

Notatki¹ do wykładu z fizyki statystycznej I
prof. dr hab. Marka Napiórkowskiego.

Opracował Grzegorz P. Kubalski

25 stycznia 1999

¹Edycja druga poprawiona i uzupełniona

Spis rzeczy

I	Termodynamika fenomenologiczna	5
1	Podstawy termodynamiki	7
1.1	Wstęp	7
1.2	Układy termodynamiczne i ich opis	7
1.3	Stan równowagi	8
1.4	Procesy termodynamiczne	9
2	Zasady termodynamiki	11
2.1	Zerowa zasada termodynamiki i temperatura empiryczna	11
2.2	Pierwsza zasada termodynamiki	12
2.3	Druga zasada termodynamiki	13
2.4	Temperatura bezwzględna	16
2.5	Jak zmierzyć potencjał chemiczny	17
2.6	Dalsze własności entropii	18
2.7	Trzecia zasada termodynamiki	19
3	Potencjały termodynamiczne	21
3.1	Energia wewnętrzna jako potencjał termodynamiczny	21
3.2	Transformata Legendre'a	22
3.3	Zestawienie potencjałów termodynamicznych	22
3.4	Tożsamości Maxwella	24
3.5	Zasada pracy maksymalnej	25
3.6	Stabilność stanów równowagi	27
3.7	Konsekwencje trzeciej zasady termodynamiki	29
4	Przykłady układów termodynamicznych i ich przemian	31
4.1	Gaz doskonały	31
4.2	Gaz van der Waalsa	34
4.3	Doświadczenie Joule'a - Thomsona	34
5	Maszyny termodynamiczne	37
5.1	Wprowadzenie	37
5.2	Zasada Kelvina i zasada Clausiusa	37
5.3	Działanie maszyn termodynamicznych	38
5.4	Cykl Carnota	40

6	Układy wieloskładnikowe i wielofazowe	41
6.1	Wprowadzenie	41
6.2	Mieszanki gazów doskonałych	41
6.3	Reakcje chemiczne	42
6.4	Współistnienie faz	44
6.5	Reguła faz Gibbsa	46
6.6	Klasyfikacja przemian fazowych	47
II	Fizyka statystyczna	51
7	Podstawy klasycznej mechaniki statystycznej	53
7.1	Wprowadzenie	53
7.2	Twierdzenie Liouville'a	55
7.3	Zespół mikrokanoniczny	59
7.4	Entropia	60
7.5	Twierdzenie o wirale	63
8	Zagadnienie ergodyczne	67
8.1	Twierdzenia ergodyczne	67
8.2	Dochodzenie układów do stanu równowagi	69
9	Zespół kanoniczny i jego zastosowania	71
9.1	Zespół kanoniczny Gibbsa	71
9.2	Gaz doskonały	75
9.3	Gazy rzeczywiste	77
9.4	Gaz całkowicie zjonizowany	82
10	Inne rodzaje zespołów statystycznych	87
10.1	Wielki zespół kanoniczny	87
11	Kwantowa mechanika statystyczna	91
11.1	Wprowadzenie	91
11.2	Kwantowy zespół mikrokanoniczny	95
11.3	Kwantowy zespół kanoniczny	96
11.4	Kwantowy wielki zespół kanoniczny	97
11.5	Kwantowe gazy doskonałe - wprowadzenie	98
11.6	Promieniowanie ciała doskonale czarnego	103
11.7	Doskonały gaz fermionów w niskich temperaturach	106
11.8	Kondensacja Bosego-Einsteina	110
11.9	Trzecia zasada termodynamiki	113
12	Model Isinga	115
12.1	Definicja	115
12.2	Własności jednowymiarowego modelu Isinga	117
12.3	Teoria pola średniego	123

Część I

Termodynamika fenomenologiczna

Rozdział 1

Podstawy termodynamiki

1.1 Wstęp

Termodynamika jest jedną z fenomenologicznych teorii fizyki współczesnej opisujących zjawiska zachodzące w makroskopowych układach fizycznych. Przedmiotem zainteresowania termodynamiki są zjawiska cieplne. Należy jednak pamiętać, że efekty cieplne towarzyszą bardzo wielu zjawiskom fizycznym, np. odkształcaniu ciał. W przypadku gdy efekt ten nie jest pomijalnie mały, zjawisko jako całość staje się przedmiotem zainteresowania termodynamiki.

Fenomenologiczność termodynamiki znajduje swe odbicie w fakcie, że wszystkie rozważania abstrahują od atomistycznej struktury materii, traktując ją jako pewien ośrodek ciągle opisany przy pomocy kilku wielkości fizycznych. Stan układu opisujemy nie poprzez podanie położenia i prędkości wszystkich cząstek wchodzących w jego skład, tak jak to czyni się w mechanice klasycznej, lecz poprzez kilka wielkości odnoszących się do układu jako całości, np. temperatury, objętości, składu chemicznego. W ramach podejścia termodynamicznego znajdujemy pewne ogólne związki pomiędzy wielkościami fizycznymi, nie jesteśmy natomiast w stanie wyznaczyć z osobna każdego parametru charakteryzującego dany układ - musimy je wyznaczyć w doświadczeniu lub wyliczyć w ramach jednej z teorii statystycznych. Termodynamika opiera się na kilku postulatach będących uogólnieniem obserwacji doświadczalnych.

1.2 Układy termodynamiczne i ich opis

Pod pojęciem *układu termodynamicznego* rozumiemy si/e zbiór wyodrębnionych makroskopowych ciał fizycznych lub ich fragment/ow. , na przemianach których koncentrujemy swoją uwagę. Granica między układami termodynamicznymi może mieć charakter czysto myślowy (np. gdy rozważamy współlistnienie faz jakiejś substancji) lub realny jako powierzchnia nieciągłości określonych wielkości fizycznych związana z istnieniem ścianki. Wyróżniamy kilka rodzajów ścianek oddzielających układy termodynamiczne. I tak :

Pod pojęciem *ścianki adiabatycznej* rozumiemy ściankę, która dopuszcza zmianę stanu układu jedynie poprzez wykonanie pracy mechanicznej. Ściankę nieadiabatyczną nazywamy *ścianką diatermiczną* .

Pod pojęciem *ścianki ruchomej* rozumiemy ściankę, która dopuszcza zmianę stanu układu przez zmianę jego objętości. Ścianka, która nie jest ruchoma, nazywamy *ścianką nieruchomą* .

Ze względu na dopuszczenie możliwości wymiany materii między układem a otoczeniem wyróżniamy ścianki : nieprzepuszczalne - uniemożliwiające wymianę materii, półprzepuszczalne - przepuszczające niektóre składniki materii, przepuszczalne - nie narzucające żadnych przeszkód wymianie materii. Układ otoczony ściankami nieprzepuszczalnymi nazywamy *układem zamkniętym* .

Układ osłonięty nieruchomymi, nieprzepuszczalnymi ściankami adiabatycznymi nazywamy *układem izolowanym*.

Wielkości, które określają stan układu, nazywamy *parametrami stanu*. Parametry stanu dzielimy na *ekstensywne* - proporcjonalne do wielkości układu (np. masa, objętość, liczność materii) i *intensywne* - niezależne od wielkości układu, częstokroć odnoszące się do każdego punktu układu z osobna (np. temperatura, gęstość, ciśnienie).

Na stan układu wpływa zazwyczaj jego otoczenie, które także można traktować jako układ termodynamiczny (na ogół bardzo duży). Otoczenie może być źródłem pól elektrycznych, magnetycznych, grawitacyjnych, pod wpływem których znajduje się układ. Choć stan układu może być w pełni określony przez podanie odpowiednio dobranego zestawu parametrów stanu, to w pewnych wypadkach wygodniej jest charakteryzować go za pomocą wielkości określających własności otoczenia mające wpływ na stan układu, gdyż są one znacznie łatwiejsze do doświadczalnego wyznaczenia.

Przez odniesienie wielkości ekstensywnych do wielkości układu otrzymujemy wielkości intensywne, zwane *wielkościami właściwymi*. W zależności od obranej charakterystyki wielkości układu mogą to być wielkości molowe, masowe, itd. Jako przykłady wielkości właściwych możemy podać

- ułamek molowy k - tego składnika

$$n_k = \frac{N_k}{\sum_{j=1}^r N_j} \quad (1.1)$$

gdzie r - liczba składników w układzie, N_j - liczba moli j -tego składnika w układzie

- objętość molowa

$$V = \frac{V}{\sum_{j=1}^r N_j} \quad (1.2)$$

gdzie r - liczba składników w układzie, N_j - liczba moli

1.3 Stan równowagi

Wśród zbioru stanów, jakie mogą przyjmować układy termodynamiczne, wyróżniamy szczególnie prosty podzbiór - podzbiór stanów równowagi. Klasyczna termodynamika (właściwie należałoby mówić o termodynamice stanów równowagi) dotyczy własności układów termodynamicznych w stanach równowagi. *Stanem równowagi* nazywamy stan, w którym nie następują makroskopowe zmiany i nie występują makroskopowe przepływy pomiędzy różnymi częściami układu. Układ będący w stanie równowagi, o ile warunki zewnętrzne nie ulegają zmianie, pozostanie w nim nieskończenie długo.

Termodynamika postuluje, że w stanie równowagi układ termodynamiczny jest scharakteryzowany całkowicie przez podanie energii wewnętrznej U i zbioru parametrów ekstensywnych $\{X_i\}_{i=1}^n$, gdzie n oznacza liczbę niezależnych parametrów stanu.

Należy zdawać sobie sprawę z tego, że pojęcie stanu równowagi jest pojęciem wyidealizowanym - w rzeczywistości nigdy nie uda się uchronić badanego układu od wpływu zmiennych w czasie pól zewnętrznych. Aby w praktyce dany układ traktować za układ w stanie równowagi jeżeli wpływ procesów w nim przebiegających jest mały i zaniedbywalny, a skala czasu, w jakiej one zachodzą jest znacznie większa od czasu obserwacji. Przykładowo mimo że szkło jest stanem metatrwałym i po odpowiednio długim czasie przejdzie do stanu krystalicznego, to w czasie obserwacji trwającej kilka godzin można je uznać za znajdujące się w stanie równowagi.

Jak wspomnieliśmy termodynamika stosuje się do bardzo różnych układów, takich jak ciecze, gazy, ciała stałe, magnetyki, ferroelektryki, itd., lecz do zrozumienia jej struktury dobrze jest zacząć od prostego

przypadku. Wtedy konstrukcja termodynamiki staje się przejrzysta, a uogólnienie na bardziej skomplikowane układy - łatwe. Z tej przyczyny rozważymy układ zwany prostym układem termodynamicznym. Pod pojęciem *prostego układu termodynamicznego* rozumiemy układ termodynamiczny nienaladowany elektrycznie i magnetycznie, nieczynnny 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 efektów brzegowych.

Do opisu stanu prostego układu termodynamicznego używamy prócz energii wewnętrznej, która zostanie zdefiniowana przy okazji omawiania pierwszej zasady termodynamiki, następujących wewnętrznych parametrów stanu

- objętości V
- liczby moli każdego ze składników chemicznych $\{N_k\}_{i=1}^r$, gdzie N_k oznacza liczbę moli k -tego składnika, a r - liczbę składników. 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.

$$N_k = \frac{\mathcal{N}_k}{N_A} \quad (1.3)$$

gdzie \mathcal{N}_k - liczba cząstek k -tego składnika, a N_A - liczba Avogadro

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \quad (1.4)$$

1.4 Procesy termodynamiczne

Układ termodynamiczny - w zależności od nałożonych na niego więzów realizowanych poprzez różnego rodzaju ścianki, w tym wewnętrzne - może się znajdować w różnych stanach. Przejście układu z jednego stanu do drugiego nazywamy *procesem termodynamicznym* lub *przemianą termodynamiczną*. Badanie zupełnie ogólnych procesów jest zadaniem skomplikowanym. Aby pozostać przy opisie zjawisk za pomocą niewielkiej liczby parametrów stanu musimy rozważać pewną szczególną klasę procesów termodynamicznych - procesów pseudostatycznych. Proces nazywamy *pseudostatycznym* jeżeli w jego trakcie układ przechodzi przez ciąg stanów równowagi.

Jeżeli w trakcie przemiany pseudostatycznej praca nad układem jest wykonywana wyłącznie przez te same siły, które utrzymują układ w stanie równowagi to taka przemiana nosi nazwę *quasistatycznej*. W szczególności przemiana polegająca na dostatecznie powolnym mieszaniu gazu mieszadłkiem jest przemianą pseudostatyczną, ale nie jest przemianą quasistatyczną. W przypadku nieskończenie powolnej przemiany quasistatycznej związanej ze zmianami parametrów ekstensywnych $\{X_k\}$ praca wykonana nad układem jest formą Pfaffa

$$\delta W = \sum_k P_k dX_k \quad (1.5)$$

gdzie współczynniki P_k zależą od aktualnego stanu układu. W szczególności, gdy nad układem wykonywana jest jedynie tzw. *praca objętościowa*, tj. praca związana wyłącznie ze zmianą objętości dV to :

$$\delta W = -pdV \quad (1.6)$$

gdzie p oznacza ciśnienie w układzie (wewnętrzne).

Należy tu dodać, że w termodynamice zakładamy, że ilekroć nad układem wykonywana jest praca mechaniczna to dysponujemy możliwością wyznaczenia wielkości tej pracy. Postulat znajomości pracy

mechanicznej wykonywanej nad układem i towarzyszącej różnego rodzaju przemianom zachodzącym w układzie jest istotny, np. z punktu widzenia definicji ciepła (pierwsza zasada termodynamiki).

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

Mówimy, że przemiana jest *odwracalna* jeżeli możliwe jest przywrócenie stanu początkowego układu i otoczenia. A priori nie jest oczywiste, że w przyrodzie istnieją procesy nieodwracalne. Ich istnienie jest jednym z podstawowych praw przyrody. Proces quasistatyczny jest odwracalny (można to pokazać), to czy każdy proces odwracalny jest quasistatyczny pozostaje postulatem. Mimo to bardzo często zwroty odwracalny i quasistatyczny traktujemy jako synonimy.

Rozdział 2

Zasady termodynamiki

2.1 Zerowa zasada termodynamiki i temperatura empiryczna

W poprzednim rozdziale wprowadziliśmy pojęcie układu termodynamicznego. Teraz wprowadzimy w ich zbiorze pewną relację równoważności - relację bycia w równowadze termicznej (cieplnej). Przypominamy, że relacja jest relacją równoważności jeżeli jest zwrotna, symetryczna i przechodnia.

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.

Z samej definicji wynika, że jest to relacja zwrotna i symetryczna. Jej przechodność jest natomiast zagwarantowana przez *zerową zasadę termodynamiki*, która brzmi następująco : Jeżeli układ 1 jest w stanie równowagi z układem 3 oraz układ 3 jest w stanie równowagi z układem 2, to układ 2 jest w stanie równowagi z układem 1.

Zbiór wszystkich układów termodynamicznych rozpada się więc na klasy równoważności (abstrakcji), które możemy scharakteryzować poprzez wybór dowolnego przedstawiciela. Wyboru tego dokonajmy w ten sposób, by stan układu opisywany był tylko jedną zmienną niezależną. Jeżeli każdy z reprezentantów jest określony przez tę samą zmienną niezależną przyjmującą różne wartości na klasach abstrakcji możemy je zinterpretować jako jeden układ w różnych stanach termodynamicznych. Przykładem układu spełniającego powyższe warunki może być np. gaz zamknięty w naczyniu o ustalonej objętości.

Pytamy jakie są możliwe stany układu 1, który pozostaje w stanie równowagi z układem 3, który to układ 3 jest cały czas w zadanym stanie t^* . Okazuje się doświadczalnie, że każdy taki stan układu 1 opisany przez komplet zmiennych x_1, \dots, x_n spełnia warunek : istnieje funkcja $t^1(x_1, \dots, x_n)$ taka że w trakcie tych procesów

$$t^1(x_1, \dots, x_n) = t^* \tag{2.1}$$

Z kolei stany układu 2 pozostającego w kontakcie termicznym z układem 3 będącym w ustalonym stanie t^* spełniają

$$t^2(y_1, \dots, y_n) = t^* \tag{2.2}$$

Funkcje $t^1(x_1, \dots, x_n)$ i $t^2(y_1, \dots, y_n)$ nazywamy *temperaturami empirycznymi* odpowiednio pierwszego i drugiego układu. A zatem każdemu układowi możemy przypisać pewną temperaturę empiryczną i dwa układy są w stanie wzajemnej równowagi termicznej wtedy i tylko wtedy, gdy ich temperatury empiryczne są takie same.

Zauważmy, że temperatura empiryczna nie jest zdefiniowana jednoznacznie : jeżeli t jest temperaturą empiryczną jakiegoś układu, zaś Θ jest monotoniczną funkcją swojego argumentu to $\Theta(t)$ jest także dobrze

zdefiniowaną temperaturą empiryczną

$$t^1 = t^2 \Rightarrow \Theta(t_1) = \Theta(t_2) \quad (2.3)$$

Ta dowolność w definiowaniu temperatury empirycznej odzwierciedlona jest w istnieniu kilku różnych skal temperatury. Z zasady tak wybieramy temperaturę empiryczną t , aby była rosnącą funkcją energii wewnętrznej.

2.2 Pierwsza zasada termodynamiki

Pierwszą zasadę termodynamiki możemy wyrazić w sposób następujący : Praca mechaniczna wykonana nad układem zamkniętym, osłoniętym adiabatycznie zależy wyłącznie od stanu początkowego i końcowego.

Praca mechaniczna wykonana nad takim ukł/ładem nie zależy więc od rodzaju drogi w przestrzeni parametrów stanu łączącej stan początkowy z końcowym.

Z zasady tej wynikają ważne konsekwencje. Niech proces przebiega między stanami A_1 i A_3 poprzez stan przejściowy A_2

$$A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \quad (2.4)$$

Z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że praca wykonana nad układem $W(x_i, x_j)$ spełnia zwi/azek

$$W(x_1, x_3) = W(x_1, x_2) + W(x_2, x_3) \quad (2.5)$$

Będzie tak tylko wtedy, gdy

$$W(x_i, x_j) = U(x_j) - U(x_i) \quad (2.6)$$

Praca wykonana w danym procesie 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 i nieprzepuszczalnymi jest równy pracy wykonanej nad układem.

Zauważmy, że jeśli mamy dane dwa dowolne stany A_1 i A_2 o tej samej liczbie moli, to w niektórych przypadkach nie uda się przeprowadzić układu osłoniętego ściankami adiabatycznymi i nieprzepuszczalnymi ze stanu A_1 do stanu A_2 . Wówczas jednak zawsze można go przeprowadzić ze stanu A_2 do stanu A_1 . 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 ustalonej liczbie moli.

Bezpośrednio z definicji energii wewnętrznej wynika, że energia wewnętrzna układu izolowanego pozostaje stała.

Aby znaleźć przejrzystą interpretację energii wewnętrznej musimy wyjść poza ramy termodynamiki i spojrzeć na układ mikroskopowo. Stwierdzimy wówczas, że cząstki układu posiadają energię kinetyczną i energię potencjalną wzajemnego oddziaływania. 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 pozostając domeną mechaniki statystycznej. W ramach termodynamiki energia wewnętrzna zdefiniowana jest poprzez I zasadę termodynamiki przy wykorzystaniu pojęcia pracy mechanicznej.

Wykorzystując pojęcie energii wewnętrznej możemy zdefiniować pojęcie energii przekazywanej na sposób ciepła (lub mówiąc skrótowo - pojęcie ciepła). Ciepło przekazane do układu w określonym procesie

(przy stałej liczbie moli) jest różnicą pomiędzy różnicą energii wewnętrznej w tych stanach $\Delta U_{A \rightarrow B} = U_B - U_A$ a pracą wykonaną nad układem w tym procesie $W_{A \rightarrow B}$:

$$Q_{A \rightarrow B} = \Delta U_{A \rightarrow B} - W_{A \rightarrow B} \quad (2.7)$$

Ciepło Q jest zatem zdefiniowane jako różnica dwóch wielkości mechanicznych : pracy wykonanej w procesie adiabatycznym i pracy wykonanej w rozpatrywanej przemianie.

Pierwsza zasada termodynamiki wyklucza istnienie *perpetuum mobile pierwszego rodzaju* . Pod pojęciem perpetuum mobile pierwszego rodzaju rozumiemy hipotetyczny układ zamknięty, działający cyklicznie w ten sposób że jedynym efektem jego działania jest wykonanie pracy nad otoczeniem. Równoważnie, możemy powiedzieć że jest to układ osłonięty adiabatycznie działający cyklicznie w ten sposób, że wykonuje on pracę nad otoczeniem. Jest to jednak niemożliwe, gdyż z pierwszej zasady termodynamiki wynika że po upływie cyklu $\Delta U = 0$. Ponieważ energia przekazana na sposób ciepła jest równa zeru $Q = 0$, to również praca wykonana przez otoczenie nad układem jest zerowa ($W = 0$) .

W przemianie infinytezymalnej wzór (2.7) możemy zapisać w postaci

$$dU = \mathfrak{d}Q + \mathfrak{d}W \quad (2.8)$$

gdzie dU - różniczka energii wewnętrznej, $\mathfrak{d}Q$ - forma różniczkowa ciepła, $\mathfrak{d}W$ - forma różniczkowa pracy.

Uwaga notacyjna : w ramach analizy matematycznej formy różniczkowe oznaczają się symbolem d . W fizyce symbol ten jest związany z różniczką - będziemy więc stosować \mathfrak{d}

2.3 Druga zasada termodynamiki

Jednym z podstawowych zadań termodynamiki jest wyznaczenie stanu równowagi, który ukształtuje się w układzie po usunięciu co najmniej części więzów występujących w układzie. Narzędzi niezbędnych do rozwiązania tego zadania dostarcza nam druga zasada termodynamiki. Drugą zasadę termodynamiki można sformułować na różne sposoby. Tutaj podamy elegancką, choć dość abstrakcyjne sformułowanie w duchu neo-Gibbsowskim :

1. Istnieje funkcja stanu złożonego układu termodynamicznego zwana entropią S 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.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} > 0 \quad (2.9)$$

4. Entropia systemu złożonego jest addytywna ze względu na podukłady.

$$S = \sum_{\alpha} S_{\alpha} \quad (2.10)$$

Założenie pkt 2 należy to rozumieć w ten sposób, że po usunięciu więzów 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 ściśle określoną wartość i dla pewnego (wyróżnionego) stanu z więzami ta wartość jest największa. Pod nieobecność więzów układ wybiera właśnie taki stan z największą entropią. Zwróćmy

uwagę na 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 z jednej strony entropia musiałaby wzrosnąć, ale z kolei wiemy że $S_B > S_A$, co jest niemożliwe. 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.

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

$$S = S(U, X_1, \dots, X_n) \quad (2.11)$$

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

$$U = U(S, X_1, \dots, X_n) \quad (2.12)$$

Z faktu addytywności entropii ze względu na podukłady możemy wyciągnąć pewien istotny wniosek. Rozdzielmy myślowo pewien jednorodny układ na λ identycznych podukładów. Wówczas

$$S(\lambda U, \lambda X_1, \dots, \lambda X_n) = \lambda S(U, X_1, \dots, X_n) \quad (2.13)$$

czyli entropia jest funkcją jednorodną pierwszego rzędu parametrów ekstensywnych. Odwracając uzyskany związek możemy pokazać, że również energia wewnętrzna jest funkcją jednorodną rzędu pierwszego parametrów ekstensywnych

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_n) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_n) \quad (2.14)$$

Zalóżmy, że powyższy wzór obowiązuje dla wszystkich nieujemnych rzeczywistych λ . Różniczkujemy obustronnie po λ i uzyskany wynik obliczamy dla $\lambda = 1$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_n)}{\partial \lambda S} \right)_{\lambda X_1, \dots, \lambda X_n; \lambda=1} S + \\ & \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_n)}{\partial \lambda X_i} \right)_{\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_{i-1}, \lambda X_{i+1}, \dots, \lambda X_n; \lambda=1} X_i = \\ & U(S, X_1, \dots, X_n) \end{aligned} \quad (2.15)$$

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

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.16)$$

Obliczmy różniczkę tegoż związku podstawowego :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} dN_j \quad (2.17)$$

Odpowiednie współczynniki definiujemy

- współczynnik przy różniczce entropii - temperatura bezwzględna

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} \quad (2.18)$$

- współczynnik przy różniczce objętości - ciśnienie ze znakiem ujemnym

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} \quad (2.19)$$

- współczynnik przy różniczce liczby moli j -tego składnika - potencjał chemiczny j -tego składnika

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} \quad (2.20)$$

W oparciu o powyższe definicje stwierdzamy, że

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (2.21)$$

Przyjmijmy że $N_j = \text{const}$. Wówczas różniczka energii wewnętrznej wyraża się wzorem

$$dU = TdS - pdV \quad (2.22)$$

Z porównania powyższej formy z pierwszą zasadą termodynamiki stwierdzamy że

$$\delta Q = TdS \quad (2.23)$$

co oznacza, że temperatura jest czynnikiem całkującym formy różniczkowej ciepła. Quasistatyczny strumień ciepła do układu związany jest ze wzrostem entropii układu. Ze wzoru (2.15) w przypadku prostego układu termodynamicznego uzyskujemy

$$U(S, V, N) = TS - pV + \sum_{j=1}^r \mu_j N_j \quad (2.24)$$

Zgodnie z tym wzorem

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{j=1}^r (\mu_j dN_j + N_j d\mu_j) \quad (2.25)$$

Poprzez porównanie z różniczką energii wewnętrznej uzyskujemy

$$SdT - Vdp + \sum_{j=1}^r N_j d\mu_j = 0 \quad (2.26)$$

Powyższe równanie nosi nazwę *wzoru Gibbsa - Duhema*. Mówi on, że parametry intensywne nie są niezależne, nie mogą się zmieniać niezależnie w przemianach quasistatycznych. Ich zmiany w nieskończonym procesie spełniają właśnie wzór Gibbsa - Duhema. Dla układu jednoskładnikowego

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (2.27)$$

skąd

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (2.28)$$

gdzie $s = \frac{S}{N}$ - entropia molowa, $v = \frac{V}{N}$ - objętość molowa.

2.4 Temperatura bezwzględna

W poprzednim podrozdziale zdefiniowaliśmy temperaturę bezwzględną T . Teraz przystąpimy do analizy jej własności i znalezienia związku ze zdefiniowaną wcześniej temperaturą empiryczną.

W pierwszym kroku wykażemy, że temperatura bezwzględna posiada intuicyjnie oczekiwane własności - w stanie wzajemnej równowagi termicznej dwóch podukładów ich temperatury bezwzględne są sobie równe oraz że ciepło przepływa od ciała scharakteryzowanego temperaturą wyższą do ciała o temperaturze niższej. W tym celu weźmy układ izolowany podzielony na dwa podukłady nieruchomą ścianką adiabatyczną. Niech parametry opisujące podukłady są odpowiednio : $T_{1,p}$, V_1 , N_1 oraz $T_{2,p}$, V_2 , N_2 , przy czym różnica temperatur między podukładami jest niewielka

$$\frac{T_{1,p} - T_{2,p}}{T_{1,p}} \ll 1, \quad T_{1,p} > T_{2,p} \quad (2.29)$$

W pewnej chwili czynimy ściankę rozdzielającą układy diatermiczną. Interesuje nas stan równowagi jaki ustali się po tej zmianie. Końcowy stan równowagi zgodnie z drugą zasadą termodynamiki musi maksymalizować entropię. Stąd

$$\left(\frac{\partial S_k}{\partial U_{1,k}} \right)_{V_1, V_2, N_1, N_2} = 0 \quad (2.30)$$

Wobec addytywności entropii ze względu na podukłady

$$\left(\frac{\partial S_{1,k}}{\partial U_{1,k}} \right)_{V_1, N_1} + \left(\frac{\partial S_{2,k}}{\partial U_{1,k}} \right)_{V_1, V_2, N_1, N_2} = 0 \quad (2.31)$$

Ponieważ układ jest izolowany, to zmiana energii wewnętrznej w jednym podukładzie musi się równać zmianie energii wewnętrznej w drugim podukładzie wziętej ze znakiem przeciwnym

$$\left(\frac{\partial S_{1,k}}{\partial U_{1,k}} \right)_{V_1, N_1} - \left(\frac{\partial S_{2,k}}{\partial U_{2,k}} \right)_{V_2, N_2} = 0 \quad (2.32)$$

czyli

$$\frac{1}{T_1(U_{1,k}, V_1, N_1)} - \frac{1}{T_2(U_{2,k}, V_2, N_2)} = 0 \Rightarrow T_1(U_{1,k}, V_1, N_1) = T_2(U_{2,k}, V_2, N_2) \quad (2.33)$$

W stanie końcowej równowagi temperatury bezwzględne będą jednakowe. Wyznamy teraz kierunek przepływu energii. Z drugiej zasady termodynamiki

$$\Delta S > 0 \quad (2.34)$$

Przyrost entropii możemy wyrazić wzorem

$$\Delta S = \int_{P_1}^{K_1} \left(\frac{\partial S}{\partial U_1} \right) dU_1 = \int_{P_1}^{K_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 \quad (2.35)$$

Możemy teraz zapisać

$$T_1 = T_{1,p} + \Delta T_1 \quad (2.36a)$$

$$T_2 = T_{2,p} + \Delta T_2 \quad (2.36b)$$

przy czym $\Delta T_1 < 0$, a $\Delta T_2 > 0$.

$$\Delta S = \int_{P_1}^{K_1} \left(\frac{1}{T_{1,p} + \Delta T_1} - \frac{1}{T_{2,p} + \Delta T_2} \right) dU_1 \quad (2.37)$$

Wobec naszego założenia o niewielkiej różnicy temperatur początkowych podukładów możemy dokonać rozwinięcia względem $\frac{\Delta T_1}{T_{1,p}}$ i $\frac{\Delta T_2}{T_{2,p}}$. Z dokładnością do wyrazów liniowych uzyskujemy

$$\Delta S = \int_{P_1}^{K_1} \left(\frac{1}{T_{1,p}} \left(1 - \frac{\Delta T_1}{T_{1,p}} \right) - \frac{1}{T_{2,p}} \left(1 - \frac{\Delta T_2}{T_{2,p}} \right) \right) dU_1 = \left(\frac{1}{T_{1,p}} - \frac{1}{T_{2,p}} \right) \Delta U_1 + \int_{P_1}^{K_1} \left(\frac{\Delta T_2}{T_{2,p}^2} - \frac{\Delta T_1}{T_{1,p}^2} \right) dU_1 \quad (2.38)$$

Ponieważ $\frac{1}{T_{1,p}} - \frac{1}{T_{2,p}} < 0$ więc wobec $\Delta S > 0$ otrzymujemy $\Delta U_1 < 0$, 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 : $T = T(t)$. W procesie quasistatycznym

$$\delta Q = T \cdot dS \quad (2.39)$$

Rozważmy quasistatyczny proces polegający na przekazywaniu energii na sposób ciepła do układu utrzymanego w stałej temperaturze w wyniku zmian jego ciśnienia. Wówczas ilość ciepła przypadającego na jednostkową zmianę ciśnienia wynosi

$$L_p = \left(\frac{\delta Q}{dp} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.40)$$

Zakładając, że istnieje jednoznaczny związek pomiędzy T i t otrzymujemy

$$L_p = -T \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_p \frac{dt}{dT} \quad (2.41)$$

Stąd

$$\frac{d \ln T}{dt} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_p}{L_p(t)} \quad (2.42)$$

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

$$\ln T = f(t) + \text{const} \quad (2.43)$$

czyli do związku temperatury bezwzględnej i empirycznej. Jego postać zależy od konkretnego analizowanego układu - informacja o nim tkwi w funkcji f .

$$T(t) = c \exp(f(t)) \quad (2.44)$$

Temperatura bezwzględna jest określona z dokładnością do stałego mnożnika, co odpowiada wyborowi jednostki temperatury bezwzględnej.

