alpha(t') \quad \wedge \quad y_{3N+\alpha} = p_\alpha(t') \quad \text{gdzie } \alpha = 1, \dots, 3N \tag{7.23}$$

oraz

$$\beta = \frac{d}{dt} \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial q(t'), p(t'))} \quad . \tag{7.24}$$

Wówczas możemy zapisać :

$$\begin{aligned} \beta|_{y=x} &= \frac{d}{dt} \frac{\partial(x_1, \dots, x_{6N})}{\partial y_1, \dots, y_{6N})}|_{y=x} = \\ &\sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial(x_1, \dots, x_{i-1}, \dot{x_i}, x_{i+1}, \dots, x_{6N})}{\partial(y_1, \dots, y_{6N})}|_{y=x} = \\ &\sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial(x_1, \dots, x_{i-1}, \dot{x_i}, x_{i+1}, \dots, x_{6N})}{\partial(x_1, \dots, x_{6N})} \quad . \end{aligned} \tag{7.25}$$

Rozpisując pojedynczy składnik sumy uzyskujemy :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_1} & \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} & \dots & \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_{6N}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix} = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} \quad . \tag{7.26}$$

Stąd :

$$\beta = \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \quad . \tag{7.27}$$

Uwzględniając równania Hamiltona (7.4) uzyskujemy :

$$\beta = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) \quad , \tag{7.28}$$

skąd :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = 0 \Rightarrow \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = \text{const} \quad . \tag{7.29}$$

Wartość stałej wyznaczamy podstawiając $t = 0$.

$$\frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = \frac{\partial(q(0), p(0))}{\partial(q(0), p(0))} = 1 \quad . \tag{7.30}$$

Po ostatecznym podstawieniu do wzoru uzyskujemy :

$$\mu_t = \int_{G_t} \frac{dq(t)dp(t)}{N! h^{3N}} = \int_{G_0} \frac{dq(0)dp(0)}{N! h^{3N}} = \mu_0 \quad . \tag{7.31}$$

Korzystając z twierdzenia Liouville'a w wersji infinitezymalnej

$$dq(t)dp(t) = dq(0)dp(0) \tag{7.32}$$

oraz z faktu, że wielkość $\rho(q(t), p(t), t)dq(t)dp(t)$ (proporcjonalna do liczby układów w zespole, które w chwili t znajdują się w elemencie objętości $dq(t)dp(t)$ jest stała w czasie tj.

$$\rho(q(t), p(t), t)dq(t)dp(t) = \rho(q(0), p(0), 0)dq(0)dp(0) \tag{7.33}$$

wynika że

$$\rho(q(0), p(0), 0) = \rho(q(t), p(t), t) \quad . \tag{7.34}$$

Równanie to nosi nazwę równania Liouville'a. Wprowadzając oznaczenia:

$$\Gamma(0) = (q(0), p(0)) \quad , \tag{7.35}$$

$$\Gamma(t) = (q(t), p(t)) \tag{7.36}$$

możemy je przepisać w postaci :

$$\rho(\Gamma(0), 0) = \rho(\Gamma(t), t) \quad . \tag{7.37}$$

Wyprowadzimy teraz różniczkową postać równania Liouville'a korzystając z postaci

$$\rho(\Gamma(t), t) = \rho(\Gamma(t + dt), t + dt) \quad . \tag{7.38}$$

Prawą stronę równania rozwijamy w potęgach dt.

$$\rho(\Gamma(t + dt), t + dt) = \rho(\Gamma(t), t) + \sum_{i=1}^{3N}(\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i dt + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i dt + \frac{\partial \rho}{\partial t}dt + O(dt^2) \quad , \tag{7.39}$$

uzyskując w ten sposób zależność

$$\left(\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) + \frac{\partial \rho}{\partial t}\right) dt + O(dt^2) = 0 \quad . \tag{7.40}$$

Dzieląc obustronnie przez dt i przechodząc do granicy $dt \to 0$ uzyskujemy :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N}\left(-\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right) \quad . \tag{7.41}$$

Wykorzystując równania Hamiltona i definicję nawiasów Poissone'a możemy zapisać :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} \quad . \tag{7.42}$$

Na podstawie uzyskanego wzoru możemy wskazać na pewną analogię z przepływem cieczy. Liczba punktów w przestrzeni fazowej nie ulega zmianie w czasie; podobnie w przypadku przepływu cieczy materia nie jest ani kreowana ani anihilowana, a może się jedynie przenosić z miejsca na miejsce. Konsekwencją tego jest równanie ciągłości dla cieczy, które ma postać :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(n \cdot \vec{v}) \quad , \tag{7.43}$$

gdzie $n(\vec{r}, t)$ oznacza skalarne pole gęstości cieczy, a $\vec{v}(\vec{r}, t)$ wektorowe pole prędkości cieczy. Jeżeli utożsamimy

$$n(\vec{r}, t) \to \rho(q, p, t) \tag{7.44}$$

oraz

$$\vec{v} \to (\dot{q}, \dot{p}) = (\dot{\vec{q_1}}, \ldots, \dot{\vec{q_N}}, \dot{\vec{p_1}}, \ldots, \dot{\vec{p_N}}) \tag{7.45}$$

to równanie ciągłości przybiera postać

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial}{\partial \vec{q_i}}(\rho\dot{\vec{q_i}}) + \frac{\partial}{\partial \vec{p_i}}(\rho\dot{\vec{p_i}})\right) = 0 \quad , \tag{7.46}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N}(\dot{\vec{q_i}}\frac{\partial \rho}{\partial \vec{q_i}} + \rho\frac{\partial \dot{\vec{q_i}}}{\partial \vec{q_i}} + \dot{\vec{p_i}}\frac{\partial \rho}{\partial \vec{p_i}} + \rho\frac{\partial \dot{\vec{p_i}}}{\partial \vec{p_i}}) = 0 \quad , \tag{7.47}$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_{i=1}^{N}(\dot{\vec{q_i}}\frac{\partial\rho}{\partial\vec{q_i}}+\dot{\vec{p_i}}\frac{\partial\rho}{\partial\vec{p_i}})=0 \quad . \tag{7.48}$$

Uzyskaliśmy w ten sposób różniczkową postać równania Liouville'a.

W stanie równowagi rozkład nie zależy od czasu tj.

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=0 \quad . \tag{7.49}$$

Średnia po zespole statystycznym z zależnej od czasu zmiennej dynamicznej $A(q,p)$ ma wówczas postać :

$$\langle A\rangle=\int A(q,p)\rho(q,p)d\Gamma \quad . \tag{7.50}$$

Z równania Liouville'a (7.42) wynika, iż w stanie równowagi funkcja rozkładu powinna wyrażać się przez kombinacje zmiennych p i q stanowiące całki ruchu tj. będące stałymi w czasie ruchu zamkniętego podukładu. Pamiętamy jednak, iż funkcja rozkładu dla dwóch niezależnych podukładów jest równa iloczynowi funkcji rozkładu poszczególnych podukładów. Stąd po zlogarytmowaniu stronami dostajemy

$$\ln\rho_{1,2}=\ln\rho_1+\ln\rho_2 \quad . \tag{7.51}$$

Ponieważ logarytm funkcji rozkładu jest wielkością addytywną więc winien zależeć od addytywnych całek ruchu. Z mechaniki klasycznej wiemy, iż są to : liczba cząstek N, całkowita energia E, całkowity pęd $\vec{P}$ oraz całkowity moment pędu $\vec{J}$. Musimy pamiętać, iż pęd oraz moment pędu zazwyczaj nie są całkami ruchu w przypadku gdy uwzględniamy oddziaływanie ze ściankami.

W dalszej części skryptu będziemy z zasady rozpatrywać układy, dla któtych $\vec{P}=0$ oraz $\vec{J}=0$. Oznacza to że dla układu o zadanej liczbie cząsteczek funkcja rozkładu jest funkcją całkowitej energii układu oraz dodatkowo ewentualnych parametrów intensywnych charakteryzujących układ.

7.3 Zespół mikrokanoniczny

Podstawowym postulatem klasycznej mechaniki statystycznej w odniesieniu do układów o ustalonej objętości V, liczbie cząsteczek N oraz energii E (z dokładnością do ΔE) - czyli do układów izolowanych - jest postulat równych prawdopodobieństa a priori : w przypadku gdy układ jest w równowadze termodynamicznej, jego stanem może być z równym prawdopodobieństwem dowolny ze stanów mikroskopowych zgodnych z warunkami makroskopowymi.

Z postulatu równych prawdopodobieństw a priori wynika iż w równowadze termodynamicznej układ liczący N cząsteczek w objętości V oraz o całkowitej energii równej E z dokładnością do ΔE należy do zespołu mikrokanonicznego opisywanego funkcją rozkładu

$$\rho_{mik}(p,q)=\begin{cases}\frac{1}{\Omega(E,V,N,\Delta E)} & \text{dla} \quad E<H(q,p)<E+\Delta E\\ 0 & \text{dla} \quad H(q,p)\notin]E,E+\Delta E[\end{cases} \quad . \tag{7.52}$$

Wyrażając zależność słowami możemy stwierdzić że między hiperpowierzchniami E i $E+\Delta E$ w przestrzeni fazowej prawdopodobieństwo jest stałe, różne od zera, natomiast w pozostałym obszarze - równe zeru. Warunek odpowiada postulatowi równych prawdopodobieństw a priori. Ponieważ funkcja rozkładu jest unormowana do jedności to :

$$1=\int\rho_{mik}(q,p)d\Gamma=\int_{E\leq H(q,p)\leq E+\Delta E}\frac{1}{\Omega(E,V,N,\Delta E)}d\Gamma \quad . \tag{7.53}$$

Stąd :

$$\Omega(E, V, N, \Delta E) = \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} d\Gamma \quad . \tag{7.54}$$

Funkcja $\Omega(E, V, N, \Delta E)$ stanowi miarę obszaru między hiperpowierzchniami - określa liczbę stanów mikroskopowych zgodnych z określonymi warunkami makroskopowymi.

7.4 Entropia

Mikroskopowa definicja entropii ma postać :

$$S = -k_B \langle \ln(\rho) \rangle \quad , \tag{7.55}$$

gdzie k_B jest *stałą Boltzmanna*

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \quad . \tag{7.56}$$

W zasadzie tak zdefiniowaną wielkość należałoby nazwać entropią mikroskopową i następnie odpowiedzieć na pytanie, czy jest to ta sama entropia, która występuje w termodynamice fenomenologicznej. Addytywność entropii jest zagwarantowana przez addytywność logarytmu funkcji rozkładu, trudniejszym zadaniem jest wykazanie tych własności, które wynikają z drugiej zasady termodynamiki. Problem ten jedynie sygnalizujemy - nie będziemy się nim tu zajmować.

Podstawiając jawną postać funkcji rozkładu w rozkładzie mikrokanonicznym uzyskujemy

$$S = -k_B \int \rho \ln \rho d\Gamma = -k_B \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) d\Gamma = \\ -k_B \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} d\Gamma = -k_B \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) \Omega = k_B \tag{7.57}$$

Entropia w rozkładzie mikrokanonicznym jest zatem równa

$$S_1(E, V, N, dE) = k_B \ln \Omega(E, V, N, \Delta E) \quad . \tag{7.58}$$

Często jednakże spotykamy się z dwiema innymi definicjami entropii

$$S_2 = k_B \ln \Sigma \quad , \tag{7.59}$$

gdzie

$$\Sigma(E, V, N) = \int_{H(q,p) \leq E} d\Gamma = \int \Theta(E - H(q,p)) d\Gamma \tag{7.60}$$

oraz

$$S_3 = k_B \ln(\omega \cdot E) \quad , \tag{7.61}$$

gdzie

$$\omega(E, V, N) = \int \delta(H(q,p) - E) d\Gamma \tag{7.62}$$

Jaki jest związek między tymi trzema definicjami ? Jak łatwo zauważyć

$$S_1 \neq S_2 \neq S_3 \quad . \tag{7.63}$$

Dlaczego więc wszystkie te wzory określamy jako definicje entropii ? Aby odpowiedzieć na to pytanie rozważymy ważne pojęcie granicy termodynamicznej. Przechodzenie do granicy termodynamicznej oznacza rozważanie układów o coraz większej objętości V i liczbie cząstek N, ale takich że iloraz

$$\frac{N}{V} = n \tag{7.64}$$

pozostaje stały. Celem przejścia do granicy termodynamicznej jest uniezależnienie zachowania układu od specyficznych dla danego przypadku warunków brzegowych np. związanych ze ściankami naczynia, w którym zamknięty jest gaz. Należy jednak pamiętać, iż jest to możliwe jedynie w przypadku zwiększania objętości w sposób „niepatologiczny“, równomierny we wszystkich kierunkach. Granicę termodynamiczną będziemy oznaczać symbolem

$$\lim_{\infty} = \lim_{\substack{N\to\infty \\ V\to\infty \\ n=\mathrm{const}}} \quad . \tag{7.65}$$

Wielkości ekstensywne takie jak np. energia wewnętrzna U, entropia S są wrażliwe na przechodzenie do granicy termodynamicznej, podczas gdy wielkości intensywne są niezależne. Pamiętajmy, że intensywne są w szczególności: temperatura T, ciśnienie p, potencjał chemiczny μ a także

$$u = \frac{U}{N}, \quad s = \frac{S}{N}, \quad \frac{1}{n} = \frac{V}{N} \quad . \tag{7.66}$$

Wykażemy teraz że :

$$\lim_{\infty} \frac{S_1}{N} = \lim_{\infty} \frac{S_2}{N} = \lim_{\infty} \frac{S_3}{N} \quad . \tag{7.67}$$

Z definicji :

$$\begin{aligned} \Omega(E,V,N,\Delta E) = \int_{E\leq H(q,p)\leq E+\Delta E} d\Gamma = \int_{H(q,p)\leq E+\Delta E} d\Gamma - \int_{H(q,p)\leq E} d\Gamma = \\ \Sigma(E+\Delta E,V,N) - \Sigma(E,V,N) \quad . \end{aligned} \tag{7.68}$$

Rozwinijamy $\Sigma(E+\Delta E,V,N)$ w szereg Maclaurina względem ΔE :

$$\Sigma(E+dE,V,N) = \Sigma(E,V,N) + \frac{\partial\Sigma(E,V,N)}{\partial E}\Delta E + O(\Delta E^2) \quad , \tag{7.69}$$

co prowadzi do zależności

$$\Omega(E,V,N,dE) = \frac{\partial\Sigma(E,V,N)}{\partial E} dE + O(dE^2) \quad . \tag{7.70}$$

Znajdziemy jawną postać pochodnej $\Sigma(E,V,N)$

$$\frac{\partial\Sigma(E,V,N)}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E}\int \Theta(E-H(q,p))d\Gamma \quad . \tag{7.71}$$

Wchodząc z różniczkowaniem pod znak całki

$$\frac{\partial\Sigma(E,V,N)}{\partial E} dE = \int \frac{\partial}{\partial E}\Theta(E-H(q,p))d\Gamma = \int \delta(E-H(q,p))d\Gamma \tag{7.72}$$

i porównując z definicją (7.62) uzyskujemy

$$\frac{\partial \Sigma(E,V,N)}{\partial E} = \omega(E,V,N) \quad , \tag{7.73}$$

czyli

$$\Omega(E,V,N,\Delta E) = \omega(E,V,N)\Delta E + O(\Delta E^2) \quad . \tag{7.74}$$

Wykażemy teraz równoważność pierwszej i trzeciej definicji entropii. Z dokładnością do wyrazów rzędu pierwszego

$$\begin{aligned} s_1 = & \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} \ln(\Omega(E,V,N,\Delta E)) = \\ & \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} \ln(\omega(E,V,N)\Delta E) = \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} (\ln(\omega(E,V,N)E) + \ln(\frac{\Delta E}{E})) = \\ & \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} \ln(\omega(E,V,N)E) = s_3 \quad . \end{aligned} \tag{7.75}$$

Niech będzie dana funkcja $A(q,p)$. Jej wartość średnią możemy wyznaczyć za pomocą wzoru

$$\begin{aligned} < A >= & \frac{\int A(q,p)\delta(H(q,p)-E)d\Gamma}{\int \delta(H(q,p)-E)d\Gamma} = \\ & \frac{\int A(x_1,\dots,x_{6N})\delta(H(x_1,\dots,x_{6N})-E)dx_1\dots dx_2}{\int \delta(H(x_1,\dots,x_{6N})-E)dx_1\dots dx_{6N}} \quad . \end{aligned} \tag{7.76}$$

Dokonujemy zamiany zmiennych :

$$(x_1,\dots,x_{6N-1},x_{6N}) \rightarrow (x_1,\dots,x_{6N-1},e) \quad , \tag{7.77}$$

gdzie $e = H(x)$. Jakobian zamiany możemy wyrazić

$$\frac{\partial(x_1,\dots,x_{6N})}{\partial(x_1,\dots,x_{6N-1},e)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & \frac{\partial x_1}{\partial e} \\ 0 & 1 & \dots & 0 & \frac{\partial x_2}{\partial e} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ 0 & 0 & \dots & 1 & \frac{\partial x_{6N-1}}{\partial e} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \frac{\partial x_{6N}}{\partial e} \end{vmatrix} = \frac{\partial x_{6N}}{\partial e} = \frac{1}{\frac{\partial e}{\partial x_{6N}}} = \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} \quad . \tag{7.78}$$

W ten sposób uzyskujemy wzór na wartość średnią A w postaci

$$\begin{aligned} < A >= & \frac{\int \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} A(x_1,\dots,x_{6N-1},e)\delta(e-E)dx_1\dots dx_{6N-1}de}{\int \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}}\delta(e-E)dx_1\dots dx_{6N-1}de} = \\ & \frac{\int_{H(x)=E} \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} A(x_1,\dots,x_{6N-1},e)dx_1\dots dx_{6N-1}de}{\int_{H(x)=E} \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} dx_1\dots dx_{6N-1}de} \quad . \end{aligned} \tag{7.79}$$

Z prostej analizy wektorowej wynika iż miara $dx_1\dots dx_{6N-1}$ może być wyrażona za pomocą żrzutowanejńa kierunek x_{6N} miary na hiperpowierzchni energii

$$dx_1\dots dx_{6N-1} = d\sigma_E \cdot \cos(\widehat{(x_{6N})}, \nabla H) = d\sigma_E \cdot \frac{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}}{|\nabla H|} \tag{7.80}$$

więc

$$< A >= \frac{\int_{H(x)=E} A(x)\frac{d\sigma_E}{|\nabla H|}}{\int_{H(x)=E} \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|}} \quad . \tag{7.81}$$

Wyrażenie

$$\frac{d\sigma_E}{|\nabla H|} = d\mu \tag{7.82}$$

stanowi niezmienniczą miarę, względem której całkujemy po hiperpowierzchni energii E.

7.5 Zespół kanoniczny Gibbsa

W ramach zespołu mikrokanonicznego rozważaliśmy układy o określonej energii, objętości i liczbie cząstek. W zastosowaniach praktycznych znacznie częściej mamy do czynienia z układami o ustalonej objętości V, liczbie cząstek N i temperaturze T. Stałość temperatury zapewniona jest poprzez kontakt termiczny z termostatem, tj. układem na tyle dużym, że wymiana energii z innym układem nie powoduje zmiany jego temperatury. Zespół statystyczny takich układów nosi nazwę zespołu kanonicznego Gibbsa, a gęstość prawdopodobieństwa znalezienia układu w stanie (q,p) przy zadanych warunkach makroskopowych T, V, N wyraża się wzorem

$$\rho(q,p) = \frac{1}{Q(T,V,N)} \exp(-\beta \cdot H(q,p)) \quad , \tag{7.83}$$

gdzie $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Czynnik normalizacyjny $Q(T,V,N)$ nosi nazwę kanonicznej sumy statystycznej (sumy stanów) i jest wyznaczany z warunku normalizacji rozkładu :

$$\int \rho(q,p) d\Gamma = 1 \Rightarrow Q(T,V,N) = \int \exp(-\beta \cdot H(q,p)) d\Gamma \quad . \tag{7.84}$$

Postaramy się teraz uzasadnić rozkład kanoniczny korzystając z postulatu równych prawdopodobieństw a priori. W tym celu rozważamy mikrokanoniczny zespół statystyczny składający się z układów zamkniętych, spośród których każdy składa się z kolei z termostatu o temperaturze T i interesującego nas układu fizycznego. Hamiltonian takiego złożonego układu możemy zapisać jako :

$$H = H_{uklad}(q,p) + H_{termostat}(q',p') + \delta H(q,p,q',p') \tag{7.85}$$

gdzie ostatni człon opisuje oddziaływanie między układem i termostatem ustalające stan wzajemnej równowagi. Choć obecność tego oddziaływania jest ważna z punktu widzenia konstrukcji zespołu, to zakładamy że jego wartości są dla typowych konfiguracji makroskopowych zaniedbywalnie małe w porównaniu z wartościami pozostałych członów. Całość układu jest opisana przez rozkład mikrokanoniczny :

$$\rho(q,p,q',p') = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E,V,N,\Delta E)} & \text{dla} \quad E \le H(q,p,q',p') \le E + \Delta E \\ 0 & \text{dla} \quad \text{pozostaĺych} \end{cases} \tag{7.86}$$

Aby otrzymać funkcję rozkładu dla układu musimy dokonać wycałkowania powyższej gęstości prawdopodobieństwa po wszystkich stanach termostatu.

$$\begin{aligned} \rho(q,p) &= \int \rho(q,p,q',p') d\Gamma' = \\ &\int_{E-H(q,p)\le H(q',p')\le E+\Delta E-H(q,p)} \frac{1}{\Omega(E,V,V',N,N',\Delta E)} \frac{dq'dp'}{h^{3N}N!} = \\ &\frac{\Omega'(E-H(q,p))}{\Omega(E)} \end{aligned} \tag{7.87}$$

Wykorzystując definicję entropii możemy zapisać :

$$\rho(q,p) = \exp(\frac{S'(E-H(q,p)) - S(E)}{k_B}) \tag{7.88}$$

Z dokładnością do wyrazów liniowych w $H(q,p)$ otrzymujemy

$$\begin{aligned} \rho(q,p) = \exp(\frac{S'(E) - \frac{\partial S'}{\partial E}H(q,p) + O(H^2(q,p)) - S(E))}{k_B} \approx \\ \exp(\frac{S'(E) - \frac{1}{T}H(q,p) - S(E)}{k_B}) = \\ \mathrm{const}\cdot\exp(-\beta\cdot H(q,p)) = \frac{\exp(-\beta\cdot H(q,p))}{Q(T,V,N)} \end{aligned} \tag{7.89}$$

gdzie

$$Q(T,V,N) = \int \exp(-\beta H(q,p))d\Gamma \tag{7.90}$$

Obliczymy teraz energię wewnętrzną układu jako średnią wartość hamiltonianu

$$U = \langle H\rangle = \frac{\int H(q,p)\exp(-\beta\cdot H(q,p))d\Gamma}{\exp(-\beta\cdot H(q,p)d\Gamma} = \frac{-\frac{\partial Q(T,V,N)}{\partial\beta}}{Q(T,V,N)} = -\frac{\partial \ln Q(T,V,N)}{\partial\beta} \tag{7.91}$$

Przechodząc do pochodnej po temperaturze możemy zapisać :

$$U = k_B\cdot T^2\frac{\partial \ln Q(T,V,N)}{\partial T} \tag{7.92}$$

Obliczymy entropię :

$$\begin{aligned} &S = -k_B\langle \ln\rho(q,p)\rangle = \\ &-k_B\int(-\beta\cdot H(q,p) - \ln Q(T,N,V))\rho(q,p)d\Gamma = \\ &\frac{1}{T}\cdot\langle H\rangle + k_B\ln Q(T,V,N) = \\ &\frac{U}{T} + k_B\ln Q(T,V,N) \end{aligned} \tag{7.93}$$

Dokonując obustronnego wymnożenia przez T i uporządkowania uzyskujemy

$$-k_B\cdot T\cdot\ln Q(T,V,N) = U(T,V,N) - T\cdot S(T,V,N) \tag{7.94}$$

i po wykorzystaniu definicji energii swobodnej Helmholtza

$$-k_B\cdot T\cdot\ln Q(T,V,N) = F(T,V,N) \tag{7.95}$$

A zatem, tak jak w przypadku zespołu mikrokanonicznego

$$S(E,V,N) = k_B\ln\Omega(E,V,N) \tag{7.96}$$

tak w przypadku zespołu kanonicznego

$$F(T,V,N) = -k_B T\ln Q(T,V,N) \tag{7.97}$$

Parametry makroskopowe charakteryzujące układy należące do zespołu kanonicznego Gibbsa są naturalnymi zmiennymi dla energii swobodnej Helmholtza. Analogiczna sytuacja występuje w przypadku zespołu mikrokanonicznego i entropii, dla której naturalnymi zmiennymi są E, V, N.

