

# Notatki do wykładu z fizyki statystycznej

25 września 2008 roku



# Rozdział 1

## Przedmiot fizyki statystycznej

Fizyka statystyczna jest jednym z filarów fizyki teoretycznej. Przedmiotem jej badań są właściwości układów makroskopowych oraz procesów w nich przebiegających z uwzględnieniem efektów cieplnych. Ze względu na sposób opisu układów wyróżniamy w ramach fizyki statystycznej dwa działy: termodynamikę fenomenologiczną oraz mechanikę statystyczną.

Termodynamika fenomenologiczna nie wnika w atomistyczną strukturę materii i traktuje badany układ jako continuum. Analiza termodynamiczna prowadzi do związków pomiędzy wielkościami makroskopowymi charakteryzującymi układ zarazem nie precyzując wartości każdej z tych wielkości z osobna. Dlatego też związki te mają bardzo ogólny charakter.

W ramach termodynamiki fenomenologicznej wyróżniamy termodynamikę stanów równowagi, zwaną także termostatyką i termodynamikę procesów nieodwracalnych. W pierwszej części niniejszego skryptu przedstawimy podstawy termodynamiki stanów równowagi.

Mechanika statystyczna analizuje właściwości układów makroskopowych w oparciu o ich strukturę mikroskopową. Wyznaczenie wielkości makroskopowych odbywa się poprzez zastosowanie metod statystycznych, w szczególności w wyniku uśredniania odpowiednich wielkości mikroskopowych.

Podobnie jak termodynamika fenomenologiczna także mechanika statystyczna dzieli się na mechanikę statystyczną stanów równowagi zwaną równowagową mechaniką statystyczną oraz na teorię kinetyczną opisującą zjawiska nierównowagowe, w tym dochodzenie układów do stanu równowagi.

Termodynamika stanów równowagi jest zamkniętą teorią układów makroskopowych opartą na kilku założeniach zwanych zasadami termodynamiki. Podczas jej konstrukcji nie trzeba się odwoływać do innych, bardziej mikroskopowych teorii. Świadczy to o jej spójności i elegancji<sup>1</sup>. Mimo tej kompletności termodynamiki równowagowa mechanika statystyczna pozwala nadać niektórym pojęciom termodynamicznym dodatkową interpretację i dzięki temu przyczynia się do ich głębszego zrozumienia. Stanowi ona pomost pomiędzy mikroświatem i makroświatem.

Podstawy równowagowej mechaniki statystycznej przedstawimy w drugiej części skryptu.

---

<sup>1</sup> Z tej właśnie przyczyny tak wielkie wrażenie zrobiła na mnie termodynamika klasyczna. Jest to jedyna uniwersalna teoria fizyczna, co do której jestem przekonany, że w ramach stosowności swoich podstawowych pojęć nie będzie nigdy odrzucona (to pod rozważę sceptyków dla zasady)., Albert Einstein, Zapiski autobiograficzne, Wydawnictwo Znak, Kraków 1996, str.24



## Rozdział 2

# Podstawy termodynamiki stanów równowagi

### 2.1 Układy termodynamiczne

Pod pojęciem *układu termodynamicznego* będziemy rozumieć makroskopową część otaczającego nas świata, to znaczy zbiór makroskopowych ciał fizycznych lub ich fragmentów. Ciała makroskopowe nie wchodzące w skład układu termodynamicznego ale mogące z nim oddziaływać nazywamy jego *otoczeniem*. Otoczenie wyodrębnionego układu termodynamicznego będziemy traktować także jako układ termodynamiczny.

W termodynamice rozważa się układy, które są skończone i przestrzennie ograniczone. Fizyczne rozgraniczenie układu i otoczenia zapewniają *ścianki zewnętrzne*. Oprócz funkcji rozgraniczającej ścianki umożliwiają oddziaływanie układu z otoczeniem. Również sam układ termodynamiczny może być złożony z kilku podukładów. Rozdzielenie poszczególnych podukładów a zarazem ich wzajemne oddziaływanie realizują *ścianki wewnętrzne*. Ścianki będziemy charakteryzować poprzez określenie dopuszczanych przez nie oddziaływań. Klasyfikacją ścianek według tego kryterium zajmiemy się w rozdziale 2.2, natomiast teraz przejdziemy do omówienia pojęcia *stanu równowagi układu termodynamicznego*.