2.5 Jak zmierzyć potencjał chemiczny

Rozważane dotychczas procesy zachodziły przy ustalonym składzie chemicznym. Występujący we wzorze (2.21) $\mu_j dN_j$ opisuje quasistatyczną pracę polegającą na dostarczeniu do układu nieskończenie małej ilości

j -tego składnika. Praca ta jest proporcjonalna do dN_j a współczynnikiem proporcjonalności jest μ_j . W celu poznania tej pracy rozważmy dwa układy 1 i 2, o tej samej temperaturze T rozdzielone błoną półprzepuszczalną dla j -tego składnika. Początkowo ciśnienie w układzie drugim jest tak dobrane by składnik N_j nie przechodził przez membranę. Zmniejszamy infitezymalnie objętość przy ustalonej temperaturze $T = \text{const}$ oraz $V_1 = \text{const}$. W konsekwencji dN_j j -tego składnika przechodzi do pierwszego naczynia. Praca wykonana nad układem 2 w tym infitezymalnym procesie jest właśnie pracą wykonaną nad układem 1 przy wprowadzeniu do niego dN_j j -tego składnika.

2.6 Dalsze własności entropii

Entropia jest wklęsłą funkcją U i V , tj.

$$S(\alpha U_1 + (1 - \alpha)U_2, \alpha V_1 + (1 - \alpha)V_2) \geq \alpha S(U_1, V_1) + (1 - \alpha)S(U_2, V_2) \quad (2.45)$$

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

Aby udowodnić tę własność weźmy na początku dwa układy scharakteryzowane odpowiednio przez zestawy parametrów $\alpha U_1, \alpha V_1, \alpha N_1, \alpha S_1$ oraz $(1 - \alpha)U_2, (1 - \alpha)V_2, (1 - \alpha)N_2, (1 - \alpha)S_2$. Następnie łączymy te układy. Stan końcowy jest opisany przez zestaw $U_{12} = \alpha U_1 + (1 - \alpha)U_2, V_{12} = \alpha V_1 + (1 - \alpha)V_2, N_{12} = \alpha N_1 + (1 - \alpha)N_2$ oraz

$$S_{12} = \sup_{U_1, U_2: U_1 + U_2 = U_{12}, V_1, V_2: V_1 + V_2 = V_{12}, N_1, N_2: N_1 + N_2 = N_{12}} (S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)) \quad (2.46)$$

Wynika stąd

$$S_{12}(\alpha U_1 + (1 - \alpha)U_2, \alpha V_1 + (1 - \alpha)V_2) \geq \alpha S_1(U_1, V_1) + (1 - \alpha)S_2(U_2, V_2) \quad (2.47)$$

Jeżeli dwa układy są wykonane z tego samego materiału wówczas funkcje S_1, S_2 oraz S_{12} są takie same i dostajemy tezę.

Rozważmy układ izolowany składający się z dwóch podukładów A i B pozostających ze sobą w kontakcie diatermicznym. Rozważmy pseudostatyczny cykl układu A . Entropia układu jako całości nie maleje

$$\Delta S_{A+B} \geq 0 \quad (2.48)$$

podczas gdy entropia podukładu A pozostaje stała, gdyż w podukładzie tym zachodzi cykl

$$\Delta S_A = 0 \quad (2.49)$$

Wobec addytywności entropii uzyskujemy stąd wniosek

$$\Delta S_B \geq 0 \quad (2.50)$$

Zalóżmy teraz, że proces B jest quasistatyczny. Wówczas

$$\Delta S_B = \int_{B_p}^{B_k} dS_B = \int_{B_p}^{B_k} \frac{\bar{d}Q_B}{T_B} \quad (2.51)$$

Podukłady są w kontakcie termicznym więc $T_A = T_B$, a układ jako całość jest izolowany, czyli $\bar{d}Q_A + \bar{d}Q_B = 0$. Stąd

$$\Delta S_B = - \oint \frac{\bar{d}Q_A}{T_A} \quad (2.52)$$

Ostatecznie uzyskujemy

$$\oint \frac{\delta Q_A}{T_A} \leq 0 \quad (2.53)$$

Powyższa nierówność nosi nazwę nierówności Clausiusa. Ponieważ w A zachodzi proces pseudostatyczny więc $\delta Q_A \neq T_A dS_A$

2.7 Trzecia zasada termodynamiki

U podstaw trzeciej zasady termodynamiki leżą dwa fakty doświadczalne

1. zdyżanie ciepła właściwego do zera co najmniej liniowo, gdy temperatura dąży do zera bezwzględnego

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_X}{T^\alpha} = 0, \quad \alpha \in [0; 1[\quad (2.54)$$

2. niemożność osiągnięcia w quasistatycznym procesie adiabatycznym temperatury zera bezwzględnego ($T = 0$).

Zbadajmy konsekwencje tego faktu. Załóżmy, że związek podstawowy w reprezentacji energii wewnętrznej jest postaci $U = U(S, X)$, gdzie parametru ekstensywnego X na razie nie precyzujemy, przykładowo może być $X = V$. Wtedy

$$dU = TdS - PdX \quad (2.55)$$

gdzie P jest parametrem intensywnym sprzężonym z X . Ponieważ

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dX = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_X dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_T + P \right) dX \quad (2.56)$$

to w przemianie izoentropowej

$$dT = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_T + P}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_X} dX \quad (2.57)$$

Wobec równości drugich pochodnych mieszanych entropii $\frac{\partial^2 S}{\partial X \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial X}$ uzyskujemy

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_X \quad (2.58)$$

czyli dla małych przyrostów

$$\delta T = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_X}{C_X} \delta X \quad (2.59)$$

Aby temperatura zera bezwzględnego była nieosiągalna jest konieczne by $\delta T \rightarrow 0$, gdy $T \rightarrow 0$. Jednakże wobec własności ciepła właściwego jest to możliwe jedynie gdy

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_X = 0 \quad (2.60)$$

Z drugiej jednak strony wiadomo że

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_X \quad (2.61)$$

więc

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T = 0 \quad (2.62)$$

A zatem warunkiem nieosiągalności $T = 0$ jest by entropia stawała się niezależna od X w granicy $T \rightarrow 0$. Fakt ten postuluje *trzecia zasada termodynamiki*, zwana inaczej *postulatem Nernsta - Plancka*:

Entropia układu zamkniętego ma tę samą skończoną wartość dla wszystkich stanów o $T = 0$.

Trzecia zasada termodynamiki stosuje się do stanów równowagi. Jej rezultatem nie jest pojawienie się nowych wielkości termodynamicznych, tak jak to ma miejsce w przypadku pierwszej zasady termodynamiki (ciepło, energia wewnętrzna) i drugiej zasady termodynamiki (entropia), lecz jedynie nałożenie ograniczeń na wielkości już wprowadzone. Omówienie wniosków zeń wypływającej przeniesiemy do dalszej części skryptu.

Rozdział 3

Potencjały termodynamiczne

3.1 Energia wewnętrzna jako potencjał termodynamiczny

Druga zasada termodynamiki określana jest często jako zasada wzrostu entropii : Wartość równowagowa nie ograniczonego więzami parametru jest taka, że maksymalizuje entropię układu izolowanego na zbiorze jego stanów równowagi z więzami.

Okazuje się, że można sformułować równoważną jej zasadę ekstremalną - *zasadę minimum energii* : Wartość równowagowa nieograniczonego więzami parametru pewnego układu jest taka, że minimalizuje energię wewnętrzną przy zadanej wartości całkowitej entropii na zbiorze stanów równowagi z więzami.

Udowodnimy teraz ich równoważność.

- $\max S \Rightarrow \min U$

Dowiedziemy tego wykazując $\neg \min U \Rightarrow \neg \max S$. Załóżmy, że dla ustalonej entropii S_0 energia wewnętrzna U_0 nie jest minimalna. Wówczas istnieje stan (U, S_0) , taki że $U < U_0$. Następnie odbieramy od układu w stanie (U_0, S_0) energię w formie pracy mechanicznej. Pracę tę zamieniamy całkowicie na ciepło, a następnie dostarczamy je ponownie do układu powiększając zarazem jego entropię. Symbolicznie można to zapisać jako :

$$(U_0, S_0) \rightarrow (U', S_0) + W \rightarrow (U', S_0) + Q \rightarrow (U_0, S) \quad (3.1)$$

przy czym $S > S_0$. Zatem jeżeli (U_0, S_0) nie był stanem o minimalnej energii przy ustalonej entropii, to nie jest także stanem o maksymalnej entropii przy zadanej energii.

- $\min U \rightarrow \max S$

Podobnie jak poprzednio przeprowadzimy dowód przez sprowadzenie do niedorzeczności. Załóżmy, że mamy stan (U_0, S_0) przy czym entropia nie jest maksymalna, tj. istnieje stan (U, 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, że

$$(U_0, S) \rightarrow (U, S_0) + Q \quad (3.2)$$

przy czym $(U, S_0) : U < U_0$. Wobec tego jeżeli stan (U_0, S_0) nie był stanem o maksymalnej entropii to nie jest także stanem o minimalnej energii.

Energia wewnętrzna jest wypukłą funkcją S i V , tj.

$$U(\alpha S_1 + (1 - \alpha)S_2, \alpha V_1 + (1 - \alpha)V_2) \leq \alpha U(S_1, V_1) + (1 - \alpha)U(S_2, V_2) \quad (3.3)$$

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

3.2 Transformata Legendre'a

W związkach podstawowych w reprezentacji energii wewnętrznej oraz entropii parametry ekstensywne odgrywają rolę niezależnych zmiennych, podczas gdy parametry intensywne stanowią pochodne związku podstawowego. W pomiarach doświadczalnych na ogół mierzymy parametry intensywne; wygodniej byłoby więc mieć do dyspozycji takie związki podstawowe, w których przynajmniej część zmiennych niezależnych byłoby parametrami intensywnymi. Problem sprowadza się do stworzenia formalizmu, który umożliwiłby nam zamianę jednego związku podstawowego na drugi, przy czym w tym drugim związku podstawowym część zmiennych niezależnych byłaby parametrami intensywnymi, tj. mamy zadany związek podstawowy w postaci

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_n) \quad (3.4)$$

Chcemy zastąpić część zmiennych ekstensywnych przez zmienne intensywne

$$P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k} \quad (3.5)$$

w ten sposób by zachować wszystkie informacje wynikające ze związku podstawowego. Zauważmy, że proste wstawienie odwikłanej z równania (3.5) postaci $X_k = X_k(X_0, \dots, X_{k-1}, P_k, X_{k+1}, \dots, X_n)$ do związku podstawowego nie spełnia tego warunku - prowadzi bowiem z matematycznego punktu widzenia do równania różniczkowego cząstkowego pierwszego rzędu względem X_k bez nałożonych warunków brzegowych. Rozwiązanie problemu byłoby wówczas niejednoznaczne, co wynikałoby z zagubienia części informacji ze związku podstawowego.

Narzędziem, które nam posłuży do tego celu będzie transformata Legendre'a.

$$Y(X_0, \dots, X_{k-1}, P_k, X_{k+1}, \dots, X_n) = \inf_{X_k} (Y(X_0, \dots, X_n) - X_k P_k) \quad (3.6)$$

W przypadku, gdy Y jest ściśle wypukłą funkcją X_k definicja ta sprowadza się do postaci

$$Y(X_0, \dots, X_{k-1}, P_k, X_{k+1}, \dots, X_n) = Y(X_0, \dots, X_n) - X_k(X_0, \dots, X_{k-1}, P_k, X_{k+1}, \dots, X_n) P_k \quad (3.7)$$

3.3 Zestawienie potencjałów termodynamicznych

Do najważniejszych potencjałów termodynamicznych powstających jako transformaty Legendre'a związku podstawowego w reprezentacji energii wewnętrznej należą :

- $F(T, V, N)$ - energia swobodna Helmholtza :

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

gdzie wielkość T występująca po prawej stronie równania jest parametrem. W przypadku gdy U jest ściśle wypukłą, różniczkowalną funkcją S definicję możemy sprowadzić do postaci

$$F(T, V, N) = U(S(T, V, N), V, N) - T \cdot S(T, V, N) \quad (3.9)$$

przy czym entropię wyznaczamy z warunku :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} = T \Rightarrow S = S(T, V, N) \quad (3.10)$$

Różniczka energii swobodnej wynosi :

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot N \quad (3.11)$$

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

$$H(S, p, N) = \inf_V (U(S, V, N) + p \cdot V) \quad (3.12)$$

W przypadku gdy funkcja jest ściśle wypukła i różniczkowalna :

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} \Rightarrow V = V(S, p, N) \quad (3.13)$$

i entalpię możemy zapisać jako :

$$H(S, p, N) = U(S, V(S, p, N), N) + p \cdot V(S, p, N) \quad (3.14)$$

Różniczka entalpii :

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp + \mu \cdot dN \quad (3.15)$$

- $G(T, p, N)$ - energia swobodna Gibbsa, zwana także potencjałem Gibbsa, entalpią swobodną

$$G(T, p, N) = \inf_{S, V} (U(S, V, N) - T \cdot S + p \cdot V) \quad (3.16)$$

W przypadku, gdy U jest ściśle wypukłą, różniczkowalną funkcją S i V definicja sprowadza się do postaci :

$$G(T, p, N) = U(S(T, p, N), V(T, p, N), N) - T \cdot S(T, p, N) + p \cdot V(T, p, N) \quad (3.17)$$

Różniczka entalpii swobodnej :

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu \cdot dN \quad (3.18)$$

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

$$\Omega(T, V, N) = \inf_{S, N} (U(S, V, N) - T \cdot S - \mu \cdot N) \quad (3.19)$$

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

$$\Omega(T, V, N) = U(S(T, V, \mu), V, N(T, V, \mu)) - T \cdot S(T, V, \mu) - \mu \cdot N(T, V, \mu) \quad (3.20)$$

Różniczka potencjału wielkiego kanonicznego

$$d\Omega = -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu \quad (3.21)$$

Potencjały termodynamiczne możemy również wyprowadzać jako transformaty Legendre'a związku podstawowego w reprezentacji entropii. Uzyskane w ten sposób potencjały noszą nazwę potencjałów Massieu.

Uzasadnienie nazwy potencjał termodynamiczny w odniesieniu do wprowadzonych powyżej funkcji omówione zostanie w rozdziale (3.5)

3.4 Tożsamości Maxwella

Pojęciem *tożsamości (związków) Maxwella* obejmujemy 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 można skonstruować $n \cdot (n-1)$ drugich pochodnych mieszanych i wobec równości pochodnych mieszanych uzyskać $\frac{n(n-1)}{2}$ tożsamości. Przykładowo energia wewnętrzna dla prostego układu termodynamicznego jest zależna od trzech zmiennych, a więc zgodnie z powyższą analizą prowadzi do trzech tożsamości Maxwella :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (3.22a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (3.22b)$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (3.22c)$$

Procedura wyprowadzania tożsamości Maxwella jest prosta

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 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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{\partial}{\partial V}|_{S,N} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_N = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_N = \frac{\partial}{\partial S}|_{V,N} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial -p}{\partial S}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (3.23)$$

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.

Wprowadźmy teraz definicje kilku wielkości makroskopowych, przy pomocy których wygodnie jest charakteryzować różne substancje. Są to

- współczynnik rozszerzalności cieplnej

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \quad (3.24)$$

- współczynnik ściśliwości izotermicznej

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (3.25)$$

- molowe ciepło właściwe przy stałej objętości

$$c_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (3.26)$$

- molowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu

$$c_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (3.27)$$

Warto zwrócić uwagę, że o ile

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (3.28)$$

to

$$c_p \neq \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p,N} = c_p - \frac{V}{N} p \alpha \quad (3.29)$$

3.5 Zasada pracy maksymalnej

Odwracalnym źródłem pracy nazywamy układ osłonięty ścianką adiabatyczną i nieprzepuszczalną oraz taki, że przebiegające w nim procesy są quasistatyczne (co implikuje stałość entropii odwracalnego źródła pracy). Odwracalne źródło pracy, które jest na tyle duże, że ciśnienie w nim panujące pozostaje stałe nazywamy *zbiornikiem objętości*.

Odwracalnym źródłem ciepła nazywamy układ osłonięty ścianką nieruchomą i nieprzepuszczalną oraz taki, że przebiegające w nim procesy są quasistatyczne. Odwracalny zbiornik ciepła na tyle duży, że jego temperatura pozostaje stała nazywamy *zbiornikiem ciepła*.

Niech badany układ Z pozostaje w kontakcie termicznym ze zbiornikiem ciepła Z_c i w kontakcie mechanicznym ze zbiornikiem objętości Z_w . Poza tym może on pozostawać w kontakcie mechanicznym z układem Z' , z którym wymienia wyłącznie nieobjętościową pracę mechaniczną. Zakładamy, że cały układ składający się z Z , Z_c , Z_w oraz Z' jest układem izolowanym. W układzie Z przebiega proces, który przeprowadza go z zadanego stanu równowagi początkowej do zadanego stanu równowagi końcowej. Interesuje nas wyznaczenie maksymalnej pracy jaką układ Z może wykonać nad układem Z' , to znaczy określenie warunków w jakich powinien przebiegać proces od zadanego stanu początkowego do zadanego stanu końcowego, tak aby praca nieobjętościowa wykonana nad układem Z' była możliwie największa.

Ponieważ układ jako całość jest układem izolowanym więc zmiany energii wewnętrznych każdego z podukładów muszą się sumować do zera

$$\Delta U + \Delta U_c + \Delta U_w + \Delta U' = 0 \quad (3.30)$$

W przypadku zbiornika ciepła i zbiornika pracy zmiany ich energii wewnętrznych można wyrazić poprzez zmiany entropii i objętości :

$$\Delta U_c = T_c \Delta S_c \quad (3.31)$$

gdzie T_c - temperatura zbiornika ciepła

$$\Delta U_w = -p_w \Delta V_w \quad (3.32)$$

gdzie p_w - ciśnienie panujące w zbiorniku pracy. W ten sposób

$$\Delta U + T_c \Delta S_c - p_w \Delta V_w + \Delta U' = 0 \quad (3.33)$$

Ponieważ objętościowa praca mechaniczna jest wykonywana wyłącznie nad zbiornikiem pracy więc

$$\Delta V_w = -\Delta V \quad (3.34)$$

Ponadto, w dowolnym procesie $\Delta(S_c + S) \geq 0$, przy czym równość zachodzi wyłącznie w przypadku układu odwracalnego. Stąd

$$\Delta U - T_c \Delta S + p_w \Delta V + \Delta U' \leq 0 \quad (3.35)$$

co prowadzi do wniosku, że nieobjętościowa praca mechaniczna wykonana nad układem Z' spełnia nierówność

$$\Delta U' \leq -\Delta(U - T_c S + p_w V) \quad (3.36)$$

Zatem maksymalna praca nieobjętościowa wykonana zostaje w procesach odwracalnych i wynosi

$$\Delta U'_{max} = -\Delta(U - T_c S + p_w V) \quad (3.37)$$

Zwróćmy uwagę, że gdy $\Delta U'_{max} < 0$, to z pewnością jest mowa o pracy wykonywanej przez układ Z' nad układem Z . A zatem praca wykonana przez układ Z' nad układem Z jest minimalna w procesie odwracalnym i wynosi $\Delta U'_{min} = \Delta(U - T_c S + p_w V)$.

Rozważmy teraz poszczególne przypadki

1. przemiana izoentropowo - izochoryczna : $\Delta S = 0$, $\Delta V = 0$. Wówczas

$$\Delta U' \leq -\Delta U \Leftrightarrow \Delta U \leq -\Delta U' \quad (3.38)$$

Oznacza to, że jeśli w przemianie izoentropowo - izochorycznej wykonywana jest praca nieobjętościowa, to warunkiem zachodzenia procesu jest zmiana energii wewnętrznej o wartość nie większą od wykonanej pracy nieobjętościowej wziętej ze znakiem minus. W szczególności, gdy układ Z' jest odizolowany $\Delta U' = 0$ i $\Delta U \leq 0$, czyli energia wewnętrzna nie rośnie.

2. przemiana izoentropowo - izobaryczna : $\Delta S = 0$, $p = p_p = \text{const}$. Wówczas

$$\Delta(U + pV) = \Delta H \leq -\Delta U' \quad (3.39)$$

a stąd

$$\Delta U'_{max} = -\Delta H \quad (3.40)$$

Gdy układ Z' jest odłączony to $\Delta H \leq 0$, czyli przy stałej entropii i stałym ciśnieniu entalpia nie wzrasta spontanicznie i w stanie równowagi jest minimalna.

3. przemiana izochoryczno-izotermiczna : $\Delta V = 0$, $T = T_T = \text{const}$. Wówczas

$$\Delta(U - TS) = \Delta F \leq -\Delta U' \quad (3.41)$$

a stąd

$$\Delta U'_{max} = -\Delta F \quad (3.42)$$

Gdy układ Z' jest odłączony to $\Delta F \leq 0$, czyli przy stałej temperaturze i objętości energia swobodna Helmholtza nie rośnie i w stanie równowagi jest minimalna. Tak więc np. wszelkie więc reakcje chemiczne izotermicznie - izochoryczne, w których nie ma pracy nieobjętościowej zachodzą tylko wtedy, gdy następuje ubytek energii swobodnej.

4. przemiana izotermicznie - izobaryczna : $T = T_T = \text{const}$, $p = p_p = \text{const}$. Wówczas

$$\Delta(U - TS + pV) = \Delta G \leq -\Delta U' \quad (3.43)$$

a stąd

$$\Delta U'_{max} = -\Delta G \quad (3.44)$$

Gdy układ Z' jest odłączony to $\Delta G \leq 0$, czyli przy ustalonej temperaturze i ciśnieniu energia swobodna Gibbsa nie rośnie spontanicznie i w stanie równowagi jest minimalna.

3.6 Stabilność stanów równowagi

W poprzednim podrozdziale wskazaliśmy sposób wyznaczenia stanów równowagi układu termodynamicznego. Rozważymy teraz stabilność tychże stanów. W tym celu z badanego układu wydzielamy małą, ale także makroskopową część. Resztę układu - ze względu na jej rozmiary - możemy traktować jako zbiornik ciepła i zbiornik pracy. Wtedy zgodnie z rozważaniami z poprzedniego rozdziału

$$\Delta U - T_o \Delta S + p_o \Delta V \leq -\Delta U' \quad (3.45)$$

przy czym ΔU , ΔS , ΔV oznaczają odpowiednio zmiany energii, entropii i objętości podukładu, w procesach przebiegających spontanicznie, tzn. w kierunku nowego stanu równowagi. W przypadku nieskończenie małych, spontanicznych zmian spełniona jest więc nierówność

$$\delta U - T_o \delta S + p_o \delta V \leq -\delta U' \quad (3.46)$$

Rozważmy teraz proces odwrotny, tzn. taki, że w wyniku wykonania pracy przez układ zewnętrzny Z' część ciała zostaje wyprowadzona ze stanu równowagi. Wtedy

$$(\delta U - T_o \delta S + p_o \delta V)_{wym} = -(\delta U - T_o \delta S + p_o \delta V)_{spont} \geq \delta U'_{spont} = -\delta U'_{wym} = W'_{wym} \geq 0 \quad (3.47)$$

Aby stabilny układ wyprowadzić ze stanu równowagi to trzeba wykonać nad nim (dodatnią) pracę. Jeśli więc część układu zostaje wyprowadzona ze stanu równowagi to

$$\delta U + p_o \delta V - T_o \delta S \geq 0 \quad (3.48)$$

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. Pamiętajmy przy tym, że stan początkowy S_p, V_p, U_p to stan równowagi w obecności zbiornika ciepła i objętości, czyli $T_p = T_o$, $p_p = p_o$:

$$\begin{aligned} \delta U = U(S_k, V_k) - U(S_p, V_p) &\approx \frac{\partial U}{\partial S} \delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right) = \\ &T_o \delta S - p_o \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right) \end{aligned} \quad (3.49)$$

Po podstawieniu do wzoru (3.48) otrzymujemy

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\delta S\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\delta V)^2 > 0 \quad (3.50)$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^{-1} \left(\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^2(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\delta S\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\delta V)^2 \right) \quad (3.51)$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^{-1} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\delta V \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^{-1} \right) (\delta V)^2 > 0 \quad (3.52)$$

Powyższa nierówność musi obowiązywać dla dowolnych odchyżeń od położenia równowagi. Z powyższego wzoru wynikają więc dwa warunki

1.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0 \quad (3.53)$$

Ale

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}} = \frac{T}{C_v} \quad (3.54)$$

Ponieważ temperatura bezwzględna jest nieujemna więc

$$C_v > 0 \quad (3.55)$$

2.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^{-1} > 0 \quad (3.56)$$

Powyższą nierówność można przekształcić w następujący sposób :

$$\begin{aligned} 0 < \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)^2 &= -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \\ &= -\frac{\partial(T,p)}{\partial(S,V)} = -\frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \quad (3.57)$$

A zatem

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0 \quad (3.58)$$

Warunek ten możemy zapisać, posługując się definicją współczynnika ścisłości izotermicznej, w postaci równoważnej

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0 \quad (3.59)$$

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

Na podstawie powyższych wzorów stwierdzamy następnie, że

$$c_p = c_v + \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} > c_v \quad (3.60)$$

Rozważmy jeszcze ograniczenia na $(\frac{\partial p}{\partial V})_S$ wynikające z warunków stabilności układu termodynamicznego

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S &= \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \\ &= \left(\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right) \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \quad (3.61)$$

Z powyższego wzoru wobec wcześniej wyprowadzonych warunków równowagi stwierdzamy że

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0 \quad (3.62)$$

Na zakończenie należy przypomnieć, że przy wyprowadzaniu warunków stabilności istotne było założenie o jednorodności rozważanego podukładu. Gdy układ nie jest jednorodny, np. pod wpływem oddziaływań jego cząstek z zewnętrznymi polami wtedy warunki stabilności mogą ulec zmianie.

3.7 Konsekwencje trzeciej zasady termodynamiki

Posiadając wiedzę o potencjalach termodynamicznych możemy przystąpić do analizy konsekwencji trzeciej zasady termodynamiki. Przy okazji uczynimy dygresję i prześledzimy jedną z dróg, które doprowadziły do sformułowania postulatu Nernsta - Plancka. U jej początków leży empiryczna *zasada Thomsena - Berthelota*. Została ona sformułowana w toku badań reakcji chemicznych. Na podstawie wyników doświadczalnych, chemicy stwierdzili, 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

$$Q_{p,T} = -\Delta H \quad (3.63)$$

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.64)$$

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

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta G = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta H \quad (3.65)$$

Jak wykazały późniejsze badania zakres stosowalności powyższej zasady był znacznie szerszy. Uogólnienia zasady dokonał Nernst twierząc, że ΔG i ΔH w punkcie $T = 0$ nie tylko przybierają tę samą wartość, lecz również

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \quad (3.66)$$

Uogólnienie powyższe nosi nazwę *postulatu Nernsta*. Aby zbadać konsekwencje postulatu Nernsta podzielmy równanie (3.64) obustronnie przez T i przejdźmy do granicy $T \rightarrow 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S \quad (3.67)$$

Z lewej strony występuje symbol nieoznaczony, więc posługując się do wyznaczenia granicy regułą de l'Hospitala uzyskujemy

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} - \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S \quad (3.68)$$

Wobec postulatu Nernsta stwierdzamy

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (3.69)$$

czyli że zmiana entropii zanika w dowolnym odwracalnym procesie izotermicznym w temperaturze $T = 0$, lub izoterma $T = 0$ jest również izoentropą. Kilka lat później ostatecznego sformułowania trzeciej zasady termodynamiki dokonał Planck stwierdzając, że izoterma $T = 0$ jest również adiabatą $S = 0$.

Przejdziemy teraz do wniosków płynących z trzeciej zasady termodynamiki. Różniczka entropii molowej w sposób ogólny może być zapisana w postaci

$$ds(T, x) = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_x dT + \left(\frac{\partial s}{\partial x} \right)_T dx \quad (3.70)$$

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

$$s(T, x) = \int_0^T \frac{c_x(T', x)}{T'} dT' + l(x) \quad (3.71)$$

Aby w granicy $T \rightarrow 0$ entropia zniknęła $l(x)$ musi być tożsamościowo równe zero. Stąd entropię dowolnego ciała prostego możemy zapisać wzorem

$$s(T, x) = \int_0^T \frac{c_x(T, x)}{T} dT \quad (3.72)$$

Aby całka występująca w powyższym wzorze była zbieżna ciepło właściwe przy dowolnie ustalonym parametrze musi zniknąć w granicy $T \rightarrow 0$, i to co najmniej liniowo.

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_x = 0 \quad (3.73)$$

Istotnie, badania doświadczalne potwierdziły tę własność.

Rozważając izotermiczną zmianę entropii wywołaną infinytezymalną zmianą ciśnienia lub objętości stwierdzamy

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lim_{T \rightarrow 0} p\kappa_T = 0 \quad (3.74a)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lim_{T \rightarrow 0} v\alpha = 0 \quad (3.74b)$$

czyli w temperaturze $T = 0$ znikają współczynniki ściśliwości izotermicznej i rozszerzalności termicznej.