Energia w zespole kanonicznym fluktuuje. Obliczymy jej odstępstwa od wartości średniej mierzone przy pomocy wariancji

$$\begin{aligned}\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \langle H^2 - 2 \cdot H \cdot \langle H \rangle + \langle H \rangle^2 \rangle = \\ \langle H^2 \rangle - 2\langle H \rangle^2 + \langle H \rangle^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2\end{aligned} \tag{7.98}$$

Pierwszy z członów możemy obliczyć jako :

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\int H^2 \exp(-\beta H) d\Gamma}{\int \exp(-\beta H) d\Gamma} = -\frac{\frac{\partial \langle H \rangle \cdot Q(T,V,N)}{\partial \beta}}{Q(T,V,N} = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} + \langle H \rangle^2 \tag{7.99}$$

skąd uzyskujemy :

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} \tag{7.100}$$

lub przy wykorzystaniu zależności (7.91)

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Q(T,V,N)}{\partial \beta^2} \tag{7.101}$$

Fluktuacje możemy również zapisać za pomocą stałej Boltzmana, pojemności cieplnej przy stałej objętości oraz temperatury

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = k_B \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B \cdot T^2 \cdot C_V = k_B \cdot T^2 \cdot N \cdot c_V \tag{7.102}$$

Zauważmy, iż względne fluktuacje maleją jak odwrotność pierwiastka liczby cząstek w układzie :

$$\frac{\sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}}{\langle H \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{7.103}$$

Wynika stąd, że w granicy termodynamicznej względne fluktuacje energii znikają, a sytuacja upodabnia się do opisywanej przez rozkład mikrokanoniczny, w którym energia układów jesy ustalona (z dokładnością do ΔE).

Jeżli układ fizyczny opisywany jest przez hamiltonian (7.1) to zmienne pędowe i położeniowe są w nim rozseparowane. Wtedy sumę statystyczną możemy zapisać w postaci :

$$\begin{aligned}&Q(T,V,N) = \\ &\int \exp(-\beta \cdot \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m}) \exp(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j\neq i}^{N} V(\vec{q_i} - \vec{q_j})) \frac{d\vec{q_1} \ldots d\vec{q_N} d\vec{p_1} \ldots d\vec{p_N}}{N! h^{3N}} = \\ &(\int \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \exp(-\frac{\beta \vec{p_i}^2}{2m}) d\vec{p_i}) \cdot (\int \exp(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j\neq i}^{N} V(\vec{q_i} - \vec{q_j})) \frac{\prod_{i=1}^{N} d\vec{q_i}}{N!})\end{aligned} \tag{7.104}$$

Drugi z członów nazywamy konfiguracyjną sumą statystyczną i oznaczamy $Z(T,V,N)$:

$$Z(T,V,N) = \int \exp(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j\neq i}^{N} V(\vec{q_i} - \vec{q_j})) \frac{\prod_{i=1}^{N} d\vec{q_i}}{N!} \tag{7.105}$$

Obliczamy pierwszy czynnik :

$$\int \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \exp(-\frac{\beta \vec{p_i}^{\,2}}{2m}) d\vec{p_i} = \\ \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \prod_{\alpha=1}^{3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\frac{\beta \cdot p_\alpha^2}{2m}) dp_\alpha = (\frac{1}{\lambda})^{3N} \tag{7.106}$$

gdzie :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}} \tag{7.107}$$

i nosi nazwę długości termicznej fali de Broglie'a. A zatem

$$Q(T, V, N) = \frac{Z(T, V, N)}{\lambda^{3N}} \tag{7.108}$$

Zwróćmy uwagę na to, że w ramach zespołu kanonicznego łatwo jest obliczyć średnią energię kinetyczną j-tej cząsteczki układu :

$$\langle \frac{\vec{p_i}^{\,2}}{2m} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \tag{7.109}$$

Widać, że ta średnia jest taka sama dla każdej cząsteczki i zależy wyłącznie od temperatury układu. A zatem średnia energia kinetyczna przypadająca na każdy stopień swobody ruchu postępowego cząsteczki wynosi $\frac{1}{2} k_B T$. Ten rezultat określa się mianem zasady ekwipartycji energii - równego rozdziału energii na poszczególne stopnie swobody. Zwróćmy uwagę, iż jest on niezależny od typu oddziaływania międzycząsteczkowego. Zasadę ekwipartycji energii można wyprowadzić także w ogólniejszej postaci : jeśli zastosujemy notację (7.22) to łatwo stwierdzić

$$\langle x_\alpha \frac{\partial H}{\partial x_\beta} \rangle = \delta_{\alpha,\beta} k_B T \tag{7.110}$$

Przyjmując w powyższym wzorze $x_\alpha = x_\beta$ jako kolejno równe poszczególnym składowym pędu j-tej cząsteczki, a następnie dokonując wysumowania stronami uzyskanych równań uzyskujemy wzór (7.109). W analogiczny sposób rozważając układ oscylatorów harmonicznych możemy wykazać, że średnia energia kinetyczna oscylatora jest równa średniej wartości jego energii potencjalnej.

7.6 Wielki zespół kanoniczny

W dotychczas rozpatrywanych zespołach : mikrokanonicznym i kanonicznym objętość układu i liczba cząstek były wielkościami zadanymi dla danego układu. Wielki zespół kanoniczny Gibbsa dopuszcza zmienność liczby cząstek w układzie w wyniku możliwej wymiany materii z otoczeniem. Ściślej mówiąc - warunki termodynamiczne określające makroskopowy stan układu będącego elementem wielkiego zespołu kanonicznego to temperatura T, objętość V oraz potencjał chemiczny μ. Możemy to wyrazić w ten sposób, że rozważamy układ o objętości V, znajdujący się w kontakcie z termostatem o temperaturze T i zbiornikiem materii o potencjale chemicznym μ.

Funkcję rozkładu w wielkim zespole kanonicznym $\rho_N(q,p)$ tj. gęstość prawdopodobieństwa znalezienia układu w stanie o N cząstkach w punkcie q,p przestrzeni fazowej N - cząsteczkowej wynosi :

$$\rho_N(q,p) = \frac{\exp(-\frac{H_n(q,p) - \mu \cdot N}{k_B T})}{\Xi(T, V, \mu)} \tag{7.111}$$

Wielką kanoniczną sumę statystyczną znajdujemy z warunku unormowania :

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \rho_N(q,p) d\Gamma_N = 1 \tag{7.112}$$

czyli

$$\begin{aligned} \Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\frac{H_N(q,p) - \mu \cdot N}{k_B T}) d\Gamma = \\ 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \exp(-\frac{H_N(q,p) - \mu \cdot N}{k_B T}) \end{aligned} \tag{7.113}$$

Wielki rozkład kanoniczny - podobnie jak rozkład kanoniczny - wyprowadzamy z rozkładu mikrokanonicznego. Niech układ podlegający rozkładowi mikrokanonicznemu składa się z układu fizycznego oraz otoczenia. Hamiltonian układu złożonego możemy zapisać jako sumę hamiltonianów odpowiadających układowi fizycznemu, otoczeniu oraz oddziaływaniu między nimi :

$$\tilde{H} = H(q,p) + H'(q',p') + \delta H(q,p,q',p') \tag{7.114}$$

Zakładamy, że człon opisujący oddziaływanie między układem i otoczeniem jest pomijalny, czyli w hamiltonianie separują się zmienne odpowiadające za stan układu i otoczenia :

$$\tilde{H} = H(q,p) + H'(q',p') \tag{7.115}$$

Liczba cząstek w całym układzie jest ustalona :

$$N + N' = \tilde{N} \tag{7.116}$$

Cały układ jest opisywany za pomocą rozkładu mikrokanonicznego :

$$\rho(q,p,q',p') = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(\tilde{E},V,\tilde{N},\Delta\tilde{E})} & \text{dla} \quad \tilde{E} \le \tilde{H}(q,p,q',p') \le \tilde{E} + \Delta\tilde{E} \\ 0 & \text{dla} \quad \text{pozostałych} \end{cases} \tag{7.117}$$

Aby uzyskać rozkład dla układu w stanie N-cząsteczkowym dokonujemy odcałkowania po zmiennych odpowiadających otoczeniu :

$$\rho_N(q,p) = \frac{1}{\Omega(\tilde{E},V,\tilde{N},\Delta\tilde{E})} \int_{\tilde{E}-H \le H' \le \tilde{E}+\Delta\tilde{E}-H} d\Gamma' = \frac{\Omega'(\tilde{E}-H,\tilde{N}-N_1)}{\Omega(\tilde{E},\tilde{N})} \tag{7.118}$$

Wykorzystując definicję entropii możemy zapisać :

$$\rho(q,p) = \exp(\frac{S'(\tilde{E}-H(q,p),\tilde{N}-N) - S(\tilde{E},\tilde{N})}{k_B}) \tag{7.119}$$

Wobec założeń $H \ll \tilde{E}$ i $N \ll \tilde{N}$ występującą funkcję $S'(\tilde{E}-H(q,p),\tilde{N}-N)$ możemy rozpisać w szereg Taylora względem energii i liczby cząstek. Z dokładnością do wyrazów liniowych

$$\begin{aligned} S'(\tilde{E}-H(q,p),\tilde{N}-N) \approx S'(\tilde{E},\tilde{N}) - \frac{\partial S'}{\partial \tilde{E}} H(q,p) - \frac{\partial S'}{\partial \tilde{N}} N = \\ S'(\tilde{E},\tilde{N}) - \frac{H(q,p)}{T} + \frac{\mu \cdot N}{T} \end{aligned} \tag{7.120}$$

Dzięki temu rozkład prawdopodobieństwa możemy zapisać

$$\begin{aligned} \rho(q,p) = \exp(\frac{S'(\tilde{E}) - S(\tilde{E})}{k_B}) \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) \\ \frac{\exp(-\beta(H(q,p) - \mu N))}{\Xi(T,V,\mu))} \end{aligned} \tag{7.121}$$

Obliczymy entropię

$$\begin{aligned} S(T,V,\mu) &= -k_B \langle \ln \rho \rangle = \\ &- k_B \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) \cdot (-\beta(H(q,p) - \mu N) - \ln \Xi) d\Gamma_N}{\Xi(T,V,\mu)} = \\ &\frac{\langle H \rangle}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle + k_B \ln \Xi \end{aligned} \tag{7.122}$$

Uwzględniając fakt równości wartości średniej hamiltonianu i energii wewnętrznej po wymnożeniu przez T i uporządkowaniu wzoru uzyskujemy

$$-k_B T \ln \Xi(T,V,\mu) = U(T,V,\mu) - T \cdot S(T,V,\mu) - \mu \cdot N(T,V,\mu) = \Omega(T,V,\mu) \tag{7.123}$$

Wynika stąd, że potencjałem termodynamicznym odpowiadającym rozkładowi wielkiemu kanonicznemu jest potencjał wielki kanoniczny.

Średnia liczba cząstek w układzie

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int N \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N} = \frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial \Xi(T,V,N}{\partial \mu}}{\Xi(T,V,\mu)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi(T,V,\mu)}{\partial \mu} \tag{7.124}$$

W układzie opisywanym przez rozkład wielki kanoniczny występują fluktuacje liczby cząstek. Analogicznie do wzoru (7.98)

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \tag{7.125}$$

Wyznaczymy średni kwadrat liczby cząstek

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int N^2 \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N} = \\ \frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{N=0}^{\infty} \int N \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N} = \\ \frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial \langle N \rangle \Xi(T,V,\mu)}{\partial \mu}}{\Xi(T,V,\mu)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} + \langle N \rangle^2 \end{aligned} \tag{7.126}$$

Stąd :

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} \tag{7.127}$$

Wyrażenie określające fluktuacje liczby cząstek w układzie zapiszemy w postaci równoważnej. Wykorzystując własności pochodnych cząstkowych występującą pochodną przekształcamy do postaci

$$(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu})_{T,V} = (\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p})_{T,V} (\frac{\partial p}{\partial \mu})_{T,V} \tag{7.128}$$

Korzystając z relacji Gibbsa-Duhema

$$d\mu = -sdT + vdp \tag{7.129}$$

możemy uzyskać

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} = n^2 V\kappa_T \tag{7.130}$$

gdzie κ_T stanowi ściśliwość izotermiczną. Zatem

$$\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = k_B T n^2 V\kappa_T \tag{7.131}$$

i względne fluktuacje wynoszą

$$\frac{\sqrt{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}}{\langle N\rangle} \sim \frac{1}{\langle N\rangle^{1/2}} \tag{7.132}$$

czyli są zaniedbywalnie małe w granicy termodynamicznej.

Ze wzoru (7.131) widać, że fluktuacje liczby cząsteczek, a zatem i ich gęstości, stają się niezwykle duże w pobliżu punktu krytycznego. Efekt ten odpowiedzialny jest za tzw. opalescencję krytyczną - silne rozpraszanie światła na fluktuacjach gęstości w układzie krytycznym.

Rozdział 8

Zagadnienie ergodyczne

8.1 Twierdzenia ergodyczne

Jak pamiętamy w poprzednim rozdziale zdefiniowaliśmy dwie średnie - średnią po czasie :

$$\bar{A} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q(t), p(t))dt \tag{8.1}$$

oraz średnią po zespole :

$$< A >= \frac{\int_{H(q,p)=E} A(q,p)d\mu}{\int_{H(q,p)=E} d\mu} \tag{8.2}$$

Zagadnienie ergodyczne polega na zbadaniu czy obie średnie są sobie równe, a jeśli tak to w jakich warunkach. Częściowej odpowiedzi na to pytanie udzielił już Boltzmann dzieląc hiperpowierzchnię stałej energii na fragmenty, które w trakcie swojej ewolucji czasowej odwiedza punkt reprezentujący układ fizyczny. Boltzmann zdawał sobie sprawę z tego że

$$\text{jeżeli } (\frac{\tau_i}{T} = \frac{\mu_i}{\mu}) \text{ to } (\bar{A} =< A >) \tag{8.3}$$

gdzie : τ_i - czas przebywania w i-tym fragmencie hiperpowierzchni stałej energii, T - czas całkowity μ_i - miara i-tego fragmentu, μ - całkowita miara. Argument jest bardzo prosty

$$\begin{aligned} \bar{A} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q(t), p(t))dt = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \sum_i A_i \tau_i = \lim_{T\to\infty} \sum_i A_i \frac{\tau_i}{T} = \\ \sum_i A_i \frac{\mu_i}{\mu} = \frac{\sum_i A_i \mu_i}{\mu} =< A > \end{aligned} \tag{8.4}$$

Bardzo istotnym wkładem do zagadnienia ergodycznego jest twierdzenie Birkhoffa, które dotyczy własności pojedynczych trajektorii na powierzchni stałej energii.

Niech $A(q,p)$ - zmienna dynamiczna, taka że:

$$\int |A(q,p)|d\mu < \infty \tag{8.5}$$

Wtedy :

1. $\bar{A}$ istnieje dla prawie wszystkich stanów początkowych
2. $\bar{A}$ może zależeć od trajektorii lecz nie zależy od punktu początkowego na trajektorii
3. $\int A(q,p)d\mu = \int \bar{A}d\mu$
4. średniowanie po hiperpowierzchni stałej energii może być zastąpione średniowaniem po jakimkolwiek podzbiorze niezmienniczym tej hiperpowierzchni (nieopuszczanym przez trajektorie)

Zauważmy, że gdyby średnia po czasie nie zależała od trajektorii to mielibyśmy udowodnioną ergodyczność. Wówczas w trzeciej tezie twierdzenia Birkhoffa średnią po czasie moglibyśmy wyciągnąć przed znak całki uzyskując

$$\int A(q,p)d\mu = \int \bar{A}d\mu = \bar{A}\int d\mu \tag{8.6}$$

skąd

$$\bar{A} = \frac{\int A(q,p)d\mu}{\mu} =< A > \tag{8.7}$$

Widać więc, że zagadnienie ergodyczne można badać analizując warunki jakie musi spełniać układ by $\bar{A}$ było stałe na hiperpowierzchni stałej energii.

Z kolei twierdzenie Poincare'go o powrocie mówi, że każdy punkt "wędrujący"po hiperpowierzchni stałej energii powróci po odpowiednio długim czasie w dowolnie małe otoczenie swego położenia początkowego. Dokładniej jeżeli przestrzeń fazowa posiada skończoną miarę to miara zbioru punktów tej przestrzeni, które nie powróca do swojego punktu początkowego jest równa zeru.

Rzeczywiście, niech A stanowi pewien podzbiór przestrzeni fazowej. Niech B_0 stanowi podzbiór A o takiej własności, że punkty doń należące opuszczą zbiór A po czasie τ i nigdy do niego nie powrócą. Rozważmy ciąg zbiorów przestrzeni fazowej stanowiących obrazy po czasach $n\tau$, gdzie $n = 1, 2, \ldots$ zbioru B_0. W trakcie ewolucji czasowej

$$B_0 \xrightarrow{\tau} B_1 \xrightarrow{\tau} B_2 \xrightarrow{\tau} \ldots \xrightarrow{\tau} B_n \tag{8.8}$$

Wykażemy teraz :

$$\forall k,n : k > n \; B_k \cap B_n = \emptyset \tag{8.9}$$

Zastosujemy metodę dowodu nie wprost. Niech :

$$B_k \cap B_n \neq \emptyset \tag{8.10}$$

Wówczas :

$$\exists x_n \in B_k \cap B_n \tag{8.11}$$

Jednakże z definicji każdy ze zbiorów B_i jest obrazem zbioru B_{i-1} po czasie τ. Stąd przy założeniu $i > 0$:

$$\forall x_i \in B_i \; \exists x_{i-1} \in B_{i-1} : x_{i-1} \xrightarrow{\tau} x_i \tag{8.12}$$

Wykorzystując tą własność możemy stworzyć zstępującą drabinkę niepustych zbiorów :

$$x_{n-1} \in B_{k-1} \cap B_{n-1} \neq \emptyset \tag{8.13}$$

$$\vdots \tag{8.14}$$

$$x_0 \in B_{k-n} \cap B_0 \neq \emptyset \tag{8.15}$$

co jednak przeczy założeniu, gdyż oznacza że punkt B_0 powrócił do A po czasie $(k-n)\cdot\tau$, i dowodzi rozłączności zbiorów B_i. Po czasie $n\cdot\tau$ całkowita miara tych zbiorów będzie sumą miar zbiorów nawzajem się nie przecinających :

$$\mu(\bigcup_{i=0}^{n} B_i) = (n+1)\cdot\mu(B_0) \tag{8.16}$$

Dla różnej od zera miary zbioru B_0 powyższa miara może przyjąć dowolnie dużą wartość (wystarczy odczekać odpowiednio długi czas), a więc w szczególnośći przekroczyć skończoną miarę przestrzeni fazowej - co stanowi sprzeczność. W ten sposób :

$$\mu(B_0) = 0 \tag{8.17}$$

Twierdzenie Poincare'go o powrocie ma poważne implikacje, m.in. po odpowiednim czasie pojawią się w układzie nietypowe konfiguracje cząsteczek. Możemy to udwododnić obierając wyraźnie niejednorodną konfigurację początkową. Na mocy twierdzenia Poincare'go cząstki powrócą do tej konfiguracji po odpowiednio długim czasie. Stało się to przyczyną polemiki między Zermello a Boltzmanem. Pierwszy z nich stwierdził, iż wobec tego nie należy próbować godzić drugiej zasady termodynamiki z prawami mechaniki. Drugi przyrównał Zermello do gracza, który uznaje kostkę za fałszywa, gdyż nigdy nie udało się mu wyrzucić 1000 razy z rzędu jedynki. Rzeczywiście, oszacowanie pokazuje że czas powrotu typowego układu do nietypowego stanu początkowego jest bardzo duży.

8.2 Dochodzenie układów do stanu równowagi

Wśród układów dynamicznych wyróżniamy szczególną klasę układów tzw. układy typu mixing. Mówimy, że układ jest typu mixing jeżeli

$$\forall B : \mu(B) \neq 0 \quad \lim_{t\to\infty} \frac{\mu(B\cap D_t)}{\mu(B)} = \frac{\mu(D)}{\mu(E)} \tag{8.18}$$

gdzie D_t jest obrazem zbioru D po czasie t, gdzie $\mu(E)$ jest miarą powierzchni stałej energii, na której zachodzi ewolucja układów. Z twierdzenia Liouville'a wiemy że

$$\mu(D) = \mu(D_t) \tag{8.19}$$

Zbadamy teraz jak dla układów typu mixing zależna od czasu średnia po zespole

$$< A >_t = \int A(\Gamma)\rho(\Gamma,t)d\Gamma \tag{8.20}$$

gdzie $\rho(\Gamma,t)$ stanowi rozwiązanie równania Liouville'a, dąży w miarę upływu czasu do średniej równowagowej. W tym celu podzielimy hiperpowierzchnię stałej energii na niewielkie fragmenty. Przez χ_i oznaczymy funkcję charakterystyczną i-tego fragmentu. Wówczas :

$$A(\Gamma) = \sum_j A_j \cdot \chi_i \tag{8.21}$$

gdzie A_j jest wartością funkcji A w j-tej komórce. Analogicznie możemy rozpisać rozkład :

$$\rho(\Gamma, 0) = \sum_j \rho_j \cdot \chi_j \tag{8.22}$$

Z twierdzenia Liouville'a :

$$\rho(\Gamma, t) = \rho(\Gamma_{-t}, 0) \tag{8.23}$$

gdzie Γ_{-t} jest obrazem punktu Γ podczas ewolucji wstecz o czas t. Wówczas zależna od czasu średnia funkcji A po zespole :

$$\begin{aligned} &< A(\Gamma) >_t = \\ &\frac{\int A(\Gamma)\rho(\Gamma, t)d\mu}{\int \rho(\Gamma, t)d\mu} = \frac{\int \sum_j \sum_k A_j \rho_k \chi_j(\Gamma)\chi_k(\Gamma_{-t})d\mu}{\int \sum_k \rho_k \chi_k(\Gamma_{-t})d\mu} \end{aligned} \tag{8.24}$$

Rozważmy iloczyn funkcji charakterystycznych występujących w liczniku :

$$\chi_j(\Gamma) \cdot \chi_k(\Gamma_{-t}) = \begin{cases} 1 & \text{dla} \quad \Gamma \in j \wedge \Gamma_{-t} \in k \\ 0 & \text{dla} \quad \Gamma \notin j \vee \Gamma_{-t} \notin k \end{cases} = \begin{cases} 1 & \text{dla} \quad \Gamma \in j \cap k_t \\ 0 & \text{dla} \quad \Gamma \notin j \cap k_t \end{cases} \tag{8.25}$$

Dokonując zamiany kolejności sumowania i całkowania oraz uzyskujemy :

$$\int \chi_j(\Gamma) \cdot \chi_k(\Gamma_{-t})d\mu = \mu(j \cap k_t) \tag{8.26}$$

$$\int \chi_k(\Gamma_{-t})d\mu = \mu_k \tag{8.27}$$

$$< A(\Gamma_t) >= \frac{\sum_j \sum_k A_j \rho_k \mu(j \cap k_t)}{\sum_k \rho_k \mu_k} \tag{8.28}$$

Przy czasie dążącym do nieskończoności wykorzystujemy definicję układu typu mixing :

$$\lim_{t \to \infty} < A(\Gamma_t) >= \frac{\sum_j \sum_k A_j \rho_k \frac{\mu(j)\mu(k)}{\mu(E)}}{\sum_k \rho_k \mu_k} \tag{8.29}$$

Stąd :

$$\begin{aligned} &\lim_{t \to \infty} < A(\Gamma) >_t = \\ &\frac{\sum_j \sum_k A_j \cdot \rho_k \cdot \frac{\mu(j)\mu(k)}{\mu(E)}}{\sum_k \rho_k \mu_k} = \frac{1}{\mu(E)} \sum_j A_j \mu_j =< A(\Gamma) >_{mikrokanoniczny} \end{aligned} \tag{8.30}$$

A zatem dla dowolnej, dostatecznie regularnej zmiennej dynamicznej A, zależna od czasu średnia po zespole dąży do wartości równowagowej przy $t \to \infty$.