Nawet pobieżne obserwacje układów makroskopowych pokazują, że w ogólnym przypadku określenie ich stanu przy pomocy niewielkiej liczby wielkości może okazać się niemożliwe. Z sytuacją taką mamy do czynienia podczas gwałtownego sprężania gazu zamkniętego w naczyniu. Procesowi temu towarzyszy powstawanie niejednorodności gęstości oraz ich rozchodzenie się. W tej sytuacji do pełnego opisu aktualnego stanu gazu nie wystarcza podanie kilku wielkości odnoszących się do układu jako całości, w tym np. średniej gęstości gazu. Potrzebna jest znacznie bardziej szczegółowa informacja obejmująca między innymi wartości gęstości gazu w różnych punktach naczynia w różnych chwilach czasu.

Określenie stanu układu termodynamicznego ulega istotnemu uproszczeniu w przypadku szczególnie prostej a zarazem niezwykle ważnej klasy tych stanów, zwanych stanami równowagi. *Stanem równowagi* nazywamy stan, który nie ulega zmianom w czasie i nie występują w nim makroskopowe przepływy. Układ będący w stanie równowagi - o ile tylko warunki zewnętrzne nie ulegną zmianie - pozostanie w nim nieskończenie długo. Definiując stan równowagi dokonujemy - jak to zazwyczaj ma miejsce w fizyce teoretycznej - pewnej idealizacji. Po pierwsze zakładamy, że potrafimy dowolnie długo utrzymywać niezmiennie warunki zewnętrzne albo raczej, że w interesującej nas skali czasu warunki te nie ulegają zmianie. Po drugie, nie uwzględniamy wszechobecnych fluktuacji będących nieodłączną cechą każdego układu termodynamicznego. Przejawiają się one w chwilowych zmianach wartości różnych wielkości fizycznych ale efekt ten nie jest brany pod uwagę na rozważanym przez nas makroskopowym poziomie opisu. Do zagadnienia tego powrócimy w drugiej części skryptu dotyczącej mechaniki statystycznej; będziemy wówczas

dysponować narzędziami niezbędnymi do opisu fluktuacji. Obecnie wskazujemy tylko na możliwe źródła ograniczeń - zewnętrzne i wewnętrzne - przydatności przyjętej definicji stanu równowagowego.

W niektórych praktycznych zastosowaniach opis właściwy stanom równowagi możemy stosować również w odniesieniu do stanów de facto nierównowagowych, o ile tylko obserwowalne makroskopowo zmiany zachodzą w skalach czasu znacznie większych od czasu obserwacji. Przykładowo, pewne właściwości szkieł amorficznych analizowane są w ramach teorii stanów równowagi, mimo że w odpowiednio długich skalach czasu układy te podlega zmianom.

Pominięcie w definicji stanu równowagi warunku braku makroskopowych przepływów prowadzi do określenia stanu stacjonarnego. *Stanem stacjonarnym* nazywamy stan, który nie ulega zmianom w czasie. Przykładowo stan drucika w żarówce zasilanej prądem nie jest stanem równowagi, jest natomiast w dobrym przybliżeniu stanem stacjonarnym. Warto dodać, że pojęcie stanu stacjonarnego jest używane w dwóch nieco różnych znaczeniach. W szerszym znaczeniu pojęcie to obejmuje wszystkie stany, które nie ulegają zmianie w czasie, w węższym natomiast - szerzej zresztą rozpowszechnionym w literaturze - tylko te, w których występują makroskopowe przepływy. My będziemy rozumieć stany stacjonarne w tym węższym sensie. Są one przykładem bardzo szerokiej klasy stanów nierównowagowych, których badaniem zajmuje się termodynamika procesów nieodwracalnych.