Rozdział 4

Przykłady układów termodynamicznych i ich przemian

4.1 Gaz doskonały

Termodynamicznie gaz doskonały jest zdefiniowany w ogólności poprzez równania

$$p(T, V, N) = \frac{N}{V} RT \quad (4.1a)$$

$$U(T, V, N) = N \int_{T_0}^T c_v(T') dT' + f_1(V, N) \quad (4.1b)$$

Zwróćmy uwagę, że we wzorze (4.1b) wbudowaliśmy założenie o niezależności c_v od V i N . W pierwszej kolejności wyznaczmy postać funkcji f_1 . Obliczając pochodną energii wewnętrznej po objętości przy ustalonej temperaturze i liczbie cząstek

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (4.2)$$

oraz pamiętając, że

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - p \quad (4.3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (4.4)$$

uzyskujemy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T \frac{N \cdot R}{V} - p = p - p = 0 \quad (4.5)$$

A zatem

$$f_1(V, N) = f_1(N) \quad (4.6)$$

Wobec warunku jednorodności (pierwszego rzędu) energii wewnętrznej funkcja f_1 musi mieć postać

$$f_1(N) = N \frac{U_0}{N_0} \quad (4.7)$$

W ten sposób wzór na energię wewnętrzną ma postać

$$U(T, V, N) = N \int_{T_0}^T c_v(T') dT' + N \frac{U_0}{N_0} \quad (4.8)$$

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

Z definicji ciepła właściwego przy stałej objętości

$$Nc_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (4.9)$$

przez odcałkowanie uzyskujemy

$$S(T, V, N) = N \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + f_2(V, N) \quad (4.10)$$

Musimy teraz wyznaczyć jawną postać $f_2(V, N)$. Z tożsamości

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (4.11)$$

uzyskujemy

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{NR}{V} \quad (4.12)$$

co po odcałkowaniu prowadzi do

$$f_2(V, N) = NR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + f_3(N) \quad (4.13)$$

Funkcja $f_3(N)$ musi być tak dobrana, by entropia była funkcją jednorodną objętości i liczby cząstek. Stąd

$$f_3(N) = NR \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) + N \frac{S_0}{N_0} \quad (4.14)$$

i ostatecznie

$$S(T, V, N) = N \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + NR \ln\left(\frac{V}{V_0} \frac{N_0}{N}\right) + N \frac{S_0}{N_0} \quad (4.15)$$

Inna metoda wyprowadzenia powyższego wzoru opiera się na bezpośrednim wykorzystaniu związku

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{N\mu}{T} \quad (4.16)$$

Podstawiając (4.1a) i (4.1b) uzyskujemy

$$S(T, V, N) = \frac{N}{T} \frac{U_0}{N_0} + \frac{N}{T} \int_{T_0}^T c_v(T') dT' + NR - \frac{N\mu}{T} \quad (4.17)$$

Musimy teraz obliczyć wartość $\frac{\mu}{T}$. Ponieważ

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\mu\frac{1}{T^2}dT + \frac{1}{T}d(\mu) \quad (4.18)$$

to po wykorzystaniu relacji Gibbsa - Duhema dostajemy

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\mu\frac{1}{T^2}dT + \frac{1}{T}(-sdT + vdp) \quad (4.19)$$

Podstawiając ogólną postać entropii oraz wzór na ciśnienie (4.1a) uzyskujemy

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\mu\frac{1}{T^2}dT + \frac{1}{T}\left(-\frac{u}{T} + R - \frac{\mu}{T}\right)dT + vR\left(\frac{1}{v}dT - \frac{T}{v^2}dv\right) = -\frac{u}{T^2}dT - \frac{R}{v}dv \quad (4.20)$$

Podstawiamy wyznaczoną postać energii wewnętrznej

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{u_0}{T^2}dT - \left(\frac{1}{T^2} \int_{T_0}^T c_v(T')dT'\right)dT - \frac{R}{v}dv \quad (4.21)$$

i dokonujemy obustronnego odcałkowania uzyskując

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\mu_0}{T_0} + \frac{u_0}{T} - \frac{u_0}{T_0} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T c_v(T')dT' - \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'}dT' - R \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) \quad (4.22)$$

Wykorzystaliśmy przy tym fakt, że

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^2} \left(\int_{T_0}^T c_v(T')dT' \right) dT &= d \left(\int_{T_0}^T \frac{1}{(T'')^2} \left(\int_{T_0}^{T''} c_v(T')dT' \right) dT'' \right) = \\ d \left(\int_{T_0}^T \int_{T_0}^{T'} \frac{c_v(T'')}{(T'')^2} dT'' dT' \right) &= d \left(\int_{T_0}^T \int_{T''}^T \frac{c_v(T'')}{(T'')^2} dT' dT'' \right) = d \left(\int_{T_0}^T c_v(T'') \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T} \right) dT'' \right) \end{aligned} \quad (4.23)$$

W ten sposób uzyskaliśmy wzór określający potencjał chemiczny. Wzór ten możemy zapisać w postaci równoważnej jako

$$\mu = RT(\Phi(T) + \ln p) \quad (4.24)$$

gdzie :

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

Możemy dokonać uproszczenia powyższego wzoru podstawiając

$$s_0 = \frac{u_0}{T_0} + \frac{p_0 v_0}{T_0} - \frac{\mu_0}{T_0} \quad (4.26)$$

Po podstawieniu wzoru na $\frac{\mu}{T}$ do (4.17) uzyskujemy ponownie (4.15). W ten sposób związek podstawowy dla gazu doskonałego w postaci parametrycznej ma postać

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

spr.

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

Jako przypadek szczególnie rozpatrzmy gaz o stałym cieple właściwym. Wówczas powyższe wzory sprowadzają się do postaci

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

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

Z pierwszego z równań możemy wyznaczyć temperaturę

$$T = \frac{U}{Nc_v} \quad (4.29)$$

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

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

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 włożyć do teorii z zewnątrz, np. w wyniku porównania z doświadczeniem albo uzyskać ją na podstawie mechaniki statystycznej.

4.2 Gaz van der Waalsa

Równanie stanu gazu van der Waalsa

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

Związek podstawowy w postaci parametrycznej dla gazu van der Waalsa

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

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

Widzimy, że U zależy od a , nie zależy od b , natomiast S zależy od b i nie zależy od a .

4.3 Doświadczenie Joule'a - Thomsona

Doświadczenie Joule'a - Thomsona polega na powolnym przeciskaniu gazu poprzez porowatą przegrodę rozdzielającą dwie części cylindra. Zakładamy, że gaz wypełnia początkowo jedną część cylindra o objętości V_1 i zostaje przepchnięty do drugiej części; wtedy jego objętość wynosi V_2 . Proces ten jest

tak kontrolowany, że cały czas w trakcie jego trwania ciśnienie w pierwszej części wynosi p_1 , a w drugiej p_2 . Układ jako całość jest izolowany adiabatycznie.

Wykażemy teraz, że jest to proces izoentalpowy. Niech w stanie końcowym z pierwszego obszaru do drugiego została przecięnięta ilość gazu odpowiadająca zmniejszeniu się objętości pierwszego obszaru o V_1 , a zwiększeniu się objętości drugiego o V_2 . Obliczmy zmianę energii wewnętrznej w takim procesie

$$U_2 = U_1 + W \quad (4.33)$$

gdzie W - praca wykonana w trakcie procesu nad gazem w obu częściach cylindra.

$$W = -p_1 \int_{V_1}^0 dV - p_2 \int_0^{V_2} dV = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (4.34)$$

Stąd

$$U_2 = U_1 + p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (4.35)$$

czyli rzeczywiście proces odbywa się przy stałej entalpii

$$H_1 = H_2 \quad (4.36)$$

Interesuje nas zmiana temperatury gazu związana z jego przepchnięciem z obszaru pierwszego do drugiego. Dla małych zmian ciśnienia $\Delta p = p_2 - p_1 < 0$ (proces jest możliwy jedynie wówczas, gdy w pierwszej części cylindra ciśnienie będzie wyższe) otrzymujemy

$$\Delta T = T_2 - T_1 = T(p_2, H, N) - T(p_1, H, N) \approx \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \Delta p \quad (4.37)$$

Wyznaczamy postać występującej w powyższym wzorze pochodnej posługując się procedurą redukcji pochodnych cząstkowych

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \quad (4.38)$$

Wykorzystując

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -V(T\alpha - 1) \quad (4.39)$$

oraz

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (4.40)$$

otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{v}{c_p}(T\alpha - 1) \quad (4.41)$$

Zmiana temperatury w procesie Joule'a - Thomsona wyraża się wzorem

$$\Delta T = \frac{v}{c_p}(T\alpha - 1)\Delta p \quad (4.42)$$

Zachowanie się układu jest zależne 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 zero - temperatura nie ulega zmianie. Krzywa w przestrzeni (p, T) określona równaniem

$$T\alpha - 1 = 0 \quad (4.43)$$

nosi nazwę *krzywej inwersji*.

Zmiana entropii w procesie Joule'a - Thomsona wynosi

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H \Delta p = -\frac{V}{T} \Delta p > 0 \quad (4.44)$$

Proces Joule'a - Thomsona jest więc procesem nieodwracalnym.

Rozdział 5

Maszyny termodynamiczne

5.1 Wprowadzenie

Problem przemiany ciepła na pracę leży 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 cieplnej 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*.

5.2 Zasada Kelvina i zasada Clausiusa

Druga zasada termodynamiki narzuca pewne ograniczenia na funkcjonowanie silników i pomp cieplnych. W swoich tradycyjnych sformulowaniach operowała bezpośrednio tymi ograniczeniami. Przytoczmy 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 w słowach : 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. Rozważmy układ osłonięty adiabaticznie złożony z silnika i zbiornika ciepła o stałej temperaturze T . Do układu stosujemy drugą zasadę termodynamiki (prawo wzrostu entropii) i wykorzystując cykliczność silnika stwierdzamy

$$\Delta S_s + \Delta S_z \geq 0, \Delta S_s = 0 \Rightarrow \Delta S_z \geq 0 \quad (5.1)$$

gdzie S_s oznacza entropię silnika, a S_z - entropię zbiornika. Jednakże jedyną zmianą w zbiorniku jest pobranie zeń ciepła Q więc

$$\Delta S_z = - \oint \frac{\delta Q}{T} = -\frac{1}{T} \oint \delta Q = -\frac{Q}{T} \geq 0 \quad (5.2)$$

Wynika stąd

$$Q \leq 0 \quad (5.3)$$

co oznacza, że do zbiornika ciepło może zostać jedynie dostarczone (tj. silnik może zamienić pracę mechaniczną na ciepło).

Aby wykazać słuszność zasady Clausiusa wystarczy teraz pokazać jej równoważność z zasadą Kelvina.

- Zasada Kelvina \Rightarrow Zasada Clausiusa

Zastosujemy metodę sprowadzenia do niedorzeczności. Załóżmy, że istnieje urządzenie, którego jedynym efektem działania jest przekazanie pewnej ilości ciepła $Q_- > 0$ od ciała zimniejszego do cieplejszego. Dokonujemy sprzężenia z silnikiem działającym między ciałami, 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 określoną ilość ciepła Q_+ pobranego ze zbiornika Z_+ w całości na pracę W . Proces ten łączymy z pompą cieplną między zbiornikami Z_+ i Z_- - pracę W zużywamy do pobrania ciepła Q_- ze zbiornika Z_- i przekazania go do 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 :

Rozważmy infinitesimalny proces polegający na wykonaniu przez silnik pracy W' przy czym ze zbiornika o temperaturze T_+ pobierane jest ciepło Q_+ i do zbiornika o temperaturze T_- (chłodnicy) odprowadzane ciepło Q_- . Bilans energii może być zapisany następująco

$$0 = \Delta U = Q_+ - (W' + Q_-) \quad (5.4)$$

skąd

$$W' = Q_+ - Q_- \quad (5.5)$$

Na podstawie drugiej zasady termodynamiki

$$\frac{Q_+}{T_+} - \frac{Q_-}{T_-} \leq 0 \Rightarrow Q_- \geq \frac{T_-}{T_+} Q_+ \quad (5.6)$$

Po podstawieniu do wyrażenia określającego wykonaną pracę

$$W' \leq Q_+ \left(1 - \frac{T_-}{T_+}\right) \quad (5.7)$$

Wydajność silnika cieplnego definiujemy za pomocą wzoru

$$\eta = \frac{W'}{Q_+} \quad (5.8)$$

Opierając się na uzyskanej nierówności na pracę stwierdzamy

$$\eta \leq 1 - \frac{T_-}{T_+} \quad (5.9)$$

przy czym równość jest realizowana w przypadku, gdy proces jest odwracalny. Silnik oparty na procesie nieodwracalnym ma sprawność mniejszą niż silnik oparty 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 maszyny grzewczej. Infinitesimalny proces quasistatyczny realizowany przez taką maszynę polega na przesłaniu do ogrzewanego pomieszczenia o temperaturze T_+ ciepła (łącznie Q_+) pobranego z otoczenia o temperaturze $T_- < T_+$ (Q_-) kosztem wykonanej nad pompą cieplną pracy. Bilans energii

$$0 = \Delta U = W + Q_- - Q_+ \quad (5.10)$$

czyli

$$W = Q_+ - Q_- \quad (5.11)$$

Wobec quasistatyczności procesu z równości Clausiusa

$$\frac{\delta Q_+}{T_+} - \frac{\delta Q_-}{T_-} = 0 \quad (5.12)$$

uzyskujemy

$$Q_+ = Q_- \frac{T_+}{T_-} \quad (5.13)$$

czyli praca pobrana przez lodówkę wynosi

$$W = Q_- \left(\frac{T_+}{T_-} - 1 \right) \quad (5.14)$$

Sprawność pompy cieplnej definiujemy jako stosunek przetransportowanego do pomieszczenia ciepła do pracy wykonanej nad pompą cieplną

$$\eta_p = \frac{Q_+}{W'} \quad (5.15)$$

czyli po podstawieniu pracy wykonanej nad pompą cieplną

$$\eta = \frac{T_-}{T_+ - T_-} \quad (5.16)$$

Zauważmy, że nie występuje górne ograniczenie sprawności pompy cieplnej; $\eta \rightarrow \infty$, gdy $T_+ \rightarrow T_-$. Oznacza to, że pompa cieplna działa najskuteczniej przy niewielkich różnicach temperatur między wnętrzem a otoczeniem. Gdy temperatura wnętrza otoczenia pompy cieplnej dąży do zera jej sprawność dąży do jedności.

Na koniec rozważmy przypadek maszyny chłodniczej. Infinitesimalny proces quasistatyczny realizowany przez taką maszynę polega na przesłaniu do otoczenia lodówki o temperaturze T_+ ciepła (łącznie Q_+) pobranego z wnętrza lodówki o temperaturze $T_- < T_+$ (Q_-) kosztem wykonanej nad lodówką pracy W' . Lodówka 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 oziębienie ciała zimniejszego (otoczenie ma wyższą temperaturę). Z powyższych przyczyn analiza bilansu energii jest identyczna jak w przypadku pompy ciepłej i prowadzi do wzoru na pracę wykonaną nad lodówką w postaci

$$W = Q_- \left(\frac{T_+}{T_-} - 1 \right) \quad (5.17)$$

Współczynnik sprawności lodówki definiujemy poprzez stosunek pobranego ciepła do pobranej pracy

$$\eta_l = \frac{Q_-}{W'} \quad (5.18)$$

Po podstawieniu wyrażenia na pracę pobraną przez lodówkę uzyskujemy

$$\eta_l = \frac{T_-}{T_+ - T_-} \quad (5.19)$$

Zauważmy, że nie występuje górne ograniczenie sprawności lodówki $\eta_l \rightarrow \infty$ gdy $T_+ \rightarrow T_-$. Oznacza to, że lodówka działa najsprawniej przy niewielkich różnicach temperatur między wnętrzem a otoczeniem. Gdy temperatura wnętrza lodówki dąży do zera jest sprawność również dąży do zera.

5.4 Cykl Carnota

Jednym z przykładów silnika cieplnego może być silnik oparty na cyklu Carnota. Cykl Carnota składa się z czterech przemian - dwóch izoterm $T = T_1$ i $T = T_2$ oraz dwóch adiabat łączących te izotermy. Cykl Carnota możemy opisać następująco przyjmując za punkt wyjściowy cyklu punkt, gdy gaz roboczy ma temperaturę T_1 .

1. Przestrzeń roboczą silnika łączymy ścianką diatermiczną ze zbiornikiem ciepła o temperaturze T_1 i rozprężamy w sposób odwracalny i izotermiczny do określonej objętości. W tej fazie procesu gaz pobiera ciepło Q_1 i oddaje pracę W_1 .
2. Przestrzeń roboczą silnika izolujemy adiabatycznie i rozprężamy odwracalnie, aż do osiągnięcia temperatury T_2 chłodniejszego zbiornika. W tej fazie procesu gaz wykonuje pracę W_2 .
3. Przestrzeń roboczą silnika łączymy ścianką diatermiczną ze zbiornikiem ciepła o temperaturze T_2 i sprężamy odwracalnie i izotermicznie do objętości leżącej na adiabacie. W tej fazie procesu układ pobiera pracę W_3 i oddaje ciepło Q_3 .
4. Przestrzeń roboczą silnika izolujemy adiabatycznie i sprężamy odwracalnie, aż do osiągnięcia punktu wyjścia. W tej fazie procesu układ pobiera pracę W_4 .

Można wykazać, że wydajność odwracalnej maszyny cieplnej pracującej według cyklu Carnota zależy jedynie od stosunku temperatur bezwzględnych obu zbiorników i nie zależy od rodzaju użytej w maszynie substancji

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5.20)$$

Ponadto wydajność dowolnego odwracalnego cyklu jest mniejsza od wydajności odwracalnego cyklu Carnota pracującego między tymi samymi ekstremalnymi temperaturami.

Rozdział 6

Układy wieloskładnikowe i wielofazowe

6.1 Wprowadzenie

W dotychczasowych rozważaniach ograniczaliśmy się przede wszystkim do układów jednoskładnikowych i jednofazowych. Teraz zajmiemy się układami, w których można wyróżnić kilka faz - tj. jednorodnych podukładów różniących się między sobą parametrami stanu (np. gęstością, składem chemicznym), bądź układami złożonymi z kilku składników - różnych związków chemicznych.

6.2 Mieszanie gazów doskonałych

Twierdzenie Gibbsa : dla mieszaniny gazów doskonałych o temperaturze T i składzie chemicznym $\{N_i\}_{i=1}^r$ wypełniających naczynie o objętości V równanie podstawowe w postaci parametrycznej ma postać

$$S(T, V, \{N_i\}_{i=1}^r) = \sum_{i=1}^r S_i(T, V, N_i) \quad (6.1a)$$

$$U(T, V, \{N_i\}_{i=1}^r) = \sum_{i=1}^r U_i(T, V, N_i) \quad (6.1b)$$

Twierdzenie Gibbsa orzeka, że entropia mieszaniny gazów doskonałych jest sumą entropii jaką każdy ze składników miałby w sytuacji, gdyby zajmował tę samą objętość co mieszanina i miał tę samą temperaturę co mieszanina. Podobnie energia wewnętrzna jest równa sumie energii wewnętrznych poszczególnych składników.

Obliczymy ciśnienie mieszaniny

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_1, \dots, N_r}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r}} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_1, \dots, N_r} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_1, \dots, N_r} \quad (6.2)$$

Zauważmy że w gazie doskonałym ustalenie U, N_1, \dots, N_r jest równoważne ustaleniu T, N_1, \dots, N_r więc wykorzystując wyrażenie na entropię gazu doskonałego

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_1, \dots, N_r} = T \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial S_i}{\partial V}\right)_{T, N_1, \dots, N_r} = T \sum_{j=1}^r N_j \frac{R}{V} = \frac{RT}{V} \sum_j N_j \quad (6.3)$$

Zauważmy, że $p_j = \frac{N_j RT}{V}$ określa ciśnienie gazu doskonałego o temperaturze T , objętości V i liczbie moli N_j . Ciśnienie mieszaniny jest więc sumą ciśnień parcyjnych wywieranych przez poszczególne składniki

$$p = \sum_{i=1}^r p_i \quad (6.4)$$

6.3 Reakcje chemiczne

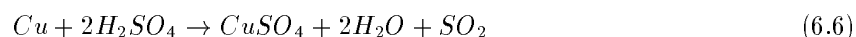
Rozważmy układ, w którym zachodzą reakcje chemiczne, tj. proces, w wyniku którego ulegają zmianie liczby moli poszczególnych składników.

Każdą reakcję chemiczną możemy zapisać symbolicznie w postaci

$$\sum_j \nu_j A_j = 0 \quad (6.5)$$

gdzie A_j oznacza związek chemiczny biorący udział w reakcji, a ν_j stanowi współczynnik stechiometryczny j -tego związku. Pod pojęciem współczynnika stechiometrycznego rozumiemy algebraiczne współczynniki. Tradycyjnie przyjmujemy, że wartości współczynników stechiometrycznych są ujemne dla substratów i dodatnie dla produktów. Jest to oczywiście kwestia konwencji.

Dla przykładu : reakcję miedzi z kwasem siarkowym zapisywaną w tradycyjnej notacji chemicznej



będziemy zapisywać

$$-Cu - 2H_2SO_4 + CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 = 0 \quad (6.7)$$

Jeżeli reakcja chemiczne przebiega przy stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu to w stanie równowagi minimum osiąga potencjał Gibbsa

$$G(T, p, \{N_j\}) = \sum_{j=1}^r \mu_j N_j \quad (6.8)$$

Wielkości N_j nie mogą się zmieniać niezależnie, ich różniczki są bowiem powiązane równaniem stechiometrycznym

$$dN_i = \frac{\nu_i}{\nu_1} dN_1, \quad i = 1, \dots, r \quad (6.9)$$

Spośród wszystkich różniczek liczby moli poszczególnych składników tylko jedna jest liniowo niezależna. Minimalizację potencjału Gibbsa możemy więc sprowadzić do wyznaczenia jego minimum ze względu na N_1 , tj.

$$\frac{\partial G}{\partial N_1} = 0 \quad (6.10)$$

Prowadzi to do wzoru

$$\sum_{j=1}^r \mu_j(T, p, N_{1,0} + \Delta N_1, N_{2,0} + \frac{\nu_2}{\nu_1} \Delta N_1, \dots, N_{r,0} + \frac{\nu_r}{\nu_1} \Delta N_1) \nu_j = 0 \quad (6.11)$$

gdzie $N_{i,0}$ oznaczają początkowe wartości liczby moli poszczególnych składników. Jest to warunek równowagi chemicznej, tak jak np. równość potencjałów chemicznych jest warunkiem równowagi przy

przeplynie materii. Stan równowagi znajdziemy wyznaczając z powyższego równania ΔN_1 , a następnie za pomocą współczynników stechiometrycznych pozostałe przyrosty.

Rozważmy reakcje chemiczne zachodzące w mieszaninie gazów doskonałych. Pamiętamy, że potencjał chemiczny gazu doskonałego dany jest wzorem

$$\mu_i = RT(\Phi_i(T) + \ln p_i) \quad (6.12)$$

gdzie p_i oznacza ciśnienie parcjalne i -tego składnika. Wykorzystując wzór

$$\mu_i = RT(\Phi_i(T) + \ln n_i + \ln p) \quad (6.13)$$

gdzie n_i - ułamek molowy i -tego składnika. Po podstawieniu do (6.11) uzyskujemy wzór, który można zapisać w postaci

$$\sum_{j=1}^r (\Phi_j(T) + \ln p_j) \nu_j = 0 \quad (6.14)$$

lub równoważnie

$$\prod_i n_i^{\nu_i} = p^{-\sum_i \nu_i} \exp\left(-\sum_i \nu_i \Phi_i(T)\right) \quad (6.15)$$

Definiujemy stałą równowagi chemicznej

$$K(p, T) = p^{-\sum_j \nu_j} \exp\left(-\sum_j \nu_j \Phi_j(T)\right) \quad (6.16)$$

Prowadzi to do prawa działania mas

$$\prod_i n_i^{\nu_i} = K(p, T) \quad (6.17)$$

W czasie reakcji chemicznej liczności poszczególnych składników zmieniają się tak długo, aż osiągną wartości odpowiadające prawu działania mas.

Ciepło reakcji zachodzącej przy stałej temperaturze i ciśnieniu. Rozważmy infinitezymalną reakcję $dN_j = \nu_j dN$. Obliczmy różniczkę entalpii

$$dH = \frac{dH}{dN} dN = \frac{dG}{dN} dN - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dG}{dN} \right)_{p, N_1, \dots, N_r} dN \quad (6.18)$$

Ponieważ $\frac{dG}{dN}$ znika w stanie równowagi więc

$$\frac{dH}{dN} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j \right)_{p, N_1, \dots, N_r} \quad (6.19)$$

Wielkość ta jest ciepłem reakcji, czyli ilością ciepła zaadsorbowanego na jednostkową reakcję w pobliżu stanu równowagi. Gdy ciepło reakcji jest dodatnie reakcję nazywamy endotermiczną, gdy jest ujemne - egzotermiczną. Dla mieszaniny gazów doskonałych

$$\frac{dH}{dN} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(RT \sum_j \nu_j (\ln p_j + \Phi_j(T)) \right) = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_j \nu_j (\ln p_j + \Phi_j(T)) \right) \quad (6.20)$$

6.4 Współistnienie faz

Stabilny jednorodny układ fizyczny spełnia warunki stabilności. Może się tak zdarzyć, że zmieniając stan termodynamiczny układu dojdziemy do punktu, gdzie warunki stabilności przestaną być spełnione. Wtedy układ rozpada się na co najmniej dwie jednorodne części (fazy) i mamy do czynienia ze *współistnieniem faz*.

Problem polega na znalezieniu związku podstawowego, czyli jednego z potencjałów termodynamicznych, który w pewnym zakresie parametrów termodynamicznych, np. w pewnym zakresie temperatur i ciśnień nie spełnia warunków stabilności i wobec tego implikuje przemianę fazową.

Mamy do dyspozycji równanie stanu uzyskane w wyniku interpolacji pomiędzy dwoma zakresami parametrów termodynamicznych, w których wiadomo, że jest dobrym równaniem. Pełne, interpolacyjne równanie stanu nie musi być "dobre". Może się okazać, że uzyskany z niego potencjał termodynamiczny narusza warunki stabilności w pewnym zakresie parametrów termodynamicznych.

Dla przykładu rozważmy fenomenologiczne równanie stanu van der Waalsa.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (6.21)$$

Wykreślmy je dla kilku temperatur. Okazuje się, że poniżej pewnej temperatury na wykresie $p(v)$ pojawia się odcinek, na 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 o kształcie odpowiadającym równaniu stanu van der Waalsa. Będziemy poszukiwać stanu równowagi w ustalonej temperaturze i ciśnieniu. Jest on określony przez minimum energii swobodnej. Ponieważ dla układu jednoskładnikowego

$$\frac{G}{N} = \mu \quad (6.22)$$

musimy wyznaczyć postać potencjału chemicznego w funkcji ciśnienia (z parametryczną zależnością od temperatury). Dokonamy tego odcałkowując równanie Gibbsa - Duhema

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (6.23)$$

Zależność wyznaczamy dla ustalonej temperatury więc

$$d\mu = vdp \quad (6.24)$$

Wynik odcałkowania przedstawia rysunek. Z warunku minimalizacji otrzymujemy zależność wykresioną na rysunku linią ciągłą. Możemy w fizycznej zależności wyróżnić stany leżące :

- na gałęzi $P_0 - P_2$ odpowiadającej jednorodnemu układowi o małym $\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|$, tj. dużej ściśliwości (para)
- w punkcie $P_2 = P_6$ odpowiadającej układowi niejednorodnemu
- na gałęzi $P_6 - P_8$ odpowiadającej jednorodnemu układowi o dużym $\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|$, tj. małej ściśliwości (ciecz)

W danej temperaturze w punkcie $P_2 = P_6$ pojawia się równowaga faz. Przystąpimy do wyznaczenia parametrów tego punktu. Wobec faktu $\mu_2 = \mu_6$

$$\int_{P_2}^{P_6} v(p') dp' = 0 \quad (6.25)$$

lub dokonując rozpisania

$$\int_{P_2}^{P_3} v(p') dp' + \int_{P_3}^{P_4} v(p') dp' + \int_{P_4}^{P_5} v(p') dp' + \int_{P_5}^{P_6} v(p') dp' = 0 \quad (6.26)$$

Stąd

$$\int_{P_2}^{P_3} v(p') dp' - \int_{P_4}^{P_3} v(p') dp' = \int_{P_5}^{P_4} v(p') dp' - \int_{P_5}^{P_6} v(p') dp' \quad (6.27)$$

Wzór powyższy wyraża *regulę równych pól Maxwella* - ciśnienie odpowiadające współlistnieniu faz jest równe ciśnieniu, dla którego obszary ograniczone izobarą i wykresem równania stanu mają równą powierzchnię.

Objętość molowa (podobnie jak i inne wielkości) doznaje nieciągłej zmiany przy ciśnieniu równym ciśnieniu przemiany. Rozważmy właściwą izotermę i ciśnienie niech będzie równe ciśnieniu, przy którym występuje równowaga faz. Oznacza to, że układ może być równie dobrze w stanie P_2 , w stanie P_6 , albo też dowolny ułamek układu może być w stanie P_2 , a reszta w stanie P_6 . Niech część x_2 objętości układu będzie w stanie P_2 , a część x_6 - w stanie P_6 . Oczywiście

$$x_2 + x_6 = 1 \quad (6.28)$$

Średnia molowa objętość układu jest zdefiniowana

$$v_T = x_2 v_2 + x_6 v_6 \quad (6.29)$$

gdzie v_2 - objętość molowa w stanie P_2 , v_6 - objętość molowa w stanie P_6 . Zapisując z lewej strony jedynkę za pomocą wzoru (6.28) uzyskujemy

$$\frac{x_6}{x_2} = \frac{v_2 - v_T}{v_6 - v_T} \quad (6.30)$$

Należy pamiętać, że choć objętość molowa jest matematycznie nieciągła wzdłuż izotermy, tzn. posiada różne wartości odpowiadające współlistniącym to fakt ten nie oznacza, że przebiegający fizyczny proces przechodzenia układu z jednej fazy do drugiej jest nieciągły.

Obliczmy teraz zmianę entropii układu. W tym celu odcałkujemy

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \quad (6.31)$$

wzdłuż hipotetycznej izotermy $P_6 - P_2$. Uzyskujemy

$$\Delta s = s_2 - s_6 = \int_{6-5-4-3-2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (6.32)$$

Ze skokiem entropii związane jest utajone ciepło przemiany $l_{6,2}$, tzn. ciepło pochłaniane przez jeden mol układu podczas przemiany z P_6 do P_2

$$l_{6,2} = T(s_2 - s_6) \quad (6.33)$$

Powyższe rozważania były przeprowadzane dla ustalonej temperatury, możemy je jednak powtórzyć dla różnych temperatur. W efekcie uzyskamy zbiór punktów w przestrzeni parametrów stanu (T, p) odpowiadających współlistnieniu faz. Wykres w przestrzeni termodynamicznych parametrów stanu układu przedstawiający zakresy parametrów termodynamicznych, którym odpowiada występowanie określonych stabilnych faz układu oraz współlistnienie faz nazywamy *diagramem fazowym*.