Rozdział 9

Zastosowania klasycznej mechaniki statystycznej

9.1 Twierdzenie o wiriale

Rozważmy układ N cząsteczek zamkniętych w naczyniu o objętości V. Na cząsteczki działają siły $\vec{F_i}$ włączając siły pochodzące od ścianek naczynia. Równania ruchu mają wówczas postąc :

$$\dot{\vec{p_i}} = \vec{F_i} \tag{9.1}$$

Rozważmy wielkość :

$$\alpha = \sum_{i=1}^{N} \vec{p_i} \cdot \vec{q_i} \tag{9.2}$$

zwaną często wiriałem sił. Obliczymy pochodą zupełną wiriału po czasie :

$$\begin{aligned} &\frac{d\alpha}{dt} = \\ &\sum_{i=1}^{N} \dot{\vec{p_i}} \cdot \vec{q_i} + \sum_{i=1}^{N} \vec{p_i} \cdot \dot{\vec{q_i}} = \sum_{i=1}^{N} \dot{\vec{F_i}} \cdot \vec{q_i} + \sum_{i=1}^{N} \vec{p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial \vec{p_i}} = \\ &\sum_{i=1}^{N} \dot{\vec{F_i}} \cdot \vec{q_i} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{m} \end{aligned} \tag{9.3}$$

a następnie jej wartość średnią po czasie. Z definicji :

$$\overline{\dot{\alpha}} = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \dot{\alpha}(t) dt = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} (\alpha(\tau) - \alpha(0)) \tag{9.4}$$

Zauważmy, że jeśli mamy do czynienia z ruchem ograniczonym w przestrzeni (skończona objętość) a energia układu ma wartość skończoną (co implikuje skończoną wartość wszystkich pędów) to wiriał ma zawsze wartość skończoną. Wówczas :

$$\overline{\dot{\alpha}} = 0 \tag{9.5}$$

Podstawiając wyznaczoną postać wiariału uzyskujemy :

$$\overline{\sum_{i=1}^{N} \vec{F}_i \cdot \dot{\vec{q}_i}} + \overline{\sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{m}} = 0 \tag{9.6}$$

Rozłóżmy wektor sił na część odpowiadającą silom zewnętrznym i siłom wewnętrznym (tj. oddziaływania międzycząsteczkowego) :

$$\sum_{i=1}^{N} \overline{\vec{F}_{wew,i} \cdot \dot{\vec{q}_i}} + \sum_{i=1}^{N} \overline{\vec{F}_{zew,i} \cdot \dot{\vec{q}_i}} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\overline{\vec{p_i}^2}}{m} = 0 \tag{9.7}$$

Zakładamy, że siła zewnętrzna pochodzi wyłącznie od oddziaływań ze ściankami i jest zlokalizowana na ściankach. Wówczas :

$$\sum_{i=1}^{N} \overline{\vec{F}_{zew,i} \cdot \dot{\vec{q}_i}} = -\int_{\delta V} \vec{r} \cdot (p \cdot \vec{n}) d\sigma \tag{9.8}$$

gdzie p oznacza ciśnienie panujące wewnątrz naczynia, zaś $\vec{n}$ wektor normalny do ścianki skierowany na zewnątrz naczynia. Wykorzystując twierdzenie Stokesa otrzymujemy :

$$\sum_{i=1}^{N} \overline{\vec{F}_{zew,i} \cdot \dot{\vec{q}_i}} = -p \int_V \nabla(\vec{r}) dV = -3 \cdot p \int_V dV = -3 \cdot p \cdot V \tag{9.9}$$

Człon zawierający siły oddziaływań międzycząsteczkowych możemy zapisać z kolei jako :

$$\sum_{i=1}^{N} \overline{\vec{q_i} \cdot \vec{F}_{wew,i}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j \neq i}^{N} \overline{(\vec{q_i} \cdot \vec{F_{ij}} + \vec{q_j} \cdot \vec{F_{ji}})} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j \neq i}^{N} \overline{(\vec{q_i} - \vec{q_j}) \cdot \vec{F_{ij}}} \tag{9.10}$$

Podstawiając do wzoru uzyskujemy :

$$3 \cdot p \cdot V = 2 \cdot \overline{\sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m}} + \frac{1}{2} \cdot \overline{\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j \neq i}^{N} (\vec{q_i} - \vec{q_j}) \cdot \vec{F_{ij}}} \tag{9.11}$$

$$p = \frac{2}{3V} \cdot \overline{\sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m}} + \frac{1}{6V} \cdot \sum_{i=1}^{N} \overline{\sum_{j=1, j \neq i}^{N} (\vec{q_i} - \vec{q_j}) \cdot \vec{F_{ij}}} \tag{9.12}$$

Powyższy wzór nosi nazwę twierdzenia o wiriale. Pozwala on wyznaczyć wielkość makroskopową - ciśnienie p jako wynik uśredniania po czasie odpowiedniej funkcji zmiennych mikroskopowych.

Wyprowadzimy teraz twierdzenie o wiriale dokonując średniowania po zespole. Z zespołu mikrokanonicznego :

$$\omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V \delta(H(q,p) - E) d\Gamma \tag{9.13}$$

gdzie hamiltonian ma postać :

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \sum_{j=1, j \neq i}^{N} V(|\vec{q_i} - \vec{q_j}|) \tag{9.14}$$

a $V(|\vec{q_i} - \vec{q_j}|)$ jest energią potencjalną wzajemnego oddziaływania cząstek i oraz j; skończoną objętość układu uwzględniamy całkując po położeniach cząstek leżących tylko wewnątrz naczynia. Wprowadzamy parametr λ i obliczamy :

$$\omega(E, \lambda^3 V, N) = \int_{\lambda^3 V} \delta(H(q,p) - E) d\Gamma \tag{9.15}$$

Dokonujemy transformacji

$$q = \lambda q' \ \wedge \ p = \lambda^{-1} p' \tag{9.16}$$

Bezpośrednio widzimy, że jakobian zamiany zmiennych jest równy jedności. Stąd :

$$\omega(E, \lambda^3 V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V \delta(H(\lambda q', \lambda^{-1} p') - E) dq' dp' \tag{9.17}$$

Obliczamy pochodną cząstkową powyższego wyrażenia po λ w punkcie $\lambda = 1$:

$$\frac{\partial \omega(E, \lambda^3 V, N)}{\partial \lambda}|_{\lambda=1} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V \delta(H(\lambda q', \lambda^{-1} p') - E) dq' dp' |_{\lambda=1} \tag{9.18}$$

$$3 \cdot V \frac{\partial \omega(E, V, N)}{\partial V} = -\frac{1}{h^{3N} N!} \int_V \frac{\partial}{\partial E} \delta(H(q,p) - E) \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p'}{\partial \lambda} |_{\lambda=1} dq' dp' \tag{9.19}$$

$$3 \cdot V \frac{\partial \omega(E, V, N)}{\partial V} = -\frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\partial}{\partial E} \int_V \delta(H(q,p) - E) \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p'}{\partial \lambda} |_{\lambda=1} dq' dp' \tag{9.20}$$

Wykorzystując definicję średniej po zespole możemy zapisać :

$$3 \cdot V \frac{\partial \omega}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial E} (< \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} |_{\lambda=1} > \cdot \omega) \tag{9.21}$$

$$3 \cdot V \frac{\partial \omega}{\partial V} = -\frac{\partial \omega}{\partial E} < \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} |_{\lambda=1} > -\omega \frac{\partial < \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} >}{\partial E} |_{\lambda=1} \tag{9.22}$$

Dzieląc powyższy wzór obustronnie przez ω możemy zapisać :

$$3 \cdot V \frac{\partial \ln(\omega)}{\partial V} = -\frac{\partial \ln(\omega)}{\partial E} < \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} |_{\lambda=1} > -\frac{\partial < \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} >}{\partial E} |_{\lambda=1} \tag{9.23}$$

Wykorzystując definicję entropii uzyskujemy :

$$3 \cdot V \frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial S}{\partial E} < \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} |_{\lambda=1} > -\frac{\partial < \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} >}{\partial E} |_{\lambda=1} \cdot k_B \tag{9.24}$$

Przechodzimy do granicy termodynamicznej. Wówczas drugi wyraz po prawej stronie jest zaniedbywalny w porównaniu z pozostałymi dwoma wyrazami i wzór przybiera postać :

$$3 \cdot V \frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial S}{\partial E} < \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} |_{\lambda=1} > \tag{9.25}$$

Korzystając ze wzorów określających pochodne entropii

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_{E,N} = \frac{p}{T} \tag{9.26a}$$

$$(\frac{\partial S}{\partial E})_{V,N} = -\frac{1}{T} \tag{9.26b}$$

oraz postaci hamiltonianu

$$H(\lambda q', \lambda^{-1} p') = \frac{1}{\lambda^2} \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j \neq i}^{N} V(|\lambda \vec{q_i} - \vec{q_j}|) \tag{9.27}$$

dostajemy

$$3 \cdot V \frac{p}{T} = -\frac{1}{T} < -2 \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j \neq i}^{N} |\vec{q_i} - \vec{q_j}| V'(|\vec{q_i} - \vec{q_j}|) > \tag{9.28}$$

Po ostatecznym uporządkowaniu uzyskujemy :

$$p = \frac{2}{3V} < \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m} > + \frac{1}{6V} < \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j \neq i}^{N} (\vec{q_i} - \vec{q_j}) \cdot \vec{F_{ij}}(|\vec{q_i} - \vec{q_j}|) > \tag{9.29}$$

Powyższy wzór ma taką samą postać jak wzór (9.12) z tym że obecnie zamiast średnich po czasie występują średnie po zespole (mikrokanonicznym).

9.2 Gaz doskonały

Pod pojęciem gazu doskonałego rozumiemy gaz, którego cząsteczki wzajemnie nie oddziałują, czy raczej taki gaz, dla którego energia potencjalna wzajemnego oddziaływania jest zaniedbywalnie mała (w porównaniu z energią kinetyczną).

Rozważmy gaz doskonały w jednorodnym polu siły ciężkości, tj. do energii kinetycznej należy dodać energię potencjalną w zewnętrznym polu

$$V_{zewn}(q) = \sum_{k} m\vec{g} \cdot \vec{q_k} \tag{9.30}$$

gdzie $\vec{g}$ stanowi przyspieszenie grawitacyjne. Rozkład dla współrzędnej $\vec{q_l}$ uzyskujemy całkując rozkład po wszytskich pędach i pozostałych położeniach. W ten sposób uzyskujemy :

$$w(\vec{q_l}) = C \cdot \exp(-\frac{m \cdot \vec{g}\vec{q_l}}{k_B T}) \tag{9.31}$$

gdzie $C = \frac{1}{A \cdot \frac{k_B T}{mg}}$, a A stanowi pole powierzchni przekroju poprzecznego naczynia. Wzór powyższy nosi nazwę wzoru barometrycznego Boltzmanna. Ponieważ gęstość cząsteczek $n(z) \sim w(z)$ to

$$n(z) = n_0 \cdot \exp(-\frac{m \cdot g \cdot z}{k_B T}) \tag{9.32}$$

gdzie n_0 - gęstość cząsteczek na dnie naczynia.

Wyprowadzimy teraz wzór barometryczny Boltzmana w nieco inny sposób - obliczając gęstość $n(q)$ jako wartość średnią z odpowiedniej zmiennej dynamicznej. Rozważmy mikroskopową gęstość cząsteczek w punkcie $\vec{q}$. Wprowadzamy gęstość mikroskopową zdefiniowaną jako :

$$\hat{n}(\vec{q}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{q_i} - \vec{q_j}) \tag{9.33}$$

Makroskopowa gęstość jest równa średniej gęstości mikroskopowej :

$$n(\vec{q}) =< \hat{n}(\vec{q}) >=< \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{q_i} - \vec{q}) >= \sum_{i=1}^{N} < \delta(\vec{q_i} - \vec{q}) > \tag{9.34}$$

Liczymy średnią wartość wyrażenia stojącego pod znakiem sumy :

$$\begin{aligned} &< \delta(\vec{q_k} - \vec{q}) >= \\ &\frac{\int \exp(-\beta \sum_{i=1}^{N} m \cdot \vec{g} \cdot \vec{q_i}) \delta(\vec{q_k} - \vec{q}) d\vec{q_1} \ldots d\vec{q_N}}{\int \exp(-\beta \sum_{i=1}^{N} m \cdot \vec{g} \cdot \vec{q_i}) d\vec{q_1} \ldots d\vec{q_N}} = \\ &\frac{\prod_{i=1}^{N} (\int \exp(-\beta m \vec{g} \vec{q_i}) \delta(\vec{q_k} - \vec{q}) dq_i)}{\prod_{i=1}^{N} (\exp(-\beta m \vec{g} \vec{q_i}) d\vec{q_i}} \end{aligned} \tag{9.35}$$

Wszystkie człony w liczniku i mianowniku za wyjątkiem członu odpowiadającego $i = k$ są identyczne, więc przy przyjęciu $\vec{g} \parallel \hat{z}$

$$< \delta(\vec{q_k} - \vec{q} >= \frac{\exp(-\beta m g z_k)}{\frac{A}{\beta m g}} \tag{9.36}$$

uzyskujemy ostatecznie wzór barometryczny Boltzmanna.

Rozważymy mieszaninę dwóch gazów doskonałych. Hamiltonian układu możemy zapisać w postaci :

$$H(q,p) = H_1(q_1,p_1) + H_2(q_2,p_2) \tag{9.37}$$

gdzie H_i stanowi hamiltonian opisujący i-ty gaz. Kanoniczna suma statystyczna jest równa :

$$Q(T,V,N_1,N_2) = \int\int \exp(-\beta H_1(q_1,p_1) - \beta \cdot H_2(q_2,p_2)) \frac{dq_1 dp_1}{N_1! h^{3N_1}} \frac{dq_2 dp_2}{N_2! h^{3N_2}} \tag{9.38}$$

Zauważmy, iż w mianowniku występuje czynnik $N_1! \cdot N_2!$ a nie $(N_1 + N_2)!$. Wynika to z faktu, iż czynnik ten ma swoją genezę w nierozróżnialności cząsteczek a badany układ jest mieszaniną cząsteczek dwóch różnych gazów. Wprowadzając termiczną długość fali de Broglie'a dla poszczególnych gazów możemy zapisać :

$$Q(T,V,N_1,N_2) = \frac{V^{N_1}}{N_1! \lambda_1^{3N_1}} \cdot \frac{V^{N_2}}{N_2! \lambda_2^{3N_2}} \tag{9.39}$$

Energia swobodna :

$$\begin{aligned} &F(T,V,N_1,N_2) = \\ &\quad -(N_1 + N_2) k_B T - k_B T \cdot N_1 \ln(\frac{V}{N_1 \lambda_1^3}) - k_B T \cdot N_2 \ln(\frac{V}{N_2 \lambda_2^3}) = \\ &F_1(T,V,N_1) + F_2(T,V,N_2) \end{aligned} \tag{9.40}$$

Znając postać energii swobodnej możemy wyznaczyć entropię

$$
\begin{aligned}
&S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_{V,N_1,N_2} = \\
&(N_1+N_2)k_B + N_1 k_B \ln(\frac{V}{N_1\lambda_1^3}) + N_2 k_B \ln(\frac{V}{N_2\lambda_2^3}) + \frac{3}{2}(N_1+N_2)k_B = \\
&\frac{5}{2}(N_1+N_2)k_B + N_1 k_B \ln(\frac{V}{N_1\lambda_1^3}) + N_2 k_B \ln(\frac{V}{N_2\lambda_2^3})
\end{aligned}
\tag{9.41}
$$

Ostatecznie :

$$
S(T,V,N_1,N_2) = S_1(T,V,N_1) + S_2(T,V,N_2) \tag{9.42}
$$

W ten sposób uzyskaliśmy potwierdzenie termodynamicznego twierdzenia Gibbsa orzekającego, że entropia mieszaniny gazów doskonałych jest równa sumie entropii, jaką każdy z tych gazów posiadałby, gdyby zdajdował w tej samej objętości i temperaturze co mieszanina. Ponieważ $U = F + T \cdot S$ więc uwzględniając (9.40) i (9.42) mamy

$$
U(V,T,N_1,N_2) = U_1(V,T,N_1) + U_2(V,T,N_2) \tag{9.43}
$$

W oparciu o wzór na energię swobodną możemy wyznaczyć ciśnienie mieszaniny gazów :

$$
p = -(\frac{\partial F}{\partial V})_{T,N_1,N_2} = k_B T \cdot \frac{N_1}{V} + k_B T \cdot \frac{N_2}{V} = p_1 + p_2 \tag{9.44}
$$

Jest to tzw. prawo Daltona. W oparciu o ten wzór postać entropii w funkcji temperatury, ciśnienia i liczby moli

$$
\begin{aligned}
&S = \frac{5}{2}(N_1+N_2)k_B + N_1 k_B \ln(\frac{V}{N_1\lambda_1}) + N_2 \cdot k_B \ln(\frac{V}{N_2\lambda_2^3}) = \\
&\frac{5}{2}(N_1+N_2)k_B + N_1 k_B \ln(\frac{(N_1+N_2)\cdot k_B T}{p \cdot N_1\lambda_1^3}) + N_2 k_B \ln(\frac{(N_1+N_2)\cdot k_B T}{p \cdot N_2\lambda_2^3})
\end{aligned}
\tag{9.45}
$$

Suma entropii poszczególnych składników w stanach (T,p,N_1) i (T,p,N_2) wynosi :

$$
S_1 + S_2 = \frac{5}{2}(N_1+N_2)k_B + N_1 k_B \ln(\frac{k_B T}{p\lambda_1^3}) + N_2 k_B \ln(\frac{k_B T}{p \cdot \lambda_2^3}) \neq S \tag{9.46}
$$

A zatem addytywność entropii w zmiennych T,V,N nie pociąga za sobą addytywności w zmiennych T,p,N. Różnica pomiędzy entropią mieszaniny w stanie końcowym T,p,N_1+N_2 oraz sumą entropii składników w stanach (T,p,N_1) i (T,p,N_2) nosi nazwę entropii mieszania i wyraża się wzorem :

$$
\Delta S = S_{12} - (S_1+S_2) = N_1 k_B \cdot \ln(\frac{N_1+N_2}{N_1}) + N_2 k_B \cdot \ln(\frac{N_1+N_2}{N_2}) \tag{9.47}
$$

Rozpatrzmy teraz konsekwencje pominięcia w mierze przestrzeni fazowej czynnika $N!$. Wówczas otrzymalibyśmy

$$
\tilde{Q}(T,V,N) = \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \tag{9.48}
$$

Wynika stąd w szczególności :

$$
\tilde{F}(T,V,N) = -N \cdot k_B T \cdot \ln(\frac{V}{\lambda^3}) \tag{9.49}
$$

oraz

$$\tilde{S}(T,V,N) = \frac{3}{2}N \cdot k_B + N \cdot k_B \cdot \ln(\frac{V}{\lambda^3}) \tag{9.50}$$

żadna z tych wielkości nie jest ekstensywna. Postać wzoru na entropię prowadziłaby również do tzw. paradoksu Gibbsa. Weźmy dwa identyczne gazy doskonałe znajdujące się w identycznych warunkach T, V, N. Entropia początkowa układu :

$$\tilde{S}_p(T,V,N) = \tilde{S}_1(T,V,N) + \tilde{S}_2(T,V,N) = 3N \cdot k_B + 2N \cdot k_B \cdot \ln(\frac{V}{\lambda^3}) \tag{9.51}$$

Dokonujemy połączenia naczyń zawierających gaz. Stąd :

$$\tilde{S}_k(T,2V,2N) = 3N \cdot k_B + 2 \cdot N \cdot k_B \cdot \ln(\frac{2V}{\lambda^3} \tag{9.52}$$

Różnica entropii końcowej i początkowej wynosi :

$$\tilde{S}_k - \tilde{S}_p = 2 \cdot \ln 2 \cdot N \cdot k_B > 0 \tag{9.53}$$

co oznacza, iż entropia wzrosłaby. W ten sposób dzieląc - w doświadczeniu myślowym - układ początkowo na wiele identycznych podukładów po czym usuwając hipotetyczne ścianki moglibyśmy osiągnąć praktycznie nieograniczony wzrost wartości entropii.

9.3 Gazy rzeczywiste

Zanim przejdziemy do ogólnych rozważań dotyczących gazów rzeczywistych w trzech wymiarach rozpatrzymy pewien model jednowymiarowy tzw. gaz Tonksa.

Pod pojęciem gazu Tonksa rozumiemy układ N sztywnych prętów o długości σ (tzw. N jednowymiarowych twardych kul) mogących się poruszać wzdłuż odcinka o długości L. Hamiltonian układu ma postać

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{i-1} V_{ij}(|x_i - x_j|) \tag{9.54}$$

gdzie $V_{ij}(|x_i - x_j|)$ jest potencjałem oddziaływania prętów

$$V_{ij}(|x_i - x_j|) = \begin{cases} 0 & \text{dla } |x_i - x_j| < sigma \\ \infty & \text{w pozostałych przypadkach} \end{cases} \tag{9.55}$$

Obliczenie części pędowej kanonicznej sumy statystycznej jest proste i daje czynnik $\frac{1}{\lambda^N}$, zajmiemy się więc jedynie obliczeniem konfiguracyjnej sumy statystycznej.

$$Z = \int_{N\sigma - \frac{\sigma}{2}}^{L - \frac{\sigma}{2}} \dots \int_{\frac{3}{2}\sigma}^{x_3 - \sigma} \int_{\frac{1}{2}\sigma}^{x_2 - \sigma} dx_1 dx_2 \dots dx_N \tag{9.56}$$

Zauważmy, że w powyższym wzorze nie występuje czynnik $N!$. Jego brak związany jest z tym, że w trakcie ewolucji czasowej tego jednowymiarowego układu sztywne pręty nie mogą się wzajemnie przenikać i zmieniać swojego wzajemnego uporządkowania - a zatem pozostają równoważne.

Dokonujemy zamiany zmiennych

$$x_i = y_i + (i - \frac{1}{2}) \cdot \sigma \tag{9.57}$$

co pozwala nam zapisać

$$Z = \int_0^{L-(N-\frac{1}{2})\sigma} \dots \int_0^{y_3} \int_0^{y_2} dy_1 dy_2 \dots dy_N = \frac{1}{N!}(L-(N-\frac{1}{2})\sigma)^N \tag{9.58}$$

Dla dużych wartości N :

$$Z \approx \frac{1}{N!}(L - N\sigma)^N \tag{9.59}$$

Ciśnienie gazu Tonksa wynosi

$$p = -(\frac{\partial F}{\partial L})_{N,T} = k_B T(\frac{\partial \ln Z}{\partial L})_{N,T} = \frac{N k_B T}{L - N\sigma} \tag{9.60}$$

Porównując uzyskany wynik z ciśnieniem gazu doskonałego stwierdzamy, iż takie równanie stanu gazu może być interpretowane jako równanie stanu gazu doskonałego, w którym jednowymiarowa objętość zostaje zastąpiona przez efektywną objętość, która jest równa objętości naczynia L pomniejszonej o całkowitą objętość twardych prętów $(N\sigma)$.