Punktem krytycznym nazywamy punkt na diagramie fazowym, w którym zanika różnica między współlistniejącymi fazami. W przypadku gazu van der Waalsa wyznaczamy z równań

$$p = p(v, T) \quad (6.34a)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (6.34b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (6.34c)$$

Z powyższych równań uzyskujemy następujące wartości dla punktu krytycznego

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}, \quad \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad (6.35)$$

Wprowadzając zmienne zredukowane

$$\bar{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \bar{T} = \frac{T}{T_c} \quad (6.36)$$

równanie stanu van der Waalsa możemy zapisać w postaci

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2}\right)(3\bar{v} - 1) = 8\bar{T} \quad (6.37)$$

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

6.5 Reguła faz Gibbsa

Rozważmy układ składający się z kilku współlistniejących ze sobą faz. Układ taki traktujemy jako układ złożony z jednorodnych podukładów, przy czym ścianki oddziałające poszczególne podukłady (fazy), każdy z nich będący jednorodnym układem otwartym, nie stanowią w istocie żadnych ograniczeń (są diatermiczne, ruchome oraz przepuszczalne). Ich istnienie ułatwia nam jedynie traktowanie układu wielofazowego jako układu złożonego z jednorodnych podukładów otwartych.

Załóżmy, że układ składa się z z składników i występuje w nim M współlistniejących faz. Ścianki są diatermiczne i ruchome, co prowadzi do wniosku że temperatura T_α i ciśnienie p_α w każdej z faz są takie same, tj. :

$$T_1 = \dots = T_M = T \quad (6.38a)$$

$$p_1 = \dots = p_M = p \quad (6.38b)$$

Jako pozostałych zmiennych niezależnych użyjemy liczb poszczególnych składników w danej fazie $N_1^\alpha, \dots, N_z^\alpha$. Stąd

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^\alpha(T, p, N_1^\alpha, \dots, N_z^\alpha) \quad (6.39)$$

Potencjał chemiczny jest jednak wielkością intensywną, czyli może zależeć od N_j^α , $j = 1, \dots, z$ jedynie poprzez ich intensywny kombinacje. Tradycyjnie używa się stężenia molowego

$$n_i^\alpha = \frac{N_i^\alpha}{\sum_{j=1}^z N_j^\alpha} \quad (6.40)$$

Widzimy, że dla każdej fazy jest $z - 1$ zmiennych niezależnych, gdyż $\sum_j n_j^\alpha = 1$. Mamy zatem do dyspozycji następujące zmienne

$$T, p, \{ \{ n_i^\alpha \}_{i=1}^{z-1} \}_{\alpha=1}^M \quad (6.41)$$

Jest ich w sumie $2 + M(z - 1)$. Mamy ponadto do dyspozycji równości potencjałów chemicznych poszczególnych składników, czyli $z(M - 1)$ równości. Wobec tego liczba niezależnych termodynamicznych parametrów intensywnych, nazywana liczbą termodynamicznych stopni swobody wynosi

$$f = 2 + M(z - 1) - z(M - 1) = 2 + z - M \quad (6.42)$$

Wzór ten stanowi treść *reguły faz Gibbsa*.

Regułę faz Gibbsa możemy wyprowadzić również w inny sposób. W układzie z -składnikowym mamy do dyspozycji $2 + z$ niezależnych parametrów intensywnych (temperatura, ciśnienie i z potencjałów chemicznych). Spełniają one dodatkowo w każdej z faz relację Gibbsa - Duhema (M związków). Stąd liczba zmiennych niezależnych

$$f = 2 + z - M \quad (6.43)$$

W szczególności

- w układzie jednoskładnikowym trzy fazy mogą współistnieć jedynie w izolowanych punktach, zwanych punktami potrójnymi
- w układzie jednoskładnikowym dwie fazy współistnieją wzdłuż krzywej
- w mieszaninie podwójnej dwie fazy współistnieją wzdłuż powierzchni, a trzy - wzdłuż linii (punktów potrójnych).

6.6 Klasyfikacja przemian fazowych

Za Ehrenfestem możemy dokonać klasyfikacji przemian fazowych. I tak

- *przemianą fazową pierwszego rodzaju* jest przemiana, w której energia swobodna Gibbsa jest ciągła lecz jej pierwsze pochodne są nieciągłe. Przemiany fazowe pierwszego rodzaju są chyba najbardziej powszechne - możemy tu wymienić np. parowanie, czy topnienie.

Znajdźmy teraz postać zależności ciśnienia od temperatury wzdłuż krzywej współistnienia faz α i β . Obierzmy na krzywej współistnienia dwa punkty : A i B . Oczywiście

$$\mu_{A,\alpha} = \mu_{A,\beta} \wedge \mu_{B,\alpha} = \mu_{B,\beta} \quad (6.44)$$

skąd

$$\mu_{B,\alpha} - \mu_{A,\alpha} = \mu_{B,\beta} - \mu_{B,\alpha} \quad (6.45)$$

Dla infinitesimalnych różnic

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta \quad (6.46)$$

Jednakże

$$d\mu_\alpha = -s_\alpha dT + v_\alpha dp \quad (6.47a)$$

oraz

$$d\mu_\beta = -s_\beta dT + v_\beta dp \quad (6.47b)$$

skąd

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} \quad (6.48)$$

Równanie powyższe nosi nazwę *równania Clapeyrona - Clausiusa*.

- *przemianą fazową drugiego rodzaju* jest przemiana, w której energia swobodna Gibbsa i jej pierwsze pochodne są ciągłe, natomiast drugie pochodne są nieciągłe. Przykładem przemiany fazowej drugiego rodzaju wg klasyfikacji Ehrenfesta jest przemiana fazowa od fazy normalnej do nadprzewodzącej w zerowym polu magnetycznym.

Wobec ciągłości pierwszych pochodnych entalpii swobodnej

$$s(T, p) = s'(T, p) \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial s'}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s'}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} \quad (6.49a)$$

$$v(T, p) = v'(T, p) \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} \quad (6.49b)$$

Z powyższego

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{Tv} \frac{c_p - c'_p}{\alpha - \alpha'} \quad (6.50a)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha - \alpha'}{\kappa_T - \kappa'_T} \quad (6.50b)$$

Równanie powyższe nosi nazwę *równania Ehrenfesta*.

- ogólnie *przemianą fazową n-tego rodzaju* jest przemiana, w której energia swobodna Gibbsa i jej pierwszych $(n-1)$ pochodnych jest ciągłych, natomiast pochodne n -tego rzędu są nieciągłe. Przykładem przemiany fazowej trzeciego rodzaju jest np. kondensacja Bosego - Einsteina.

Część II

Fizyka 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 zależnie 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 $\vec{q}_1(t), \dots, \vec{q}_N(t)$ oraz pędy $\vec{p}_1(t), \dots, \vec{p}_N(t)$ cząsteczek - jest więc on reprezentowany przez punkt w $6N$ -wymiarowej przestrzeni fazowej układu. Ewolucja czasowa położenia i pędów cząsteczek opisana jest równaniami Lagrange'a lub - równoważnie - równaniami Hamiltona. Zastosujemy formalizm kanoniczny jako wygodniejszy w obliczeniach. Hamiltonian układu ma postać następującą

$$\begin{aligned} H(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = & \\ & \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} V(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) = \\ & \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) \end{aligned} \quad (7.1)$$

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 :

$$\Delta H(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i=1}^N V_V(\vec{q}_i) \quad (7.2)$$

gdzie

$$V_V(q_i) = \begin{cases} 0 & \text{dla "}\vec{q}_i \text{ zawartego w naczyniu"} \\ \infty & \text{dla "pozostałych } \vec{q}_i \text{"} \end{cases} \quad (7.3)$$

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

Aby wyznaczyć ruch cząstek musimy rozwiązać równania Hamiltona :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \wedge \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (7.4)$$

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

$$\vec{q}_1(0), \dots, \vec{q}_N(0), \vec{p}_1(0), \dots, \vec{p}_N(0). \quad (7.5)$$

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

$$N_L = 2,6868 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (7.6)$$

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 :

$$(q, p) = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N). \quad (7.7)$$

Definiujemy wielkość makroskopową \bar{A} jako uśrednioną po czasie wartość zmiennej dynamicznej $A(q, p)$.

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q(t), p(t)) dt \quad (7.8)$$

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

$$\frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \quad (7.9)$$

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

$$\rho(q, p, t) dq dp \quad (7.10)$$

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

$$d\Gamma = \frac{dq \cdot dp}{N! \cdot h^{3N}} \quad (7.11)$$

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 Gibbssem wyznaczyć wartość średnią wielkości dynamicznej A w sposób następujący

$$\langle A(t) \rangle = \int A(p, q) \rho(p, q, t) d\Gamma \quad (7.12)$$

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 zmieniają swoje położenie zajmując obszar G_t . Objętość w przestrzeni fazowej definiujemy jako całkę z miary objętości po interesującym nas obszarze. Stąd :

$$\mu_0 = \int_{G_0} \frac{dq(0) \cdot dp(0)}{N! h^{3N}} \quad (7.13)$$

$$\mu_t = \int_{G_t} \frac{dq(t) \cdot dp(t)}{N! h^{3N}} \quad (7.14)$$

Twierdzenie Liouville'a orzeka :

$$\mu_0 = \mu_t \quad (7.15)$$

W celu jego udowodnienia w wyrażeniu na μ_t dokonajmy zamiany zmiennych :

$$(q(t), p(t)) \rightarrow (q(0), p(0)) \quad (7.16)$$

tj

$$q(t) = q(q(0), p(0), t) \quad (7.17a)$$

$$p(t) = p(q(0), p(0), t) \quad (7.17b)$$

Wówczas :

$$\mu_t = \int_{G_t} \frac{dq(t) \cdot dp(t)}{N!h^{3N}} = \int_{G_0} J \frac{dq(0) \cdot dp(0)}{N!h^{3N}} \quad (7.18)$$

gdzie $J = \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))}$ oznacza jakobian zamiany zmiennych :

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial q_{1x}(t)}{\partial q_{1x}(0)} & \frac{\partial q_{1x}(t)}{\partial q_{1y}(0)} & \cdots & \frac{\partial q_{1x}(t)}{\partial p_{Nz}(0)} \\ \frac{\partial q_{1y}(t)}{\partial q_{1x}(0)} & \frac{\partial q_{1y}(t)}{\partial q_{1y}(0)} & \cdots & \frac{\partial q_{1y}(t)}{\partial p_{Nz}(0)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial p_{Nz}(t)}{\partial q_{1x}(0)} & \frac{\partial p_{Nz}(t)}{\partial q_{1y}(0)} & \cdots & \frac{\partial p_{Nz}(t)}{\partial p_{Nz}(0)} \end{vmatrix} \quad (7.19)$$

Zauważmy, że korzystając z własności jakobianu można rozpisać :

$$J = \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t'), p(t'))} \cdot \frac{\partial(q(t'), p(t'))}{\partial(q(0), p(0))} \quad (7.20)$$

Obliczmy pochodną J w punkcie t' :

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} \Big|_{t=t'} &= \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t'), p(t'))} \cdot \frac{\partial(q(t'), p(t'))}{\partial(q(0), p(0))} \right) \Big|_{t=t'} &= \frac{\partial(q(t'), p(t'))}{\partial(q(0), p(0))} \frac{d}{dt} \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t'), p(t'))} \Big|_{t'=t} \end{aligned} \quad (7.21)$$

Dokonajmy ujednolicenia oznaczeń wprowadzając :

$$x_\alpha = q_\alpha(t) \quad \wedge \quad x_{3N+\alpha} = p_\alpha(t) \quad \text{gdzie } \alpha = 1, \dots, 3N \quad (7.22)$$

$$y_\alpha = q_\alpha(t') \quad \wedge \quad y_{3N+\alpha} = p_\alpha(t') \quad \text{gdzie } \alpha = 1, \dots, 3N \quad (7.23)$$

oraz

$$\beta = \frac{d}{dt} \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t'), p(t'))}. \quad (7.24)$$

Wówczas możemy zapisać :

$$\begin{aligned} \beta|_{y=x} &= \frac{d}{dt} \frac{\partial(x_1, \dots, x_{6N})}{\partial(y_1, \dots, y_{6N})} \Big|_{y=x} = \\ &= \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial(x_1, \dots, x_{i-1}, \dot{x}_i, x_{i+1}, \dots, x_{6N})}{\partial(y_1, \dots, y_{6N})} \Big|_{y=x} = \\ &= \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial(x_1, \dots, x_{i-1}, \dot{x}_i, x_{i+1}, \dots, x_{6N})}{\partial(x_1, \dots, x_{6N})}. \end{aligned} \quad (7.25)$$

Rozpisując pojedynczy składnik sumy uzyskujemy :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_1} & \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} & \dots & \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_{6N}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix} = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} \quad (7.26)$$

Stąd :

$$\beta = \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \quad (7.27)$$

Uwzględniając równania Hamiltona (7.4) uzyskujemy :

$$\beta = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) \quad (7.28)$$

skąd :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = 0 \Rightarrow \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = \text{const} \quad (7.29)$$

Wartość stałej wyznaczamy podstawiając $t = 0$.

$$\frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = \frac{\partial(q(0), p(0))}{\partial(q(0), p(0))} = 1. \quad (7.30)$$

Po ostatecznym podstawieniu do wzoru uzyskujemy :

$$\mu_t = \int_{G_t} \frac{dq(t)dp(t)}{N!h^{3N}} = \int_{G_0} \frac{dq(0)dp(0)}{N!h^{3N}} = \mu_0. \quad (7.31)$$

Korzystając z twierdzenia Liouville'a w wersji infinytezymalnej

$$dq(t)dp(t) = dq(0)dp(0) \quad (7.32)$$

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.

$$\rho(q(t), p(t), t)dq(t)dp(t) = \rho(q(0), p(0), 0)dq(0)dp(0) \quad (7.33)$$

wynika że

$$\rho(q(0), p(0), 0) = \rho(q(t), p(t), t) \quad (7.34)$$

Równanie to nosi nazwę równania Liouville'a. Wprowadzając oznaczenia:

$$\Gamma(0) = (q(0), p(0)) \quad (7.35)$$

$$\Gamma(t) = (q(t), p(t)) \quad (7.36)$$

możemy je przepisać w postaci :

$$\rho(\Gamma(0), 0) = \rho(\Gamma(t), t) \quad (7.37)$$

Wyprowadzimy teraz różniczkową postać równania Liouville'a korzystając z postaci

$$\rho(\Gamma(t), t) = \rho(\Gamma(t + dt), t + dt) \quad (7.38)$$

Prawą stronę równania rozwijamy w potęgach dt .

$$\rho(\Gamma(t + dt), t + dt) = \rho(\Gamma(t), t) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i dt + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i dt + \frac{\partial \rho}{\partial t} dt + O(dt^2) \right) \quad (7.39)$$

Wówczas uzyskujemy zależność

$$\left(\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) dt + O(dt^2) = 0 \quad (7.40)$$

Dzieląc obustronnie przez dt i przechodząc do granicy $dt \rightarrow 0$ uzyskujemy :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left(-\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) \quad (7.41)$$

Wykorzystując równania Hamiltona i definicję nawiasów Poissona możemy zapisać :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} \quad (7.42)$$

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 przemieszczać z miejsca na miejsce. Konsekwencją tego jest równanie ciągłości dla cieczy, które ma postać :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (n \cdot \vec{v}) \quad (7.43)$$

gdzie $n(\vec{r}, t)$ oznacza skalarne pole gęstości cieczy, a $\vec{v}(\vec{r}, t)$ wektorowe pole prędkości cieczy. Jeżeli utożsamimy

$$n(\vec{r}, t) \rightarrow \rho(q, p, t) \quad (7.44)$$

oraz

$$\vec{v} \rightarrow (\dot{q}, \dot{p}) = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_N, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_N) \quad (7.45)$$

to równanie ciągłości przybiera postać

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial \dot{p}_i} (\rho \dot{p}_i) \right) = 0 \quad (7.46)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial \dot{q}_i} + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{q}_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial \dot{p}_i} + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial \dot{p}_i} \right) = 0 \quad (7.47)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N (\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i}) = 0 \quad (7.48)$$

Uzyskaliśmy w ten sposób różniczkową postać równania Liouville'a.

W stanie równowagi rozkład nie zależy od czasu tj.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (7.49)$$

Średnia po zespole statystycznym z zależnej od czasu zmiennej dynamicznej $A(q, p)$ ma wówczas postać :

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \rho(q, p) d\Gamma \quad (7.50)$$

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. Pamiętajmy jednak, iż funkcja rozkładu dla dwóch niezależnych podukładów jest równa iloczynowi funkcji rozkładu poszczególnych podukładów. Stąd po zlogarytmowaniu stronami dostajemy

$$\ln \rho_{1,2} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 \quad (7.51)$$

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 notatek będziemy z zasady rozpatrywać układy, dla których $\vec{P} = 0$ 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 prawdopodobieństwa 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

$$\rho_{mik}(p, q) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N, dE)} & \text{dla } E < H(q, p) < E + dE \\ 0 & \text{dla } H(q, p) \notin [E, E + dE] \end{cases} \quad (7.52)$$

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 :

$$1 = \int \rho_{mik}(q, p) d\Gamma = \int_{E \leq H(q, p) \leq E + dE} \frac{1}{\Omega(E, V, N, dE)} d\Gamma \quad (7.53)$$

Stąd :

$$\Omega(E, V, N, dE) = \int_{E \leq H(q,p) \leq E+dE} d\Gamma \quad (7.54)$$

Funkcja $\Omega(E, V, N, dE)$ stanowi miarę obszaru między hiperpowierzchniami - określa liczbę stanów mikroskopowych zgodnych z określonymi warunkami makroskopowymi.

7.4 Entropia

Mikroskopowa definicja entropii ma postać :

$$S = -k_B \cdot \langle \ln(\rho) \rangle \quad (7.55)$$

gdzie

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (7.56)$$

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

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int \rho \ln \rho d\Gamma = \\ &= -k_B \int_{E \leq H(q,p) \leq E+dE} \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) d\Gamma = \\ &= -k_B \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) \int_{E \leq H(q,p) \leq E+dE} d\Gamma = \\ &= -k_B \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) \Omega = k_B \ln \Omega. \end{aligned} \quad (7.57)$$

Entropię w rozkładzie mikrokanonicznym jest zatem równa

$$S_1(E, V, N, dE) = k_B \ln \Omega(E, V, N, dE) \quad (7.58)$$

Często jednakże spotykamy się z dwiema innymi definicjami entropii

$$S_2 = k_B \ln \Sigma \quad (7.59)$$

gdzie

$$\Sigma(E, V, N) = \int_{H(q,p) \leq E} d\Gamma = \int \Theta(E - H(q,p)) d\Gamma \quad (7.60)$$

oraz

$$S_3 = k_B \ln(\omega \cdot E) \quad (7.61)$$

gdzie

$$\omega(E, V, N) = \int \delta(H(q, p) - E) d\Gamma \quad (7.62)$$

Jaki jest związek między tymi trzema definicjami? Jak łatwo zauważyć

$$S_1 \neq S_2 \neq S_3 \quad (7.63)$$

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

$$\frac{N}{V} = n \quad (7.64)$$

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

$$\lim_{\infty} = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ n = \text{const}}} \quad (7.65)$$

Wielkości ekstensywne takie jak np. energia wewnętrzna U , entropia S są wrażliwe na przechodzenie do granicy termodynamicznej, podczas gdy wielkości intensywne są zależne. Pamiętajmy, że intensywne są w szczególności: temperatura T , ciśnienie p , potencjał chemiczny μ a także

$$u = \frac{U}{N} \quad s = \frac{S}{N} \quad \frac{1}{n} = \frac{V}{N} \quad (7.66)$$

Wykażemy teraz że:

$$\lim_{\infty} \frac{S_1}{N} = \lim_{\infty} \frac{S_2}{N} = \lim_{\infty} \frac{S_3}{N} \quad (7.67)$$

Z definicji:

$$\Omega(E, V, N, \Delta E) = \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} d\Gamma = \int_{H(q, p) \leq E + \Delta E} d\Gamma - \int_{H(q, p) \leq E} d\Gamma = \Sigma(E + \Delta E, V, N) - \Sigma(E, V, N) \quad (7.68)$$

Rozwijamy $\Sigma(E + \Delta E, V, N)$ w szereg Maclaurina względem ΔE :

$$\Sigma(E + dE, V, N) = \Sigma(E, V, N) + \frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} \Delta E + O(\Delta E^2) \quad (7.69)$$

co prowadzi do zależności

$$\Omega(E, V, N, dE) = \frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} dE + O(dE^2) \quad (7.70)$$

Znajdziemy jawną postać pochodnej $\Sigma(E, V, N)$

$$\frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \int \Theta(E - H(q, p)) d\Gamma \quad (7.71)$$

Wchodząc z różniczkowaniem pod znak całki

$$\frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} dE = \int \frac{\partial}{\partial E} \Theta(E - H(q, p)) d\Gamma = \int \delta(E - H(q, p)) d\Gamma \quad (7.72)$$

i porównując z definicją (7.62) uzyskujemy

$$\frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} = \omega(E, V, N) \quad (7.73)$$

czyli

$$\Omega(E, V, N, \Delta E) = \omega(E, V, N) \Delta E + O(\Delta E^2) \quad (7.74)$$

Wykażemy teraz równoważność pierwszej i trzeciej definicji entropii. Z dokładnością do wyrazów rzędu pierwszego

$$\begin{aligned} s_1 &= \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} \ln(\Omega(E, V, N, \Delta E)) = \\ &= \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} \ln(\omega(E, V, N) \Delta E) = \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} (\ln(\omega(E, V, N) E) + \ln\left(\frac{\Delta E}{E}\right)) = \\ &= \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} \ln(\omega(E, V, N) E) = s_3 \end{aligned} \quad (7.75)$$

Niech będzie dana funkcja $A(q, p)$. Jej wartość średnią możemy wyznaczyć za pomocą wzoru

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\int A(q, p) \delta(H(q, p) - E) d\Gamma}{\int \delta(H(q, p) - E) d\Gamma} = \\ &= \frac{\int A(x_1, \dots, x_{6N}) \delta(H(x_1, \dots, x_{6N}) - E) dx_1 \dots dx_{6N}}{\int \delta(H(x_1, \dots, x_{6N}) - E) dx_1 \dots dx_{6N}} \end{aligned} \quad (7.76)$$

Dokonyjemy zamiany zmiennych :

$$(x_1, \dots, x_{6N-1}, x_{6N}) \rightarrow (x_1, \dots, x_{6N-1}, \epsilon) \quad (7.77)$$

gdzie $\epsilon = H(x)$. Jakobian zamiany możemy wyrazić

$$\frac{\partial(x_1, \dots, x_{6N})}{\partial(x_1, \dots, x_{6N-1}, \epsilon)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & \frac{\partial x_1}{\partial \epsilon} \\ 0 & 1 & \dots & 0 & \frac{\partial x_2}{\partial \epsilon} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & \frac{\partial x_{6N-1}}{\partial \epsilon} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \frac{\partial x_{6N}}{\partial \epsilon} \end{vmatrix} = \frac{\partial x_{6N}}{\partial \epsilon} = \frac{1}{\frac{\partial \epsilon}{\partial x_{6N}}} = \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} \quad (7.78)$$

W ten sposób uzyskujemy wzór na wartość średnią A w postaci

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \\ &= \frac{\int \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} A(x_1, \dots, x_{6N-1}, \epsilon) \delta(\epsilon - E) dx_1 \dots dx_{6N-1} d\epsilon}{\int \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} \delta(\epsilon - E) dx_1 \dots dx_{6N-1} d\epsilon} = \\ &= \frac{\int_{H(x)=E} \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} A(x_1, \dots, x_{6N-1}, \epsilon) dx_1 \dots dx_{6N-1} d\epsilon}{\int_{H(x)=E} \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} dx_1 \dots dx_{6N-1} d\epsilon} \end{aligned} \quad (7.79)$$

Z prostej analizy wektorowej wynika iż miara $dx_1 \dots dx_{6N-1}$ może być wyrażona za pomocą „zrzuconej” na kierunek x_{6N} miary na hiperpowierzchni energii

$$dx_1 \dots dx_{6N-1} = d\sigma_E \cdot \cos(\widehat{(x_{6N}), \nabla H}) = d\sigma_E \cdot \frac{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}}{|\nabla H|} \quad (7.80)$$

więc :

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{H(x)=E} A(x) \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|}}{\int_{H(x)=E} \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|}} \quad (7.81)$$

Wyrażenie :

$$\frac{d\sigma_E}{|\nabla H|} = d\mu \quad (7.82)$$

stanowi niezmienniczą miarę, względem której całkujemy po hiperpowierzchni energii E .

7.5 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 postać :

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i \quad (7.83)$$

Rozważmy wielkość :

$$\alpha = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{q}_i \quad (7.84)$$

zwaną często wirialem sił. Obliczymy pochodną zupełną wirialu po czasie :

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= \\ &= \sum_{i=1}^N \dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{q}_i + \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{q}}_i = \sum_{i=1}^N \dot{\vec{F}}_i \cdot \vec{q}_i + \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} = \\ &= \sum_{i=1}^N \dot{\vec{F}}_i \cdot \vec{q}_i + \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m} \end{aligned} \quad (7.85)$$

a następnie jej wartość średnią po czasie. Z definicji :

$$\overline{\dot{\alpha}} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{\alpha}(t) dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (\alpha(\tau) - \alpha(0)) \quad (7.86)$$

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 wirial ma zawsze wartość skończoną. Wówczas :

$$\overline{\dot{\alpha}} = 0 \quad (7.87)$$

Podstawiając wyznaczoną postać wiariału uzyskujemy :

$$\overline{\sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{q}_i} + \overline{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m}} = 0 \quad (7.88)$$

Rozłóżmy wektor sił na część odpowiadającą siłom zewnętrznym i siłom wewnętrznym (tj. oddziaływania międzycząsteczkowego) :

$$\sum_{i=1}^N \overline{F_{wew,i} \cdot \vec{q}_i} + \sum_{i=1}^N \overline{F_{zew,i} \cdot \vec{q}_i} + \sum_{i=1}^N \overline{\frac{\vec{p}_i^2}{m}} = 0 \quad (7.89)$$

Zakładamy, że siła zewnętrzna pochodzi wyłącznie od oddziaływań ze ściankami i jest zlokalizowana na ściankach. Wówczas :

$$\sum_{i=1}^N \overline{F_{zew,i} \cdot \vec{q}_i} = - \int_{\delta V} \vec{r} \cdot (p \cdot \vec{n}) d\sigma \quad (7.90)$$

gdzie p oznacza ciśnienie panujące wewnątrz naczynia, zaś \vec{n} wektor normalny do ścianki skierowany na zewnątrz naczynia. Wykorzystując twierdzenie Stokesa otrzymujemy :

$$\sum_{i=1}^N \overline{F_{zew,i} \cdot \vec{q}_i} = -p \int_V \nabla(\vec{r}) dV = -3 \cdot p \int_V dV = -3 \cdot p \cdot V \quad (7.91)$$

Człon zawierający siły oddziaływań międzycząsteczkowych możemy zapisać z kolei jako :

$$\sum_{i=1}^N \overline{\vec{q}_i \cdot F_{wew,i}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \overline{(\vec{q}_i \cdot \vec{F}_{ij} + \vec{q}_j \cdot \vec{F}_{ji})} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \overline{(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \cdot \vec{F}_{ij}} \quad (7.92)$$

Podstawiając do wzoru uzyskujemy :

$$3 \cdot p \cdot V = 2 \cdot \sum_{i=1}^N \overline{\frac{\vec{p}_i^2}{2m}} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \overline{(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \cdot \vec{F}_{ij}} \quad (7.93)$$

$$p = \frac{2}{3V} \cdot \sum_{i=1}^N \overline{\frac{\vec{p}_i^2}{2m}} + \frac{1}{6V} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \overline{(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \cdot \vec{F}_{ij}} \quad (7.94)$$

Powyższy wzór nosi nazwę twierdzenia o wirale. Pozwala on wyznaczyć wielkość makroskopową - ciśnienie p jako wynik uśredniania po czasie odpowiedniej funkcji zmiennych mikroskopowych.

Wyprowadzimy teraz twierdzenie o wirale dokonując średniowania po zespole. Z zespołu mikrokanonicznego :

$$\omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V \delta(H(q, p) - E) d\Gamma \quad (7.95)$$

gdzie hamiltonian ma postać :

$$H = \sum_{i=1}^N \overline{\frac{\vec{p}_i^2}{2m}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j=1, j \neq i}^N V(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) \quad (7.96)$$

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 :

$$\omega(E, \lambda^3 V, N) = \int_{\lambda^3 V} \delta(H(q, p) - E) d\Gamma \quad (7.97)$$

Dokonyjemy transformacji

$$q = \lambda q' \wedge p = \lambda^{-1} p' \quad (7.98)$$

Bezpośrednio widzimy, że jacobian zamiany zmiennych jest równy jedności. Stąd :

$$\omega(E, \lambda^3 V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V \delta(H(\lambda q', \lambda^{-1} p') - E) dq' dp' \quad (7.99)$$

Obliczamy pochodną cząstkową powyższego wyrażenia po λ w punkcie $\lambda = 1$:

$$\frac{\partial \omega(E, \lambda^3 V, N)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V \delta(H(\lambda q', \lambda^{-1} p') - E) dq' dp' \Big|_{\lambda=1} \quad (7.100)$$

$$3 \cdot V \frac{\partial \omega(E, V, N)}{\partial V} = -\frac{1}{h^{3N} N!} \int_V \frac{\partial}{\partial E} \delta(H(q, p) - E) \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} dq' dp' \quad (7.101)$$

$$3 \cdot V \frac{\partial \omega(E, V, N)}{\partial V} = -\frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\partial}{\partial E} \int_V \delta(H(q, p) - E) \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} dq' dp' \quad (7.102)$$

Wykorzystując definicję średniej po zespole możemy zapisać :

$$3 \cdot V \frac{\partial \omega}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial E} \left\langle \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\rangle \cdot \omega \quad (7.103)$$

$$3 \cdot V \frac{\partial \omega}{\partial V} = -\frac{\partial \omega}{\partial E} \left\langle \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\rangle - \omega \frac{\partial \left\langle \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \right\rangle}{\partial E} \Big|_{\lambda=1} \quad (7.104)$$

Dzieląc powyższy wzór obustronnie przez ω możemy zapisać :

$$3 \cdot V \frac{\partial \ln(\omega)}{\partial V} = -\frac{\partial \ln(\omega)}{\partial E} \left\langle \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\rangle - \frac{\partial \left\langle \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \right\rangle}{\partial E} \Big|_{\lambda=1} \quad (7.105)$$

Wykorzystując definicję entropii uzyskujemy :

$$3 \cdot V \frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial S}{\partial E} \left\langle \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\rangle - \frac{\partial \left\langle \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \right\rangle}{\partial E} \Big|_{\lambda=1} \cdot k_B \quad (7.106)$$

Przechodzimy do granicy termodynamicznej. Wówczas drugi wyraz po prawej stronie jest zaniedbywalny w porównaniu z pozostałymi dwoma wyrazami i wzór przybiera postać :

$$3 \cdot V \frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial S}{\partial E} \left\langle \frac{\partial H(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\rangle \quad (7.107)$$

Korzystając ze wzorów określających pochodne entropii

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{p}{T} \quad (7.108a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T} \quad (7.108b)$$

oraz postaci hamiltonianu

$$H(\lambda q', \lambda^{-1} p') = \frac{1}{\lambda^2} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V(|\lambda \vec{q}_i - \vec{q}_j|) \quad (7.109)$$

dostajemy

$$3 \cdot V \frac{p}{T} = -\frac{1}{T} \left\langle -2 \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N |\vec{q}_i - \vec{q}_j| V'(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) \right\rangle \quad (7.110)$$

Po ostatecznym uporządkowaniu uzyskujemy :

$$p = \frac{2}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right\rangle + \frac{1}{6V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N (\vec{q}_i - \vec{q}_j) \cdot \vec{F}_{ij}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) \right\rangle \quad (7.111)$$

Powyższy wzór ma taką samą postać jak wzór (7.94) z tym że obecnie zamiast średnich po czasie występują średnie po zespole (mikrokanonicznym).