Zajmijmy się teraz gazami rzeczywistymi, tj. takimi w których oddziaływanie międzycząsteczkowe nie może zostać zaniedbane. Niech potencjał oddziaływania wynosi $V(r_{ij})$. Chcąc obliczyć kanoniczną sumę statystyczną dla gazu rzeczywistego napotykamy na problem obliczenia całki konfiguracyjnej pochodzącej od oddziaływań wzajemnych wszystkich par cząstek :

$$Z(T,V,N) = \int \exp(-\frac{\beta}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1, j\neq i}^{N} V(r_{ij}))\frac{d\vec{r_1}\dots\vec{r_N}}{N!} \tag{9.61}$$

Energię swobodną Helmholtza możemy zapisać w postaci :

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \cdot \ln Q = \\ &- k_B \cdot T \cdot \ln(\frac{1}{N!\lambda^{3n}} \int \exp(-\frac{\beta}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1,j\neq i}^{N} V(r_{ij}))d\vec{r_1}\dots\vec{r_N} = \\ &F_{id} - k_B T \cdot \ln(\frac{1}{V^N}\int \exp(-\frac{\beta}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1,j\neq i}^{N} V(r_{ij}))d\vec{r_1}\dots\vec{r_N} \end{aligned} \tag{9.62}$$

gdzie :

$$F_{id} = -N \cdot k_B T \ln(\frac{V \cdot e}{N \cdot \lambda^3}) \tag{9.63}$$

odpowiada energii swobodnej gazu doskonałego. Drugi człon możemy przekształcić do postaci :

$$F = F_{id} - k_B T \cdot \ln(\frac{1}{V^N}\int (\exp(-\beta \sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j<i}}^{N} V(r_{ij})) - 1)d\vec{r_1}\dots\vec{r_N} + 1) \tag{9.64}$$

Wprowadzamy funkcję Mayera definiowaną jako :

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = \exp(-\beta \cdot V(r_{ij})) - 1 \tag{9.65}$$

Posługując się funkcją Mayera możemy przepisać czynnik boltzmanowski do postaci :

$$\begin{aligned}\exp(-\frac{\beta}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1,i\neq j}^{N}V(r_{ij})) = \exp(-\frac{\beta}{2}\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}V(r_{ij})) = \\ \prod_{i=1}^{N-1}\prod_{j=i+1}^{N}\exp(-\beta\cdot V(r_{ij})) = \prod_{i=1}^{N-1}\prod_{j=i+1}^{N}(f(r_{ij})+1)\end{aligned} \tag{9.66}$$

W ten sposób :

$$F_{odd} = -k_BT\cdot\ln(\frac{1}{V^N}\int(\prod_{i=1}^{N-1}\prod_{j=i+1}^{N}(f(r_{ij})+1)-1)d\vec{r_1}\ldots\vec{r_N}+1) \tag{9.67}$$

Obliczmy wartość całki stojącej pod logarytmem dla kilku najmniejszych wartości N :

- N=1

$$-\frac{1}{V}\int d\vec{r_1} = -1 \tag{9.68}$$

- N=2

$$\frac{1}{V^2}\int\int((f(r_{12})+1)-1)d\vec{r_1}d\vec{r_2} = \frac{1}{V}\int f(r_{12})d\vec{r_{12}} \tag{9.69}$$

- N=3

$$\begin{aligned}&\frac{1}{V^3}\int\int\int((f_{12}+1)(f_{13}+1)(f_{23}+1)-1)d\vec{r_1}d\vec{r_2}d\vec{r_3} = \\ &\frac{1}{V^3}\int\int\int(1+f_{12}+f_{13}+f_{23}+f_{12}f_{13}+f_{12}f_{23}+f_{13}f_{23}+f_{12}f_{13}f_{23}-1)d\vec{r_1}d\vec{r_2}d\vec{r_3} = \\ &\frac{3}{V}\int f_{12}d\vec{r_{12}}+\frac{3}{V^2}(\int f_{12}d\vec{r_{12}})(\int f_{13}d\vec{r_{13}})+\frac{1}{V^3}\int\int\int f_{12}f_{13}f_{23}d\vec{r_1}d\vec{r_2}d\vec{r_3}\end{aligned} \tag{9.70}$$

Człony zawierające iloczyny funkcji Mayera możemy interpretować jako odpowiadające jednoczesnym oddziaływaniom dwucząstkowym odpowiednich par cząsteczek.

W tym miejscu uczynimy założenie ograniczające, iż nie rozpatrujemy wyrazów odpowiadającym oddziaływaniom większej liczby cząstek niż dwie tj. w całce konfigruacyjnej uwzględniamy jedynie te, które odpowiadają zderzeniom dwóch cząsteczek :

$$\begin{aligned}&\frac{1}{V^N}\int\ldots\int(\exp(-\frac{\beta}{2}\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}V(r_{ij}))-1)d\vec{r_1}\ldots d\vec{r_N}\approx \\ &\frac{1}{V^N}\int\ldots\int\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1,j\neq i}^{N-1}d\vec{r_1}\ldots d\vec{r_N} = \frac{N\cdot(N-1)}{2\cdot V^N}V^{N-2}\int\int f_{12}d\vec{r_1}d\vec{r_2} = \\ &\frac{N\cdot(N-1)}{2\cdot V}\int f(r_{12})d\vec{r_{12}}\approx\frac{N^2}{2\cdot V}\int f(r_{12})d\vec{r_{12}}\end{aligned} \tag{9.71}$$

Całkę występującą w powyższym wzorze oznaczymy przez $\alpha(T)$. W ramach powyższego przybliżenia energia swobodna Helmholtza :

$$F = F_{id} - k_B T \cdot \ln(1 + \frac{N^2 \cdot \alpha(T)}{2 \cdot V}) \tag{9.72}$$

Zakładając następnie, że

$$\ln(1 + \frac{N^2 \cdot \alpha(T)}{2 \cdot V}) = \frac{N^2 \cdot \alpha(T)}{2 \cdot V} \tag{9.73}$$

uzyskujemy :

$$F = F_{id} - k_B T \frac{N^2 \cdot \alpha(T)}{2 \cdot V} \tag{9.74}$$

Wyznaczymy teraz $\alpha(T)$:

$$\begin{gathered} \alpha(T) = \int f(|\vec{r}|) d\vec{r} = \\ 4 \cdot \pi \int_0^\infty f(r) \cdot r^2 dr = 4 \cdot \pi \int_0^\infty (\exp(-\beta \cdot \Phi(r)) - 1) r^2 dr \end{gathered} \tag{9.75}$$

Rozpisujemy całkę na dwa człony odpowiadające odpowiednio krótkozasięgowemu silnemu odpychaniu oraz długozasięgowemu słabemu przyciąganiu :

$$\alpha(T) = 4 \cdot \pi \cdot (\int_0^\sigma (\exp(-\beta \cdot \Phi(r)) - 1) r^2 dr + \int_\sigma^\infty (\exp(-\beta \cdot \Phi(r)) - 1) r^2 dr \tag{9.76}$$

W pierwszej całce przyjmujemy że potencjał jest nieskończony jako odpowiadający zakazowi przenikania się cząstek, natomiast funkcję podcałkową w drugiej rozwijamy z dokładnością do wyrazów liniowych jako odpowiadającą słabemu oddziaływaniu. Uzyskujemy w ten sposób

$$\alpha(T) \approx -\frac{4 \cdot \pi}{3} \sigma^3 - 4 \cdot \pi \beta \int_\sigma^\infty \Phi_{attr}(r) r^2 dr \tag{9.77}$$

Pozwala nam to zapisać energię swobodą Helmholtza w postaci

$$\begin{gathered} F = \\ F_{id} + k_B T \frac{N^2}{2 \cdot V} (\frac{32 \cdot \pi}{3} (\frac{\sigma}{2})^3 - \frac{4 \cdot \pi}{k_B T} \int_\sigma^\infty |\Phi_{attr}(r)| r^2 dr = \\ F_{id} + \frac{N^2}{V} (\frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot k_B T \cdot (\frac{\sigma}{2})^3 - 2\pi \int_\sigma^\infty |\Phi_{attr}(r)| r^2 dr \end{gathered} \tag{9.78}$$

Wprowadzamy oznaczenia :

$$a = 2\pi \int_\sigma^\infty |\Phi_{attr}(r)| r^2 dr \tag{9.79}$$

$$b = \frac{16}{3} \pi (\frac{\sigma}{2})^3 \tag{9.80}$$

co prowadzi do wzoru :

$$F = F_{id} + \frac{N^2}{V} (k_B T \cdot b - a) \tag{9.81}$$

Postawiając jawny wzór na F_{id} uzyskujemy :

$$
\begin{aligned}
F = -N \cdot k_B T \cdot \ln(\frac{V \cdot e}{N \cdot \lambda^3}) + \frac{N^2}{V}(k_B T \cdot b - a) = \\
- N \cdot k_B T \cdot \ln(\frac{e}{N \cdot \lambda^3}) - N \cdot k_B T(\ln V - \frac{N \cdot b}{V}) - \frac{N^2 a}{V}
\end{aligned} \tag{9.82}
$$

W przypadku gdy $\frac{N \cdot b}{V} \ll 1$ możemy zapisać :

$$
F \approx -N \cdot k_B T \cdot \ln(\frac{e}{N \cdot \lambda^3}) - N \cdot k_B T \cdot \ln(V(1 - \frac{N \cdot b}{V})) - \frac{N^2 a}{V} \tag{9.83}
$$

W oparciu o powyższy wzór możemy wyznaczyć ciśnienie

$$
p = -(\frac{\partial F}{\partial V})_{T,N} = \frac{N \cdot k_B T}{V - N \cdot b} - \frac{N^2 a}{V^2}. \tag{9.84}
$$

W ramach uczynionych przybliżeń, często niekontrolowanych, uzyskaliśmy dobrze znane równanie stanu gazu van der Waalsa. Równanie to, przez analogię pierwszego wyrazu po prawej stronie do równania stanu gazu Tonksa możemy zapisać w postaci :

$$
p(T, V, N) = p_{HS}(T, V, N) - \frac{N^2 a}{V^2} \tag{9.85}
$$

gdzie

$$
p_{HS}(T, V, N) = \frac{N \cdot k_B T}{V - N \cdot b} \tag{9.86}
$$

jest przybliżonym równaniem stanu twardych kul (w trzech wymiarach).

Analogiczną postać równania można uzyskać w sposób ścisły w ramach modelu Kaca. Potencjał międzycząsteczkowy w tym modelu zapisujemy w postaci

$$
\Phi(r) = \Phi_{HS}(r) + \gamma^3 \Phi_{attr}(\gamma \cdot r) \tag{9.87}
$$

zaś potencjał oddziaływania twardych kul wyraża się jako

$$
\Phi_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{dla } r < \sigma \\ 0 & \text{dla } r \geq \sigma \end{cases} \tag{9.88}
$$

W ramach ścisłej analizy rozważa się granicę $\gamma \to 0$ tj. potencjału przyciągającego, który jest coraz słabszy, ale zarazem coraz bardziej długozasięgowy, a zatem taki, że całka

$$
\int \gamma^3 \Phi_{attr}(\gamma r) d\vec{r} \tag{9.89}
$$

nie zależy od γ. Wtedy okazuje się, że równanie stanu w modelu Kaca ma postać (9.85) z tym że p_{HS} oznacza równanie stanu gazu oddziałującego potencjałem (9.88). Aby znaleźć jawną postać ciśnienia musimy znać wzór na ciśnienie gazu twardych kul, którego jawnej postaci nie uzyskuje się w ramach modelu Kaca. Z bardzo dobrym przybliżeniem określa ją równanie Carnahana - Starlinga

$$
p = n \cdot k_B T \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \tag{9.90}
$$

gdzie

$$
\eta = \frac{1}{6} \pi \cdot n \cdot \sigma^3 \tag{9.91}
$$

stanowi bezwymiarową gęstość - średnią liczbę cząstek w objętości zajmowanej przez twardą kulę o średnicy σ.

9.4 Gaz całkowicie zjonizowany

Rozpatrzymy gaz o temperaturze T znajdujący się w naczyniu o objętości V złożony z jonów k rodzajów. Jony rodzaju α posiadają ładunek $z_\alpha e$ (e stanowi ładunek elementarny) i w układzie znajduje się ich N_α. Całkowita liczba jonów wynosi N.

$$N = \sum_\alpha N_\alpha \tag{9.92}$$

Układ jako całość jest elektrycznie obojętny tj.

$$\sum_{\alpha=1}^{k} N_\alpha z_\alpha \cdot e = 0 \tag{9.93}$$

co możemy zapisać w postaci równoważnej :

$$\sum_{\alpha=1}^{k} n_{\alpha_0} z_\alpha = 0 \tag{9.94}$$

gdzie :

$$n_{\alpha_0} = \frac{N_\alpha}{V} \tag{9.95}$$

stanowi średnią gęstość jonów rodzaju α. Wprowadzamy ponadto całkowitą średnią gęstość jonów jako sumę gęstości jonów poszczególnych rodzajów :

$$n_0 = \sum_{\alpha=1}^{k} n_{\alpha_0} \tag{9.96}$$

Zakładamy że typowa energia oddziaływania elektrostatycznego jest mała w porównaniu z energią termiczną, tj.

$$\frac{(z_\alpha e)(z_\alpha e)}{(\frac{V}{\sum_{\alpha=1}^{k} N_{\alpha_0}})^{1//3}} = (z_\alpha e)^2 \cdot n^{\frac{1}{3}} \ll k_B T \tag{9.97}$$

Wzór ten narzuca warunek na całkowitą gęstość jonów :

$$n \ll (\frac{k_B T}{(z_{\alpha,\mathrm{max}} q)^2})^3 \tag{9.98}$$

gdzie $z_{\alpha,\mathrm{max}}$ stanowi wartość ładunku jonu (wyrażonego w ładunkach elemenarnych) największego co do modułu.

Całkowita energia wewnętrzna jest sumą energii wewnętrznej gazu doskonałego oraz dodatku związanego z oddziaływaniem kulombowskim. Obliczymy się posługując się następującym wzorem z elektrostatyki (zamiast obliczyć konfiguracyjną sumę statystyczną i następnie odpowiadający jej wkład do energii wewnętrznej) :

$$U_C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} (z_i e)\phi_i \tag{9.99}$$

gdzie ϕ_i stanowi średni potencjał pola elektrycznego działającego na i-ty jon, a pochodzący od pozostałych ładunków. Jawną postać ϕ_i wyznaczymy za pomocą metody Debye'a -Hückel'a.

Wokół każdego z jonów tworzy się chmura innych jonów. Możemy przyjąć, że jest ona sferycznie symetryczna, tzn. że gęstość jonów w chmurze zależy wyłącznie od odległości liczonej od jonu stanowiącego środek sfery. Gęstość jonów może być zapisana za pomocą wzoru barometrycznego Boltzmanna

$$n_\beta = n_{\beta_0}\exp(-\frac{E(r)}{k_BT}) \tag{9.100}$$

gdzie $E(r)$ stanowi energię jonu w polu o potencjale ϕ wytworzonym przez jon środkowy oraz pozostałe tworzące chmurę

$$E = z_\beta e\phi \tag{9.101}$$

a stałą położyliśmy jako równą n_{β_0} gdyż w dużej odległości od centralnego jonu pole powinno zanikać (dla $r\to\infty$ winno zachodzić $\phi\to 0$) co implikuje :

$$n_\beta \to n_{\beta_0} \tag{9.102}$$

Potencjał ϕ jest związany z gęstością jonów za pomocą równania Poissone'a :

$$\nabla^2\phi = -\rho \tag{9.103}$$

gdzie ρ stanowi całkowitą gęstość ładunku w układzie. Wykorzystując definicję oraz wzór (9.100) możemy zapisać

$$\rho = \sum_{\beta=1}^{k} n_\beta z_\beta e = \sum_{\beta=1}^{k} z_\beta e\cdot n_{\beta_0}\exp(-\frac{z_\beta e\cdot\phi}{k_BT}) \tag{9.104}$$

Z równania Poissone'a uzyskujemy więc

$$\nabla^2\phi = -\sum_{\beta=1}^{k} z_\beta e\cdot n_{\beta_0}\exp(-\frac{z_\beta e\cdot\phi}{k_BT}) \tag{9.105}$$

Z założenia o niewielkiej sile oddziaływań elektrostatycznych w porównaniu z energią termiczną funkcję wykładniczą możemy rozwinąć z dokładnością do wyrazów liniowych :

$$\begin{gathered}\nabla^2\phi = -\sum_{i=1}^{k} z_\beta e\cdot n_{\beta_0}\cdot(1-\frac{z_\beta e\phi}{k_BT}) = \\ \sum_{i=1}^{N} z_\beta n_{\beta_0}e + \frac{e^2}{k_BT}\sum_{i=1}^{k} z_\beta^2 n_{\beta_0}\phi\end{gathered} \tag{9.106}$$

Pierwszy ze składników zeruje się wobec obojętności elektrycznej układu (patrz (9.93)). Ostatecznie :

$$\nabla^2\phi = \frac{e^2}{k_BT}\phi\sum_{i=1}^{k} z_\beta^2 n_{\beta_0} \tag{9.107}$$

Dla uproszczenia wprowadzimy oznaczenie :

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{k_BT}\sum_{i=1}^{k} z_\beta^2 n_{\beta_0} \tag{9.108}$$

Wówczas równanie przybiera postać :

$$\nabla^2\phi = \kappa^2\phi \tag{9.109}$$

Przy założeniu sferycznie symetrycznego kształtu chmury ładunku wzór powyższy redukuje się do postaci[1] :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot\phi) = \kappa^2\phi \tag{9.111}$$

Rozwiązaniem równania jest :

$$r\cdot\phi = C_1\exp(-\kappa r) + C_2\exp(\kappa r) \tag{9.112}$$

Ze względu na warunek zanikania potencjału w nieskończoności $C_2 = 0$:

$$\phi = C_1\cdot\frac{\exp(-\kappa r)}{r} \tag{9.113}$$

Stałą C_1 wyznaczamy z warunku, by w pobliżu jonu centralnego (tj. dla $r\to 0$ potencjał był potencjałem kulombowskim tegoż jonu; stąd

$$C_1 = z_i e \tag{9.114}$$

czyli :

$$\phi = z_i e\frac{\exp(-\kappa r)}{r} \tag{9.115}$$

Potencjał jest więc potencjałem Yukawy. Potencjał zanika bardzo szybko (wykładniczo) i efektywny zasięg zwany długością ekranowania Debye'a - Hückela wynosi :

$$r_D = \frac{1}{\kappa} = (\frac{k_B T}{e^2\sum_{i=1}^{k} n_{i_0}\cdot z_i^2})^{\frac{1}{2}} \gg n_0^{-1//3} \tag{9.116}$$

W równaniu (9.99) występuje potencjał ϕ_i określający oddziaływanie elektrostatyczne na i-ty jon. Oznacza to, że aby uzyskać jego jawną postać musimy wyznaczyć zachowanie potencjału ϕ w pobliżu jonu i z wyłączeniem wkładu pochodzącego od tego jonu. W praktyce musimy dokonać rozwinięcia ψ dla małych r. Wtedy :

$$\phi \approx \frac{z_i q}{r} - z_i e\kappa + O(r) \tag{9.117}$$

Pierwszy składnik opisuje energię pochodzącą od centralnego jonu, więc po jej odjęciu uzyskujemy

$$\phi_i = -z_i e\kappa \tag{9.118}$$

[1] Laplasjan we współrzędnych sferycznych możemy zapisać jako :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \operatorname{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}) \tag{9.110}$$

Pozwala na to wyznaczyć jawną postać wkładu do energii całkowitej układu

$$
\begin{aligned}
U_C &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} z_i \phi_i e = \\
&\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} z_i e \cdot (-z_i e\kappa) = -\frac{1}{2}\kappa e^2 \sum_{i=1}^{N} z_i^2 = -\frac{1}{2}\kappa e^2 \sum_{\alpha=1}^{k} N_\alpha z_\alpha^2 = \\
&-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{e^2}{k_B T \cdot V}\sum_{\alpha=1}^{k} z_\alpha^2 N_\alpha e^2} \sum_{\alpha=1}^{k} N_\alpha z_\alpha^2 = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{k_B T \cdot V}} (\sum_{\alpha=1}^{k} N_\alpha z_\alpha^2 e^2)^{\frac{3}{2}}
\end{aligned}
\tag{9.119}
$$

i ostatecznie

$$
U_C = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{k_B T \cdot V}} (\sum_{\alpha=1}^{k} N_\alpha z_\alpha^2 e^2)^{\frac{3}{2}} \tag{9.120}
$$

Wyznaczymy teraz wkład do energii swobodnej Helmholtza w oparciu o wzór

$$
U_C = T^2 \frac{\partial}{\partial T}(-\frac{F_C}{T}) \tag{9.121}
$$

Całkując otrzymujemy

$$
F_C(T, V, N_1, \ldots, N_k) = -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{1}{k_B T \cdot V}} (\sum_{i=1}^{k} N_i z_i^2 e^2)^{\frac{3}{2}} \tag{9.122}
$$

Możemy stąd wyznaczyć ciśnienie :

$$
p = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T \tag{9.123}
$$

gdzie

$$
F = F_{id} + F_C \tag{9.124}
$$

Wówczas

$$
p = \frac{k_B T}{V}\sum_{\alpha=1}^{k} N_\alpha - \frac{e^2}{6V^{3/2}}\sqrt{\frac{1}{k_B T}} (\sum_{\alpha=1}^{k} N_\alpha z_\alpha^2)^{\frac{3}{2}} \tag{9.125}
$$

Widzimy zatem, że oddziaływanie kulombowskie powoduje, iż ciśnienie gazu całkowicie zjonizowanego jest różne od ciśnienia doskonałej mieszaniny jonów oraz że dodatek kulombowski jest nieanalityczną funkcją gęstości n_{α_0}.

Rozdział 10

Podstawy kwantowej mechaniki statystycznej

10.1 Wprowadzenie

Nasze dotychczasowe rozważania dotyczyły układów opisywanych mechaniką klasyczną. Wiemy jednak, iż mechanika klasyczna posiada ograniczony zakres stosowalności. Spodziewamy się, że np. w niskich temperaturach niezbędna może się okazać analiza oparta na mechanice kwantowej. W tym rozdziale zajmieny się właśnie kwantową mechaniką statystyczną. W analogii do mechaniki klasycznej w celu rozważania własności statystycznych danego układu wprowadzamy pojęcie zespołu statystycznego, przy czym rozróżniamy zespoły statystyczne czyste i mieszane.

Zespołem statystycznym czystym nazywamy wielką liczbę kopii danego układu znajdujących się w tym samym stanie kwantowym, tj. w stanie opisywanym przez tą samą funkcję falową Ψ.

Zgodnie z postulatami mechaniki kwantowej wartość średnia zmiennej dynamicznej (obserwabli) reprezentowanej przez operator A w układzie opisywanym przez funkcję falową Ψ wyraża się wzorem

$$\langle A\rangle_\Psi = \langle \Psi \mid A \mid \Psi\rangle \quad . \tag{10.1}$$

W przestrzeni funkcji falowych możemy obrać bazę - oznaczymy ją przez $\{\varphi_n\}$. Wykorzystując zupełność bazy możemy dokonując rozkładu jedynki zapisać :

$$\begin{aligned}
&\langle A\rangle_\Psi = \\
&\quad \left\langle \Psi \mid \left(\sum_n \varphi_n\rangle\langle\varphi_n\right) \mid A \mid \Psi \right\rangle = \sum_n \langle \Psi \mid \varphi_n\rangle\langle\varphi_n \mid A \mid \Psi\rangle = \\
&\quad \sum_n \langle\varphi_n \mid A \mid \Psi\rangle\langle\Psi \mid \varphi_n\rangle = \mathrm{Tr}(A \mid \Psi\rangle\langle\Psi \mid) \quad .
\end{aligned} \tag{10.2}$$

Wartość średnia obserwabli w stanie kwantowym Ψ jest więc śladem iloczynu operatora odpowiadającego tej obserwabli oraz pewnego operatora, który oznaczymy jako :

$$P_\Psi = \mid \Psi\rangle\langle\Psi \mid \quad . \tag{10.3}$$

Zwróćmy uwagę, iż zgodnie z własnościami śladu, wartość średnia jest (jak mogliśmy się spodziewać) niezależna od wyboru bazy $\{\varphi_n\}$. Zauważmy teraz że P_Ψ jest operatorem rzutowym tj spełnia warunki :

$$P_\Psi^2 = P_\Psi \quad , \tag{10.4a}$$

$$P_\Psi^\dagger = P_\Psi \quad , \tag{10.4b}$$

$$Tr(P_\Psi) = 1 \quad . \tag{10.4c}$$

Powyższe rozważania dotyczyły czystego zespołu statystycznego, w praktyce jednak znacznie częściej spotykamy się z koniecznością rozważania układu mogącego się znajdować w różnych stanach kwantowych. W tym celu wprowadzamy pojęcie *mieszanego zespołu statystycznego*, który definiujemy jako wielką liczbę kopii danego układu mogących się znajdować w różnych stanach kwantowych $\{\Psi\}_{\alpha\in I}$ gdzie I oznacza zbiór indeksów. Przyjmujemy że funkcje opisujące poszczególne stany kwantowe są unormowane a ich układ jest zupełny.