Rozdział 8

Zagadnienie ergodyczne

8.1 Twierdzenia ergodyczne

Jak pamiętamy w poprzednim rozdziale zdefiniowaliśmy dwie średnie - średnią po czasie :

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q(t), p(t)) dt \quad (8.1)$$

oraz średnią po zespole :

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{H(q,p)=E} A(q,p) d\mu}{\int_{H(q,p)=E} d\mu} \quad (8.2)$$

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 odwiedzają punkt reprezentujący układ fizyczny. Boltzmann zdawał sobie sprawę z tego że

$$\text{jeżeli } \left(\frac{\tau_i}{T} = \frac{\mu_i}{\mu}\right) \text{ to } (\bar{A} = \langle A \rangle) \quad (8.3)$$

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

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q(t), p(t)) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_i A_i \tau_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \sum_i A_i \frac{\tau_i}{T} = \\ &= \sum_i A_i \frac{\mu_i}{\mu} = \frac{\sum_i A_i \mu_i}{\mu} = \langle A \rangle \end{aligned} \quad (8.4)$$

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:

$$\int |A(q, p)| d\mu < \infty \quad (8.5)$$

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 podzbiornym 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

$$\int A(q, p) d\mu = \int \bar{A} d\mu = \bar{A} \int d\mu \quad (8.6)$$

skąd

$$\bar{A} = \frac{\int A(q, p) d\mu}{\mu} = \langle A \rangle \quad (8.7)$$

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 Poincaré'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 zero.

Rzeczywiście, niech A stanowi pewien podzbiór przestrzeni fazowej. Niech B_0 stanowi podzbiór A o takiej własności, że punkty doń należące opuszczają zbiór A po czasie τ i nigdy do niego nie powrócą. Rozważmy ciąg zbiorów przestrzeni fazowej stanowiących obrazy po czasach $n\tau$, gdzie $n = 1, 2, \dots$ zbioru B_0 . W trakcie ewolucji czasowej

$$B_0 \xrightarrow{\tau} B_1 \xrightarrow{\tau} B_2 \xrightarrow{\tau} \dots \xrightarrow{\tau} B_n \quad (8.8)$$

Wykażemy teraz :

$$\forall k, n : k > n \quad B_k \cap B_n = \emptyset \quad (8.9)$$

Zastosujemy metodę dowodu nie wprost. Niech :

$$B_k \cap B_n \neq \emptyset \quad (8.10)$$

Wówczas :

$$\exists x_n \in B_k \cap B_n \quad (8.11)$$

Jednakże z definicji każdy ze zbiorów B_i jest obrazem zbioru B_{i-1} po czasie τ . Stąd przy założeniu $i > 0$:

$$\forall x_i \in B_i \exists x_{i-1} \in B_{i-1} : x_{i-1} \xrightarrow{\tau} x_i \quad (8.12)$$

Wykorzystując tą własność możemy stworzyć zstępującą drabinę niepustych zbiorów :

$$x_{n-1} \in B_{k-1} \cap B_{n-1} \neq \emptyset \quad (8.13)$$

$$\vdots \quad (8.14)$$

$$x_0 \in B_{k-n} \cap B_0 \neq \emptyset \quad (8.15)$$

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 :

$$\mu\left(\bigcup_{i=0}^n B_i\right) = (n+1) \cdot \mu(B_0) \quad (8.16)$$

Dla różnej od zera miary zbioru B_0 powyższa miara może przyjąć dowolnie dużą wartość (wystarczy odczekać odpowiednio długi czas), a więc w szczególności przekroczyć skończoną miarę przestrzeni fazowej - co stanowi sprzeczność. W ten sposób :

$$\mu(B_0) = 0 \quad (8.17)$$

Twierdzenie Poincare'go o powrocie ma poważne implikacje, m.in. po odpowiednim czasie pojawią się w układzie nietypowe konfiguracje cząsteczek. Możemy to udowodnić 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 fałszywą, gdyż nigdy nie udało się mu wyrzucić 1000 razy z rzędu jedynek. 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

$$\forall B : \mu(B) \neq 0 \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\mu(B \cap D_t)}{\mu(B)} = \frac{\mu(D)}{\mu(E)} \quad (8.18)$$

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

$$\mu(D) = \mu(D_t) \quad (8.19)$$

Zbadamy teraz jak dla układów typu mixing zależna od czasu średnia po zespole

$$\langle A \rangle_t = \int A(\Gamma) \rho(\Gamma, t) d\Gamma \quad (8.20)$$

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 :

$$A(\Gamma) = \sum_j A_j \cdot \chi_j \quad (8.21)$$

gdzie A_j jest wartością funkcji A w j -tej komórce. Analogicznie możemy rozpisać rozkład :

$$\rho(\Gamma, 0) = \sum_j \rho_j \cdot \chi_j \quad (8.22)$$

Z twierdzenia Liouville'a :

$$\rho(\Gamma, t) = \rho(\Gamma_{-t}, 0) \quad (8.23)$$

gdzie Γ_{-t} jest obrazem punktu Γ podczas ewolucji wstecz o czas t . Wówczas zależna od czasu średnia funkcji A po zespole :

$$\begin{aligned} \langle A(\Gamma) \rangle_t = \\ \frac{\int A(\Gamma) \rho(\Gamma, t) d\mu}{\int \rho(\Gamma, t) d\mu} = \frac{\int \sum_j \sum_k A_j \rho_k \chi_j(\Gamma) \chi_k(\Gamma_{-t}) d\mu}{\int \sum_k \rho_k \chi_k(\Gamma_{-t}) d\mu} \end{aligned} \quad (8.24)$$

Rozważmy iloczyn funkcji charakterystycznych występujących w liczniku :

$$\chi_j(\Gamma) \cdot \chi_k(\Gamma_{-t}) = \begin{cases} 1 & \text{dla } \Gamma \in j \wedge \Gamma_{-t} \in k \\ 0 & \text{dla } \Gamma \notin j \vee \Gamma_{-t} \notin k \end{cases} = \begin{cases} 1 & \text{dla } \Gamma \in j \cap k_t \\ 0 & \text{dla } \Gamma \notin j \cap k_t \end{cases} \quad (8.25)$$

Dokonując zamiany kolejności sumowania i całkowania oraz uzyskujemy :

$$\int \chi_j(\Gamma) \cdot \chi_k(\Gamma_{-t}) d\mu = \mu(j \cap k_t) \quad (8.26)$$

$$\int \chi_k(\Gamma_{-t}) d\mu = \mu_k \quad (8.27)$$

$$\langle A(\Gamma_t) \rangle = \frac{\sum_j \sum_k A_j \rho_k \mu(j \cap k_t)}{\sum_k \rho_k \mu_k} \quad (8.28)$$

Przy czasie dążącym do nieskończoności wykorzystujemy definicję układu typu mixing :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(\Gamma_t) \rangle = \frac{\sum_j \sum_k A_j \rho_k \frac{\mu(j)\mu(k)}{\mu(E)}}{\sum_k \rho_k \mu_k} \quad (8.29)$$

Stąd :

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(\Gamma) \rangle_t = \\ \frac{\sum_j \sum_k A_j \cdot \rho_k \cdot \frac{\mu(j)\mu(k)}{\mu(E)}}{\sum_k \rho_k \mu_k} = \frac{1}{\mu(E)} \sum_j A_j \mu_j = \langle A(\Gamma) \rangle_{\text{mikrokanoniczny}} \end{aligned} \quad (8.30)$$

A zatem dla dowolnej, dostatecznie regularnej zmiennej dynamicznej A , zależna od czasu średnia po zespole dąży do wartości równowagowej przy $t \rightarrow \infty$.

Rozdział 9

Zespół kanoniczny i jego zastosowania

9.1 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

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Q(T, V, N)} \exp(-\beta \cdot H(q, p)) \quad (9.1)$$

gdzie $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Czynniki normalizacyjny $Q(T, V, N)$ nosi nazwę kanonicznej sumy statystycznej (sumy stanów) i jest wyznaczany z warunku normalizacji rozkładu :

$$\int \rho(q, p) d\Gamma = 1 \Rightarrow Q(T, V, N) = \int \exp(-\beta \cdot H(q, p)) d\Gamma \quad (9.2)$$

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 :

$$H = H_{układ}(q, p) + H_{termostat}(q', p') + \delta H(q, p, q', p') \quad (9.3)$$

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 zanedbywalnie małe w porównaniu z wartościami pozostałych członów. Całość układu jest opisana przez rozkład mikrokanoniczny :

$$\rho(q, p, q', p') = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N, \Delta E)} & \text{dla } E \leq H(q, p, q', p') \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{dla pozostałych} \end{cases} \quad (9.4)$$

Aby otrzymać funkcję rozkładu dla układu musimy dokonać wycalkowania powyższej gęstości prawdopodobieństwa po wszystkich stanach termostatu.

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= \int \rho(q, p, q', p') d\Gamma' = \\ &= \frac{\int_{E-H(q,p) \leq H(q',p') \leq E+\Delta E-H(q,p)} \frac{1}{\Omega(E, V, V', N, N', \Delta E)} \frac{dq' dp'}{h^{3N} N!} = \\ &= \frac{\Omega'(E - H(q, p))}{\Omega(E)} \end{aligned} \quad (9.5)$$

Wykorzystując definicję entropii możemy zapisać :

$$\rho(q, p) = \exp\left(\frac{S'(E - H(q, p)) - S(E)}{k_B}\right) \quad (9.6)$$

Z dokładnością do wyrazów liniowych w $H(q, p)$ otrzymujemy

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= \exp\left(\frac{S'(E) - \frac{\partial S'}{\partial E} H(q, p) + O(H^2(q, p)) - S(E)}{k_B}\right) \approx \\ &= \exp\left(\frac{S'(E) - \frac{1}{T} H(q, p) - S(E)}{k_B}\right) = \\ &= \text{const} \cdot \exp(-\beta \cdot H(q, p)) = \frac{\exp(-\beta \cdot H(q, p))}{Q(T, V, N)} \end{aligned} \quad (9.7)$$

gdzie

$$Q(T, V, N) = \int \exp(-\beta H(q, p)) d\Gamma \quad (9.8)$$

Obliczymy teraz energię wewnętrzną układu jako średnią wartość hamiltonianu

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int H(q, p) \exp(-\beta \cdot H(q, p)) d\Gamma}{\int \exp(-\beta \cdot H(q, p)) d\Gamma} = \frac{-\frac{\partial Q(T, V, N)}{\partial \beta}}{Q(T, V, N)} = -\frac{\partial \ln Q(T, V, N)}{\partial \beta} \quad (9.9)$$

Przechodząc do pochodnej po temperaturze możemy zapisać :

$$U = k_B \cdot T^2 \frac{\partial \ln Q(T, V, N)}{\partial T} \quad (9.10)$$

Obliczymy entropię :

$$\begin{aligned} S &= -k_B \langle \ln \rho(q, p) \rangle = \\ &= -k_B \int (-\beta \cdot H(q, p) - \ln Q(T, V, N)) \rho(q, p) d\Gamma = \\ &= \frac{1}{T} \cdot \langle H \rangle + k_B \ln Q(T, V, N) = \\ &= \frac{U}{T} + k_B \ln Q(T, V, N) \end{aligned} \quad (9.11)$$

Dokonując obustronnego wymnożenia przez T i uporządkowania uzyskujemy

$$-k_B \cdot T \cdot \ln Q(T, V, N) = U(T, V, N) - T \cdot S(T, V, N) \quad (9.12)$$

i po wykorzystaniu definicji energii swobodnej Helmholtza

$$-k_B \cdot T \cdot \ln Q(T, V, N) = F(T, V, N) \quad (9.13)$$

A zatem, tak jak w przypadku zespołu mikrokanonicznego

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) \quad (9.14)$$

tak w przypadku zespołu kanonicznego

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Q(T, V, N) \quad (9.15)$$

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

$$\begin{aligned} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle &= \langle H^2 - 2 \cdot H \cdot \langle H \rangle + \langle H \rangle^2 \rangle = \\ &= \langle H^2 \rangle - 2 \langle H \rangle^2 + \langle H \rangle^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \end{aligned} \quad (9.16)$$

Pierwszy z członów możemy obliczyć jako :

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\int H^2 \exp(-\beta H) d\Gamma}{\int \exp(-\beta H) d\Gamma} = -\frac{\frac{\partial \langle H \rangle \cdot Q(T, V, N)}{\partial \beta}}{Q(T, V, N)} = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} + \langle H \rangle^2 \quad (9.17)$$

skąd uzyskujemy :

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} \quad (9.18)$$

lub przy wykorzystaniu zależności (9.9)

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Q(T, V, N)}{\partial \beta^2} \quad (9.19)$$

Fluktuacje możemy również zapisać za pomocą stałej Boltzmana, pojemności cieplnej przy stałej objętości oraz temperatury

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = k_B \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = k_B \cdot T^2 \cdot C_V = k_B \cdot T^2 \cdot N \cdot c_V \quad (9.20)$$

Zauważmy, iż względne fluktuacje maleją jak odwrotność pierwiastka liczby cząstek w układzie :

$$\frac{\sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}}{\langle H \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (9.21)$$

Wynika stąd, że w granicy termodynamicznej względne fluktuacje energii znikają, a sytuacja upodabnia się do opisywanej przez rozkład mikrokanoniczny, w którym energia układów jest ustalona (z dokładnością do ΔE).

Jeżeli układ fizyczny opisywany jest przez hamiltonian (7.1) to zmienne pędowe i położeniowe są w nim rozseparowane. Wtedy sumę statystyczną możemy zapisać w postaci :

$$Q(T, V, N) = \int \exp(-\beta \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}) \exp(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V(\vec{q}_i - \vec{q}_j)) \frac{d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N}{N! h^{3N}} = \quad (9.22)$$

$$\left(\int \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N \exp(-\frac{\beta \vec{p}_i^2}{2m}) d\vec{p}_i \right) \cdot \left(\int \exp(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V(\vec{q}_i - \vec{q}_j)) \frac{\prod_{i=1}^N d\vec{q}_i}{N!} \right)$$

Drugi z członów nazywamy konfiguracyjną sumą statystyczną i oznaczamy $Z(T, V, N)$:

$$Z(T, V, N) = \int \exp(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V(\vec{q}_i - \vec{q}_j)) \frac{\prod_{i=1}^N d\vec{q}_i}{N!} \quad (9.23)$$

Obliczamy pierwszy czynnik :

$$\int \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N \exp(-\frac{\beta \vec{p}_i^2}{2m}) d\vec{p}_i = \quad (9.24)$$

$$\frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N \prod_{\alpha=1}^3 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\frac{\beta \cdot p_{\alpha}^2}{2m}) dp_{\alpha} = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^{3N}$$

gdzie :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}} \quad (9.25)$$

i nosi nazwę długości termicznej fali de Broglie'a. A zatem

$$Q(T, V, N) = \frac{Z(T, V, N)}{\lambda^{3N}} \quad (9.26)$$

Zwróćmy uwagę na to, że w ramach zespołu kanonicznego łatwo jest obliczyć średnią energię kinetyczną j -tej cząsteczki układu :

$$\left\langle \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (9.27)$$

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

$$\left\langle x_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial x_{\beta}} \right\rangle = \delta_{\alpha, \beta} k_B T \quad (9.28)$$

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 (9.27). W analogiczny sposób rozważając układ oscylatorów harmonicznymy możemy wykazać, że średnia energia kinetyczna oscylatora jest równa średniej wartości jego energii potencjalnej.

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 zanedbywalnie 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

$$V_{zewn}(q) = \sum_k m\vec{g} \cdot \vec{q}_k \quad (9.29)$$

gdzie \vec{g} stanowi przyspieszenie grawitacyjne. Rozkład dla współrzędnej \vec{q}_l uzyskujemy całkując rozkład po wszystkich pędach i pozostałych położeniach. W ten sposób uzyskujemy :

$$w(\vec{q}_l) = C \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot \vec{g} \vec{q}_l}{k_B T}\right) \quad (9.30)$$

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 Boltzmana. Ponieważ gęstość cząsteczek $n(z) \sim w(z)$ to

$$n(z) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot g \cdot z}{k_B T}\right) \quad (9.31)$$

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 :

$$\hat{n}(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{q}_i - \vec{q}) \quad (9.32)$$

Makroskopowa gęstość jest równa średniej gęstości mikroskopowej :

$$n(\vec{q}) = \langle \hat{n}(\vec{q}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{q}_i - \vec{q}) \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \delta(\vec{q}_i - \vec{q}) \rangle \quad (9.33)$$

Liczmy średnią wartość wyrażenia stojącego pod znakiem sumy :

$$\begin{aligned} \langle \delta(\vec{q}_k - \vec{q}) \rangle &= \\ &= \frac{\int \exp(-\beta \sum_{i=1}^N m \cdot \vec{g} \cdot \vec{q}_i) \delta(\vec{q}_k - \vec{q}) d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N}{\int \exp(-\beta \sum_{i=1}^N m \cdot \vec{g} \cdot \vec{q}_i) d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N} = \\ &= \frac{\prod_{i=1}^N (\int \exp(-\beta m \vec{g} \vec{q}_i) \delta(\vec{q}_k - \vec{q}) d\vec{q}_i)}{\prod_{i=1}^N (\int \exp(-\beta m \vec{g} \vec{q}_i) d\vec{q}_i)} \end{aligned} \quad (9.34)$$

Wszystkie czony w liczniku i mianowniku za wyjątkiem czlonu odpowiadającego $i = k$ są identyczne, więc przy przyjęciu $\vec{g} \parallel \hat{z}$

$$\langle \delta(\vec{q}_k - \vec{q}) \rangle = \frac{\exp(-\beta m g z_k)}{\frac{A}{\beta m g}} \quad (9.35)$$

uzyskujemy ostatecznie wzór barometryczny Boltzmana.

Rozważmy mieszaninę dwóch gazów doskonałych. Hamiltonian układu możemy zapisać w postaci :

$$H(q, p) = H_1(q_1, p_1) + H_2(q_2, p_2) \quad (9.36)$$

gdzie H_i stanowi hamiltonian opisujący i -ty gaz. Kanoniczna suma statystyczna jest równa :

$$Q(T, V, N_1, N_2) = \int \int \exp(-\beta H_1(q_1, p_1) - \beta \cdot H_2(q_2, p_2)) \frac{dq_1 dp_1}{N_1! h^{3N_1}} \frac{dq_2 dp_2}{N_2! h^{3N_2}} \quad (9.37)$$

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 :

$$Q(T, V, N_1, N_2) = \frac{V^{N_1}}{N_1! \lambda_1^{3N_1}} \cdot \frac{V^{N_2}}{N_2! \lambda_2^{3N_2}} \quad (9.38)$$

Energia swobodna :

$$\begin{aligned} F(T, V, N_1, N_2) = \\ - (N_1 + N_2) k_B T - k_B T \cdot N_1 \ln\left(\frac{V}{N_1 \lambda_1^3}\right) - k_B T \cdot N_2 \ln\left(\frac{V}{N_2 \lambda_2^3}\right) = \\ F_1(T, V, N_1) + F_2(T, V, N_2) \end{aligned} \quad (9.39)$$

Znając postać energii swobodnej możemy wyznaczyć entropię

$$\begin{aligned} S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N_1, N_2} = \\ (N_1 + N_2) k_B + N_1 k_B \ln\left(\frac{V}{N_1 \lambda_1^3}\right) + N_2 k_B \ln\left(\frac{V}{N_2 \lambda_2^3}\right) + \frac{3}{2} (N_1 + N_2) k_B = \\ \frac{5}{2} (N_1 + N_2) k_B + N_1 k_B \ln\left(\frac{V}{N_1 \lambda_1^3}\right) + N_2 k_B \ln\left(\frac{V}{N_2 \lambda_2^3}\right) \end{aligned} \quad (9.40)$$

Ostatecznie :

$$S(T, V, N_1, N_2) = S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2) \quad (9.41)$$

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 znajdował w tej samej objętości i temperaturze co mieszanina. Ponieważ $U = F + T \cdot S$ więc uwzględniając (9.39) i (9.41) mamy

$$U(V, T, N_1, N_2) = U_1(V, T, N_1) + U_2(V, T, N_2) \quad (9.42)$$

W oparciu o wzór na energię swobodną możemy wyznaczyć ciśnienie mieszaniny gazów :

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N_1, N_2} = k_B T \cdot \frac{N_1}{V} + k_B T \cdot \frac{N_2}{V} = p_1 + p_2 \quad (9.43)$$

Jest to tzw. prawo Daltona. W oparciu o ten wzór postać entropii w funkcji temperatury, ciśnienia i liczby moli

$$\begin{aligned} S = \frac{5}{2} (N_1 + N_2) k_B + N_1 k_B \ln\left(\frac{V}{N_1 \lambda_1^3}\right) + N_2 \cdot k_B \ln\left(\frac{V}{N_2 \lambda_2^3}\right) = \\ \frac{5}{2} (N_1 + N_2) k_B + N_1 k_B \ln\left(\frac{(N_1 + N_2) \cdot k_B T}{p \cdot N_1 \lambda_1^3}\right) + N_2 k_B \ln\left(\frac{(N_1 + N_2) \cdot k_B T}{p \cdot N_2 \lambda_2^3}\right) \end{aligned} \quad (9.44)$$

Suma entropii poszczególnych składników w stanach (T, p, N_1) i (T, p, N_2) wynosi :

$$S_1 + S_2 = \frac{5}{2}(N_1 + N_2)k_B + N_1k_B \ln\left(\frac{k_B T}{p\lambda_1^3}\right) + N_2k_B \ln\left(\frac{k_B T}{p \cdot \lambda_2^3}\right) \neq S \quad (9.45)$$

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 :

$$\Delta S = S_{12} - (S_1 + S_2) = N_1k_B \cdot \ln\left(\frac{N_1 + N_2}{N_1}\right) + N_2k_B \cdot \ln\left(\frac{N_1 + N_2}{N_2}\right) \quad (9.46)$$

Rozpatrzmy teraz konsekwencje pominięcia w mierze przestrzeni fazowej czynnika $N!$. Wówczas otrzymalibyśmy

$$\tilde{Q}(T, V, N) = \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \quad (9.47)$$

Wynika stąd w szczególności :

$$\tilde{F}(T, V, N) = -N \cdot k_B T \cdot \ln\left(\frac{V}{\lambda^3}\right) \quad (9.48)$$

oraz

$$\tilde{S}(T, V, N) = \frac{3}{2}N \cdot k_B + N \cdot k_B \cdot \ln\left(\frac{V}{\lambda^3}\right) \quad (9.49)$$

żadna z tych wielkości nie jest ekstensywna. Postać wzoru na entropię prowadziłyby również do tzw. paradoksu Gibbsa. Weźmy dwa identyczne gazy doskonale znajdujące się w identycznych warunkach T, V, N . Entropia początkowa układu :

$$\tilde{S}_p(T, V, N) = \tilde{S}_1(T, V, N) + \tilde{S}_2(T, V, N) = 3N \cdot k_B + 2N \cdot k_B \cdot \ln\left(\frac{V}{\lambda^3}\right) \quad (9.50)$$

Dokonyjemy połączenia naczyń zawierających gaz. Stąd :

$$\tilde{S}_k(T, 2V, 2N) = 3N \cdot k_B + 2 \cdot N \cdot k_B \cdot \ln\left(\frac{2V}{\lambda^3}\right) \quad (9.51)$$

Różnica entropii końcowej i początkowej wynosi :

$$\tilde{S}_k - \tilde{S}_p = 2 \cdot \ln 2 \cdot N \cdot k_B > 0 \quad (9.52)$$

co oznacza, iż entropia wzrosła. 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 rozpatrzmy 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

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} V_{ij}(|x_i - x_j|) \quad (9.53)$$

gdzie $V_{ij}(|x_i - x_j|)$ jest potencjałem oddziaływania prętów

$$V_{ij}(|x_i - x_j|) = \begin{cases} 0 & \text{dla } |x_i - x_j| < \text{sigma} \\ \infty & \text{w pozostałych przypadkach} \end{cases} \quad (9.54)$$

Obliczenie części pędowej kanonicznej sumy statystycznej jest proste i daje czynnik $\frac{1}{\lambda^N}$, zajmiemy się więc jedynie obliczeniem konfiguracyjnej sumy statystycznej.

$$Z = \int_{N\sigma - \frac{\sigma}{2}}^{L - \frac{\sigma}{2}} \dots \int_{\frac{\sigma}{2}}^{x_3 - \sigma} \int_{\frac{\sigma}{2}}^{x_2 - \sigma} dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (9.55)$$

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.