W zespole mieszanym zadane są prawdopodobieństwa znalezienia układu w stanach $\{\Psi\}_{\alpha\in I}$, które oznaczam w_α, przy czym wobec własności prawdopodobieństwa

$$\sum_\alpha w_\alpha = 1 \quad , \tag{10.5}$$

gdzie sumowanie rozciąga się po wszystkich dopuszczalnych wartościach indeksu α (pod pojęciem sumowania należy rozumieć w przypadku ciągłego zakresu α całkowanie; uwaga ta będzie obowiązywała w dalszym ciągu rozważań).

Zespół statystyczny czysty jest szczególnym przypadkiem zespołu statystycznego mieszanego przy :

$$w_\alpha = \delta_{\alpha,\beta} \quad . \tag{10.6}$$

Wartość średnia wielkości fizycznej reprezentowanej przez operator A określamy przez wyrażenie :

$$\langle A\rangle = \sum_\alpha w_\alpha \langle A\rangle_\alpha = \sum_\alpha w_\alpha \langle\Psi_\alpha|A|\Psi_\alpha\rangle = \sum_\alpha w_\alpha\langle\alpha|A|\alpha\rangle \quad . \tag{10.7}$$

Niech $\{\varphi_n\}$ stanowi bazę ortonormalną utworzoną przez zbiór funkcji własnych hamiltonianu. Funkcje opisujące występujące stany układu możemy rozłożyć w tej bazie

$$\Psi_\alpha = \sum_n c_{\alpha,n}\varphi_n \quad , \tag{10.8}$$

co w notacji Diraca możemy zapisać jako

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_{\alpha,n}|n\rangle \quad , \tag{10.9}$$

przy czym współczynniki $c_{\alpha,n}$ są liczbami zespolonymi w ogólności zależnymi od czasu.

Posługując się rokładem $|\alpha\rangle$ możemy przekształcić wzór przedstawiający element macierzowy $\langle\alpha|A|\alpha\rangle$:

$$\langle\alpha|A|\alpha\rangle = (\sum_m c^*_{\alpha,m}\langle m|)A(\sum_n |n\rangle c_{\alpha,n}) = \sum_m\sum_n c^*_{\alpha,m}\langle m|A|n\rangle c_{\alpha,n} \tag{10.10}$$

Wprowadzamy macierz o elementach

$$A_{mn} = \langle m|A|n\rangle \tag{10.11}$$

uzyskując :

$$\langle\alpha|A|\alpha\rangle = \sum_m\sum_n c^*_{\alpha,m}c_{\alpha,n}A_{mn} \quad . \tag{10.12}$$

Wzór (10.7) możemy więc zapisać w postaci

$$\begin{aligned}\langle A\rangle = \sum_\alpha w_\alpha \langle\alpha|A|\alpha\rangle = \sum_\alpha w_\alpha \sum_m \sum_n c^*_{\alpha,m} c_{\alpha,n} A_{mn} = \\ \sum_m \sum_n A_{mn} \sum_\alpha w_\alpha c^*_{\alpha,m} c_{\alpha,n} \quad .\end{aligned} \tag{10.13}$$

Wprowadzamy oznaczenie :

$$\begin{aligned}\rho_{nm} = \sum_\alpha w_\alpha c^*_{\alpha,m} c_{\alpha,n} = \sum_\alpha w_\alpha (\langle m|\alpha\rangle)^* \langle n|\alpha\rangle = \\ \sum_\alpha w_\alpha \langle n|\alpha\rangle\langle\alpha|m\rangle = \langle n|(\sum_\alpha w_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|)|m\rangle = \\ \langle n|\sum_\alpha w_\alpha P_{\Psi_\alpha}|m\rangle \quad .\end{aligned} \tag{10.14}$$

Występujący w ww wzorze operator oznaczamy przez ρ

$$\rho = \sum_\alpha w_\alpha P_{\Psi_\alpha} \tag{10.15}$$

Operator ρ posiada następujące własności :

$$\rho^\dagger = \rho \quad , \tag{10.16}$$

$$\mathrm{Tr}\,\rho = 1 \quad , \tag{10.17}$$

których sprawdzenie przy wykorzystaniu (10.4) jest natychmiastowe. Ostatecznie wyrażenie na wartość średnią obserwabli możemy zapisać w postaci :

$$\begin{aligned}\langle A\rangle = \sum_m \sum_n \rho_{nm} A_{mn} = \sum_m \sum_n \langle n|\rho|m\rangle\langle m|A|n\rangle = \\ \sum_n \langle n|\rho \left(\sum_m |m\rangle\langle m|\right) A|n\rangle = \sum_n \langle n|\rho A|n\rangle = \mathrm{Tr}(\rho A) \quad .\end{aligned} \tag{10.18}$$

Obliczymy teraz pochodną wartości średniej operatora A po czasie. W oparciu o wzór (10.18) uzyskujemy z jednej strony :

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{d}{dt}\mathrm{Tr}(\rho A) = \mathrm{Tr}\left(\frac{d}{dt}(\rho A)\right) = \mathrm{Tr}\left(\frac{d\rho}{dt} A\right) \quad , \tag{10.19}$$

gdyż operator A jest niezależny od czasu. Z drugiej strony wykorzystując definicję operatora ρ (wzór (10.15)) uzyskujemy :

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\mathrm{Tr}(\rho A) = \frac{d}{dt}\mathrm{Tr}\left(\sum_\alpha w_\alpha P_{\Psi_\alpha} A\right) = \\ \frac{d}{dt}\sum_\alpha w_\alpha \mathrm{Tr}(P_{\Psi_\alpha} A) = \sum_\alpha w_\alpha \mathrm{Tr}\left(\frac{dP_{\Psi_\alpha}}{dt} A\right) \quad .\end{aligned} \tag{10.20}$$

Zauważmy teraz że przy wykorzystaniu równania Schrödingera występującą po prawej stronie pochodną możemy zapisać jako :

$$\begin{aligned} \frac{dP_{\Psi_\alpha}}{dt} &= \frac{d}{dt}(|\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|) = \\ & \frac{1}{i\cdot\hbar}H|\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha| - \frac{1}{i\cdot\hbar}|\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|H = \frac{1}{i\cdot\hbar}(HP_{\Psi_\alpha} - P_{\Psi_\alpha}H) \quad . \end{aligned} \tag{10.21}$$

W oparciu o definicję komutatora możemy ostatecznie zapisać :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\,\mathrm{Tr}(\rho A) &= \sum_\alpha w_\alpha\,\mathrm{Tr}\left(\frac{1}{i\cdot\hbar}(HP_{\Psi_\alpha} - P_{\Psi_\alpha}H)A\right) = \\ & \frac{1}{i\cdot\hbar}\sum_\alpha w_\alpha\,\mathrm{Tr}(HP_{\Psi_\alpha}A - P_{\Psi_\alpha}HA) = \\ & \frac{1}{i\cdot\hbar}\mathrm{Tr}(H\rho A - \rho HA) = \\ & \frac{1}{i\cdot\hbar}\mathrm{Tr}([H,\rho]A) = Tr(\frac{1}{i\cdot\hbar}[H,\rho]A) \end{aligned} \tag{10.22}$$

Porównując wzory (10.19) i (10.22) uzyskujemy :

$$\mathrm{Tr}\left(\frac{d\rho}{dt}A\right) = \mathrm{Tr}\left(\frac{1}{i\cdot\hbar}[H,\rho]A\right) \tag{10.23}$$

Równanie to musi być spełnione dla dowolnego operatora A więc jest ono równoważne równaniu :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\cdot\hbar}[H,\rho] \tag{10.24}$$

Równanie to nosi nazwę *równania Liouville'a - von Neumanna*, a jego rozwiązaniem jest :

$$\rho(t) = \exp\left(\frac{-i\cdot H\cdot t}{\hbar}\right)\rho(0)\exp\left(\frac{i\cdot H\cdot t}{\hbar}\right) \quad , \tag{10.25}$$

gdzie $\rho(0)$ określa warunki początkowe.

W stanie równowagi wartości średnie nie zależą od czasu :

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = 0 \quad , \tag{10.26}$$

co wobec wzoru (10.19) prowadzi do zależności

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \tag{10.27}$$

i przy wykorzystaniu równania Liouville'a - von Neumanna pozwala uzyskać związek

$$[H,\rho] = 0 \quad . \tag{10.28}$$

Operatory H i ρ są więc komutujące, a ponieważ oba są hermitowskie więc posiadają wspólny układ funkcji własnych. Prowadzi to do wniosku, iż operator gęstości może być przedstawiony w postaci:

$$\rho = \sum_\alpha w_\alpha P_{\varphi_\alpha} \tag{10.29}$$

gdzie φ_α stanowią funkcje własne hamiltonianu H.

10.2 Kwantowy zespół mikrokanoniczny

Podobnie jak w przypadku klasycznym postulat równych prawdopodobieństw a priori prowadzi do następującego wzoru na prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie φ_i :

$$w_i = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E,V,N,\Delta E)} & \text{dla } E \le E_i \le E + \Delta E \\ 0 & \text{dla } E_i \notin [E, E+\Delta E] \end{cases} \quad , \tag{10.30}$$

gdzie E_i stanowią wartość własną odpowiadającą funkcji własnej φ_i hamiltonianu H :

$$H \cdot \varphi_i = E_i \varphi_i \quad . \tag{10.31}$$

Ze względu na warunek $\sum_i w_i = 1$ mikrokanoniczna suma statystyczna $\Omega(E, V, N, \Delta E)$ stanowi liczbę stanów kwantowych układu o objętości V i liczbie cząstek N zawartych w warstwie $[E; E + \Delta E]$.

Operator gęstości w tym przypadku wyraża się wzorem

$$\rho = \frac{1}{\Omega(E, V, N, \Delta E)} \sum_{k:E_k \in [E;E+\Delta E]} P_{\varphi_k} \quad , \tag{10.32}$$

gdzie sumowanie rozciąga się po stanach kwantowych o energiach własnych należących do warstwy $E, E + \Delta E$.

Jak widzimy rozkład mikrokanoniczny jest możliwy do zastosowania pod warunkiem znajomości rozwiązań zagadnienia własnego hamiltonianu.

Analogicznie jak w klasycznej fizyce statystycznej entropię definiujemy wzorem

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle \quad . \tag{10.33}$$

Wykorzystując wzór (10.18) możemy zapisać

$$S = -k_B \,\mathrm{Tr}(\rho \cdot \ln \rho) \quad . \tag{10.34}$$

W bazie diagonalizującej ρ po zauważeniu, że jedno z sumowań możemy wykonać dzięki proporcjonalności elementu macierzowego do delty Kroneckera $\delta_{m,n}$, uzyskujemy

$$\begin{aligned} S = -k_B \sum_{n,m} \langle n|\rho|m\rangle \langle m| \ln \rho |n\rangle = \\ - k_B \sum_n \langle n|\rho|n\rangle \langle n| \ln \rho |n\rangle = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn} \quad . \end{aligned} \tag{10.35}$$

Wykorzystując postać macierzy gęstości w rozkładzie mikrokanonicznym możemy zapisać

$$\rho_{nn} = \langle n| \left(\frac{1}{\Omega} \sum_{k:E_k \in [E,E+\Delta E]} |k\rangle\langle k| \right) |n\rangle = w_n \quad , \tag{10.36}$$

co daje nam następujący wzór na entropię

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n \quad . \tag{10.37}$$

Z postaci tego wzoru możemy wyciągnąć pewne wnioski dotyczące dopuszczalnych wartości entropii

$$w_n \in [0; 1] \Rightarrow \ln w_n \in] - \infty, 0] \quad , \tag{10.38}$$

co prowadzi do wniosku

$$S \geq 0 \quad , \tag{10.39}$$

przy czym równość jest uzyskiwana w przypadku, gdy ρ opisuje stan czysty.

W szczególności dla rozkładu mikrokanonicznego uzyskujemy :

$$S = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn} = -k_B \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega \quad . \tag{10.40}$$

10.3 Kwantowy zespół kanoniczny

Z przyczyn analogicznych jak w klasycznej mechanice statystycznej znacznie wygodniejszym w użyciu od zespołu mikrokanonicznego jest zespół kanoniczny. W mechanice kwantowej prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie własnym $|i\rangle$ wyraża się wzorem :

$$w_i = \frac{1}{Q(T,V,N)} \exp(-\beta E_i) \quad , \tag{10.41}$$

gdzie E_i jest wartością własną odpowiadającą funkcji własnej $|i\rangle$

$$H|i\rangle = E_i|i\rangle \quad . \tag{10.42}$$

Wyrażenie na kwantową kanoniczną sumę statystyczną uzyskujemy z warunku normalizacji :

$$\sum_i w_i = 1 \Rightarrow Q(T,V,N) = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad , \tag{10.43}$$

przy czym należy pamiętać, iż sumowanie następuje po wszystkich stanach własnych. Wykorzystując unormowanie funkcji falowych możemy zapisać w postaci równoważnej :

$$Q(T,V,N) = \sum_i \exp(-\beta E_i) = \sum_i \langle i| \exp(-\beta H)|i\rangle = \mathrm{Tr}(\exp(-\beta H)) \quad . \tag{10.44}$$

Macierz gęstości w tym przypadku wyraża się jako

$$\begin{aligned} \rho = \sum_i w_i P_{\varphi_i} = \sum_i w_i |i\rangle\langle i| = \\ \sum_i \frac{1}{Q(T,V,N)} \exp(-\beta E_i)|i\rangle\langle i| = \\ \frac{1}{Q(T,V,N)} \sum_i \exp(-\beta H)|i\rangle\langle i| = \\ \frac{1}{Q(T,V,N)} \exp(-\beta H) \quad . \end{aligned} \tag{10.45}$$

Analogicznie jak w przypadku klasycznym możemy pokazać

$$F = -k_B T \cdot \ln Q(T,V,N) \quad . \tag{10.46}$$

Rozkład kanoniczny możemy, podobnie jak w przypadku klasycznym, wyprowadzić z rozkładu mikrokanonicznego rozważając zespół układów w kontakcie z termostatem. Hamiltonian opisujący pełny układ jest sumą hamiltonianów odpowiadających układowi badanemu oraz termostatowi (zaniedbujemy oddziaływanie między układem i termostatem) :

$$\tilde{H} = H + H' \quad . \tag{10.47}$$

Z tego względu funkcja falowa pełnego układu separuje się na część odpowiadającą układowi oraz termostatowi

$$\Psi_{i,\alpha} = \varphi_i \cdot \varphi'_\alpha \quad , \tag{10.48}$$

przy czym

$$H\varphi_i = E_i\varphi_i \quad , \tag{10.49}$$

$$H'\varphi'_\alpha = E'_\alpha\varphi'_\alpha \quad . \tag{10.50}$$

Energia całego układu jest równa sumie energii układu i termostatu :

$$\tilde{E}_{i,\alpha} = E_i + E'_\alpha \tag{10.51}$$

Macierz gęstości układu :

$$\begin{aligned}
&\rho = \mathrm{Tr}_{termostat}\,\rho = \mathrm{Tr}_{termostat}(\sum_{i,\alpha} w_{i,\alpha} P_{\Psi_{i,\alpha}}) = \\
&\sum_\beta \langle\beta| \sum_i \sum_\alpha w_{i,\alpha} |i,\alpha\rangle\langle i,\alpha|\beta\rangle = \\
&\sum_\beta \sum_i \sum_\alpha w_{i,\alpha} \langle\beta|\alpha\rangle\langle\alpha|\beta\rangle |i\rangle\langle i| = \sum_i \sum_\alpha w_{i,\alpha}|i\rangle\langle i| = \\
&\sum_i (\sum_\alpha w_{i,\alpha})|i\rangle\langle i| = \sum_i w_i |i\rangle\langle i| \quad ,
\end{aligned} \tag{10.52}$$

gdzie

$$w_i = \sum_\alpha w_{i,\alpha} = \sum_\alpha \frac{1}{\Omega(\tilde{E}_{i,\alpha})} \quad . \tag{10.53}$$

10.4 Kwantowy wielki zespół kanoniczny

W analogii do przypadku klasycznego :

$$w_{N,i} = \frac{1}{\Xi(T,V,\mu)} \exp(-\beta(E_{N,i} - \mu N)) \quad . \tag{10.54}$$

Kwantową wielką kanoniczną sumę statystyczną wyznaczamy z warunku unormowania :

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_i w_{N,i} = 1 \Rightarrow \Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp(-\beta(E_{N,i} - \mu N)) \quad . \tag{10.55}$$

Kwantową wielką kanoniczną sumę statystyczną możemy zapisać w postaci równoważnej

$$\begin{aligned}\Xi(T,V,\mu) = &\sum_{N=0}^{\infty}\sum_i \langle N,i|\exp(-\beta(E_{N,i}-\mu N))|N,i\rangle = \\ &\sum_{N=0}^{\infty}\sum_i \langle N,i|\exp(-\beta(\hat{H}_{N,i}-\mu \hat{N}))|N,i\rangle = \\ &\mathrm{Tr}(\exp(-\beta(\hat{H}_N-\mu\hat{N}))) \quad .\end{aligned} \tag{10.56}$$

Latwo sprawdzić, że zachodzi analogiczny do przypadku klasycznego związek

$$\Omega(T,V,\mu) = -\frac{1}{\beta}\ln\Xi(T,V,\mu) \quad . \tag{10.57}$$

10.5 Trzecia zasada termodynamiki

Trzecia zasada termodynamiki głosi, że entropia układu zamkniętego posiada tę samą skończoną wartość dla wszystkich stanów o $T=0$. Matematycznie możemy to wyrazić jako

$$\lim_{T\to 0} S(T,x) = S_0 \quad S_0 \text{ nie zależy od } x \quad . \tag{10.58}$$

Ponieważ trzecia zasada termodynamiki dotyczy własności układów w granicy niskich temperatur, to wiąże się ona z kwantową naturą układów. Rozważmy więc N - cząsteczkowy układ kwantowy znajdujący się w niskiej, lecz różnej od zera, temperaturze. Załóżmy, że w widmie energii (stan podstawowy $E_0=0$) pierwszy stan wzbudzony posiada energię $E_1=\Delta$. Kanoniczna suma statystyczna wyraża się więc wzorem

$$Q = \sum_i \exp(-\beta E_i) = g_0 + g_1\exp(-\beta\Delta) \quad , \tag{10.59}$$

gdzie - w granicy niskich temperatur - pominęliśmy wkłady od stanów, którym odpowiadają energie wyższe od Δ, g_0 oznacza degenerację stanu podstawowego (N - cząsteczkowego), zaś g_1 - degenerację pierwszego stanu wzbudzonego. Prowadzi to do następującego wzoru na energię swobodną Helmholtza

$$\begin{aligned}F = &-k_BT\ln Q = \\ &-k_BT\ln(g_0+g_1\exp(-\beta\Delta)) = -k_BT(\ln g_0 + \ln(1+\frac{g_1}{g_0}\exp(-\beta\Delta)) \approx \\ &-k_BT(\ln g_0 + \frac{g_1}{g_0}\exp(-\beta\Delta))\end{aligned} \tag{10.60}$$

oraz na entropię w niskich temperaturach

$$\begin{aligned}S = &-\frac{\partial F}{\partial T} \approx \\ &k_B\ln\left(g_0+g_1\exp\left(-\frac{\Delta}{k_BT}\right)\right) + k_BT\frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{k_BT}\right)}{g_0+g_1\exp\left(-\frac{\Delta}{k_BT}\right)}g_1\frac{\Delta}{k_BT} \approx \\ &k_B\left(\ln g_0 + \frac{g_1}{g_0}\exp\left(-\frac{\Delta}{k_BT}\right) + \frac{g_1}{g_0}\frac{\Delta}{k_BT}\left(1-\frac{g_1}{g_0}\exp\left(-\frac{\Delta}{k_BT}\right)\right)\exp\left(-\frac{\Delta}{k_BT}\right)\right) \approx \\ &k_B\left(\ln g_0 + \frac{g_1}{g_0}\exp\left(-\frac{\Delta}{k_BT}\right)\left(1+\frac{\Delta}{k_BT}\right)\right)\end{aligned} \tag{10.61}$$

Stąd

$$\lim_{T\to 0} S(T) = k_B \ln g_0 = S_0 \tag{10.62}$$

a więc uzyskaliśmy na gruncie mikroskopowym potwierdzenie postulatu Nernsta. Zauważmy, że w szczególności gdy poziom podstawowy jest niezdegenerowany ($g_0 = 1$) to

$$S(T=0) = 0 \quad , \tag{10.63}$$

czyli postulat Plancka.

Rozdział 11

Zastosowania kwantowej mechaniki statystycznej

11.1 Kwantowe gazy doskonałe - wprowadzenie

Rozważymy gaz doskonały składający się z N identycznych cząsteczek zamkniętych w naczyniu V. Hamiltonian układu ma postać :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\vec{p_i}}^2}{2m} \tag{11.1}$$

gdzie : $\hat{\vec{p_i}}$ oznacza operator pędu i-tej cząsteczki. Zauważmy, że cząstki mogą być obdarzone spinem, lecz energia kinetyczna nie zależy od spinów cząsteczek - współrzędne spinowe w hamiltonianie wchodzą jedynie do członu potencjalnego, który nie występuje w przypadku gazów doskonałych.

Wszystkie występujące w przyrodzie układy identycznych cząstek możemy podzielić na dwie grupy:

- układy cząsteczek o spinie całkowitym (całkowita krotność $\hbar$). Układy takie są opisywane funkcją symetryczną względem przestawienia współrzędnych dowolnej pary cząsteczek. Cząsteczki takie nazywamy bozonami, a statystykę je opisującą statystyką Bosego-Einsteina.

- układy cząsteczek o spinie połówkowym (nieparzystej krotności $\frac{\hbar}{2}$). Układy takie są opisywane funkcją antysymetryczną względem przestawienia współrzędnych dowolnej pary cząsteczek. Cząsteczki takie nazywamy fermionami, a statystykę je opisującą statystyką Fermiego-Diraca.

Dla przypadku gazu doskonałego hamiltonian ma postać sumy członów zależnych od współrzędnych pojedynczej cząstki więc funkcja falowa opisująca układ może być rozeparowana na człony zależne od współrzędnych poszczególnych cząstek a energia układu jest sumą energii jednocząstkowych. Stany jednocząstkowe będziemy oznaczać symbolicznie indeksem k, przy czym $k = (\vec{p}, s_z)$, gdzie $\vec{p}$ stanowi wartość własną operatora pędu pojedynczej cząsteczki,

$$\vec{p} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \hbar}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad , \tag{11.2a}$$

$$n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad , \tag{11.2b}$$

zaś s_z stanowi spin cząsteczki. Energia pojedynczej cząsteczki wyraża się wzorem :

$$\epsilon_k = \frac{\vec{p}^2}{2m} \tag{11.3}$$

i nie zależy od jej stanu spinowego.

W granicy objędtości dążącej do nieskończoności sumowanie po stanach jednocząsteczkowych k może być zastąpione całkowaniem po pędach i sumowaniem po stanach spinowych :

$$\sum_k \to \frac{V}{h^3} \sum_{s_z=-s}^{s} \int d\vec{p} \tag{11.4}$$

Stan układu N nieoddziałujących cząsteczek może być określony w sposób jednoznaczny poprzez podanie liczb określających obsadzenia poszczególnych stanów jednocząstkowych $\{n_k\}$, przy czym całkowita energia i liczba cząsteczek wyrażają się w następujący sposób poprzez $\{n_k\}$:

$$E = \sum_k n_k \epsilon_k \quad , \tag{11.5}$$

$$N = \sum_k n_k \quad , \tag{11.6}$$

gdzie wykonujemy sumowanie po stanach jednocząsteczkowych.

Dopuszczalne wartości n_k są zależne od rodzaju statystyki, jakim podlegają rozpatrywane cząstki :

- dla bozonów $n_k \in \{0, 1, 2, \ldots\}$;
- dla fermionów $n_k = 0 \vee n_k = 1$.

Wyprowadzimy teraz postać rozkładów Fermiego-Diraca i Bosego- Einsteina. Wykorzystamy w tym celu wielki zespół kanoniczny

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp(-\beta(E_{N,i} - \mu \cdot N)) \quad . \tag{11.7}$$

Przepisujemy powyższy wzór wykorzystując definicję aktywności

$$z = \exp(\beta\mu) \quad , \tag{11.8}$$

uzyskując

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i z^N \exp(-\beta E_{N,i}) \quad . \tag{11.9}$$

Stosujemy teraz wzory (11.5) i (11.6) otrzymujemy

$$\begin{gathered}\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_k n_k = N}} z^{\sum_k n_k} \exp\left(-\beta \left(\sum_k n_k \epsilon_k\right)\right) = \\ \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_n n_k = N}} \prod_k (z \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon_k))^{n_k} = \\ \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \prod_k (z \exp(-\beta\epsilon_k))^{n_k} = \prod_k (\sum_{n_k} (z \exp(-\beta\epsilon_k))^{n_k})\end{gathered} \tag{11.10}$$

Uwzględniając dopuszczalne zakresy zmienności n_k uzyskujemy

$$\Xi(T,V,\mu)=\begin{cases}\prod_k \frac{1}{1-z\cdot\exp(-\beta\epsilon_k)} & \text{dla statystyki B.E.}\\ \prod_k(1+z\exp(-\beta\epsilon_k)) & \text{dla statystyki F.D.}\end{cases} \quad . \tag{11.11}$$

Jak łatwo obliczyć logarytm naturalny wielkiej kanonicznej sumy statystycznej wynosi :

$$\ln\Xi(T,V,\mu)=\begin{cases}-\sum_k \ln(1-z\cdot\exp(-\beta\epsilon_k)) & \text{dla B.E.}\\ \sum_k \ln(1+z\cdot\exp(-\beta\epsilon_k)) & \text{dla F.D.}\end{cases} \quad . \tag{11.12}$$

Średnia liczba cząstek w układzie :

$$\langle N\rangle=\frac{\sum_{N=0}^{\infty} N\cdot z^N Q(T,V,N)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q(T,V,N)}=z\frac{\partial}{\partial z}\ln\Xi(T,V,\mu)=\begin{cases}\sum_k \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_k-\mu))-1} & \text{dla B.E.}\\ \sum_k \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_k-\mu))+1} & \text{dla F.D.}\end{cases} \tag{11.13}$$

Podobnie można obliczyć średnią liczbę cząsteczek w stanie jednocząsteczkowym l

$$\langle n_l\rangle=\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_k\}\\ \sum_k n_k=N}} n_l \exp(-\beta\sum_k n_k\epsilon_k)=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\epsilon_l}\ln\Xi \quad . \tag{11.14}$$

Wykorzystując tenże wzór uzyskujemy jawne postacie statystyk kwantowych:

$$<n_l>=\begin{cases}\frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_l-\mu))-1} & \text{dla B.E.}\\ \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_l-\mu))+1} & \text{dla F.D.}\end{cases} \tag{11.15}$$

Ponieważ w przypadku fermionów $0\le n_k\le 1$ to wartość średnia również musi spełniać ten warunek. Jest on spełniony dla dowolnego $z\ge 0$ co prowadzi do wniosku, że potencjał chemiczny gazu fermionów może być dowolny.

W przypadku bozonów $n_k\ge 0$ i tą samą nierówność musi spełniać wartość średnia więc :

$$\exp(\beta(\epsilon_k-\mu))-1\ge 0 \quad , \tag{11.16}$$

$$\beta(\epsilon_k-\mu)\ge 0 \quad , \tag{11.17}$$

czyli :

$$\mu\le\epsilon_k \quad . \tag{11.18}$$

Ze względu na fakt, iż nierówność powyższa musi być spełniona dla wszystkich stanów k a najniższą energię posiada stan podstawowy posiadający energię 0

$$\mu\le 0 \quad . \tag{11.19}$$

Średnia liczba cząsteczek w układzie o pędach znajdujących się w przedziale między $\vec{p}$ a $\vec{p}+d\vec{p}$ wyraża się wzorem :

$$dN_{\vec{p}}=\frac{V}{h^3}g\frac{1}{\exp(\beta\epsilon_{\vec{p}})z^{-1}\mp 1}d\vec{p} \quad , \tag{11.20}$$

gdzie czynnik g zwany degeneracją spinową powstaje w wyniku wysumowania po wszystkich dopuszczalnych kierunkach spinu przy założeniu niezależności funkcji stojącej pod sumą od zmiennej spinowej.

Aby uzyskać średnią liczbę cząstek o bezwzględnej wartości pędu pomiędzy p a $p + dp$ należy wykonać całkowanie po wszystkich dopuszczalnych kierunkach pędu, co jest proste ze względu na fakt, iż $\epsilon_{\vec{p}}$ zależy wyłącznie od długości $\vec{p}$. Przechodząc do współrzędnych sferycznych otrzymujemy

$$dN_p = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{V}{h^3} g \frac{1}{\exp(\beta\epsilon_{\vec{p}})z^{-1} \mp 1} p^2 sin\theta_p d\varphi_p d\theta_p dp = \frac{4\pi V g}{h^3} \frac{p^2 dp}{\exp(\beta(\epsilon_p - \mu)) \mp 1} \quad . \tag{11.21}$$

Wzór ten jest odpowiednikiem rozkładu Maxwella w klasycznej mechanice statystycznej.

$$dN_{p,M} = \frac{4\pi V g}{h^3} n\lambda^3 p^2 \exp(-\beta\epsilon_p) dp \quad . \tag{11.22}$$

Zauważmy, że w przypadku gdy $\exp(\beta\mu) \ll 1$

$$\frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_p - \mu)) \mp 1} \approx \exp(\beta\mu)\exp(-\beta\epsilon_p) \tag{11.23}$$

i utożsamiając $\exp(\beta\mu)$ z $n\lambda^3$ uzyskujemy ze wzoru kwantowego wzór klasyczny. Zwróćmy uwagę, że w granicy $\exp(\beta\mu) \ll 1$ otrzymujemy rzeczywiście (dla gazu posiadającego wyłącznie postępowe stopnie swobody) :

$$\begin{gathered} N = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \exp(\beta\mu)\exp(-\beta\epsilon_k) = \\ \exp(\beta\mu)\frac{V}{h^3}\int \exp(-\beta\epsilon_p) d\vec{p} = \exp(\beta\mu)\frac{V}{\lambda^3} \quad . \end{gathered} \tag{11.24}$$

Stąd :

$$\exp(\beta\mu) = \lambda^3 \frac{N}{V} = \lambda^3 n \quad , \tag{11.25}$$

a zatem w granicy $n\lambda^3 \ll 1$ wyniki uzyskane w ramach teorii kwantowej powinny przechodzić w swoje klasyczne odpowiedniki. Rzeczywiście, warunek $n\lambda^3 \ll 1$ oznacza, że - średnio rzecz biorąc - nie następuje przekrywanie się paczek falowych ($N\lambda^3 \ll V$) poszczególnych cząsteczek i wobec tego można je traktować klasycznie.

Wyznaczymy równanie stanu gazu kwantowego. W tym celu całkujemy dN_p po wszystkich dopuszczalnych wartościach modułu pędu :

$$N = \frac{4\pi g V}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{p^2}{\exp(\beta(\epsilon_p - \mu)) \mp 1} dp = \frac{2^{\frac{5}{2}}\pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu) \mp 1} d\epsilon \quad . \tag{11.26}$$

W sposób analogiczny możemy obliczyć energię wenętrzną jako wartość średnią całkowitej energii kinetycznej :

$$U = \int_0^{\infty} \epsilon dN_\epsilon = \frac{2^{\frac{5}{2}}\pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu) \mp 1} d\epsilon \quad . \tag{11.27}$$

Z drugiej strony wykorzystując wzór $pV = -\Omega = k_B T \ln \Xi$ otrzymujemy w granicy dużych objętości układu

$$\begin{aligned} \beta p V = \mp \frac{2^{\frac{5}{2}}\pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} \epsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 \mp \exp(-\beta(\epsilon - \mu))) d\epsilon = \\ \frac{2}{3}\beta \frac{2^{\frac{5}{2}}\pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}(\mp \exp(-\beta(\epsilon - \mu)))}{\mp \exp(-\beta(\epsilon\mu) + 1} d\epsilon = \\ \frac{2}{3}\beta \frac{2^{\frac{5}{2}}\pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu) \mp 1} d\epsilon \end{aligned} \tag{11.28}$$

Porównując ze wzorem na energię wewnętrzną uzyskujemy :

$$pV = \frac{2}{3}U \quad , \tag{11.29}$$

czyli wzór identyczny jak w przypadku klasycznego gazu doskonałego.

Wyprowadzimy teraz wzór określający ciśnienie gazu doskonałego bozonów i fermionów. W tym celu musimy znaleźć jawną postać całki występującej we wzorze (11.26)

$$I = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) \mp 1} d\epsilon \quad . \tag{11.30}$$

W pierwszym kroku dokonujemy przekształcenia do postaci

$$I = \frac{1}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty z \frac{x^{\frac{1}{2}}}{\exp(x) \mp z} dx \quad . \tag{11.31}$$

W granicy $z \ll 1$ możemy rozwinąć wyrażenie podcałkowe względem z w okolicy zera. Uzyskujemy w ten sposób z dokładnością do wyrazów kwadratowych w z

$$I \approx z \left(\int_0^\infty x^{1/2} \exp(-x) dx \pm z \int_0^\infty x^{1/2} \exp(-2x) dx \right) = z \left(\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \pm z s^{-3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \right) \quad . \tag{11.32}$$

Po podstawieniu do wzoru na N uzyskujemy

$$N = \frac{Vg}{\lambda^3} z (1 \pm z 2^{-\frac{3}{2}}) \quad , \tag{11.33}$$

co możemy zapisać jako

$$n\lambda^3 = gz \pm \frac{gz^2}{2^{3/2}} \quad . \tag{11.34}$$

W oparciu o ten wzór wyznaczymy postać aktywności w funkcji n. Przyjmijmy, że z dokładnością do wyrazów kwadratowych w n mamy

$$z = \frac{n\lambda^3}{g} + \alpha n^2 + O(n^3) \quad , \tag{11.35}$$

gdzie współczynnik a należy wyznaczyć. Po podstawieniu do wzoru (11.34) uzyskujemy związek

$$n\lambda^3 = n\lambda^3 + \alpha g n^2 \pm \frac{n^2\lambda^6}{2^{3/2} g} + O(n^3) \quad , \tag{11.36}$$

skąd

$$\alpha = \mp \frac{\lambda^6}{2^{3/2} g^2} + O(n) \quad , \tag{11.37}$$

co daje następującą postać rozwinięcia wirialnego aktywności

$$z = \frac{n\lambda^3}{g} \mp \frac{n^2\lambda^6}{g^2 2^{3/2}} + O(n^3) \quad . \tag{11.38}$$

Analogicznego rozwinięcia jak w (11.32) dokonamy w całce występującej we wzorze (11.28) uzyskując

$$\begin{aligned} I = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp(\beta\epsilon)z^{-1} \mp 1} d\epsilon = \frac{1}{\beta^{5/2}} z \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}}}{\exp(x) \mp z} dx = \\ \frac{z}{\beta^{\frac{5}{2}}} \left(\int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} \exp(-x) dx \pm z \int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} \exp(-2x) dx + O(z^2) \right) = \\ \frac{z}{\beta^{\frac{5}{2}}} \Gamma(\frac{5}{2})(1 \pm \frac{z}{2^{\frac{5}{2}}} + O(z^2)) \quad . \end{aligned} \tag{11.39}$$

Podstawiając postać aktywności (11.35) uzyskujemy następujący wzór na ciśnienie

$$p = \frac{g}{\beta\lambda^3} \left(\frac{n\lambda^3}{g} \right) \left(1 \mp \frac{n\lambda^3}{g 2^{\frac{3}{2}}} \right) \left(1 \pm \frac{n\lambda^3}{g 2^{\frac{5}{2}}} \right) \tag{11.40}$$

i ostatecznie

$$p = n k_B T \left(1 \mp \frac{n\lambda^3}{g} \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \right) + O(n^3) \tag{11.41}$$

Oznacza to że w granicy $n\lambda^3 \ll 1$, w tych samych warunkach makroskopowych ciśnienie gazu fermionów jest większe od ciśnienia gazu bozonów, co jest związane z istnieniem zakazu Pauliego.

11.2 Promieniowanie ciała doskonale czarnego

Pod pojęciem ciała doskonale czarnego rozumiemy ciało, którego współczynnik absorpcji jest równy jedności dla każdej długości fali. Choć w przyrodzie nie występują ciała doskonale czarne to dobrym przybliżeniem jest wnęka o ściankach mających maksymalnie duży współczynnik absorpcji posiadająca znikomo mały w stosunku do jej wielkości otwór, który umożliwia obserwację promieniowania wypełniającego wnękę. Ścianki wnęki, pozostające w temperaturze T, pochłaniają padające promieniowanie elektromagnetyczne, jak również je emitują. Promieniowanie wypełniające wnękę może być traktowane jako gaz fotonów. Ze względu na liniowość równań elektrodynamiki przy dodatkowym założeniu o słabym oddziaływaniu ze ściankami wnęki (jest ono jednak niezbędne do zapewnienia stanu równowagi) możemy przyjąć, iż jest to gaz doskonały. Na skutek tego oddziaływania (absorpcji i emisji) liczba cząstek gazu jest zmienna - musimy znaleźć stan równowagi przy ustalonych temperaturze T i objętości V. Wynika stąd żądanie minimalizacji F przy ustalonych T i V

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0 \Rightarrow \mu = 0 \quad , \tag{11.42}$$

a zatem potencjał chemiczny gazu fotonów wynosi zero. Pamiętając, że dowolna liczba fotonów może obsadzać stan jednocząsteczkowy $l = (\vec{k}, \alpha)$, gdzie $\vec{k}$ oznacza wektor falowy, zaś α - kierunek polaryzacji, dochodzimy do wniosku, że średnia liczba fotonów w danym stanie k dana jest wzorem Bosego-Einsteina

$$\langle n_l \rangle = \frac{1}{\exp(\beta\epsilon_l)) - 1} \quad , \tag{11.43}$$

gdzie zgodnie z warunkiem (11.42) potencjał chemiczny położyliśmy równy zeru. Uwzględniając wzór na energię fotonu

$$\epsilon_l = \hbar\omega_l \tag{11.44}$$

uzyskujemy tzw. rozkład Plancka

$$< n_l >= \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_l)) - 1} \quad . \tag{11.45}$$

Aby uzyskać wzór na średnią liczbę fotonów we wnęce musimy dokonać wysumowania po wszystkich możliwych stanach jednocząstkowych

$$\sum_l f(\epsilon_l) = \sum_{\vec{k}} \sum_e f(\epsilon_{\vec{k}}) = 2 \cdot \sum_{\vec{k}} f(\epsilon_{\vec{k}}) \tag{11.46}$$

Dla dużego układu możemy dokonać przejścia z sumowania na całkowanie. W ten sposób

$$\sum_l f(\epsilon_l) = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int f(\epsilon_{\vec{k}}) d\vec{k} \quad . \tag{11.47}$$

Ponieważ energia zależy jedynie od modułu wektora falowego

$$\epsilon = \hbar \cdot \omega = \hbar \cdot c \cdot k \quad , \tag{11.48}$$

więc możemy wykonać całkowanie po kątach uzyskując

$$2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int f(\hbar c k) k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \int f(\hbar c k) k^2 dk \quad . \tag{11.49}$$

Przechodząc następnie od wektora falowego do częstości otrzymujemy wzór na średnią ilość fotonów w przedziale częstości ω do $\omega + d\omega$

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \quad . \tag{11.50}$$

Całkowitą liczbę fotonów uzyskamy całkując powyższy wzór po wszystkich możliwych wartościach częstości

$$\begin{aligned} N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} = \\ \frac{V(k_B T)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2}{\exp(x) - 1} dx = \frac{V(k_B T)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \zeta(3)\Gamma(3) \approx 2,4 \frac{V(k_B T)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \end{aligned} \tag{11.51}$$

Występująca w powyższym wzorze funkcja ζ nosi nazwę funkcji dzeta Riemanna i jest definiowana dla re $z > 0$ za pomocą całki

$$\zeta(z) = \frac{1}{\Gamma(z)} \int_0^\infty \frac{t^{z-1}}{\exp(t) - 1} dt \tag{11.52}$$

lub szeregu

$$\zeta(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \quad . \tag{11.53}$$

Wymnażając wzór (11.50) przez energię fotonu uzyskujemy wzór Plancka określający widmową gęstość energii, tzn. ilość energii gazu fotonów na przedział częstości $d\omega$.

$$\frac{d\epsilon_\omega}{d\omega} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \quad . \tag{11.54}$$

Wyznaczymy położenie maksimum tego rozkładu. Warunek ekstremum ma postać

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{d\epsilon_\omega}{d\omega} = \left(\frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}\right)' = \\ & \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{3\omega^2(\exp(\beta\hbar\omega)-1)-\beta\hbar\omega^3\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega)-1)^2} \quad . \end{aligned} \tag{11.55}$$

Dwa rozwiązania są widoczne od razu $\omega = 0$ i $\omega = \infty$ lecz one nas nie interesują jako położenia minimów. Pierwsza pochodna zmienia znak z dodatniego na ujemny w punkcie ω_{max} spełniającym warunek

$$\begin{aligned} 3(\exp(\beta\hbar\omega_{max})-1)-\beta\hbar\omega_{max}\exp(\beta\hbar\omega_{max}) = 0 \\ 3-\beta\hbar\omega_{max} = 3\exp(-\beta\hbar\omega) \end{aligned} \tag{11.56}$$

Rozwiązanie numeryczne tego równania daje związek :

$$\omega_{max} = 2,821 \cdot \frac{k_B T}{\hbar} \quad , \tag{11.57}$$

co oznacza że cząstość promieniowania odpowiadającego maksimum gęstości widmowej energii rośnie liniowo z temperaturą. Prawo to nosi nazwę *prawa przesunięć Wiena.*

Rozpatrzymy dwa ważne przypadki graniczne rozkładu Plancka

- $\beta\hbar\omega \ll 1$ - jest to tzw. przypadek małych częstości. W tym przypadku występującą w liczniku funkcję eksponencjalną możemy rozwinąć w szereg Maclaurina z dokładnością do wyrazów liniowych. Uzyskany wzór

$$\frac{d\epsilon_\omega}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}k_B T \quad , \tag{11.58}$$

  który nosi nazwę *wzoru Rayleigha-Jeansa.* Odpowiada on statystyce klasycznej tj. na każdy oscylacyjny stopień swobody przypada energia $k_B T$. Prowadzi on jednak do tzw. katastrofy w nadfiolecie.

- $\beta\hbar\omega \gg 1$ - jest to tzw. przypadek dużych częstości. W tym przypadku możemy zaniedbać jedynkę występującą w mianowniku uzyskując tzw. *wzór Wiena*

$$\frac{d\epsilon_\omega}{d\omega} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\omega^3 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad . \tag{11.59}$$

Wyznaczymy wielkości termodynamiczne dla gazu fotonów. W tym celu musimy znaleźć postać wielkiego potencjału kanonicznego.

$$\Omega = \frac{1}{\beta}\sum_i \ln(1-\exp(-\beta\hbar\omega_i)) \quad . \tag{11.60}$$

Zamieniamy sumę po i na całkę analogicznie jak przy wyprowadzaniu wzoru na widmową gęstość energii, po czym dokonujemy zamiany zmiennych $x = \hbar\omega$ i scałkowania przez części

$$\begin{aligned} \Omega = & \frac{1}{\beta}\frac{V}{(2\pi)^3}2\frac{4\pi}{c^3}\int_0^\infty \omega^2\ln(1-\exp(-\beta\hbar\omega))d\omega = \\ & \frac{V}{\beta\pi^2 c^3}\int_0^\infty \omega^2\ln(1-\exp(-\beta\hbar\omega))d\omega = \\ & \frac{V}{\pi^2 c^3\hbar^3\beta^4}\int_0^\infty x^2\ln(1-\exp(-x))dx = \frac{V}{3\pi^2 c^3\hbar^3\beta^4}\int_0^\infty \frac{x^3}{1-\exp(-x)}dx = \\ & \frac{V}{3\pi^2 c^3\hbar^3\beta^4}\zeta(4)\Gamma(4) = -\frac{V}{2\pi^2 c^3\hbar^3\beta^4}\frac{6\pi^4}{90} = -\frac{4}{3}\frac{\sigma}{c}VT^4 \quad , \end{aligned} \tag{11.61}$$

gdzie została wprowadzona stała σ

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \tag{11.62}$$

nosząca nazwę stałej Stefana-Boltzmanna. Ze względu na warunek (11.42) wielki potencjał kanoniczny jest tożsamy z energią swobodną Helmholtza

$$F = -\frac{4}{3}\frac{\sigma}{c} V T^4 \quad . \tag{11.63}$$

Znając potencjał możemy wyznaczyć wielkości termodynamiczne

- $S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V = \frac{16}{3}\frac{\sigma}{c} V T^3$;
- $U = F + T \cdot S = 4\frac{\sigma}{c} V T^4$. Zależność energii wewnętrznej gazu fotonów od czwartej potęgi temperatury nosi nazwę prawa Boltzmanna;
- $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = 16\frac{\sigma}{c} V T^3$;
- $p = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T = \frac{4}{3}\frac{\sigma}{c} T^4 = \frac{1}{3}\frac{U}{V}$. Widzimy, że w przypadku gazu (bezmasowych) fotonów związek iloczynu pV z energią wewnętrzną jest podobny jak dla cząsteczek masowych; różnica we współczynnikach występujących w tych wzorach (odpowiednio $\frac{1}{3}$ i $\frac{2}{3}$) odzwierciedla różne zależności energii cząsteczek od jej pędu (odpowiednio $\epsilon \sim p$ i $\epsilon \sim p^2$).

11.3 Doskonały gaz fermionów w niskich temperaturach

Obecnie rozważymy własności doskonałego gazu fermionów w niskich temperaturach. Ważnym przykładem takiego układu jest gaz elektronów w metalu, w przybliżeniu w którym zaniedbujemy ich wzajemne oddziaływanie a także oddziaływanie z jonami znajdującymi się w węzłach sieci.

Na początek rozważmy temperaturę zera bezwzględnego. W takim gazie elektrony będą rozłożone w różnych stanach kwantowych w taki sposób, by całkowita energia gazu miała wartość minimalną. W każdym stanie kwantowym może znajdować się nie więcej niż jeden elektron - elektrony wypełniają więc wszystkie poziomy energii liczone od najniższej energii do pewnej największej.

Ruch postępowy elektronu traktujemy quasi-klasycznie. Ilość stanów kwantowych ruchu postępowego elektronu o module pędu zawartym między p i dp wynosi

$$dN_p = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} \quad . \tag{11.64}$$

Całkowitą liczbę elektronów znajdziemy całkując po pędach od 0 do wartości p_0 odpowiadającej energii najwyższego obsadzonego stanu

$$N = \frac{4\pi g V}{h^3} \int_0^{p_0} p^2 dp = \frac{4\pi V g}{3h^3} p_0^3 \quad . \tag{11.65}$$

Możemy stąd wyznaczyć pęd graniczny

$$p_0 = \left(\frac{3}{4\pi g}\frac{N}{V}\right)^{1/3} h \tag{11.66}$$

i graniczną energię

$$\epsilon_0 = \frac{p_0^2}{2m} = \left(\frac{3}{4\pi g}\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \quad . \tag{11.67}$$

Zauważmy że jeśli μ_0 oznacza graniczną wartość potencjału chemicznego w $T = 0$, to

$$\lim_{T\to 0}\langle n_k\rangle = \lim_{T\to 0}\frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_k-\mu))+1} = \begin{cases} 1 & \text{dla } \epsilon_k < \mu_0 \\ 0 & \text{dla } \epsilon_k > \mu_0 \end{cases} \quad . \tag{11.68}$$

Oznacza to, że potencjał chemiczny gazu fermionów w temperaturze zera bezwzględnego jest równy granicznej wartości energii elektronu ϵ_0. Wartość tę nazywa się umownie *energią Fermiego* lub *poziomem Fermiego* .

Po pomnożeniu (11.64) przez energię elektronu i wycałkowaniu po wszystkich dopuszczalnych wartościach modułu pędu otrzymujemy energię wewnętrzną w $T = 0$.

$$U = \frac{2\pi g V}{h^3 m}\int_0^{p_0} p^4 dp = \frac{2}{5}\frac{\pi g V}{m h^3}p_0^5 = \frac{3}{5}N\epsilon_0 \quad . \tag{11.69}$$

Ciśnienia gazu fermionów znajdziemy korzystając w $T = 0$ ze wzoru (11.29). Wtedy

$$p = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\epsilon_0 = \frac{1}{5}\left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{2/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}\frac{h^2}{m} \tag{11.70}$$

Oznacza to że ciśnienie gazu Fermiego-Diraca w temperaturze zera bezwzględnego jest różne od zera (w związku z zakazem Pauliego) i proporcjonalne do gęstości gazu w potędze $\frac{5}{3}$.