Dokonyjemy zamiany zmiennych

$$x_i = y_i + \left(i - \frac{1}{2}\right) \cdot \sigma \quad (9.56)$$

co pozwala nam zapisać

$$Z = \int_0^{L - (N - \frac{1}{2})\sigma} \dots \int_0^{y_3} \int_0^{y_2} dy_1 dy_2 \dots dy_N = \frac{1}{N!} (L - (N - \frac{1}{2})\sigma)^N \quad (9.57)$$

Dla dużych wartości N :

$$Z \approx \frac{1}{N!} (L - N\sigma)^N \quad (9.58)$$

Ciśnienie gazu Tonksa wynosi

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{N,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial L}\right)_{N,T} = \frac{Nk_B T}{L - N\sigma} \quad (9.59)$$

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 napotykaemy na problem obliczenia całki konfiguracyjnej pochodzącej od oddziaływań wzajemnych wszystkich par cząstek :

$$Z(T, V, N) = \int \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V(r_{ij})\right) \frac{d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{N!} \quad (9.60)$$

Energię swobodną Helmholtza możemy zapisać w postaci :

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \cdot \ln Q = \\ &= -k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{N! \lambda^{3n}} \int \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V(r_{ij})\right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N\right) = \\ F_{id} &= -k_B T \cdot \ln\left(\frac{1}{V^N} \int \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V(r_{ij})\right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N\right) \end{aligned} \quad (9.61)$$

gdzie :

$$F_{id} = -N \cdot k_B T \ln\left(\frac{V \cdot e}{N \cdot \lambda^3}\right) \quad (9.62)$$

odpowiada energii swobodnej gazu doskonałego. Drugi człon możemy przekształcić do postaci :

$$F = F_{id} - k_B T \cdot \ln\left(\frac{1}{V^N} \int (\exp(-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^N V(r_{ij})) - 1) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + 1\right) \quad (9.63)$$

Wprowadzamy funkcję Mayera definiowaną jako :

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = \exp(-\beta \cdot V(r_{ij})) - 1 \quad (9.64)$$

Posługując się funkcją Mayera możemy przepisać czynnik boltzmanowski do postaci :

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N V(r_{ij})\right) &= \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(r_{ij})\right) = \\ &= \prod_{i=1}^{N-1} \prod_{j=i+1}^N \exp(-\beta \cdot V(r_{ij})) = \prod_{i=1}^{N-1} \prod_{j=i+1}^N (f(r_{ij}) + 1) \end{aligned} \quad (9.65)$$

W ten sposób :

$$F_{odd} = -k_B T \cdot \ln\left(\frac{1}{V^N} \int \left(\prod_{i=1}^{N-1} \prod_{j=i+1}^N (f(r_{ij}) + 1) - 1\right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + 1\right) \quad (9.66)$$

Obliczmy wartość całki stojącej pod logarytmem dla kilku najmniejszych wartości N :

- $N=1$

$$-\frac{1}{V} \int d\vec{r}_1 = -1 \quad (9.67)$$

- $N=2$

$$\frac{1}{V^2} \int \int ((f(r_{12}) + 1) - 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{V} \int f(r_{12}) d\vec{r}_2 \quad (9.68)$$

- $N=3$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{V^3} \int \int \int ((f_{12} + 1)(f_{13} + 1)(f_{23} + 1) - 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 = \\ &\frac{1}{V^3} \int \int \int (1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23} - 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 = \\ &\frac{3}{V} \int f_{12} d\vec{r}_2 + \frac{3}{V^2} \left(\int f_{12} d\vec{r}_2\right) \left(\int f_{13} d\vec{r}_3\right) + \frac{1}{V^3} \int \int \int f_{12}f_{13}f_{23} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \end{aligned} \quad (9.69)$$

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 konfiguracyjnej uwzględniamy jedynie te, które odpowiadają zderzeniom dwóch cząsteczek :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V^N} \int \dots \int (\exp(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(r_{ij})) - 1) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N &\approx \\ \frac{1}{V^N} \int \dots \int \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^{N-1} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N &= \frac{N \cdot (N-1)}{2 \cdot V^N} V^{N-2} \int \int f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ \frac{N \cdot (N-1)}{2 \cdot V} \int f(r_{12}) d\vec{r}_{12} &\approx \frac{N^2}{2 \cdot V} \int f(r_{12}) d\vec{r}_{12} \end{aligned} \quad (9.70)$$

Całkę występującą w powyższym wzorze oznaczmy przez $\alpha(T)$. W ramach powyższego przybliżenia energia swobodna Helmholtza :

$$F = F_{id} - k_B T \cdot \ln(1 + \frac{N^2 \cdot \alpha(T)}{2 \cdot V}) \quad (9.71)$$

Zakładając następnie, że

$$\ln(1 + \frac{N^2 \cdot \alpha(T)}{2 \cdot V}) = \frac{N^2 \cdot \alpha(T)}{2 \cdot V} \quad (9.72)$$

uzyskujemy :

$$F = F_{id} - k_B T \frac{N^2 \cdot \alpha(T)}{2 \cdot V} \quad (9.73)$$

Wyznaczymy teraz $\alpha(T)$:

$$\begin{aligned} \alpha(T) &= \int f(|\vec{r}|) d\vec{r} = \\ 4 \cdot \pi \int_0^\infty f(r) \cdot r^2 dr &= 4 \cdot \pi \int_0^\infty (\exp(-\beta \cdot \Phi(r)) - 1) r^2 dr \end{aligned} \quad (9.74)$$

Rozpisujemy całkę na dwa człony odpowiadające odpowiednio krótkozasięgowemu silnemu odpychaniu oraz długozasięgowemu słabemu przyciąganiu :

$$\alpha(T) = 4 \cdot \pi \cdot (\int_0^\sigma (\exp(-\beta \cdot \Phi(r)) - 1) r^2 dr + \int_\sigma^\infty (\exp(-\beta \cdot \Phi(r)) - 1) r^2 dr) \quad (9.75)$$

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

$$\alpha(T) \approx -\frac{4 \cdot \pi}{3} \sigma^3 - 4 \cdot \pi \beta \int_\sigma^\infty \Phi_{attr}(r) r^2 dr \quad (9.76)$$

Pozwala nam to zapisać energię swobodą Helmholtza w postaci

$$\begin{aligned} F &= \\ F_{id} + k_B T \frac{N^2}{2 \cdot V} (\frac{32 \cdot \pi}{3} (\frac{\sigma}{2})^3 - \frac{4 \cdot \pi}{k_B T} \int_\sigma^\infty |\Phi_{attr}(r)| r^2 dr) &= \\ F_{id} + \frac{N^2}{V} (\frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot k_B T \cdot (\frac{\sigma}{2})^3 - 2\pi \int_\sigma^\infty |\Phi_{attr}(r)| r^2 dr) & \end{aligned} \quad (9.77)$$

Wprowadzamy oznaczenia :

$$a = 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} |\Phi_{attr}(r)| r^2 dr \quad (9.78)$$

$$b = \frac{16}{3} \pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \quad (9.79)$$

co prowadzi do wzoru :

$$F = F_{id} + \frac{N^2}{V} (k_B T \cdot b - a) \quad (9.80)$$

Postawiając jawny wzór na F_{id} uzyskujemy :

$$\begin{aligned} F = & -N \cdot k_B T \cdot \ln\left(\frac{V \cdot e}{N \cdot \lambda^3}\right) + \frac{N^2}{V} (k_B T \cdot b - a) = \\ & -N \cdot k_B T \cdot \ln\left(\frac{e}{N \cdot \lambda^3}\right) - N \cdot k_B T (\ln V - \frac{N \cdot b}{V}) - \frac{N^2 a}{V} \end{aligned} \quad (9.81)$$

W przypadku gdy $\frac{N \cdot b}{V} \ll 1$ możemy zapisać :

$$F \approx -N \cdot k_B T \cdot \ln\left(\frac{e}{N \cdot \lambda^3}\right) - N \cdot k_B T \cdot \ln\left(V \left(1 - \frac{N \cdot b}{V}\right)\right) - \frac{N^2 a}{V} \quad (9.82)$$

W oparciu o powyższy wzór możemy wyznaczyć ciśnienie

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N \cdot k_B T}{V - N \cdot b} - \frac{N^2 a}{V^2}. \quad (9.83)$$

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 :

$$p(T, V, N) = p_{HS}(T, V, N) - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (9.84)$$

gdzie

$$p_{HS}(T, V, N) = \frac{N \cdot k_B T}{V - N \cdot b} \quad (9.85)$$

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

$$\Phi(r) = \Phi_{HS}(r) + \gamma^3 \Phi_{attr}(\gamma \cdot r) \quad (9.86)$$

zaś potencjał oddziaływania twardych kul wyraża się jako

$$\Phi_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{dla } r < \sigma \\ 0 & \text{dla } r \geq \sigma \end{cases} \quad (9.87)$$

W ramach ścisłej analizy rozważa się granicę $\gamma \rightarrow 0$ tj. potencjału przyciągającego, który jest coraz słabszy, ale zarazem coraz bardziej długozasięgowy, a zatem taki, że całka

$$\int \gamma^3 \Phi_{attr}(\gamma r) d\vec{r} \quad (9.88)$$

nie zależy od γ . Wtedy okazuje się, że równanie stanu w modelu Kaca ma postać (9.84) z tym że p_{HS} oznacza równanie stanu gazu oddziałującego potencjałem (9.87). 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

$$p = n \cdot k_B T \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (9.89)$$

gdzie

$$\eta = \frac{1}{6} \pi \cdot n \cdot \sigma^3 \quad (9.90)$$

stanowi bezwymiarową gęstość - średnią liczbę cząstek w objętości zajmowanej przez twardą kulę o średnicy σ .

9.4 Gaz całkowicie zjonizowany

Rozpatrzmy 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 .

$$N = \sum_{\alpha} N_{\alpha} \quad (9.91)$$

Układ jako całość jest elektrycznie obojętny tj.

$$\sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha} z_{\alpha} \cdot e = 0 \quad (9.92)$$

co możemy zapisać w postaci równoważnej :

$$\sum_{\alpha=1}^k n_{\alpha_0} z_{\alpha} = 0 \quad (9.93)$$

gdzie :

$$n_{\alpha_0} = \frac{N_{\alpha}}{V} \quad (9.94)$$

stanowi średnią gęstość jonów rodzaju α . Wprowadzamy ponadto całkowitą średnią gęstość jonów jako sumę gęstości jonów poszczególnych rodzajów :

$$n_0 = \sum_{\alpha=1}^k n_{\alpha_0} \quad (9.95)$$

Zakładamy że typowa energia oddziaływania elektrostatycznego jest mała w porównaniu z energią termiczną, tj.

$$\frac{(z_\alpha e)(z_\alpha e)}{\left(\frac{V}{\sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha_0}}\right)^{1/3}} = (z_\alpha e)^2 \cdot n^{1/3} \ll k_B T \quad (9.96)$$

Wzór ten narzuca warunek na całkowitą gęstość jonów :

$$n \ll \left(\frac{k_B T}{(z_{\alpha, \max} q)^2}\right)^3 \quad (9.97)$$

gdzie $z_{\alpha, \max}$ stanowi wartość ładunku jonu (wyrażonego w ładunkach elementarnych) 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) :

$$U_C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (z_i e) \phi_i \quad (9.98)$$

gdzie ϕ_i stanowi średni potencjał pola elektrycznego działającego na i -ty jon, a pochodzący od pozostałych ładunków. Jawną postać ϕ_i wyznaczmy 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

$$n_\beta = n_{\beta_0} \exp\left(-\frac{E(r)}{k_B T}\right) \quad (9.99)$$

gdzie $E(r)$ stanowi energię jonu w polu o potencjale ϕ wytworzonym przez jon środkowy oraz pozostałe tworzące chmurę

$$E = z_\beta e \phi \quad (9.100)$$

a stałą położyliśmy jako równą n_{β_0} gdyż w dużej odległości od centralnego jonu pole powinno zanikać (dla $r \rightarrow \infty$ winno zachodzić $\phi \rightarrow 0$) co implikuje :

$$n_\beta \rightarrow n_{\beta_0} \quad (9.101)$$

Potencjał ϕ jest związany z gęstością jonów za pomocą równania Poissone'a :

$$\nabla^2 \phi = -\rho \quad (9.102)$$

gdzie ρ stanowi całkowitą gęstość ładunku w układzie. Wykorzystując definicję oraz wzór (9.99) możemy zapisać

$$\rho = \sum_{\beta=1}^k n_\beta z_\beta e = \sum_{\beta=1}^k z_\beta e \cdot n_{\beta_0} \exp\left(-\frac{z_\beta e \cdot \phi}{k_B T}\right) \quad (9.103)$$

Z równania Poissone'a uzyskujemy więc

$$\nabla^2 \phi = - \sum_{\beta=1}^k z_\beta e \cdot n_{\beta_0} \exp\left(-\frac{z_\beta e \cdot \phi}{k_B T}\right) \quad (9.104)$$

Z założenia o niewielkiej sile oddziaływań elektrostatycznych w porównaniu z energią termiczną funkcję wykładniczą możemy rozwinąć z dokładnością do wyrazów liniowych :

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi &= - \sum_{i=1}^k z_{\beta} e \cdot n_{\beta_0} \cdot \left(1 - \frac{z_{\beta} e \phi}{k_B T}\right) = \\ &= \sum_{i=1}^N z_{\beta} n_{\beta_0} e + \frac{e^2}{k_B T} \sum_{i=1}^k z_{\beta}^2 n_{\beta_0} \phi \end{aligned} \quad (9.105)$$

Pierwszy ze składników zeruje się wobec obojętności elektrycznej układu (patrz (9.92)). Ostatecznie :

$$\nabla^2 \phi = \frac{e^2}{k_B T} \phi \sum_{i=1}^k z_{\beta}^2 n_{\beta_0} \quad (9.106)$$

Dla uproszczenia wprowadzimy oznaczenie :

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{k_B T} \sum_{i=1}^k z_{\beta}^2 n_{\beta_0} \quad (9.107)$$

Wówczas równanie przybiera postać :

$$\nabla^2 \phi = \kappa^2 \phi \quad (9.108)$$

Przy założeniu sferycznie symetrycznego kształtu chmury ładunku wzór powyższy redukuje się do postaci¹ :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \cdot \phi) = \kappa^2 \phi \quad (9.110)$$

Rozwiązaniem równania jest :

$$r \cdot \phi = C_1 \exp(-\kappa r) + C_2 \exp(\kappa r) \quad (9.111)$$

Ze względu na warunek zanikania potencjału w nieskończoności $C_2 = 0$:

$$\phi = C_1 \cdot \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (9.112)$$

Stałą C_1 wyznaczamy z warunku, by w pobliżu jonu centralnego (tj. dla $r \rightarrow 0$ potencjał był potencjałem kulombowskim tegoż jonu; stąd

$$C_1 = z_i e \quad (9.113)$$

czyli :

$$\phi = z_i e \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (9.114)$$

¹ Laplasjan we współrzędnych sferycznych możemy zapisać jako :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (9.109)$$

Potencjał jest więc potencjałem Yukawy. Potencjał zanika bardzo szybko (wykładniczo) i efektywny zasięg zwany długością ekranowania Debye'a - Hückela wynosi :

$$r_D = \frac{1}{\kappa} = \left(\frac{k_B T}{e^2 \sum_{i=1}^k n_{i_0} \cdot z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \gg n_0^{-1/3} \quad (9.115)$$

W równaniu (9.98) 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 :

$$\phi \approx \frac{z_i q}{r} - z_i e \kappa + O(r) \quad (9.116)$$

Pierwszy składnik opisuje energię pochodzącą od centralnego jonu, więc po jej odjęciu uzyskujemy

$$\phi_i = -z_i e \kappa \quad (9.117)$$

Pozwala na to wyznaczyć jawną postać wkładu do energii całkowitej układu

$$\begin{aligned} U_C &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i \phi_i e = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i e \cdot (-z_i e \kappa) = -\frac{1}{2} \kappa e^2 \sum_{i=1}^N z_i^2 = -\frac{1}{2} \kappa e^2 \sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha} z_{\alpha}^2 = \\ &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon^2}{k_B T \cdot V} \sum_{\alpha=1}^k z_{\alpha}^2 N_{\alpha} e^2} \sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha} z_{\alpha}^2 = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{k_B T \cdot V} \left(\sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha} z_{\alpha}^2 e^2 \right)^{\frac{3}{2}}} \end{aligned} \quad (9.118)$$

i ostatecznie

$$U_C = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{k_B T \cdot V} \left(\sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha} z_{\alpha}^2 e^2 \right)^{\frac{3}{2}}} \quad (9.119)$$

Wyznamy teraz wkład do energii swobodnej Helmholtza w oparciu o wzór

$$U_C = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{F_C}{T} \right) \quad (9.120)$$

Całkując otrzymujemy

$$F_C(T, V, N_1, \dots, N_k) = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{k_B T \cdot V} \left(\sum_{i=1}^k N_i z_i^2 e^2 \right)^{\frac{3}{2}}} \quad (9.121)$$

Możemy stąd wyznaczyć ciśnienie :

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (9.122)$$

gdzie

$$F = F_{id} + F_C \quad (9.123)$$

Wówczas

$$p = \frac{k_B T}{V} \sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha} - \frac{e^2}{6V^{3/2}} \sqrt{\frac{1}{k_B T}} \left(\sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha} z_{\alpha}^2 \right)^{\frac{3}{2}} \quad (9.124)$$

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

Inne rodzaje zespołów statystycznych

10.1 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. Ścisłej 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 :

$$\rho_N(q, p) = \frac{\exp\left(-\frac{H_N(q, p) - \mu \cdot N}{k_B T}\right)}{\Xi(T, V, \mu)} \quad (10.1)$$

Wielką kanoniczną sumę statystyczną znajdujemy z warunku unormowania :

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \rho_N(q, p) d\Gamma_N = 1 \quad (10.2)$$

czyli

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int \exp\left(-\frac{H_N(q, p) - \mu \cdot N}{k_B T}\right) d\Gamma = \\ &= 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \int \exp\left(-\frac{H_N(q, p) - \mu \cdot N}{k_B T}\right) d\Gamma \end{aligned} \quad (10.3)$$

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 :

$$\tilde{H} = H(q, p) + H'(q', p') + \delta H(q, p, q', p') \quad (10.4)$$

Zakładamy, że człon opisujący oddziaływanie między układem i otoczeniem jest pomijalny, czyli w hamiltonianie separują się zmienne odpowiadające za stan układu i otoczenia :

$$\tilde{H} = H(q, p) + H'(q', p') \quad (10.5)$$

Liczba cząstek w całym układzie jest ustalona :

$$N + N' = \tilde{N} \quad (10.6)$$

Cały układ jest opisywany za pomocą rozkładu mikrokanonicznego :

$$\rho(q, p, q', p') = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(\tilde{E}, V, \tilde{N}, \Delta\tilde{E})} & \text{dla } \tilde{E} \leq \tilde{H}(q, p, q', p') \leq \tilde{E} + \Delta\tilde{E} \\ 0 & \text{dla pozostałych} \end{cases} \quad (10.7)$$

Aby uzyskać rozkład dla układu w stanie N -cząsteczkowym dokonujemy odcałkowania po zmiennych odpowiadających otoczeniu :

$$\rho_N(q, p) = \frac{1}{\Omega(\tilde{E}, V, \tilde{N}, \Delta\tilde{E})} \int_{\tilde{E}-H \leq H' \leq \tilde{E}+\Delta\tilde{E}-H} d\Gamma' = \frac{\Omega'(\tilde{E}-H, \tilde{N}-N_1)}{\Omega(\tilde{E}, \tilde{N})} \quad (10.8)$$

Wykorzystując definicję entropii możemy zapisać :

$$\rho(q, p) = \exp\left(\frac{S'(\tilde{E}-H(q, p), \tilde{N}-N) - S(\tilde{E}, \tilde{N})}{k_B}\right) \quad (10.9)$$

Wobec założeń $H \ll \tilde{E}$ i $N \ll \tilde{N}$ występującą funkcję $S'(\tilde{E}-H(q, p), \tilde{N}-N)$ możemy rozpiszać w szereg Taylora względem energii i liczby cząstek. Z dokładnością do wyrazów liniowych

$$\begin{aligned} S'(\tilde{E}-H(q, p), \tilde{N}-N) &\approx S'(\tilde{E}, \tilde{N}) - \frac{\partial S'}{\partial \tilde{E}} H(q, p) - \frac{\partial S'}{\partial \tilde{N}} N = \\ &S'(\tilde{E}, \tilde{N}) - \frac{H(q, p)}{T} + \frac{\mu \cdot N}{T} \end{aligned} \quad (10.10)$$

Dzięki temu rozkład prawdopodobieństwa możemy zapisać

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= \exp\left(\frac{S'(\tilde{E}) - S(\tilde{E})}{k_B}\right) \exp(-\beta(H(q, p) - \mu N)) \\ &\frac{\exp(-\beta(H(q, p) - \mu N))}{\Xi(T, V, \mu)} \end{aligned} \quad (10.11)$$

Obliczymy entropię

$$\begin{aligned} S(T, V, \mu) &= -k_B \langle \ln \rho \rangle = \\ &-k_B \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q, p) - \mu N)) \cdot (-\beta(H(q, p) - \mu N) - \ln \Xi) d\Gamma_N}{\Xi(T, V, \mu)} = \\ &\frac{\langle H \rangle}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle + k_B \ln \Xi \end{aligned} \quad (10.12)$$

Uwzględniając fakt równości wartości średniej hamiltonianu i energii wewnętrznej po wymnożeniu przez T i uporządkowaniu wzoru uzyskujemy

$$-k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) = U(T, V, \mu) - T \cdot S(T, V, \mu) - \mu \cdot N(T, V, \mu) = \Omega(T, V, \mu) \quad (10.13)$$

Wynika stąd, że potencjałem termodynamicznym odpowiadającym rozkładowi wielkiemu kanonicznemu jest potencjał wielki kanoniczny.

Średnia liczba cząstek w układzie

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int N \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N} = \frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial \Xi(T,V,\mu)}{\partial \mu}}{\Xi(T,V,\mu)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi(T,V,\mu)}{\partial \mu} \quad (10.14)$$

W układzie opisywanym przez rozkład wielki kanoniczny występują fluktuacje liczby cząstek. Analogicznie do wzoru (9.16)

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (10.15)$$

Wyznamy średni kwadrat liczby cząstek

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int N^2 \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N} = \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{N=0}^{\infty} \int N \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q,p) - \mu N)) d\Gamma_N} = \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial \langle N \rangle \Xi(T,V,\mu)}{\partial \mu}}{\Xi(T,V,\mu)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} + \langle N \rangle^2 \end{aligned} \quad (10.16)$$

Stąd :

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad (10.17)$$

Wyrażenie określające fluktuacje liczby cząstek w układzie zapiszemy w postaci równoważnej. Wykorzystując własności pochodnych cząstkowych występującą pochodną przekształcamy do postaci

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (10.18)$$

Korzystając z relacji Gibbsa-Duhema

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (10.19)$$

możemy uzyskać

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = n^2 V \kappa_T \quad (10.20)$$

gdzie κ_T stanowi ściśliwość izotermiczną. Zatem

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T n^2 V \kappa_T \quad (10.21)$$

i względne fluktuacje wynoszą

$$\frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\langle N \rangle^{1/2}} \quad (10.22)$$

czyli są zaniedbywalnie małe w granicy termodynamicznej.

Ze wzoru (10.21) widać, że fluktuacje liczby cząstek, 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 11

Kwantowa mechanika statystyczna

11.1 Wprowadzenie

W dotychczasowych rozważaniach traktowaliśmy układy w sposób klasyczny. 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 zajmiemy 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 :

$$\langle A \rangle_{\Psi} = \langle \Psi | A | \Psi \rangle \quad (11.1)$$

W przestrzeni funkcji falowych możemy obrać bazę - oznaczmy ją przez $\{\varphi_n\}$. Wykorzystując zupełność bazy możemy dokonując rozkładu jedynki zapisać :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_{\Psi} &= \\ & \langle \Psi | \left(\sum_n \varphi_n \langle \varphi_n | \right) A | \Psi \rangle = \sum_n \langle \Psi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | A | \Psi \rangle = \\ & \sum_n \langle \varphi_n | A | \Psi \rangle \langle \Psi | \varphi_n \rangle = \text{Tr}(A | \Psi \rangle \langle \Psi |) \end{aligned} \quad (11.2)$$

Wartość średnia obserwabli w stanie kwantowym Ψ jest więc śladem iloczynu operatora odpowiadającego tej obserwabli oraz pewnego operatora, który oznaczmy jako :

$$P_{\Psi} = | \Psi \rangle \langle \Psi | \quad (11.3)$$

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 :

$$P_{\Psi}^2 = P_{\Psi} \quad (11.4a)$$

$$P_{\Psi}^{\dagger} = P_{\Psi} \quad (11.4b)$$

$$Tr(P_{\Psi}) = 1 \quad (11.4c)$$

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 :

$$\sum_{\alpha} w_{\alpha} = 1 \quad (11.5)$$

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 :

$$w_{\alpha} = \delta_{\alpha, \beta} \quad (11.6)$$

Wartość średnia wielkości fizycznej reprezentowanej przez operator A określamy przez wyrażenie :

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} w_{\alpha} \langle A \rangle_{\alpha} = \sum_{\alpha} w_{\alpha} \langle \Psi_{\alpha} | A | \Psi_{\alpha} \rangle = \sum_{\alpha} w_{\alpha} \langle \alpha | A | \alpha \rangle \quad (11.7)$$

Niech $\{\varphi_n\}$ stanowi bazę ortonormalną utworzoną przez zbiór funkcji własnych hamiltonianu. Funkcje opisujące występujące stany układu możemy rozłożyć w tej bazie :

$$\Psi_{\alpha} = \sum_n c_{\alpha, n} \varphi_n \quad (11.8)$$

W notacji Diraca wzór powyższy możemy zapisać w postaci :

$$|\alpha \rangle = \sum_n c_{\alpha, n} |n \rangle \quad (11.9)$$

przy czym współczynniki $c_{\alpha, n}$ są liczbami zespolonymi w ogólności zależnymi od czasu.

Posługując się rozkładem $|\alpha \rangle$ możemy przekształcić wzór przedstawiający element macierzy $\langle \alpha | A | \alpha \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | A | \alpha \rangle &= \left(\sum_m c_{\alpha, m}^* \langle m | \right) A \left(\sum_n |n \rangle c_{\alpha, n} \right) = \\ &= \sum_m \sum_n c_{\alpha, m}^* \langle m | A | n \rangle c_{\alpha, n} \end{aligned} \quad (11.10)$$

Wprowadzamy macierz o elementach

$$A_{mn} = \langle m | A | n \rangle \quad (11.11)$$

uzyskując :

$$\langle \alpha | A | \alpha \rangle = \sum_m \sum_n c_{\alpha, m}^* c_{\alpha, n} A_{mn} \quad (11.12)$$

Wzór (11.7) możemy więc zapisać w postaci

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{\alpha} w_{\alpha} \langle \alpha | A | \alpha \rangle = \sum_{\alpha} w_{\alpha} \sum_m \sum_n c_{\alpha, m}^* c_{\alpha, n} A_{mn} = \\ &= \sum_m \sum_n A_{mn} \sum_{\alpha} w_{\alpha} c_{\alpha, m}^* c_{\alpha, n} \end{aligned} \quad (11.13)$$

Wprowadzamy oznaczenie :

$$\begin{aligned} \rho_{nm} &= \sum_{\alpha} w_{\alpha} c_{\alpha, m}^* c_{\alpha, n} = \sum_{\alpha} w_{\alpha} (\langle m | \alpha \rangle)^* \langle n | \alpha \rangle = \\ &= \sum_{\alpha} w_{\alpha} \langle n | \alpha \rangle \langle \alpha | m \rangle = \langle n | (\sum_{\alpha} w_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|) | m \rangle = \\ &= \langle n | \sum_{\alpha} w_{\alpha} P_{\Psi_{\alpha}} | m \rangle \end{aligned} \quad (11.14)$$

Występujący w ww wzorze operator oznaczamy przez ρ

$$\rho = \sum_{\alpha} w_{\alpha} P_{\Psi_{\alpha}} \quad (11.15)$$

Operator ρ posiada następujące własności :

$$\rho^{\dagger} = \rho \quad (11.16)$$

$$\text{Tr } \rho = 1 \quad (11.17)$$

Ich sprawdzenie przy wykorzystaniu (11.4) jest natychmiastowe. Ostatecznie wyrażenie na wartość średnią obserwabli możemy zapisać w postaci :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_m \sum_n \rho_{nm} A_{mn} = \sum_m \sum_n \langle n | \rho | m \rangle \langle m | A | n \rangle = \\ &= \sum_n \langle n | \rho (\sum_m |m\rangle \langle m|) A | n \rangle = \sum_n \langle n | \rho A | n \rangle = \text{Tr}(\rho A) \end{aligned} \quad (11.18)$$

Obliczymy teraz pochodną wartości średniej operatora A po czasie. W oparciu o wzór (11.18) uzyskujemy z jednej strony :

$$\frac{d \langle A \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \text{Tr}(\rho A) = \text{Tr}(\frac{d}{dt}(\rho A)) = \text{Tr}(\frac{d\rho}{dt} A) \quad (11.19)$$

gdyż operator A jest niezależny od czasu. Z drugiej strony wykorzystując definicję operatora ρ (wzór (11.15)) uzyskujemy :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \text{Tr}(\rho A) &= \frac{d}{dt} \text{Tr}(\sum_{\alpha} w_{\alpha} P_{\Psi_{\alpha}} A) = \\ &= \sum_{\alpha} w_{\alpha} \text{Tr}(P_{\Psi_{\alpha}} \frac{dA}{dt}) = \sum_{\alpha} w_{\alpha} \text{Tr}(\frac{dP_{\Psi_{\alpha}}}{dt} A) \end{aligned} \quad (11.20)$$

Zauważmy teraz że przy wykorzystaniu równania Schrödingera występująca po prawej stronie pochodną możemy zapisać jako :

$$\begin{aligned} \frac{dP_{\Psi_\alpha}}{dt} &= \frac{d}{dt}(|\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|) = \\ &= \frac{1}{i\hbar}H|\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha| - \frac{1}{i\hbar}|\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|H = \frac{1}{i\hbar}(HP_{\Psi_\alpha} - P_{\Psi_\alpha}H) \end{aligned} \quad (11.21)$$

W oparciu o definicję komutatora możemy ostatecznie zapisać :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\text{Tr}(\rho A) &= \sum_{\alpha} w_{\alpha} \text{Tr}\left(\frac{1}{i\hbar}(HP_{\Psi_\alpha} - P_{\Psi_\alpha}H)A\right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha} w_{\alpha} \text{Tr}(HP_{\Psi_\alpha}A - P_{\Psi_\alpha}HA) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}(H\rho A - \rho HA) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}([H, \rho]A) = \text{Tr}\left(\frac{1}{i\hbar}[H, \rho]A\right) \end{aligned} \quad (11.22)$$

Porównując wzory (11.19) i (11.22) uzyskujemy :

$$\text{Tr}\left(\frac{d\rho}{dt}A\right) = \text{Tr}\left(\frac{1}{i\hbar}[H, \rho]A\right) \quad (11.23)$$

Równanie to musi być spełnione dla dowolnego operatora A więc jest ono równoważne równaniu :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[H, \rho] \quad (11.24)$$

Równanie to nosi nazwę równania Liouville'a - von Neumanna, a jego rozwiązaniem jest :

$$\rho(t) = \exp\left(\frac{-i \cdot H \cdot t}{\hbar}\right)\rho(0) \exp\left(\frac{i \cdot H \cdot t}{\hbar}\right) \quad (11.25)$$

gdzie $\rho(0)$ określa warunki początkowe.

W stanie równowagi wartości średnie nie zależą od czasu :

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0 \quad (11.26)$$

co wobec wzoru (11.19) prowadzi do zależności

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (11.27)$$

i przy wykorzystaniu równania Liouville'a - von Neumanna pozwala uzyskać związek

$$[H, \rho] = 0 \quad (11.28)$$

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:

$$\rho = \sum_{\alpha} w_{\alpha} P_{\varphi_{\alpha}} \quad (11.29)$$

gdzie φ_{α} stanowią funkcje własne hamiltonianu H .

11.2 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 :

$$w_i = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N, \Delta E)} & \text{dla } E \leq E_i \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{dla } E_i \notin [E, E + \Delta E] \end{cases} \quad (11.30)$$

gdzie E_i stanowią wartość własną odpowiadającą funkcji własnej φ_i hamiltonianu H :

$$H \cdot \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (11.31)$$

Ze względu na warunek $\sum_i w_i = 1$ $\Omega(E, V, N, \Delta E)$ 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 jako :

$$\rho = \frac{1}{\Omega(E, V, N, \Delta E)} \sum_{k: E_k \in [E; E + \Delta E]} P_{\varphi_k} \quad (11.32)$$

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 jako:

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle \quad (11.33)$$

Wykorzystując wzór (11.18) możemy zapisać :

$$S = -k_B \text{Tr}(\rho \cdot \ln \rho) \quad (11.34)$$

W bazie diagonalizującej ρ po zauważeniu że jedno z sumowań możemy wykonać dzięki proporcjonalności elementu macierzowego do delty Kroneckera $\delta_{m,n}$ uzyskujemy

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{n,m} \langle n | \rho | m \rangle \langle m | \ln \rho | n \rangle = \\ &= -k_B \sum_n \langle n | \rho | n \rangle \langle n | \ln \rho | n \rangle = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn} \end{aligned} \quad (11.35)$$

Wykorzystując postać macierzy gęstości w rozkładzie mikrokanonicznym możemy zapisać :

$$\rho_{nn} = \langle n | \left(\frac{1}{\Omega} \sum_{k: E_k \in [E, E + \Delta E]} |k\rangle \langle k| \right) |n\rangle = w_n \quad (11.36)$$

co daje nam następujący wzór na entropię :

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n \quad (11.37)$$

Z postaci tego wzoru możemy wyciągnąć pewne wnioski dotyczące dopuszczalnych wartości entropii :

$$w_n \in [0; 1] \Rightarrow \ln w_n \in]-\infty, 0] \quad (11.38)$$

Prowadzi to do wniosku :

$$S \geq 0 \quad (11.39)$$

Zauważmy, że równość jest uzyskiwana w przypadku, gdy ρ opisuje stan czysty.