Obecnie przeanalizujemy energię wewnętrzną układu fermionów w temperaturach większych od zera bezwzględnego, jednak na tyle małych by

$$k_B T \ll \epsilon_0 \quad . \tag{11.71}$$

Po podstawieniu wyrażenia na energię Fermiego uzyskujemy

$$\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{k_B T m}\right)^{\frac{3}{2}} \gg 1 \quad . \tag{11.72}$$

Jest to warunek przeciwny do warunku stosowalności statystyki Maxwella- Boltzmanna. Przypadek ten nazywamy przypadkiem silnej degeneracji. Temperaturę T_0 taką że

$$k_B T_0 = \epsilon_0 \tag{11.73}$$

nazywamy *temperaturą zwyrodnienia.*

Chcemy wyznaczyć całkowitą energię układu

$$U = \frac{2^{5/2} g V \pi m^{3/2}}{h^3}\int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp(\beta(\epsilon-\mu))+1}d\epsilon \quad . \tag{11.74}$$

W tym celu zajmiemy się analizą bardziej ogólnej całki

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\epsilon)}{\exp(\beta(\epsilon-\mu))+1}dE \tag{11.75}$$

pamiętając, że w przypadku obliczania energii wewnętrznej $f(\epsilon) = \epsilon^{\frac{3}{2}}$, zaś w przypadku obliczania średniej liczby cząsteczek $f(\epsilon) = \epsilon^{\frac{1}{2}}$. Dokonujemy podstawienia $\epsilon = k_B T x + \mu$ uzyskując :

$$\begin{aligned} I = &\int_{-\beta\mu}^\infty \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x)+1}k_B T dx = \\ k_B T &\left(\int_{-\beta\mu}^0 \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x)+1}dx + \int_0^\infty \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x)+1}dx\right) = \\ k_B T &\left(\int_0^{\beta\mu} \frac{f(\mu - k_B T x)}{\exp(-x)+1}dx + \int_0^\infty \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x)+1}dx\right) \quad . \end{aligned} \tag{11.76}$$

Funkcję podcałkową w pierwszej całce przekształcamy wg wzoru

$$\frac{1}{\exp(-x)+1} = 1 - \frac{1}{\exp(x)+1} \quad , \tag{11.77}$$

uzyskując

$$I = k_BT\left(\int_0^{\beta\mu} f(\mu - k_BTx)dx - \int_0^{\beta\mu} \frac{f(\mu - k_BTx)}{\exp(x)+1}dx + \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + k_BTx)}{\exp(x)+1}dx\right) quad. \tag{11.78}$$

W pierwszej całce dokonujemy zamiany zmiennych $y = \mu - k_BTx$, natomiast sumę dwóch pozostałych całek rozwijamy w szereg Taylora w potęgach $\frac{k_BT}{\mu}$. Wobec (11.71) możemy poprzestać na kilku pierwszych wyrazach, np. dwóch :

$$I \approx k_BT\int_0^{\mu} f(y)dy + 2(k_BT)^2 f'(\mu)\int_0^{\infty} \frac{x}{\exp(x)+1}dx + \frac{1}{3}(k_BT)^4 f'''(\mu)\int_0^{\infty} \frac{x^3}{\exp(x)+1}dx \quad . \tag{11.79}$$

Widzimy, że aby obliczyć współczynniki rozwinięcia musimy znaleźć jawny wzor na całkę

$$I_{pom} = \int_0^{\infty} \frac{x^{t-1}}{\exp(x)+1}dx = \int_0^{\infty} x^{t-1}\frac{\exp(-x)}{1+\exp(-x)}dx \quad . \tag{11.80}$$

Licznik funkcji podcałkowej rozpisujemy jako sumę szeregu geometrycznego

$$\begin{aligned} I_{pom} &= \int_0^{\infty} x^{t-1}\exp(-x)\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^n \exp(-nx)dx = \\ &\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^n \int_0^{\infty} x^{t-1}\exp(-(n+1)x)dx = \sum_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}\int_0^{\infty} x^{t-1}\exp(-lx)dx \quad . \end{aligned} \tag{11.81}$$

Dokonujemy zamiany zmiennych $y = lx$

$$I_{pom} = \sum_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}\frac{1}{l^t}\int_0^{\infty} y^{t-1}\exp(-y)dy \quad . \tag{11.82}$$

Występująca we wzorze całka jest równa z definicji funkcji gamma Eulera. Przekształcamy szereg

$$\begin{aligned} I_{pom} &= \Gamma(t)\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^{l-1}}{l^t} = \\ &\Gamma(t)\sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{1}{l^t} - \frac{2}{(2l)^t}\right) = \Gamma(t)\sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{1}{l^t} - \frac{2}{2^t}\frac{1}{l^t}\right) = \\ &\Gamma(t)(1-2^{1-t})\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{l^t} \quad . \end{aligned} \tag{11.83}$$

Szereg jest rozwinięciem funkcji dzeta Riemanna od argumentu t więc ostatecznie

$$I_{pom} = (1 - 2^{1-t})\Gamma(t)\zeta(t) \tag{11.84}$$

Wyprowadzony wzór pozwala nam znaleźć jawną postać wzoru (11.79)

$$I = k_BT\int_0^{\mu} f(y)dy + (k_BT)^2 f'(\mu)\Gamma(2)\zeta(2) + \frac{7}{24}(k_BT)^4 f'''(\mu)\Gamma(4)\zeta(4) \quad . \tag{11.85}$$

Dla energii wewnętrznej uzyskujemy z dokładnością do drugiego wyrazu rozwinięcia

$$\begin{aligned} U \approx & \frac{2^{5/2}\pi g V m^{3/2}}{h^3}\frac{2}{5}\mu^{5/2}\left(1+\frac{15}{4}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2\zeta(2)\right) = \\ & \frac{2}{5}\frac{\pi g V}{m h^3}(2m\mu)^{5/2}\left(1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2\right) \quad . \end{aligned} \tag{11.86}$$

Wyznaczymy teraz rozwinięcie wirialne dla $\frac{U}{N}$. W tym celu wykorzystamy wzór na N

$$N = \frac{4\pi g V}{3h^3}(2m\mu)^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2+\ldots\right) \tag{11.87}$$

Dzieląc obustronnie przez wzór (11.65) uzyskujemy

$$1 = \left(\frac{\mu}{\epsilon_0}\right)^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8}+\ldots\right) \quad , \tag{11.88}$$

co możemy zapisać w postaci równoważnej

$$\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^{3/2} = \left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2+\ldots\right) \quad . \tag{11.89}$$

Poszukamy $\frac{k_BT}{\mu}$ w postaci rozwinięcia względem $\frac{k_BT}{\epsilon_0}$

$$\frac{k_BT}{\mu} = \frac{k_BT}{\epsilon_0}\left(1+a\left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)+b\left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)^2+\ldots\right) \quad . \tag{11.90}$$

Współczynniki a i b wyznaczymy podstawiając do wzoru (11.89)

$$\left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)^{3/2}\left(1+a\left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)+b\left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)^2+\ldots\right)^{3/2} = \left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)^2+\ldots\right) \quad . \tag{11.91}$$

Widać zatem, że $a = 0$, $b = \frac{\pi^2}{12}$ i stąd wykorzystując otrzymane rozwinięcie $\frac{k_bT}{\mu}$ oraz wzory (11.86) i (11.87) uzyskujemy z dokładnością do wyrazów kwadratowych w $\frac{k_BT}{\epsilon_0}$

$$\begin{aligned} \frac{U}{N} = & \frac{3}{5}\mu\frac{1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2}{1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2} \approx \\ & \frac{3}{5}\epsilon_0\left(1+\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)^2\right)^{-1}\frac{1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)^2}{1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)^2} \approx \\ & \frac{3}{5}\epsilon_0\left(1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{k_BT}{\epsilon_0}\right)^2\right) \end{aligned} \tag{11.92}$$

A zatem w granicy niskich temperatur ciepło właściwe na jedną cząsteczkę jest liniową funkcją temperatury. Warto w tym miejscu przypomnieć sobie, że model Debye'a ciepła właściwego ciała stałego, pochodzącego wyłącznie od drgań sieci krystalicznej daje $c_{v,kryst} \sim T^3$. W odpowiednio niskich temperaturach wkład do ciepła właściwego pochodzący od elektronów dominuje nad wkładem do ciepła właściwego pochodzącym od drgań sieci.

11.4 Kondensacja Bosego-Einsteina

Zbadamy własności gazu bozonów w niskich temperaturach. Ponieważ dla bozonów nie obowiązuje zakaz Pauliego możemy się spodziewać, że w niskich temperaturach będą obsadzały stan o najniższej energii.

Aby przeanalizować ten problem przypomnijmy sobie na początek wielokrotnie już stosowany wzór (11.26) na średnią liczbę cząsteczek w układzie o objętości V, potencjale chemicznym μ i temperaturze T

$$N = \frac{2^{5/2}\pi g V m^{3/2}}{\beta^{3/2}h^3}\int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{\exp(x-\beta\mu)-1}dx \quad . \tag{11.93}$$

Z postaci tego wzoru wynika, że

- dla $\mu \to -\infty$, $N \to 0$

- dla $\mu = 0$

$$N(T,\mu=0,V) = \frac{2^{5/2}\pi g V m^{3/2}}{\beta^{3/2}h^3}\frac{\sqrt{pi}}{2}\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad . \tag{11.94}$$

  Oznacza to, że największa liczba bozonów, jaka może się pomieścić w naczyniu o objętości V jest skończona i proporcjonalna do $T^{\frac{3}{2}}$. W szczególności dla T dążącego do zera liczba bozonów wynosi zero, co jest sprzeczne z faktem, że każdy stan może być obsadzony przez ich dowolną liczbę. Gdzie więc popełniliśmy błąd ?

Jak pamiętamy wzór określający średnią liczbę cząsteczek uzyskaliśmy w wyniku przejścia od sumowania do całkowania. Pierwszy wyraz sumy (tj. odpowiadający $\epsilon_k = 0$) mnożymy w granicy ciągłej przez $\epsilon^{\frac{1}{2}}$, co prowadzi do usunięcia go z sumy, podczas gdy w odróżnieniu od wszystkich pozostałych w granicy $\mu \to 0$ ma on wartość nieskończoną. Z fizycznego punktu widzenia jest to związane z faktem, że w miarę obniżania temperatury bozony będą dążyć do obsadzenia stanu o najniższej energii. Prowadzi to do konieczności wydzielenia pierwszego wyrazu z sumy

$$\begin{aligned} N = \sum_k \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon-\mu))-1} = \\ \frac{g}{\exp(-\beta\mu)-1} + \sum_{\substack{k\\ \epsilon_k\neq 0}} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon-\mu))-1} = \\ \frac{g}{\exp(-\beta\mu)-1} + \frac{2^{\frac{5}{2}}\pi g m^{\frac{3}{2}}}{h^3}\int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon-\mu))-1}d\epsilon \quad . \end{aligned} \tag{11.95}$$

Wyznaczymy teraz wartość całki występującej w powyższym wzorze. W tym celu dokonujemy zamiany zmiennej $x = \beta\epsilon$ a następnie rozwijamy funkcję podcałkową w szereg

$$\begin{aligned} I = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon-\mu))-1} d\epsilon = \\ \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} z}{\exp(x)(1-\exp(-x)z)} dx = \\ \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \sum_{n=0}^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \exp(-x) z^{n+1} \exp(-nx) dx = \\ \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \sum_{n=0}^{\infty} x^{\frac{1}{2}} z^{n+1} \exp(-(n+1)x) dx = \\ \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \sum_{n=1}^{\infty} x^{\frac{1}{2}} z^{n} \exp(-nx) dx \quad . \end{aligned} \tag{11.96}$$

Dokonujemy zamiany zmiennych $y = nx$, po czym zmieniamy kolejność sumowania i całkowania

$$I = \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\infty y^{\frac{1}{2}} z^n \exp(-y) n^{-\frac{3}{2}} dy = \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{\frac{3}{2}}} \quad . \tag{11.97}$$

Wprowadzamy oznaczenie

$$g_t(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^t} \quad , \tag{11.98}$$

co pozwala nam zapisać

$$I = \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) g_{\frac{3}{2}}(z) \quad . \tag{11.99}$$

Ostatecznie średnia gęstość cząsteczek wyraża się wzorem

$$\frac{\lambda^3}{g} n = \frac{\lambda^3}{V} \frac{z}{1-z} + g_{\frac{3}{2}}(z) \quad . \tag{11.100}$$

Wzór powyższy pozwala wyznaczyć aktywność z jako funkcję temperatury, objętości i liczby moli. Ponieważ równanie jest przestępne musimy zastosować przybliżone metody obliczeń. Z własności funkcji g_t wynika

$$g_{\frac{3}{2}}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612 \quad . \tag{11.101}$$

W zależności od wartości $\frac{n\lambda^3}{g}$ uzyskujemy

- dla $\frac{n\lambda^3}{g} < 2,612$ z dokładnością do wyrazów rzędu $\frac{\lambda^3}{V}$

$$\frac{n\lambda^3}{g} = g_{\frac{3}{2}}(z) \quad , \tag{11.102}$$

czyli

$$z = g_{\frac{3}{2}}^{-1}\left(\frac{n\lambda^3}{g}\right) \quad ; \tag{11.103}$$

- dla $\frac{n\lambda^3}{g} > 2,612$, przyjmując

$$z = 1 - \frac{a\lambda^3}{V} + \dots \quad , \tag{11.104}$$

uzyskujemy

$$\frac{n\lambda^3}{g} = \frac{\lambda^3}{V}\frac{1-\frac{a\lambda^3}{V}}{\frac{a\lambda^3}{V}} + g_{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{a\lambda^3}{V}\right) \quad . \tag{11.105}$$

Wyznaczamy stąd parametr a :

$$a = \frac{1}{\frac{n\lambda^3}{g} - g_{\frac{3}{2}}(1)} \quad . \tag{11.106}$$

Aktywność wyraża się więc wzorem

$$z = \begin{cases} g_{\frac{3}{2}}^{-1}(\frac{n\lambda^3}{g}) & \text{dla } T > T_0 \\ 1 - \frac{1}{\frac{n\lambda^3}{g} - g_{\frac{3}{2}}(1)}\frac{\lambda^3}{V} & \text{dla } T < T_0 \end{cases} \quad , \tag{11.107}$$

gdzie graniczną temperatrę wyznaczamy z warunku

$$\frac{n\lambda_0^3}{g} = g_{\frac{3}{2}}(1) \quad . \tag{11.108}$$

Zwróćmy uwagę, że w granicy termodynamicznej $z = 1$ dla $T < T_0$, co jest równoważne $\mu = 0$.

Uzyskane wyniki użyjemy do wyznaczenia średniej liczby cząstek obsadzających podstawowy poziom energetycznego. Dla $T < T_0$

$$\langle n_0 \rangle = g\frac{1-\frac{a\lambda^3}{V}}{\frac{a\lambda^3}{V}} = g\left(\frac{V}{a\lambda^3} - 1\right) \approx g\frac{V}{a} \quad . \tag{11.109}$$

Podstawiamy związek (11.106)

$$\langle n_0 \rangle = \frac{Vg}{\lambda^3}(\frac{n\lambda^3}{g} - g_{\frac{3}{2}}(1)) = N\left(1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \quad . \tag{11.110}$$

Zarazem liczba cząsteczek $N_1(T)$ obsadzających stany wzbudzone wynosi

$$N_1(T) = N - \langle n_0 \rangle = N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \quad . \tag{11.111}$$

W temperaturze T_0 średnio wszystkie cząsteczki obsadzają stany wzbudzone. Zjawisko obsadzania stanu podstawowego przez makroskopową liczbę cząsteczek w $T < T_0$ nosi nazwę kondensacji Bosego-Einsteina. Należy pamiętać, iż jest to kondensacja w przestrzeni pędów, a nie położeń.

Analogiczny błąd jak przy obliczaniu średniej liczby cząsteczek w układzie popełniliśmy wyznaczając potencjał wielki kanoniczny. Stosując rozważania analogiczne jak w przypadku liczby cząstek uzyskujemy

$$\frac{\beta\lambda^3}{g}p = -\frac{\lambda^3}{V}\ln(1-z) + g_{\frac{5}{2}}(z) \tag{11.112}$$

i podstawiając wyznaczoną postać aktywności uzyskujemy zależność

$$p = p(n, T) \quad . \tag{11.113}$$

Energia wewnętrzna na jedną cząsteczkę w granicy termodynamicznej dana jest wzorem

$$\frac{U}{N} = \begin{cases} \frac{3}{2} k_B T \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(1) & \text{dla } T < T_0 \\ \frac{3}{2} k_B T \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(z) & \text{dla } T > T_0 \end{cases} \quad , \tag{11.114}$$

zaś ciepło właściwe

$$c_V = \begin{cases} \frac{15}{4} k_B \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(1) & \text{dla } T < T_0 \\ \frac{15}{4} k_B \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(z) - \frac{9}{4} k_B \frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g_{\frac{1}{2}}(z)} & \text{dla } T > T_0 \end{cases} \quad . \tag{11.115}$$

Zauważmy, że w $T = T_0$ c_V jest ciągłe, oraz że jego pochodna po temperaturze w tym punkcie doznaje skoku. Oznacza to, że mamy do czynienia z przemianą fazową trzeciego rodzaju wg klasyfikacji Ehrenfesta.

Rozdział 12

Model Isinga

12.1 Definicja

Model Isinga - jeden z najpopularniejszych modeli fizyki statystycznej - zaproponowany został w celu mikroskopowej analizy zjawiska ferromagetyzmu. Jego zasadniczym elementem jest pojawienie się spontanicznego namagnesowania w temperaturach niższych od tzw. temperatury Curie.

W modelu Isinga rozpatrujemy układ momentów magnetycznych (zwanych umownie spinami) ulokowanych w węzłach d-wymiarowej ($d = 1, 2, 3, \ldots$) sieci krystalicznej. Każdemu węzłowi sieci przypisana jest zmienna spinowa s_i mogąca przybierać jedną z dwu wartości

$$s_i = +1 \quad \vee \quad s_i = -1 \quad . \tag{12.1}$$

W pierwszym przypadku mówimy, że i-ty spin jest skierowany do góry, a w drugim przypadku - w dół. Zbiór liczb $\{s_i\}_{i=1}^{N}$ określa mikroskopowy stan układu.

W modelu Isinga zakładamy, że energia konfiguracji $\{s_i\}$ dana jest następującym wzorem

$$E(\{s_i\}) = \mathcal{H}(\{s_i\}) = -\sum_{(i,j)} J_{ij} s_i s_j - H \cdot \sum_{i=1}^{N} s_i \quad , \tag{12.2}$$

gdzie symbol $\sum_{(i,j)}$ oznacza sumowanie po parach sąsiadów (oddziaływanie dwuciałowe), zaś stała J_{ij} nosi nazwę całki wymiany (nazwa ta wywodzi się z faktu, iż w mechanice kwantowej może być ona obliczona jako całka symbolizująca przekrywanie się orbitali poszczególnych atomów obdarzonych spinem).

Pierwszy składnik wzoru (12.2) odpowiada za oddziaływanie wzajemne spinów, drugi - oddziaływanie poszczególnych spinów z zewnętrznym polem magnetycznym.

W modelu Isinga najczęściej zakłada się, że wzajemne oddziaływanie występuje jedynie pomiędzy parami najbliższych sąsiadów na sieci oraz, że stała J_{ij} jest taka sama dla wszystkich par najbliższych sąsiadów $J_{ij} = J$.

W przypadku, gdy $J > 0$ mamy do czynienia z ferromagnetykiem, dodatnie J faworyzuje pod względem energetycznym równoległe ustawienie spinów. Gdy $J < 0$ - mamy do czynienia z antyferromagnetykiem.

Poniżej będziemy rozważać jednowymiarowy model Isinga, tj. układ N spinów znajdujących się w węzłach łańcucha. Sumę kanoniczną dla zadanego układu wyznaczymy dokonując wysumowania po wszystkich dopuszczalnych położeniach spinów :

$$Z(T, H, N) = \sum_{\{s_i\}} \exp\left(\beta \cdot J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} + \beta \cdot H \cdot \sum_{i=1}^{N} s_i\right) \quad . \tag{12.3}$$

Zauważmy brak czynnika $N!$ w sumie statystycznej - jest to związane z ustaloną lokalizacją spinów. Wzór (12.3), w którym sumujemy także po spinach znajdujących się na krańcach łańcucha odpowiada tzw. swobodnym warunkom brzegowym : brzegowe spiny mogą przyjmować takie same wartości jak spiny we wnętrzu łańcucha. Inny rodzaj warunków brzegowych, to przypadek gdy wartości spinów brzegowych są zamrożone, np.

$$s_1 = -s_N = 1 \tag{12.4}$$

lub

$$s_1 = s_N = 1 \tag{12.5}$$

Moment magnetyczny układu definiujemy jako :

$$M = < \sum_{i=1}^{N} s_i > = k_B \cdot T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z(T, H, N) \tag{12.6}$$

Z drugiej strony mamy termodynamiczną zależność

$$M = -(\frac{\partial G}{\partial H})_T \tag{12.7}$$

gdzie G stanowi magnetyczną energię swobodną Gibbsa, tj. potencjał stanowiący transformatę Legendre'a energii wewnętrznej magnetyka $U(S, M, N)$ względem entropii i momentu magnetycznego

$$G = U - T \cdot S - M \cdot H \tag{12.8}$$

Różniczka magnetycznego potencjału Gibbsa wyraża się jako :

$$dG = -S \cdot dT - M \cdot dH \tag{12.9}$$

Z porównania wzorów (12.6) i (12.7) widać w szczególności, że

$$-k_B \cdot T \cdot \ln Z(T, H, N) = G(T, H, N) \tag{12.10}$$

Obliczymy na początek sumę statystyczną w przypadku, gdy $J = 0$, a na spiny są nałożone swobodne warunki brzegowe. Wówczas hamiltonian

$$\mathcal{H}(\{s_i\}) = -H \cdot \sum_{i=1}^{N} s_i \tag{12.11}$$

Wtedy suma statystyczna ma postać

$$\begin{aligned} Z(T, H, N) = \sum_{\{s_i\}} \exp(\beta \cdot H \cdot \sum_{i=1}^{N} s_i) = \sum_{\{s_i\}} \prod_{i=1}^{N} \exp(\beta \cdot H \cdot s_i) = \\ (\sum_{s=\pm 1} \exp(\beta \cdot H \cdot s))^N = (\exp(\beta \cdot H) + \exp(-\beta \cdot H))^N = \\ (2 \cdot \cosh(\beta H))^N \end{aligned} \tag{12.12}$$

a średnia wartość k-tego spinu wynosi

$$\begin{aligned} < s_k > = \frac{\sum_{\{s_i\}} s_k \exp(\beta \cdot H \cdot \sum_{j=1}^{N} s_j)}{\sum_{\{s_i\}} \exp(\beta \cdot H \cdot \sum_{j=1}^{N} s_j)} = \\ \frac{\exp(\beta \cdot H) - \exp(-\beta \cdot H)}{\exp(\beta \cdot H) + \exp(-\beta \cdot H)} = \mathrm{tgh}(\beta \cdot H) \end{aligned} \tag{12.13}$$

Moment magnetyczny układu wynosi :

$$M = k_B \cdot T \cdot \frac{\partial \ln Z(T,H,N)}{\partial H} = N \cdot \mathrm{tgh}(\beta \cdot H) \tag{12.14}$$

Magnetyzację definiujemy jako stosunek momentu magnetycznego układu do liczby spinów tworzących układ. Dla układu nieoddziaływujących spinów uzyskujemy

$$m = \frac{M}{N} = \mathrm{tgh}(\beta \cdot H) \tag{12.15}$$

Zauważmy, że dla $T > 0$ mamy :

$$m(T, H = 0) = 0 \tag{12.16}$$

co oznacza, iż w układzie swobodnych spinów nie występuje spontaniczna magnetyzacja. Wynik ten jest prawdziwy dla dowolnego wymiaru układu d.

12.2 Własności jednowymiarowego modelu Isinga

Rozważymy teraz jednowymiarowy model Isinga. Aby wyznaczyć termodynamiczne własności układu musimy znaleźć jawną postać sumy statystycznej. Załóżmy chwilowo, że nie występuje zewnętrzne pole magnetyczne (tzn. $H = 0$). Hamiltonian układu wyraża się wówczas :

$$\mathcal{H}(\{s_i\}) = -J \cdot \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} \tag{12.17}$$

co prowadzi do następującego wzoru na sumę statystyczną

$$Z(T, H = 0, N) = \sum_{\{s_i\}} \exp(\beta \cdot J \cdot \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}) \tag{12.18}$$

Przyjmijmy oznaczenie pomocniczne

$$K = \beta \cdot J \tag{12.19}$$

co pozwala nam zapisać

$$\begin{aligned}
&\sum_{s_i} \exp(K \cdot \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}) = \\
&\quad \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_{N-1}} \sum s_N \exp(K \cdot \sum_{i=1}^{N-2} s_i s_{i+1}) \exp(K \cdot s_{N-1} s_N) = \\
&\quad \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_{N-1}} \exp(K \cdot \sum_{i=1}^{N-2} s_i s_{i+1}) \sum_{s_N} \exp(K \cdot s_{N-1} s_N) = \\
&\quad \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_{N-1}} \exp(K \cdot \sum_{i=1}^{N-2} s_i s_{i+1}) \cdot 2 \cdot \cosh(K \cdot s_{N-1})
\end{aligned} \tag{12.20}$$

Zauważmy jednak, że wobec parzystości cosinusa hiperbolicznego ostatni człon wzoru jest w rzeczywistości niezależny od s_{N-1}. Uzyskujemy dzięki temu prosty wzór rekurencyjny

$$Z(T, H=0, N) = 2 \cdot \cosh K \cdot Z(T, H=0, N-1) \tag{12.21}$$

Ze względu na sposób jego wyprowadzenia obowiązuje on dla $N > 2$. Sumę statystyczną dla układu dwuspinowego musimy obliczyć oddzielnie.

$$Z(T, H=0, 2) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \exp(K \cdot (s_1 + s_2)) = 2 \cdot \sum_{s_1} \cosh(K \cdot s_1) = 4\cosh(K) \tag{12.22}$$

Opierając się na wzorach (12.21) i (12.22) możemy zapisać jawny wzór na sumę statystyczną :

$$Z(T, H=0, N) = 2 \cdot (2 \cdot \cosh(K))^{N-1} \tag{12.23}$$

Bezpośrednio uzyskujemy stąd energię swobodną Gibbsa

$$G(T, H=0, N) = -\frac{1}{\beta}(\ln 2 + (N-1)\ln(2\cosh K)) \tag{12.24}$$

co w granicy termodynamicznej daje

$$g(T, H=0) = \lim_{\infty} \frac{G(T, H, N)}{N} = -\frac{1}{\beta}\ln(2\cosh K) \tag{12.25}$$

Dla dodatnich wartości temperatury jest to analityczna funkcja temperatury, co oznacza, że w układzie nie występuje przemiana fazowa.

Na układ, który rozważaliśmy powyżej nie były nałożone żadne warunki dotyczące ustawienia spinów - mieliśmy tzw. swobodne warunki brzegowe.

Rozważymy teraz układ o periodycznych warunkach brzegowych, tzn. układ spinów umieszczonych na okręgu tak, że

$$s_{N+1} = s_1 \tag{12.26}$$

Jest to postępowanie dość częste w różnych działach fizyki - uzyskujemy bowiem w ten sposób układ skończony nie posiadający brzegu. Zgodnie z przyjętym warunkiem sumę statystyczną możemy zapisać w postaci :

$$Z(T, H, N) = \sum_{\{s_i\}} \exp(K \cdot \sum_{i=1}^{N} s_i s_{i+1} + B \cdot \sum_{i=1}^{N} s_i \tag{12.27}$$

gdzie $B = \beta H$.

Jawną postać sumy statystycznej wyznaczymy metodą macierzy przejścia. Jak zobaczymy obecność zewnętrznego pola magnetycznego nie będzie stanowiła tu znacznego utrudnienia. Niech

$$L(s_i, s_{i+1}) = \exp(K \cdot s_i s_{i+1} + \frac{B}{2}(s_i + s_{i+1})) \tag{12.28}$$

Wówczas sumę statystyczną możemy zapisać w postaci

$$Z(T, H, N) = \sum_{s_1} \ldots \sum_{s_N} L(s_1, s_2) \cdot L(s_2, s_3) \ldots L(s_{N-1}, s_N) \cdot L(s_N, s_1) \tag{12.29}$$

Zauważmy, iż jest to iloczyn macierzy $\mathcal{L}$ o elementach :

$$\mathcal{L} = \begin{bmatrix} L(1,1) & L(+1,-1) \\ L(-1,1) & L(-1,-1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(K+B) & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(K-B) \end{bmatrix} \tag{12.30}$$

Uzyskujemy w ten sposób :

$$Z(T,H,N) = \sum_{s_1} (\mathcal{L}^N)_{s_1,s_1} = \mathrm{Tr}(\mathcal{L}^N) \tag{12.31}$$

Macierz $\mathcal{L}$ jest symetryczna; można ją sprowadzić do postaci diagonalnej. Ślad tej macierzy możemy więc wyznaczyć jako sumę jej wartości własnych.

$$Tr(\mathcal{L}^N) = \sum_{\alpha} \overline{\lambda_\alpha} \tag{12.32}$$

Ponieważ wartość własna N-tej potęgi macierzy diagonalnej $\overline{\lambda_\alpha}$ jest równa N-tej potędze wartości własnej macierzy wyjściowej tj.

$$\overline{\lambda_\alpha} = \lambda_\alpha^N \tag{12.33}$$

więc otrzymujemy

$$Z(T,H,N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N \tag{12.34}$$

Wyznaczymy wartości własne macierzy $\mathcal{L}$ z równana wiekowego :

$$\begin{vmatrix} \exp(K+B) - \lambda & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(K-B) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{12.35}$$

co prowadzi do równania kwadratowego na λ_α

$$\lambda^2 - 2 \cdot \lambda \exp(K) \cosh(B) + 2 \cdot \sinh(2K) = 0 \tag{12.36}$$

o rozwiązaniu

$$\lambda_{12} = \exp(K)\cosh(B) \pm \sqrt{\exp(2K)\sinh^2 B + \exp(-2K)} \tag{12.37}$$

Zauważmy :

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} < 1 \tag{12.38}$$

Wyznaczamy teraz energię swobodną w granicy termodynamicznej :

$$\begin{aligned} g = -\frac{1}{\beta}\lim_{\infty} \frac{\ln Z(T,H,N)}{N} = -\frac{1}{\beta}\lim_{\infty} \frac{\ln(\lambda_1^N + \lambda_2^N}{N}) = \\ -\frac{1}{\beta}\lim_{\infty} \frac{\ln(\lambda_1 \cdot (1 + (\frac{\lambda_2}{\lambda_1})^N)}{N} = -\frac{1}{\beta}\lim_{\infty} (\ln(\lambda_1) + \frac{\ln(1+(\frac{\lambda_2}{\lambda_1})^N)}{N}) \end{aligned} \tag{12.39}$$

Ponieważ przy $N \to \infty$ stosunek $\frac{(\lambda_2}{\lambda_1})^N$ dąży do zera, więc zgodnie z własnościami logarytmu drugi składnik pod znakiem granicy musi znikać. Stąd :

$$g(T,H) = -\frac{1}{\beta}\ln\lambda_1 = -\frac{1}{\beta}\ln(\exp(K)\cosh(B) + \sqrt{\exp(2K)\sinh^2 B + \exp(-2K)}) \tag{12.40}$$

W przypadku $H = 0$ uzyskujemy :

$$g(T, H = 0) = -\frac{1}{\beta}\ln(2\cosh K) \tag{12.41}$$

a więc identyczny wynik jak dla swobodnych warunków brzegowych. Wyraża to intuicyjną własność, iż w granicy termodynamicznej własności układu nie powinny zależeć od nałożonych warunków brzegowych.

Wyznaczymy teraz wielkości termodynamiczne dla modelu Isinga w przypadku bez przyłożonego pola zewnętrznego. Rozpoczniemy od energii wewnętrznej układu :

$$U(T, H = 0, N) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(T, H = 0, N) \tag{12.42}$$

Wykorzystamy zależność

$$\frac{\partial}{\partial\beta} = \frac{\partial K}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial K} = J\frac{\partial}{\partial K} \tag{12.43}$$

Stąd :

$$\begin{aligned}
U(T, H = 0, N) &= -J\frac{\partial}{\partial K}((2\cosh K)^N + (2\sinh K)^N) = \\
&- J\frac{N(2\cosh K)^{N-1}2\sinh K + N(2\sinh K)^{N-1}2\cosh K}{(2\cosh K)^N + (2\sinh K)^N} = \\
&- N\cdot J\cdot\frac{(2\cosh K)^N\operatorname{tgh} K + (2\sinh K)^N\operatorname{ctg} K}{(2\cosh K)^N + (2\sinh K)^N} = \\
&- N\cdot J\cdot\frac{\operatorname{tgh} K + \operatorname{ctg} K(\operatorname{tgh} K)^N}{1 + (\operatorname{tgh} K)^N} = -N\cdot J\cdot\frac{\operatorname{tgh} K + (\operatorname{tgh} K)^{N-1}}{1 + (\operatorname{tgh} K)^N} = \\
&- N\cdot J\cdot\operatorname{tgh} K\frac{1 + (\operatorname{tgh} K)^{N-2}}{1 + (\operatorname{tgh} K)^N}
\end{aligned} \tag{12.44}$$

W granicy termodynamicznej wobec faktu $|\operatorname{tgh} K| < 1$:

$$u(T, H = 0) = -J\operatorname{tgh} K \tag{12.45}$$

Wyznaczamy entropię :

$$\begin{aligned}
S(T, H = 0, N) &= -(\frac{\partial G}{\partial T})_{H=0,N} = \\
&- \frac{\partial}{\partial T}(-k_B\cdot T\ln((2\cosh K)^N + (2\sinh K)^N)) = \\
&k_B\cdot\ln((2\cosh K)^N + (2\sinh K)^N)) + k_B\cdot T\frac{\partial}{\partial T}(\ln((2\cosh K)^N + (2\sinh K)^N))
\end{aligned} \tag{12.46}$$

Zastępujemy różniczkowanie po T różniczkowaniem po K

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial K}{\partial T}\frac{\partial}{\partial K} = \frac{\partial}{\partial T}(\frac{J}{k_B T})\frac{\partial}{\partial K} = -\frac{J}{k_B T^2}\frac{\partial}{\partial K} = -\frac{K}{T}\frac{\partial}{\partial K} \tag{12.47}$$

co prowadzi do wzoru

$$\begin{aligned}
S(T, H = 0, N) &= k_B\cdot\ln((2\cosh K)^N + (2\sinh K)^N)) + \\
&- k_B\cdot T\cdot\frac{K}{T}\frac{\partial}{\partial K}(\ln((2\cosh K)^N + (2\sinh K)^N))
\end{aligned} \tag{12.48}$$

Prowadząc dalszy rachunek analogicznie jak w przypadku energii wewnętrznej uzyskujemy :

$$S(T, H=0, N) = \\ N \cdot k_B \left(\ln(2\cosh K) + \frac{1}{N} \ln\left(1 + (\mathrm{tgh}\, K)^N\right) - K\,\mathrm{tgh}\, K \cdot \frac{1 + (\mathrm{tgh}\, K)^{N-2}}{1 + (\mathrm{tgh}\, K)^N} \right) \tag{12.49}$$

W granicy termodynamicznej uzyskujemy :

$$s(T, H=0) = \lim_{\infty} \frac{S(T, H=0, N)}{N} = k_B \left(\ln(2\cosh K) - K \cdot \mathrm{tgh}\, K\right) \tag{12.50}$$

Dla niskich temperatur wzór ten redukuje się do postaci

$$s(T \ll J/k_B, H=0) \approx k_B(1+2K)e^{-2K} \tag{12.51}$$

W powyższego wzoru wynika, że gdy $T \to 0$ to r/ownie/z $s \to 0$, co jest zgodne z trzecią zasadą termodynamiki.

Zbadamy teraz zachowanie się entropii w granicy $T \to \infty$, co jest równoważne dążeniu K do zera. Jak łatwo obliczyć :

$$\lim_{K \to 0} s(T, H=0) = k_B \ln 2 \tag{12.52}$$

Zastanówmy się co oznacza ten wynik. W tym celu rozważymy zachowanie się układu, w którym zakładamy całkowitą niezależność spinów. Wówczas rozkład faktoryzuje się na czynniki zależne wyłącznie od jednego spinu.

$$\rho(s_1, \ldots, s_N) = \rho_1(s_1) \ldots \rho_N(s_N) \tag{12.53}$$

Przyjmując, że zachowania wszystkich spinów są identyczne :

$$\rho(s_1, \ldots, s_N) = \prod_{i=1}^{N} p(s_i) \tag{12.54}$$

Zakładamy następnie, że dopuszczalne położenia ustalonego spinu są równoprawdopodobne :

$$p(s_i) = \frac{1}{2}(\delta_{s_i,1} + \delta_{s_i,-1}) \tag{12.55}$$

Entropia układu spełniającego ww warunki wyraża się wzorem :

$$\begin{aligned} S = -k_B < \ln\rho >= -k_B \sum_{s_1} \ldots \sum_{s_N} \rho \ln \rho = \\ - k_B \sum_{s_1} \ldots \sum_{s_N} (\prod_{i=1}^{N} (\frac{\delta_{s_i,1} + \delta_{s_i,-1}}{2})) \cdot (\sum_{i=1}^{N} (\ln \frac{\delta_{s_i,1} + \delta_{s_i,-1}}{2})) = \\ - k_B \sum_{i=1}^{N} \sum_{s_j = \pm 1} (\frac{\delta_{s_i,1} + \delta_{s_i,-1}}{2}) \cdot \ln(\frac{\delta_{s_i,1} + \delta_{s_i,-1}}{2}) = \\ - k_B \cdot N \cdot (\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}) = N \cdot k_B \cdot \ln 2 \end{aligned} \tag{12.56}$$

Uzyskany wynik wskazuje, iż w granicy $T \to \infty$ spiny stają się niezależne.

Znając entropię możemy znaleźć ciepło właściwe układu opisywanego modelem Isinga :

$$
\begin{aligned}
&c_H = T \cdot (\frac{\partial s}{\partial T})_H \mid_{H=0} = \\
&- T \cdot k_B \cdot \frac{K}{T}(\frac{2\sinh K}{2\cosh K} - \operatorname{tgh} K + K \cdot \frac{1}{\cosh^2 K}) = k_B \cdot \frac{K^2}{cosh^2 K}
\end{aligned}
\tag{12.57}
$$

Magnetyzacja :

$$
\begin{aligned}
&m = -(\frac{\partial g}{\partial H})_T = \frac{\sinh B}{(\sinh^2 B + \exp(-4K))^{\frac{1}{2}}} = \\
&\frac{\sinh B}{\mid \sinh B \mid \cdot \sqrt{1 + \exp(-4K)\sinh^{-2} B}} = \\
&\frac{\operatorname{sgn}(\sinh B)}{\sqrt{1 + \exp(-4K)\sinh^{-2} B}} = \frac{\operatorname{sgn}(B)}{\sqrt{1 + \exp(-4K)\sinh^{-2} B}}
\end{aligned}
\tag{12.58}
$$

W przypadku braku pola magnetycznego przy temperaturze większej od zera :

$$
m(T, H = 0) = 0 \tag{12.59}
$$

co ozncza, iż nie występuje spontaniczna magnetyzacja.

Zbadajmy teraz zachowanie układu przy ustalonym polu magnetycznym i temperaturze dążącej do zera. Zachowanie asymptotyczne sinusa hiperbolicznego przy $B \to \infty$ jest następujące :

$$
\sinh B \overset{B \to \infty}{\approx} \operatorname{sgn} B \cdot \exp(|B|) \tag{12.60}
$$

W niskich temperaturach wzór (12.58) może więc być zapisany jako :

$$
m(T, H) \overset{T \to 0}{\approx} \frac{\operatorname{sgn}(B)}{\sqrt{1 + \exp(-4K)\exp(-2|B|)}} \tag{12.61}
$$

W przypadku ferromagnetyka tj. substancji dla której $J > 0$ obie występujące funkcje wykładnicze są zanikające więc

$$
\lim_{T \to 0} m(T, H) = \operatorname{sgn} H \tag{12.62}
$$

Znacznie bardziej interesujące zachowanie wykazuje układ w przypadku antyferromagnetycznym, tj. dla $J < 0$, wówczas bowiem pierwsza z funkcji wykładniczych rośnie. Graniczna wartość magnetyzacji jest więc zależna od wartości K i B :

$$
\lim_{T \to 0} = \begin{cases} 0 & \text{dla } 2|J| > |H| \\ \frac{1}{\sqrt{5}} \operatorname{sgn} H & \text{dla } 2|J| = |H| \\ \operatorname{sgn} H & \text{dla } 2|J| < |H| \end{cases} \tag{12.63}
$$

Co sprawia, że pole krytyczne ma wartość $2|J|$? Rozważmy dwa położone obok siebie spiny i wyznaczmy ich energię przy położeniu równoległym i antyrównoległym :

- dla położenia równoległego

$$
E_{rown} = |J| - \frac{1}{2} 2|H| = |J| - |H| \tag{12.64a}
$$

- dla położenia antyrównoległego

$$E_{anty} = -|J| - \frac{1}{2}0|H| = -|J| \tag{12.64b}$$

Układ dąży do minimalizacji swojej energii. W przypadku, gdy $|H| = 2|J|$ energie obu konfiguracji - równoległej i antyrównoległej stają się jednakowe, co sprawia iż współistnieją w układzie.

Znając postać magnetyzacji możemy znaleźć podatność magnetyczną :

$$\chi(T, H) = (\frac{\partial m}{\partial H})_T = \beta \frac{\exp(-4K)\cosh B}{(\sinh^2 B + \exp(-4K))^{\frac{3}{2}}} \tag{12.65}$$

12.3 Teoria pola średniego

Trudności występujące podczas praktycznego obliczania kanonicznej sumy statystycznej związane są z istnieniem oddziaływania pomiędzy cząsteczkami tworzącymi układ, np. pomiędzy spinami w modelu Isinga. Metodą obejścia tego problemu jest teoria pola średniego. Idea polega na rozpatrzeniu układu z punktu widzenia pewnego wybranego spinu. Spin ten odczuwa działanie przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego H oraz pola pochodzącego od wszystkich pozostałych spinów :

$$H_i = H_i(\{s_j\}) = H + \sum_{j \neq i} J_{ij} s_j \tag{12.66}$$

Pole działające na i-ty spin fluktuuje wokół wartości średniej :

$$< H_i > = < H + \sum_{j \neq i} J_{ij} s_j > = H + \sum_{j \neq i} J_{ij} < s_j > \tag{12.67}$$

Wykorzystując definicję magnetyzacji możemy zapisać :

$$< H_i > = H + \sum_{i \neq i} J_{ij} m \tag{12.68}$$

W ramach teorii pola średniego wypadkowe pole działające na dany spin zastępujemy przez jego średnią wartość :

$$H_i \rightarrow < H_i > \tag{12.69}$$

Innymi słowy w teorii pola średniego pomijamy obecne w układzie fluktuacje. Nie dyskutując zakresu stosowalności tego przybliżenia zwróćmy uwagę na to, że nie może ono być poprawne np. w pobliżu punktu krytycznego, gdzie występują duże fluktuacje.

Przyjmijmy, że dany spin oddziałuje z najbliższymi sąsiadami z jednakową stałą sprzężenia J. Wówczas :

$$< H_i > = H + J \cdot m \cdot z \tag{12.70}$$

gdzie z oznacza liczbę koordynacyjną.

Z drugiej strony magnetyzację możemy obliczyć wg znanego przepisu

$$\begin{aligned} m = < s_p > = \frac{\sum_{\{s_k\}} s_p \exp(-\beta \cdot \sum_{i=1}^{N} s_k < H_k >)}{\sum_{\{s_k}\} \exp(-\beta \cdot \sum_{i=1}^{N} s_k < H_k >)} = \\ \frac{\sum_{s_p} \exp(-\beta \cdot s_p (H + J \cdot m \cdot z) s_p}{\sum_{s_p} \exp(-\beta \cdot s_p (H + J \cdot m \cdot z)} = \\ \mathrm{tgh}(\beta \cdot H + \beta \cdot J \cdot z \cdot m) \end{aligned} \tag{12.71}$$

Uzyskaliśmy w ten sposób równanie na m. Rozważymy czy uzyskane równanie przewiduje występowanie spontanicznej magnetyzacji (tj. dla $H = 0$). Wówczas równanie przybiera postać :

$$m = \mathrm{tgh}(\beta \cdot J \cdot z \cdot m) \tag{12.72}$$

Przeanalizujemy to równanie obliczając pochodną po m prawej strony wzoru :

$$\frac{\partial}{\partial m}(\mathrm{tgh}(\beta \cdot J \cdot z \cdot m)) = \frac{\beta \cdot J \cdot z}{\cosh^2(\beta \cdot J \cdot z \cdot m)} \tag{12.73}$$

Wzór (12.72) wskazuje, iż prawa strona jest rosnącą funkcją magnetyzacji, przy czym asymptotycznie dąży do stałej wartości. Wynika stąd, że liczbę rozwiązań możemy znaleźć badając wartość pochodnej w punkcie $m = 0$: w przypadku, gdy jest ona większa od 1 mamy trzy rozwiązania ($m_1 = 0$, $m_2 = -m_3 \neq 0$), w przeciwnym wypadku tylko jedno rozwiązanie (dla $m = 0$). Istnienie niezerowych rozwiązań oznacza pojawienie się spontanicznej magnetyzacji.

$$\frac{\partial}{\partial m}(\mathrm{tgh}(\beta \cdot J \cdot z \cdot m)) \mid_{m=0} = \beta \cdot J \cdot z \tag{12.74}$$

Występuje zatem temperatura krytyczna T_C^{MF} :

$$T_c^{MF} = \frac{J \cdot z}{k_B} \tag{12.75}$$

poniżej której pojawia się spontaniczna magnatyzacja.

Zwróćmy jednak uwagę, że jakościowe przewidywania teorii pola średniego są niezależne od wymiaru układu. Jest to jej istotny mankament. W szczególności teoria pola średniego daje całkowicie błędne wyniki w przypadku jednowymiarowym, gdzie również sugeruje występowanie spontanicznej magnetyzacji, podczas gdy na podstawie ścisłej analizy wiemy, że jest to nieprawdą.

Zbadajmy teraz przewidywania teorii pola średniego co o wartości wykładnika krytycznego β charakteryzującego zanik magnetyzacji w miarę jak $T \to T_C$:

$$m \sim (T_c - T)^\beta \tag{12.76}$$

w przypadku zerowego zewnętrznego pola magnetycznego. W przypadku małej wartości magnetyzacji możemy dokonać rozwinięcia tangensa hiperbolicznego w otoczeniu zera z dokładnością do wyrazów rzędu trzeciego :

$$\mathrm{tgh}(\frac{T_c}{T}m) \approx \frac{T_c}{T}m - \frac{1}{3}(\frac{T_c}{T})^3 m^3 \tag{12.77}$$

Po wstawieniu do wzoru (12.72) uzyskujemy :

$$\frac{1}{3}(\frac{T_c}{T})^3 m^2 = \frac{T_c - T}{T} \tag{12.78}$$

i ostatecznie :

$$m \sim \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}} \tag{12.79}$$

W ramach teorii pola średniego wykładnik krytyczny β jest niezależny od wymiaru układu i równy :

$$\beta^{MF} = \frac{1}{2} \tag{12.80}$$

Dokładna wartość β zależy jednak od wymiaru układu i wynosi

- dla układu dwuwymiarowego

$$\beta = \frac{1}{8} \tag{12.81}$$

- dla układu trójwymiarowego (wynik numeryczny)

$$\beta = 0.32 \tag{12.82}$$

- dla układu o wymiarowości wyższej niż trzy

$$\beta = \frac{1}{2} \tag{12.83}$$