W szczególności dla rozkładu mikrokanonicznego uzyskujemy :

$$S = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn} = -k_B \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega \quad (11.40)$$

11.3 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 :

$$w_i = \frac{1}{Q(T, V, N)} \exp(-\beta E_i) \quad (11.41)$$

gdzie E_i jest wartością własną odpowiadającą funkcji własnej $|i\rangle$:

$$H|i\rangle = E_i|i\rangle \quad (11.42)$$

Wyrażenie na kwantową kanoniczną sumę statystyczną uzyskujemy z warunku normalizacji :

$$\sum_i w_i = 1 \Rightarrow Q(T, V, N) = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (11.43)$$

przy czym należy pamiętać, iż sumowanie następuje po wszystkich stanach własnych. Wykorzystując unormowanie funkcji falowych możemy zapisać w postaci równoważnej :

$$Q(T, V, N) = \sum_i \exp(-\beta E_i) = \sum_i \langle i | \exp(-\beta H) | i \rangle = \text{Tr}(\exp(-\beta H)) \quad (11.44)$$

Macierz gęstości w tym przypadku wyraża się jako

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_i w_i P_{\varphi_i} = \sum_i w_i |i\rangle \langle i| = \\ &= \sum_i \frac{1}{Q(T, V, N)} \exp(-\beta E_i) |i\rangle \langle i| = \\ &= \frac{1}{Q(T, V, N)} \sum_i \exp(-\beta H) |i\rangle \langle i| = \\ &= \frac{1}{Q(T, V, N)} \exp(-\beta H) \end{aligned} \quad (11.45)$$

Analogicznie jak w przypadku klasycznym możemy wykazać :

$$F = -k_B T \cdot \ln Q(T, V, N) \quad (11.46)$$

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) :

$$\tilde{H} = H + H' \quad (11.47)$$

Z tego względu funkcja falowa pełnego układu separuje się na część odpowiadającą układowi oraz termostatowi :

$$\Psi_{i,\alpha} = \varphi_i \cdot \varphi'_\alpha \quad (11.48)$$

przy czym :

$$H_{układ} \varphi_{układ,i} = E_{układ,i} \varphi_{układ,i} \quad (11.49)$$

$$H' \varphi'_\alpha = E'_\alpha \varphi'_\alpha \quad (11.50)$$

Energia całego układu jest równa sumie energii układu i termostatu :

$$\tilde{E}_{i,\alpha} = E_i + E'_\alpha \quad (11.51)$$

Macierz gęstości układu :

$$\begin{aligned} \rho &= \text{Tr}_{\text{termostat}} \rho = \text{Tr}_{\text{termostat}} \left(\sum_{i,\alpha} w_{i,\alpha} P_{\Psi_{i,\alpha}} \right) = \\ &= \sum_{\beta} \langle \beta | \sum_i \sum_{\alpha} w_{i,\alpha} |i, \alpha\rangle \langle i, \alpha | \beta \rangle = \\ &= \sum_{\beta} \sum_i \sum_{\alpha} w_{i,\alpha} \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle |i\rangle \langle i| = \sum_i \sum_{\alpha} w_{i,\alpha} |i\rangle \langle i| = \\ &= \sum_i \left(\sum_{\alpha} w_{i,\alpha} \right) |i\rangle \langle i| = \sum_i w_i |i\rangle \langle i| \end{aligned} \quad (11.52)$$

gdzie :

$$w_i = \sum_{\alpha} w_{i,\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\Omega(\tilde{E}_{i,\alpha})} \quad (11.53)$$

11.4 Kwantowy wielki zespół kanoniczny

W analogii do przypadku klasycznego :

$$w_{N,i} = \frac{1}{\Xi(T, V, \mu)} \exp(-\beta(E_{N,i} - \mu N)) \quad (11.54)$$

Kwantową wielką kanoniczną sumę statystyczną wyznaczamy z warunku unormowania :

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_i w_{N,i} = 1 \Rightarrow \Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp(-\beta(E_{N,i} - \mu N)) \quad (11.55)$$

Kwantową wielką kanoniczną sumę statystyczną możemy zapisać w postaci równoważnej :

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \langle N, i | \exp(-\beta(E_{N,i} - \mu N)) | N, i \rangle = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \langle N, i | \exp(-\beta(\hat{H}_{N,i} - \mu \hat{N})) | N, i \rangle = \\ &= \text{Tr}(\exp(-\beta(\hat{H}_N - \mu \hat{N})))\end{aligned}\quad (11.56)$$

Łatwo sprawdzić, że zachodzi analogiczny do przypadku klasycznego związek

$$\Omega(T, V, \mu) = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi(T, V, \mu) \quad (11.57)$$

11.5 Kwantowe gazy doskonałe - wprowadzenie

Rozważymy gaz doskonały składający się z N identycznych cząsteczek zamkniętych w naczyniu V . Hamiltonian układu ma postać :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \quad (11.58)$$

gdzie : \hat{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 wchodzi jedynie do członu potencjalnego, który nie występuje w przypadku gazów doskonałych.

W przyrodzie wyróżniamy dwa rodzaje układów identycznych cząstek:

- układ cząsteczek o spinie całkowitym (całkowita krotność \hbar). Układ ten jest opisywany funkcją symetryczną względem przestawienia współrzędnych dowolnej pary cząsteczek. Cząsteczki takie nazywamy bozonami, a statystykę je opisującą statystyką Bosego- Einsteina.
- układ cząsteczek o spinie połówkowym (nieparzystej krotności $\frac{\hbar}{2}$). Układ ten jest opisywany 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,

$$\vec{p} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \hbar}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad (11.59a)$$

$$n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (11.59b)$$

zaś s_z stanowi spin cząsteczki. Energia pojedynczej cząsteczki wyraża się wzorem :

$$\epsilon_k = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (11.60)$$

i nie zależy od jej stanu spinowego.

W granicy objętości dążącej do nieskończoności sumowanie po stanach jednocząsteczkowych k może być zastąpione całkowaniem po pędach i sumowaniem po stanach spinowych :

$$\sum_k \rightarrow \frac{V}{h^3} \sum_{s_z=-s}^s \int d\vec{p} \quad (11.61)$$

Stan układu N nieoddziałujących cząsteczek może być określony w sposób jednoznaczny poprzez podanie liczb określających obsadzenia poszczególnych stanów jednocząsteczkowych $\{n_k\}$, przy czym całkowita energia i liczba cząsteczek wyrażają się w następujący sposób poprzez $\{n_k\}$:

$$E = \sum_k n_k \epsilon_k \quad (11.62)$$

$$N = \sum_k n_k \quad (11.63)$$

gdzie wykonujemy sumowanie po stanach jednocząsteczkowych.

Dopuszczalne wartości n_k są zależne od rodzaju statystyki, jakim podlegają rozpatrywane cząstki :

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

Wprowadzimy teraz postać rozkładów Fermiego-Diraca i Bosego- Einsteina. Wykorzystamy w tym celu wielki zespół kanoniczny :

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp(-\beta(E_{N,i} - \mu \cdot N)) \quad (11.64)$$

Przepisujemy powyższy wzór wykorzystując definicję aktywności :

$$z = \exp(\beta\mu) \quad (11.65)$$

uzyskując :

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i z^N \exp(-\beta E_{N,i}) \quad (11.66)$$

Stosujemy teraz wzory (11.62) i (11.63) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_k n_k = N}} z^{\sum_k n_k} \exp(-\beta(\sum_k n_k \epsilon_k)) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_n n_k = N}} \prod_k (z \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon_k))^{n_k} = \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \prod_k (z \exp(-\beta \epsilon_k))^{n_k} = \prod_k (\sum_{n_k} (z \exp(-\beta \epsilon_k))^{n_k}) \end{aligned} \quad (11.67)$$

Uwzględniając dopuszczalne zakresy zmienności n_k uzyskujemy

$$\Xi(T, V, \mu) = \begin{cases} \prod_k \frac{1}{1 - z \cdot \exp(-\beta \epsilon_k)} & \text{dla statystyki B.E.} \\ \prod_k (1 + z \exp(-\beta \epsilon_k)) & \text{dla statystyki F.D.} \end{cases} \quad (11.68)$$

Jak łatwo obliczyć logarytm naturalny wielkiej kanonicznej sumy statystycznej wynosi :

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = \begin{cases} -\sum_k \ln(1 - z \cdot \exp(-\beta \epsilon_k)) & \text{dla B.E.} \\ \sum_k \ln(1 + z \cdot \exp(-\beta \epsilon_k)) & \text{dla F.D.} \end{cases} \quad (11.69)$$

Średnia liczba cząstek w układzie :

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N \cdot z^N Q(T, V, N)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q(T, V, N)} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(T, V, \mu) = \begin{cases} \sum_k \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_k - \mu)) - 1} & \text{dla B.E.} \\ \sum_k \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_k - \mu)) + 1} & \text{dla F.D.} \end{cases} \quad (11.70)$$

Podobnie można obliczyć średnią liczbę cząsteczek w stanie jednocząsteczkowym l

$$\langle n_l \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_k n_k = N}} n_l \exp(-\beta \sum_k n_k \epsilon_k) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} \ln \Xi \quad (11.71)$$

Wykorzystując tenże wzór uzyskujemy jawne postacie statystyk kwantowych:

$$\langle n_l \rangle = \begin{cases} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_l - \mu)) - 1} & \text{dla B.E.} \\ \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_l - \mu)) + 1} & \text{dla F.D.} \end{cases} \quad (11.72)$$

Ponieważ w przypadku fermionów $0 \leq n_k \leq 1$ to wartość średnia również musi spełniać ten warunek. Jest on spełniony dla dowolnego $z \geq 0$ co prowadzi do wniosku, że potencjał chemiczny gazu fermionów może być dowolny.

W przypadku bozonów $n_k \geq 0$ i tą samą nierówność musi spełniać wartość średnia więc :

$$\exp(\beta(\epsilon_k - \mu)) - 1 \geq 0 \quad (11.73)$$

$$\beta(\epsilon_k - \mu) \geq 0 \quad (11.74)$$

czyli :

$$\mu \leq \epsilon_k \quad (11.75)$$

Ze względu na fakt, iż nierówność powyższa musi być spełniona dla wszystkich stanów k a najniższą energię posiada stan podstawowy posiadający energię 0

$$\mu \leq 0 \quad (11.76)$$

Średnia liczba cząsteczek w układzie o pędach znajdujących się w przedziale między \vec{p} a $\vec{p} + d\vec{p}$ wyraża się wzorem :

$$dN_{\vec{p}} = \frac{V}{h^3} g \frac{1}{\exp(\beta \epsilon_{\vec{p}}) z^{-1} \mp 1} d\vec{p} \quad (11.77)$$

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

$$dN_p = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{V}{h^3} g \frac{1}{\exp(\beta\epsilon_{\vec{p}}) \mp 1} p^2 \sin\theta_p d\varphi_p d\theta_p dp = \frac{4\pi V g}{h^3} \frac{p^2 dp}{\exp(\beta(\epsilon_p - \mu)) \mp 1} \quad (11.78)$$

Wzór ten jest odpowiednikiem rozkładu Maxwella w klasycznej mechanice statystycznej.

$$dN_{p,M} = \frac{4\pi V g}{h^3} n \lambda^3 p^2 \exp(-\beta\epsilon_p) dp \quad (11.79)$$

Zauważmy, że w przypadku gdy $\exp(\beta\mu) \ll 1$

$$\frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_p - \mu)) \mp 1} \approx \exp(\beta\mu) \exp(-\beta\epsilon_p) \quad (11.80)$$

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) :

$$\begin{aligned} N &= \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \exp(\beta\mu) \exp(-\beta\epsilon_k) = \\ &= \exp(\beta\mu) \frac{V}{h^3} \int \exp(-\beta\epsilon_p) d\vec{p} = \exp(\beta\mu) \frac{V}{\lambda^3} \end{aligned} \quad (11.81)$$

Stąd :

$$\exp(\beta\mu) = \lambda^3 \frac{N}{V} = \lambda^3 n \quad (11.82)$$

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.

Wyznamy równanie stanu gazu kwantowego. W tym celu całkujemy dN_p po wszystkich dopuszczalnych wartościach modułu pędu :

$$N = \frac{4\pi g V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2}{\exp(\beta(\epsilon_p - \mu)) \mp 1} dp = \frac{2^{\frac{5}{2}} \pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) \mp 1} d\epsilon \quad (11.83)$$

W sposób analogiczny możemy obliczyć energię wewnętrzną jako wartość średnią całkowitej energii kinetycznej :

$$U = \int_0^\infty \epsilon dN_\epsilon = \frac{2^{\frac{5}{2}} \pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) \mp 1} d\epsilon \quad (11.84)$$

Z drugiej strony wykorzystując wzór $pV = -\Omega = k_B T \ln \Xi$ otrzymujemy w granicy dużych objętości układu

$$\begin{aligned} \beta pV &= \mp \frac{2^{\frac{5}{2}} \pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 \mp \exp(-\beta(\epsilon - \mu))) d\epsilon = \\ &= \frac{2}{3} \beta \left(\frac{2^{\frac{5}{2}} \pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}} (\mp \exp(-\beta(\epsilon - \mu)))}{\mp \exp(-\beta(\epsilon - \mu)) + 1} d\epsilon \right) \\ &= \frac{2}{3} \beta \frac{2^{\frac{5}{2}} \pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) \mp 1} d\epsilon \end{aligned} \quad (11.85)$$

Porównując ze wzorem na energię wewnętrzną uzyskujemy :

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (11.86)$$

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 (11.83)

$$I = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) \mp 1} d\epsilon \quad (11.87)$$

W pierwszym kroku dokonujemy przekształcenia do postaci

$$I = \frac{1}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty z \frac{x^{\frac{1}{2}}}{\exp(x) \mp z} dx \quad (11.88)$$

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

$$I \approx z \left(\int_0^\infty x^{1/2} \exp(-x) dx \pm \int_0^\infty x^{1/2} \exp(-2x) dx \right) = z \left(\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \pm z s^{-3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \right) \quad (11.89)$$

Po podstawieniu do wzoru na N uzyskujemy

$$N = \frac{Vg}{\lambda^3} z (1 \pm z 2^{-3/2}) \quad (11.90)$$

co możemy zapisać jako

$$n\lambda^3 = gz \pm \frac{gz^2}{2^{3/2}} \quad (11.91)$$

W oparciu o ten wzór wyznaczmy postać aktywności w funkcji n . Przyjmijmy, że z dokładnością do wyrazów kwadratowych w n mamy

$$z = \frac{n\lambda^3}{g} + \alpha n^2 + O(n^3) \quad (11.92)$$

gdzie współczynnik α należy wyznaczyć. Po podstawieniu do wzoru (11.91) uzyskujemy związek

$$n\lambda^3 = n\lambda^3 + \alpha gn^2 \pm \frac{n^2 \lambda^6}{2^{3/2} g} + O(n^3) \quad (11.93)$$

skąd

$$\alpha = \mp \frac{\lambda^6}{2^{3/2} g^2} + O(n) \quad (11.94)$$

co daje następującą postać rozwinięcia wirialnego aktywności

$$z = \frac{n\lambda^3}{g} \mp \frac{n^2 \lambda^6}{g^2 2^{3/2}} + O(n^3) \quad (11.95)$$

Analogicznego rozwinięcia jak w (11.89) dokonamy w całce występującej we wzorze (11.85) uzyskując

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp(\beta\epsilon)z^{-1} \mp 1} d\epsilon = \frac{1}{\beta^{\frac{5}{2}}z} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}}}{\exp(x) \mp z} dx = \\ &= \frac{z}{\beta^{\frac{5}{2}}} \left(\int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} \exp(-x) dx \pm z \int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} \exp(-2x) dx + O(z^2) \right) = \\ &= \frac{z}{\beta^{\frac{5}{2}}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \left(1 \pm \frac{z}{2^{\frac{5}{2}}} + O(z^2)\right) \end{aligned} \quad (11.96)$$

Podstawiając postać aktywności (11.92) uzyskujemy następujący wzór na ciśnienie

$$p = \frac{g}{\beta\lambda^3} \left(\frac{n\lambda^3}{g}\right) \left(1 \mp \frac{n\lambda^3}{g2^{\frac{5}{2}}}\right) \left(1 \pm \frac{n\lambda^3}{g2^{\frac{5}{2}}}\right) \quad (11.97)$$

i ostatecznie

$$p = nk_B T \left(1 \mp \frac{n\lambda^3}{g} \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}}\right) + O(n^3) \quad (11.98)$$

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.

11.6 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 umożliwi 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

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0 \Rightarrow \mu = 0 \quad (11.99)$$

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

$$\langle n_l \rangle = \frac{1}{\exp(\beta\epsilon_l) - 1} \quad (11.100)$$

gdzie zgodnie z warunkiem (11.99) potencjał chemiczny położyliśmy równy zeru. Uwzględniając wzór na energię fotonu

$$\epsilon_l = \hbar\omega_l \quad (11.101)$$

uzyskujemy tzw. rozkład Plancka

$$\langle n_l \rangle = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_l) - 1} \quad (11.102)$$

Aby uzyskać wzór na średnią liczbę fotonów we wnęce musimy dokonać wysumowania po wszystkich możliwych stanach jednocząstkowych

$$\sum_l f(\epsilon_l) = \sum_{\vec{k}} \sum_e f(\epsilon_{\vec{k}}) = 2 \cdot \sum_{\vec{k}} f(\epsilon_{\vec{k}}) \quad (11.103)$$

Dla dużego układu możemy dokonać przejścia z sumowania na całkowanie. W ten sposób

$$\sum_l f(\epsilon_l) = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^2} \int f(\epsilon_{\vec{k}}) d\vec{k} \quad (11.104)$$

Ponieważ energia zależy jedynie od modułu wektora falowego

$$\epsilon = \hbar \cdot \omega = \hbar \cdot c \cdot k \quad (11.105)$$

więc możemy wykonać całkowanie po kątach uzyskując

$$2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int f(\hbar ck) k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \int f(\hbar ck) k^2 dk \quad (11.106)$$

Przechodząc następnie od wektora falowego do częstości otrzymujemy wzór na średnią ilość fotonów w przedziale częstości ω do $\omega + d\omega$:

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \quad (11.107)$$

Całkowitą liczbę fotonów uzyskamy całkując po wszystkich możliwych wartościach częstości

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} d\omega = \\ &= \frac{V (k_B T)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2}{\exp(x) - 1} dx = \frac{V (k_B T)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \zeta(3) \Gamma(3) \approx 2,4 \frac{V (k_B T)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \end{aligned} \quad (11.108)$$

Występująca w powyższym wzorze funkcja ζ nosi nazwę funkcji dzeta Riemanna i jest definiowana dla $z > 0$ za pomocą całki lub szeregu

$$\zeta(z) = \frac{1}{\Gamma(z)} \int_0^\infty \frac{t^{z-1}}{\exp(t) - 1} dt = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^z} \quad (11.109)$$

Wymnażając wzór (11.107) przez energię fotonu uzyskujemy wzór Plancka wyrażający widmową gęstość energii, tzn. ilość energii gazu fotonów na przedział częstości $d\omega$.

$$\frac{d\epsilon_\omega}{d\omega} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \quad (11.110)$$

Wyznamy położenie maksimum tego rozkładu. Warunek ekstremum ma postać

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d\epsilon_\omega}{d\omega} = \left(\frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right)' = \\ &= \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{3\omega^2 (\exp(\beta\hbar\omega) - 1) - \beta\hbar\omega^3 \exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \end{aligned} \quad (11.111)$$

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

$$3(\exp(\beta\hbar\omega_{max}) - 1) - \beta\hbar\omega_{max} \exp(\beta\hbar\omega_{max}) = 0 \quad (11.112)$$

$$3 - \beta\hbar\omega_{max} = 3 \exp(-\beta\hbar\omega_{max}) \quad (11.113)$$

Rozwiązanie numeryczne tego równania daje związek :

$$\omega_{max} = 2,821 \cdot \frac{k_B T}{\hbar} \quad (11.114)$$

co oznacza że częstość promieniowania odpowiadającego maksimum gęstości widmowej energii rośnie liniowo z temperaturą. Prawo to nosi nazwę prawa przesunięcia Wiena.

Rozpatrzmy 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

$$\frac{d\epsilon_\omega}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T \quad (11.115)$$

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 jedynekę występującą w mianowniku uzyskując tzw. wzór Wiena

$$\frac{d\epsilon_\omega}{d\omega} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (11.116)$$

Wyznamy wielkości termodynamiczne dla gazu fotonów. W tym celu musimy znaleźć postać wielkiego potencjału kanonicznego.

$$\Omega = \frac{1}{\beta} \sum_i \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i)) \quad (11.117)$$

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

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1}{\beta} \frac{V}{(2\pi)^3} 2 \frac{4\pi}{c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) d\omega = \\ &= \frac{V}{\beta\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) d\omega = \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - \exp(-x)) dx = \frac{V}{3\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \int_0^\infty \frac{x^3}{1 - \exp(-x)} dx = \\ &= \frac{V}{3\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \zeta(4) \Gamma(4) = -\frac{V}{2\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \frac{6\pi^4}{90} = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} V T^4 \end{aligned} \quad (11.118)$$

gdzie została wprowadzona stała σ

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \quad (11.119)$$

nosząca nazwę stałej Stefana-Boltzmann'a. Ze względu na warunek (11.99) wielki potencjał kanoniczny jest tożsamy z energią swobodną Helmholtza

$$F = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4 \quad (11.120)$$

Znając potencjał możemy wyznaczyć wielkości termodynamiczne

- $S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} VT^3$
- $U = F + T \cdot S = 4 \frac{\sigma}{c} VT^4$. Zależność energii wewnętrznej gazu fotonów od czwartej potęgi temperatury nosi nazwę prawa Boltzmann'a.
- $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = 16 \frac{\sigma}{c} VT^3$
- $p = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4 = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$ 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 $\epsilon \sim p^2$).

11.7 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

$$dN_p = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} \quad (11.121)$$

Całkowitą liczbę elektronów znajdziemy całkując po pędach od 0 do wartości p_0 odpowiadającej energii najwyższego obsadzonego stanu

$$N = \frac{4\pi g V}{h^3} \int_0^{p_0} p^2 dp = \frac{4\pi V g}{3h^3} p_0^3 \quad (11.122)$$

Możemy stąd wyznaczyć pęd graniczny :

$$p_0 = \left(\frac{3}{4\pi g} \frac{N}{V} \right)^{1/3} h \quad (11.123)$$

i graniczną energię

$$\epsilon_0 = \frac{p_0^2}{2m} = \left(\frac{3}{4\pi g} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \quad (11.124)$$

Zauważmy że jeśli μ_0 oznacza graniczną wartość potencjału chemicznego w $T = 0$, to

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle n_k \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_k - \mu)) + 1} = \begin{cases} 1 & \text{dla } \epsilon_k < \mu_0 \\ 0 & \text{dla } \epsilon_k > \mu_0 \end{cases} \quad (11.125)$$

Oznacza to, że potencjał chemiczny gazu fermionów w temperaturze zera bezwzględnej jest równy granicznej wartości energii elektronu ϵ_0 . Wartość tę nazywa się umownie energią Fermiego lub poziomem Fermiego.

Po pomnożeniu (11.121) przez energię elektronu i wycalkowaniu po wszystkich dopuszczalnych wartościach modułu pędu otrzymujemy energię wewnętrzną w $T = 0$.

$$U = \frac{2\pi g V}{h^3 m} \int_0^{p_0} p^4 dp = \frac{2}{5} \frac{\pi g V}{m h^3} p_0^5 = \frac{3}{5} N \epsilon_0 \quad (11.126)$$

Ciśnienia gazu fermionów znajdziemy korzystając w $T = 0$ ze wzoru (11.86). Wtedy

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_0 = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \frac{h^2}{m} \quad (11.127)$$

Oznacza to że ciśnienie gazu Fermiego-Diraca w temperaturze zera bezwzględnej jest różne od zera (w związku z zakazem Pauliego) i proporcjonalne do gęstości gazu w potęgę $\frac{5}{3}$.

Obecnie przeanalizujemy energię wewnętrzną układu fermionów w temperaturach większych od zera bezwzględnej, jednak na tyle małych by

$$k_B T \ll \epsilon_0 \quad (11.128)$$

Po podstawieniu wyrażenia na energię Fermiego uzyskujemy

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{k_B T m} \right)^{3/2} \gg 1 \quad (11.129)$$

Jest to warunek przeciwny do warunku stosowalności statystyki Maxwella- Boltzmannna. Przypadek ten nazywamy przypadkiem silnej degeneracji. Temperaturę T_0 taką że

$$k_B T = \epsilon_0 \quad (11.130)$$

nazywamy temperaturą zwyrodnienia.

Chcemy wyznaczyć całkowitą energię układu

$$U = \frac{2^{5/2} g V \pi m^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) + 1} d\epsilon \quad (11.131)$$

W tym celu zajmiemy się analizą bardziej ogólnej całki

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\epsilon)}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) + 1} dE \quad (11.132)$$

pamiętając, że w przypadku obliczania energii wewnętrznej $f(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$, zaś w przypadku obliczania średniej liczby cząsteczek $f(\epsilon) = \epsilon^{1/2}$. Dokonujemy podstawienia $\epsilon = k_B T x + \mu$ uzyskując :

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\beta\mu}^\infty \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} k_B T dx = \\ &k_B T \left(\int_{-\beta\mu}^0 \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx + \int_0^\infty \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \right) = \\ &k_B T \left(\int_0^{\beta\mu} \frac{f(\mu - k_B T x)}{\exp(-x) + 1} dx + \int_0^\infty \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \right) \end{aligned} \quad (11.133)$$

Funkcję podcałkową w pierwszej całce przekształcamy wg wzoru

$$\frac{1}{\exp(-x) + 1} = 1 - \frac{1}{\exp(x) + 1} \quad (11.134)$$

uzyskując

$$I = k_B T \left(\int_0^{\beta\mu} f(\mu - k_B T x) dx - \int_0^{\beta\mu} \frac{f(\mu - k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx + \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \right) \quad (11.135)$$

W pierwszej całce dokonujemy zamiany zmiennych $y = \mu - k_B T x$, natomiast sumę dwóch pozostałych całek rozwijamy w szereg Taylora w potęgach $\frac{k_B T}{\mu}$. Wobec (11.128) możemy poprzestać na kilku pierwszych wyrazach, np. dwóch :

$$I \approx \left(\int_0^{\mu} f(y) dy + 2(k_B T)^2 f'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{x}{\exp(x) + 1} dx + \frac{1}{3} (k_B T)^4 f'''(\mu) \int_0^{\infty} \frac{x^3}{\exp(x) + 1} dx \right) \quad (11.136)$$

Widzimy, że aby obliczyć współczynniki rozwinięcia musimy znaleźć jawny wzór na całkę

$$I_{pom} = \int_0^{\infty} \frac{x^{t-1}}{\exp(x) + 1} dx = \int_0^{\infty} x^{t-1} \frac{\exp(-x)}{1 + \exp(-x)} dx \quad (11.137)$$

Licznik funkcji podcałkowej rozpisujemy jako sumę szeregu geometrycznego

$$\begin{aligned} I_{pom} &= \int_0^{\infty} x^{t-1} \exp(-x) \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \exp(-kx) dx = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \int_0^{\infty} x^{t-1} \exp(-(k+1)x) dx = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \int_0^{\infty} x^{t-1} \exp(-lx) dx \end{aligned} \quad (11.138)$$

Dokonujemy zamiany zmiennych $y = l \cdot x$

$$I_{pom} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{1}{l^t} \int_0^{\infty} y^{t-1} \exp(-y) dy \quad (11.139)$$

Występująca we wzorze całka jest równa z definicji funkcji gamma Eulera. Przekształcamy szereg

$$\begin{aligned} I_{pom} &= \Gamma(t) \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^t} = \\ &= \Gamma(t) \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{1}{l^t} - \frac{2}{(2l)^t} \right) = \Gamma(t) \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{1}{l^t} - \frac{2}{2^t} \frac{1}{l^t} \right) = \\ &= \Gamma(t) (1 - 2^{1-t}) \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^t} \end{aligned} \quad (11.140)$$

Szereg jest rozwinięciem funkcji dzeta Riemanna od argumentu t więc ostatecznie

$$I_{pom} = (1 - 2^{1-t}) \Gamma(t) \zeta(t) \quad (11.141)$$

Wyprowadzony wzór pozwala nam znaleźć jawną postać wzoru (11.136)

$$I = k_B T \left(\int_0^{\mu} f(y) dy + (k_B T)^2 f'(\mu) \Gamma(2) \zeta(2) + \frac{7}{24} (k_B T)^4 f'''(\mu) \Gamma(4) \zeta(4) \right) \quad (11.142)$$

Dla energii wewnętrznej uzyskujemy z dokładnością do drugiego wyrazu rozwinięcia

$$U \approx \frac{2^{5/2} \pi g V m^{3/2}}{h^3} \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left(1 + \frac{15}{4} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 \zeta(2) = \right. \\ \left. \frac{2}{5} \frac{\pi g V}{m h^3} (2m\mu)^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2\right) \right) \quad (11.143)$$

Wyznamy teraz rozwinięcie wirialne dla $\frac{U}{N}$. W tym celu wykorzystamy wzór na N :

$$N = \frac{4\pi g V}{3h^3} (2m\mu)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + \dots\right) \quad (11.144)$$

Dzieląc obustronnie przez wzór (11.122) uzyskujemy

$$1 = \left(\frac{\mu}{\epsilon_0}\right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} + \dots\right) \quad (11.145)$$

co możemy zapisać w postaci równoważnej

$$\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^{3/2} = \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + \dots\right) \quad (11.146)$$

Poszukamy $\frac{k_B T}{\mu}$ w postaci rozwinięcia względem $\frac{k_B T}{\epsilon_0}$

$$\frac{k_B T}{\mu} = \frac{k_B T}{\epsilon_0} \left(1 + a \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right) + b \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2 + \dots\right) \quad (11.147)$$

Współczynniki a i b wyznaczmy podstawiając do wzoru (11.146)

$$\left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^{3/2} \left(1 + a \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right) + b \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2 + \dots\right)^{3/2} = \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2 + \dots\right) \quad (11.148)$$

Widać zatem, że $a = 0$, $b = \frac{\pi^2}{12}$ i stąd wykorzystując otrzymane rozwinięcie $\frac{k_B T}{\mu}$ oraz wzory (11.143) i (11.144) uzyskujemy z dokładnością do wyrazów kwadratowych w $\frac{k_B T}{\epsilon_0}$

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5} \mu \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2} \approx \\ \frac{3}{5} \epsilon_0 \left(1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2\right)^{-1} \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2} \approx \\ \frac{3}{5} \epsilon_0 \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2\right) \quad (11.149)$$

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.

11.8 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 (11.83) na średnią liczbę cząsteczek w układzie o objętości V , potencjale chemicznym μ i temperaturze T .

$$N = \frac{2^{5/2} \pi g V m^{3/2}}{\beta^{3/2} h^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\exp(x - \beta\mu) - 1} dx \quad (11.150)$$

Z postaci tego wzoru wynika, że

- dla $\mu \rightarrow -\infty$, $N \rightarrow 0$
- dla $\mu = 0$

$$N(T, \mu = 0, V) = \frac{2^{5/2} \pi g V m^{3/2}}{\beta^{3/2} h^3} \frac{\sqrt{\pi i}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (11.151)$$

Oznacza to, że największa liczba bozonów, jaka może się pomieścić w naczyniu o objętości V jest skończona i proporcjonalna do $T^{3/2}$. 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 $\epsilon^{1/2}$, co prowadzi do usunięcia go z sumy, podczas gdy w odróżnieniu od wszystkich pozostałych w granicy $\mu \rightarrow 0$ 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

$$\begin{aligned} N &= \sum_k \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} = \\ &= \frac{g}{\exp(-\beta\mu) - 1} + \sum_{\substack{k \\ \epsilon_k \neq 0}} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} = \\ &= \frac{g}{\exp(-\beta\mu) - 1} + \frac{2^{5/2} \pi g m^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} d\epsilon \end{aligned} \quad (11.152)$$

Wyznamy teraz wartość całki występującej w powyższym wzorze. W tym celu dokonujemy zamiany

zmienniej $x = \beta\epsilon$ a następnie rozwijamy funkcję podcałkową w szereg

$$\begin{aligned}
 I &= \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} d\epsilon = \\
 &= \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} z}{\exp(x)(1 - \exp(-x)z)} dx = \\
 &= \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \sum_{n=0}^\infty x^{\frac{1}{2}} \exp(-x) z^{n+1} \exp(-nx) dx = \\
 &= \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \sum_{n=0}^\infty x^{\frac{1}{2}} z^{n+1} \exp(-(n+1)x) dx = \\
 &= \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty x^{\frac{1}{2}} z^n \exp(-nx) dx
 \end{aligned} \tag{11.153}$$

Dokonujemy zamiany zmiennych $y = n \cdot x$, po czym zmieniamy kolejność sumowania i całkowania

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty y^{\frac{1}{2}} z^n \exp(-y) n^{-\frac{3}{2}} dy = \\
 &= \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{\frac{3}{2}}}
 \end{aligned} \tag{11.154}$$

Wprowadzamy oznaczenie

$$g_t(z) = \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^t} \tag{11.155}$$

co pozwala nam zapisać

$$I = \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) g_{\frac{3}{2}}(z) \tag{11.156}$$

Ostatecznie średnia gęstość cząsteczek wyraża się wzorem

$$\frac{\lambda^3}{g} n = \frac{\lambda^3}{V} \frac{z}{1-z} + g_{\frac{3}{2}}(z) \tag{11.157}$$

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

$$g_{\frac{3}{2}}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612 \tag{11.158}$$

W zależności od wartości $\frac{n\lambda^3}{g}$ uzyskujemy

- dla $\frac{n\lambda^3}{g} < 2,612$ z dokładnością do wyrazów rzędu $\frac{\lambda^3}{V}$

$$\frac{n\lambda^3}{g} = g_{\frac{3}{2}}(z) \tag{11.159}$$

czyli

$$z = g_{\frac{3}{2}}^{-1}\left(\frac{n\lambda^3}{g}\right) \tag{11.160}$$

- dla $\frac{n\lambda^3}{g} > 2,612$, przyjmując

$$z = 1 - \frac{a\lambda^3}{V} + \dots \quad (11.161)$$

uzyskujemy

$$\frac{n\lambda^3}{g} = \frac{\lambda^3}{V} \frac{1 - \frac{a\lambda^3}{V}}{\frac{a\lambda^3}{V}} + g_{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{a\lambda^3}{V}\right) \quad (11.162)$$

Wyznaczamy stąd parametr a :

$$a = \frac{1}{\frac{n\lambda^3}{g} - g_{\frac{3}{2}}(1)} \quad (11.163)$$

Aktywność wyraża się więc wzorem

$$z = \begin{cases} g_{\frac{3}{2}}^{-1}\left(\frac{n\lambda^3}{g}\right) & \text{dla } T > T_0 \\ 1 - \frac{1}{\frac{n\lambda^3}{g} - g_{\frac{3}{2}}(1)} \frac{\lambda^3}{V} & \text{dla } T < T_0 \end{cases} \quad (11.164)$$

gdzie graniczną temperaturę wyznaczamy z warunku

$$\frac{n\lambda_0^3}{g} = g_{\frac{3}{2}}(1) \quad (11.165)$$

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 energetyczny. Dla $T < T_0$

$$\langle n_0 \rangle = g \frac{1 - \frac{a\lambda^3}{V}}{\frac{a\lambda^3}{V}} = g \left(\frac{V}{a\lambda^3} - 1 \right) \approx g \frac{V}{a} \quad (11.166)$$

Podstawiamy związek (11.163)

$$\langle n_0 \rangle = \frac{Vg}{\lambda^3} \left(\frac{n\lambda^3}{g} - g_{\frac{3}{2}}(1) \right) = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \quad (11.167)$$

Zarazem liczba cząstek $N_1(T)$ obsadzających stany wzbudzone wynosi

$$N_1(T) = N - \langle n_0 \rangle = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (11.168)$$

W temperaturze T_0 średnio wszystkie cząsteczki obsadzają stany wzbudzone. Zjawisko obsadzania stanu podstawowego przez makroskopową liczbę cząstek 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 cząstek w układzie popełniliśmy wyznaczając potencjał wielki kanoniczny. Stosując rozważania analogiczne jak w przypadku liczby cząstek uzyskujemy

$$\frac{\beta\lambda^3}{g} p = -\frac{\lambda^3}{V} \ln(1 - z) + g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (11.169)$$

Podstawiając wyznaczoną postać aktywności uzyskujemy zależność

$$p = p(n, T) \quad (11.170)$$

Energia wewnętrzna na jedną cząsteczkę w granicy termodynamicznej dana jest wzorem

$$\frac{U}{N} = \begin{cases} \frac{3}{2}k_B T \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(1) & \text{dla } T < T_0 \\ \frac{3}{2}k_B T \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(z) & \text{dla } T > T_0 \end{cases} \quad (11.171)$$

Z kolei ciepło właściwe

$$c_V = \begin{cases} \frac{15}{4}k_B \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(1) & \text{dla } T < T_0 \\ \frac{15}{4}k_B \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(z) - \frac{9}{4}k_B \frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g_{\frac{1}{2}}(z)} & \text{dla } T > T_0 \end{cases} \quad (11.172)$$

Zauważmy, że w $T = T_0$ c_V jest ciągle, 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.

11.9 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

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x) = S_0 \quad S_0 \text{ nie zależy od } x \quad (11.173)$$

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

$$Q = \sum_i \exp(-\beta E_i) = g_0 + g_1 \exp(-\beta\Delta) \quad (11.174)$$

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

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Q = \\ &= -k_B T \ln(g_0 + g_1 \exp(-\beta\Delta)) = -k_B T (\ln g_0 + \ln(1 + \frac{g_1}{g_0} \exp(-\beta\Delta))) \approx \\ &= -k_B T (\ln g_0 + \frac{g_1}{g_0} \exp(-\beta\Delta)) \end{aligned} \quad (11.175)$$

oraz na entropię w niskich temperaturach

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \approx \\ &= k_B \ln \left(g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \right) + k_B T \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)} g_1 \frac{\Delta}{k_B T} \approx \\ &= k_B \left(\ln g_0 + \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) + \frac{g_1}{g_0} \frac{\Delta}{k_B T} \left(1 - \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right) \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \right) \approx \\ &= k_B \left(\ln g_0 + \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \left(1 + \frac{\Delta}{k_B T}\right) \right) \end{aligned} \quad (11.176)$$

Stąd

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = k_B \ln g_0 = S_0 \quad (11.177)$$

a więc uzyskaliśmy na gruncie mikroskopowym potwierdzenie trzeciej zasady termodynamiki. Zauważmy, że w szczególności gdy poziom podstawowy jest niezdegenerowany ($g_0 = 1$) to

$$S(T = 0) = 0 \quad (11.178)$$

Rozdział 12

Model Isinga

12.1 Definicja

Model Isinga - jeden z najpopularniejszych modeli fizyki statystycznej - zaproponowany został w celu mikroskopowej analizy zjawiska ferromagnetyzmu. 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) ułożonych w węzłach d -wymiarowej ($d = 1, 2, 3, \dots$) sieci krystalicznej. Każdemu węzłowi sieci przypisana jest zmienna spinowa s_i mogąca przybierać jedną z dwu wartości

$$s_i = +1 \vee s_i = -1 \quad (12.1)$$

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

$$E(\{s_i\}) = \mathcal{H}(\{s_i\}) = - \sum_{(i,j)} J_{ij} s_i s_j - H \cdot \sum_{i=1}^N s_i \quad (12.2)$$

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 wyznaczmy dokonując wysumowania po wszystkich dopuszczalnych położeniach spinów :

$$Z(T, H, N) = \sum_{\{s_i\}} \exp(\beta \cdot J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} + \beta \cdot H \cdot \sum_{i=1}^N s_i) \quad (12.3)$$

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.

$$s_1 = -s_N = 1 \quad (12.4)$$

lub

$$s_1 = s_N = 1 \quad (12.5)$$

Moment magnetyczny układu definiujemy jako :

$$M = \langle \sum_{i=1}^N s_i \rangle = k_B \cdot T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z(T, H, N) \quad (12.6)$$

Z drugiej strony mamy termodynamiczną zależność

$$M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T \quad (12.7)$$

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

$$G = U - T \cdot S - M \cdot H \quad (12.8)$$

Różniczka magnetycznego potencjału Gibbsa wyraża się jako :

$$dG = -S \cdot dT - M \cdot dH \quad (12.9)$$

Z porównania wzorów (12.6) i (12.7) widać w szczególności, że

$$-k_B \cdot T \cdot \ln Z(T, H, N) = G(T, H, N) \quad (12.10)$$

Obliczymy na początek sumę statystyczną w przypadku, gdy $J = 0$, a na spiny są nałożone swobodne warunki brzegowe. Wówczas hamiltonian

$$\mathcal{H}(\{s_i\}) = -H \cdot \sum_{i=1}^N s_i \quad (12.11)$$

Wtedy suma statystyczna ma postać

$$\begin{aligned} Z(T, H, N) &= \sum_{\{s_i\}} \exp(\beta \cdot H \cdot \sum_{i=1}^N s_i) = \sum_{\{s_i\}} \prod_{i=1}^N \exp(\beta \cdot H \cdot s_i) = \\ &= \left(\sum_{s=\pm 1} \exp(\beta \cdot H \cdot s) \right)^N = (\exp(\beta \cdot H) + \exp(-\beta \cdot H))^N = \\ &= (2 \cdot \cosh(\beta H))^N \end{aligned} \quad (12.12)$$

a średnia wartość k -tego spinu wynosi

$$\begin{aligned} \langle s_k \rangle &= \frac{\sum_{\{s_i\}} s_k \exp(\beta \cdot H \cdot \sum_{j=1}^N s_j)}{\sum_{\{s_i\}} \exp(\beta \cdot H \cdot \sum_{j=1}^N s_j)} = \\ &= \frac{\exp(\beta \cdot H) - \exp(-\beta \cdot H)}{\exp(\beta \cdot H) + \exp(-\beta \cdot H)} = \operatorname{tgh}(\beta \cdot H) \end{aligned} \quad (12.13)$$

Moment magnetyczny układu wynosi :

$$M = k_B \cdot T \cdot \frac{\partial \ln Z(T, H, N)}{\partial H} = N \cdot \operatorname{tgh}(\beta \cdot H) \quad (12.14)$$

Magnetyzację definiujemy jako stosunek momentu magnetycznego układu do liczby spinów tworzących układ. Dla układu nieoddziaływujących spinów uzyskujemy

$$m = \frac{M}{N} = \operatorname{tgh}(\beta \cdot H) \quad (12.15)$$

Zauważmy, że dla $T > 0$ mamy :

$$m(T, H = 0) = 0 \quad (12.16)$$

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 :

$$\mathcal{H}(\{s_i\}) = -J \cdot \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} \quad (12.17)$$

co prowadzi do następującego wzoru na sumę statystyczną

$$Z(T, H = 0, N) = \sum_{\{s_i\}} \exp(\beta \cdot J \cdot \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}) \quad (12.18)$$

Przyjmijmy oznaczenie pomocniczne

$$K = \beta \cdot J \quad (12.19)$$

co pozwala nam zapisać

$$\begin{aligned} \sum_{s_i} \exp(K \cdot \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}) &= \\ \sum_{s_1} \dots \sum_{s_{N-1}} \sum_{s_N} s_N \exp(K \cdot \sum_{i=1}^{N-2} s_i s_{i+1}) \exp(K \cdot s_{N-1} s_N) &= \\ \sum_{s_1} \dots \sum_{s_{N-1}} \exp(K \cdot \sum_{i=1}^{N-2} s_i s_{i+1}) \sum_{s_N} \exp(K \cdot s_{N-1} s_N) &= \\ \sum_{s_1} \dots \sum_{s_{N-1}} \exp(K \cdot \sum_{i=1}^{N-2} s_i s_{i+1}) \cdot 2 \cdot \cosh(K \cdot s_{N-1}) & \end{aligned} \quad (12.20)$$

Zauważmy jednak, że wobec parzystości cosinusa hiperbolicznego ostatni człon wzoru jest w rzeczywistości niezależny od s_{N-1} . Uzyskujemy dzięki temu prosty wzór rekurencyjny

$$Z(T, H = 0, N) = 2 \cdot \cosh K \cdot Z(T, H = 0, N - 1) \quad (12.21)$$

Ze względu na sposób jego wyprowadzenia obowiązuje on dla $N > 2$. Sumę statystyczną dla układu dwuspinowego musimy obliczyć oddzielnie.

$$Z(T, H = 0, 2) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \exp(K \cdot (s_1 + s_2)) = 2 \cdot \sum_{s_1} \cosh(K \cdot s_1) = 4 \cosh(K) \quad (12.22)$$

Opierając się na wzorach (12.21) i (12.22) możemy zapisać jawny wzór na sumę statystyczną :

$$Z(T, H = 0, N) = 2 \cdot (2 \cdot \cosh(K))^{N-1} \quad (12.23)$$

Bezpośrednio uzyskujemy stąd energię swobodną Gibbsa

$$G(T, H = 0, N) = -\frac{1}{\beta} (\ln 2 + (N - 1) \ln(2 \cosh K)) \quad (12.24)$$

co w granicy termodynamicznej daje

$$g(T, H = 0) = \lim_{\infty} \frac{G(T, H, N)}{N} = -\frac{1}{\beta} \ln(2 \cosh K) \quad (12.25)$$

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

$$s_{N+1} = s_1 \quad (12.26)$$

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 :

$$Z(T, H, N) = \sum_{\{s_i\}} \exp(K \cdot \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} + B \cdot \sum_{i=1}^N s_i) \quad (12.27)$$

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

$$L(s_i, s_{i+1}) = \exp(K \cdot s_i s_{i+1} + \frac{B}{2} (s_i + s_{i+1})) \quad (12.28)$$

Wówczas sumę statystyczną możemy zapisać w postaci

$$Z(T, H, N) = \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} L(s_1, s_2) \cdot L(s_2, s_3) \dots L(s_{N-1}, s_N) \cdot L(s_N, s_1) \quad (12.29)$$

Zauważmy, iż jest to iloczyn macierzy \mathcal{L} o elementach :

$$\mathcal{L} = \begin{bmatrix} L(1, 1) & L(+1, -1) \\ L(-1, 1) & L(-1, -1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(K+B) & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(K-B) \end{bmatrix} \quad (12.30)$$

Uzyskujemy w ten sposób :

$$Z(T, H, N) = \sum_{s_1} (\mathcal{L}^N)_{s_1, s_1} = \text{Tr}(\mathcal{L}^N) \quad (12.31)$$

Macierz \mathcal{L} jest symetryczna; można ją sprowadzić do postaci diagonalnej. Ślad tej macierzy możemy więc wyznaczyć jako sumę jej wartości własnych.

$$\text{Tr}(\mathcal{L}^N) = \sum_{\alpha} \overline{\lambda_{\alpha}} \quad (12.32)$$

Ponieważ wartość własna N -tej potęgi macierzy diagonalnej $\overline{\lambda_{\alpha}}$ jest równa N -tej potędze wartości własnej macierzy wyjściowej tj.

$$\overline{\lambda_{\alpha}} = \lambda_{\alpha}^N \quad (12.33)$$

więc otrzymujemy

$$Z(T, H, N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N \quad (12.34)$$

Wyznamy wartości własne macierzy \mathcal{L} z równana wiekowego :

$$\begin{vmatrix} \exp(K+B) - \lambda & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(K-B) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (12.35)$$

co prowadzi do równania kwadratowego na λ_{α}

$$\lambda^2 - 2 \cdot \lambda \exp(K) \cosh(B) + 2 \cdot \sinh(2K) = 0 \quad (12.36)$$

o rozwiązaniu

$$\lambda_{12} = \exp(K) \cosh(B) \pm \sqrt{\exp(2K) \sinh^2 B + \exp(-2K)} \quad (12.37)$$

Zauważmy :

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} < 1 \quad (12.38)$$

Wyznamy teraz energię swobodną w granicy termodynamicznej :

$$\begin{aligned} g &= -\frac{1}{\beta} \lim_{\infty} \frac{\ln Z(T, H, N)}{N} = -\frac{1}{\beta} \lim_{\infty} \frac{\ln(\lambda_1^N + \lambda_2^N)}{N} = \\ &= -\frac{1}{\beta} \lim_{\infty} \frac{\ln(\lambda_1 \cdot (1 + (\frac{\lambda_2}{\lambda_1})^N))}{N} = -\frac{1}{\beta} \lim_{\infty} (\ln(\lambda_1) + \frac{\ln(1 + (\frac{\lambda_2}{\lambda_1})^N)}{N}) \end{aligned} \quad (12.39)$$

Ponieważ przy $N \rightarrow \infty$ stosunek $(\frac{\lambda_2}{\lambda_1})^N$ dąży do zera, więc zgodnie z własnościami logarytmu drugi składnik pod znakiem granicy musi zniknąć. Stąd :

$$g(T, H) = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda_1 = -\frac{1}{\beta} \ln(\exp(K) \cosh(B) + \sqrt{\exp(2K) \sinh^2 B + \exp(-2K)}) \quad (12.40)$$

W przypadku $H = 0$ uzyskujemy :

$$g(T, H = 0) = -\frac{1}{\beta} \ln(2 \cosh K) \quad (12.41)$$

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.

Wyznamy teraz wielkości termodynamiczne dla modelu Isinga w przypadku bez przyłożonego pola zewnętrznego. Rozpocznemy od energii wewnętrznej układu :

$$U(T, H = 0, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T, H = 0, N) \quad (12.42)$$

Wykorzystamy zależność

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial K}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial K} = J \frac{\partial}{\partial K} \quad (12.43)$$

Stąd :

$$\begin{aligned} U(T, H = 0, N) &= -J \frac{\partial}{\partial K} ((2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N) = \\ &= -J \frac{N(2 \cosh K)^{N-1} 2 \sinh K + N(2 \sinh K)^{N-1} 2 \cosh K}{(2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N} = \\ &= -N \cdot J \cdot \frac{(2 \cosh K)^N \operatorname{tgh} K + (2 \sinh K)^N \operatorname{ctg} K}{(2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N} = \\ &= -N \cdot J \cdot \frac{\operatorname{tgh} K + \operatorname{ctg} K (\operatorname{tgh} K)^N}{1 + (\operatorname{tgh} K)^N} = -N \cdot J \cdot \frac{\operatorname{tgh} K + (\operatorname{tgh} K)^{N-1}}{1 + (\operatorname{tgh} K)^N} = \\ &= -N \cdot J \cdot \operatorname{tgh} K \frac{1 + (\operatorname{tgh} K)^{N-2}}{1 + (\operatorname{tgh} K)^N} \end{aligned} \quad (12.44)$$

W granicy termodynamicznej wobec faktu $|\operatorname{tgh} K| < 1$:

$$u(T, H = 0) = -J \operatorname{tgh} K \quad (12.45)$$

Wyznamy entropię :

$$\begin{aligned} S(T, H = 0, N) &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H=0, N} = \\ &= -\frac{\partial}{\partial T} (-k_B \cdot T \ln((2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N)) = \\ &= k_B \cdot \ln((2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N) + k_B \cdot T \frac{\partial}{\partial T} (\ln((2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N)) \end{aligned} \quad (12.46)$$

Zastępujemy różniczkowanie po T różniczkowaniem po K

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial K}{\partial T} \frac{\partial}{\partial K} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{J}{k_B T}\right) \frac{\partial}{\partial K} = -\frac{J}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial K} = -\frac{K}{T} \frac{\partial}{\partial K} \quad (12.47)$$

co prowadzi do wzoru

$$\begin{aligned} S(T, H = 0, N) &= k_B \cdot \ln((2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N) + \\ &= -k_B \cdot T \cdot \frac{K}{T} \frac{\partial}{\partial K} (\ln((2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N)) \end{aligned} \quad (12.48)$$

Prowadząc dalszy rachunek analogicznie jak w przypadku energii wewnętrznej uzyskujemy :

$$S(T, H = 0, N) = N \cdot k_B \left(\ln(2 \cosh K) + \frac{1}{N} \ln(1 + (\operatorname{tgh} K)^N) - K \operatorname{tgh} K \cdot \frac{1 + (\operatorname{tgh} K)^{N-2}}{1 + (\operatorname{tgh} K)^N} \right) \quad (12.49)$$

W granicy termodynamicznej uzyskujemy :

$$s(T, H = 0) = \lim_{\infty} \frac{S(T, H = 0, N)}{N} = k_B (\ln(2 \cosh K) - K \cdot \operatorname{tgh} K) \quad (12.50)$$

Dla niskich temperatur wzór ten redukuje się do postaci

$$s(T \ll J/k_B, H = 0) \approx k_B (1 + 2K) e^{-2K} \quad (12.51)$$

W powyższego wzoru wynika, że gdy $T \rightarrow 0$ to równieź $s \rightarrow 0$, co jest zgodne z trzecią zasadą termodynamiki.

Zbadamy teraz zachowanie się entropii w granicy $T \rightarrow \infty$, co jest równoważne dążeniu K do zera. Jak łatwo obliczyć :

$$\lim_{K \rightarrow 0} s(T, H = 0) = k_B \ln 2 \quad (12.52)$$

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.

$$\rho(s_1, \dots, s_N) = \rho_1(s_1) \dots \rho_N(s_N) \quad (12.53)$$

Przyjmując, że zachowania wszystkich spinów są identyczne :

$$\rho(s_1, \dots, s_N) = \prod_{i=1}^N p(s_i) \quad (12.54)$$

Zakładamy następnie, że dopuszczalne położenia ustalonego spinu są równoprawdopodobne :

$$p(s_i) = \frac{1}{2} (\delta_{s_i, 1} + \delta_{s_i, -1}) \quad (12.55)$$

Entropia układu spełniającego ww warunki wyraża się wzorem :

$$\begin{aligned} S &= -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \rho \ln \rho = \\ &= -k_B \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \left(\prod_{i=1}^N \left(\frac{\delta_{s_i, 1} + \delta_{s_i, -1}}{2} \right) \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^N \ln \frac{\delta_{s_i, 1} + \delta_{s_i, -1}}{2} \right) = \\ &= -k_B \sum_{i=1}^N \sum_{s_j = \pm 1} \left(\frac{\delta_{s_i, 1} + \delta_{s_i, -1}}{2} \right) \cdot \ln \left(\frac{\delta_{s_i, 1} + \delta_{s_i, -1}}{2} \right) = \\ &= -k_B \cdot N \cdot \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) = N \cdot k_B \cdot \ln 2 \end{aligned} \quad (12.56)$$

Uzyskany wynik wskazuje, iż w granicy $T \rightarrow \infty$ spiny stają się niezależne.

Znając entropię możemy znaleźć ciepło właściwe układu opisywanego modelem Isinga :

$$c_H = T \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_H \Big|_{H=0} = -T \cdot k_B \cdot \frac{K}{T} \left(\frac{2 \sinh K}{2 \cosh K} - \operatorname{tgh} K + K \cdot \frac{1}{\cosh^2 K} \right) = k_B \cdot \frac{K^2}{\cosh^2 K} \quad (12.57)$$

Magnetyzacja :

$$m = - \left(\frac{\partial g}{\partial H} \right)_T = \frac{\sinh B}{(\sinh^2 B + \exp(-4K))^{\frac{1}{2}}} = \frac{\sinh B}{|\sinh B| \cdot \sqrt{1 + \exp(-4K) \sinh^{-2} B}} = \frac{\operatorname{sgn}(\sinh B)}{\sqrt{1 + \exp(-4K) \sinh^{-2} B}} = \frac{\operatorname{sgn}(B)}{\sqrt{1 + \exp(-4K) \sinh^{-2} B}} \quad (12.58)$$

W przypadku braku pola magnetycznego przy temperaturze większej od zera :

$$m(T, H = 0) = 0 \quad (12.59)$$

co oznacza, iż nie występuje spontaniczna magnetyzacja.

Zbadajmy teraz zachowanie układu przy ustalonym polu magnetycznym i temperaturze dążącej do zera. Zachowanie asymptotyczne sinusa hiperbolicznego przy $B \rightarrow \infty$ jest następujące :

$$\sinh B \stackrel{B \rightarrow \infty}{\approx} \operatorname{sgn} B \cdot \exp(|B|) \quad (12.60)$$

W niskich temperaturach wzór (12.58) może więc być zapisany jako :

$$m(T, H) \stackrel{T \rightarrow 0}{\approx} \frac{\operatorname{sgn}(B)}{\sqrt{1 + \exp(-4K) \exp(-2|B|)}} \quad (12.61)$$

W przypadku ferromagnetyka tj. substancji dla której $J > 0$ obie występujące funkcje wykładnicze są zanikające więc

$$\lim_{T \rightarrow 0} m(T, H) = \operatorname{sgn} H \quad (12.62)$$

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 :

$$\lim_{T \rightarrow 0} m = \begin{cases} 0 & \text{dla } 2|J| > |H| \\ \frac{1}{\sqrt{5}} \operatorname{sgn} H & \text{dla } 2|J| = |H| \\ \operatorname{sgn} H & \text{dla } 2|J| < |H| \end{cases} \quad (12.63)$$

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

$$E_{rown} = |J| - \frac{1}{2} 2|H| = |J| - |H| \quad (12.64a)$$

- dla położenia antyrównoległego

$$E_{anty} = -|J| - \frac{1}{2}0|H| = -|J| \quad (12.64b)$$

Układ dąży do minimalizacji swojej energii. W przypadku, gdy $|H| = 2|J|$ energie obu konfiguracji - równoległej i antyrównoległej stają się jednakowe, co sprawia iż współlistnieją w układzie.

Znając postać magnetyzacji możemy znaleźć podatność magnetyczną :

$$\chi(T, H) = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \beta \frac{\exp(-4K) \cosh B}{(\sinh^2 B + \exp(-4K))^{\frac{3}{2}}} \quad (12.65)$$

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 :

$$H_i = H_i(\{s_j\}) = H + \sum_{j \neq i} J_{ij} s_j \quad (12.66)$$

Pole działające na i -ty spin fluktuuje wokół wartości średniej :

$$\langle H_i \rangle = \langle H + \sum_{j \neq i} J_{ij} s_j \rangle = H + \sum_{j \neq i} J_{ij} \langle s_j \rangle \quad (12.67)$$

Wykorzystując definicję magnetyzacji możemy zapisać :

$$\langle H_i \rangle = H + \sum_{i \neq j} J_{ij} m \quad (12.68)$$

W ramach teorii pola średniego wypadkowe pole działające na dany spin zastępujemy przez jego średnią wartość :

$$H_i \rightarrow \langle H_i \rangle \quad (12.69)$$

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 :

$$\langle H_i \rangle = H + J \cdot m \cdot z \quad (12.70)$$

gdzie z oznacza liczbę koordynacyjną.

Z drugiej strony magnetyzację możemy obliczyć wg znanego przepisu

$$\begin{aligned} m = \langle s_p \rangle &= \frac{\sum_{\{s_k\}} s_p \exp(-\beta \cdot \sum_{i=1}^N s_k \langle H_k \rangle)}{\sum_{\{s_k\}} \exp(-\beta \cdot \sum_{i=1}^N s_k \langle H_k \rangle)} = \\ &= \frac{\sum_{s_p} \exp(-\beta \cdot s_p (H + J \cdot m \cdot z)) s_p}{\sum_{s_p} \exp(-\beta \cdot s_p (H + J \cdot m \cdot z))} = \\ &= \operatorname{tgh}(\beta \cdot H + \beta \cdot J \cdot z \cdot m) \end{aligned} \quad (12.71)$$

Uzyskaliśmy w ten sposób równanie na m . Rozważymy czy uzyskane równanie przewiduje występowanie spontanicznej magnetyzacji (tj. dla $H = 0$). Wówczas równanie przybiera postać :

$$m = \operatorname{tgh}(\beta \cdot J \cdot z \cdot m) \quad (12.72)$$

Przeanalizujemy to równanie obliczając pochodną po m prawej strony wzoru :

$$\frac{\partial}{\partial m} (\operatorname{tgh}(\beta \cdot J \cdot z \cdot m)) = \frac{\beta \cdot J \cdot z}{\cosh^2(\beta \cdot J \cdot z \cdot m)} \quad (12.73)$$

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.

$$\left. \frac{\partial}{\partial m} (\operatorname{tgh}(\beta \cdot J \cdot z \cdot m)) \right|_{m=0} = \beta \cdot J \cdot z \quad (12.74)$$

Występuje zatem temperatura krytyczna T_C^{MF} :

$$T_c^{MF} = \frac{J \cdot z}{k_B} \quad (12.75)$$

poniżej której pojawia się spontaniczna magnetyzacja.

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 $T \rightarrow T_C$:

$$m \sim (T_c - T)^\beta \quad (12.76)$$

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 :

$$\operatorname{tgh}\left(\frac{T_c}{T}m\right) \approx \frac{T_c}{T}m - \frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T}\right)^3m^3 \quad (12.77)$$

Po wstawieniu do wzoru (12.72) uzyskujemy :

$$\frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T}\right)^3m^2 = \frac{T_c - T}{T} \quad (12.78)$$

i ostatecznie :

$$m \sim \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}} \quad (12.79)$$

W ramach teorii pola średniego wykładnik krytyczny β jest niezależny od wymiaru układu i równy :

$$\beta^{MF} = \frac{1}{2} \quad (12.80)$$

Dokładna wartość β zależy jednak od wymiaru układu i wynosi

- dla układu dwuwymiarowego

$$\beta = \frac{1}{8} \quad (12.81)$$

- dla układu trójwymiarowego (wynik numeryczny)

$$\beta = 0.32 \quad (12.82)$$

- dla układu o wymiarowości wyższej niż trzy

$$\beta = \frac{1}{2} \quad (12.83)$$