Szczególnie prosty opis można stosować do układów termodynamicznych znajdujących się w stanie równowagi, jeśli dodatkowo zażądamy by były one przestrzennie jednorodne. Definicja stanu równowagi nie gwarantuje bowiem jednorodności układu. Przykładem jest układ składający się z dwóch współistniejących ze sobą faz, np. ciekłej i krystalicznej. Niejednorodność może zostać wywołana działaniem na układ sił zewnętrznych. Przykładowo, umieszczenie w polu grawitacyjnym naczynia wypełnionego gazem powoduje powstanie niejednorodnego rozkładu gęstości gazu. Źródłem niejednorodności są także ścianki ograniczające układ. Zazwyczaj wpływają one na właściwości układu jedynie w niewielkich od nich odległościach, w tzw. warstwie przypowierzchniowej. Jeśli jednak układ jest dostatecznie duży to zaniedbanie obecności warstwy przypowierzchniowej i założenie jednorodności jest dobrym przybliżeniem w odniesieniu do odpowiednio dużej części układu. Warto jednak zaznaczyć, że w pewnych szczególnych warunkach właściwości wnętrza układu mogą być czule na zmiany właściwości ścianek; jest to sytuacja typowa dla przemian fazowych.

Obecnie skoncentrujemy się na układach jednorodnych. Przyjmujemy, że stan równowagi takiego układu można określić przy pomocy kilku wielkości fizycznych, które nazywamy *parametrami stanu*. Parametry stanu dzielimy na ekstensywne i intensywne.

*Parametry ekstensywne* są proporcjonalne do wielkości układu scharakteryzowanej np. jego masą. Do ważnych parametrów ekstensywnych należą objętość układu  $V$ , liczby moli<sup>1</sup>  $N_i, i = 1, \dots, m$  poszczególnych chemicznych składników układu, energia wewnętrzna  $U$  i entropia  $S$  (te dwie ostatnie wielkości zostaną zdefiniowane w rozdziale trzecim przy okazji omawiania zasad termodynamiki). Ich pomiar odnosi się do całego układu. Parametry ekstensywne będziemy oznaczali dużymi literami. Wartość parametru ekstensywnego układu złożonego z podukładów jest sumą wartości tego parametru w poszczególnych podukładach. Właściwość tę określamy jako addytywność ze względu na podukłady.

*Parametry intensywne* nie zależą od wielkości układu i nie są addytywne ze względu na podukłady. Ich przykładami są temperatura i ciśnienie, których pomiar jest lokalny. Do grupy parametrów intensywnych należą również *parametry właściwe* powstające w wyniku odniesienia wielkości ekstensywnych do wielkości układu. W zależności od obranej charakterystyki wielkości układu mogą to być wielkości molowe, masowe, itd. Oznaczamy je małymi literami. Przykładami wielkości właściwych są

<sup>1</sup>Mol jest jednostką liczności (ilości) materii określoną w układzie SI jako jednostka podstawowa równa liczbie atomów w próbce węgla  $^{12}\text{C}$  o wadze 12 g. Liczba ta - nazywana liczbą Avogadra - jest równa  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ . Przy posługiwaniu się tą wielkością należy podać jakiego rodzaju cząsteczki składają się na układ.

- objętość molowa

$$v = \frac{V}{\sum_{j=1}^m N_j} \quad , \quad (2.1)$$

gdzie  $m$  oznacza liczbę składników

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

$$x_k = \frac{N_k}{\sum_{j=1}^m N_j} \quad , \quad (2.2)$$

- gęstość liczbowa  $k$  - tego składnika

$$n_k = \frac{N_k}{V} \quad , k = 1, \dots, m \quad . \quad (2.3)$$

(w przypadku układu jednoskładnikowego gęstość liczbowa  $n$  jest odwrotnością objętości molowej  $v$ )

W celu opisu stanów równowagi będziemy posługiwać się funkcjami, których argumentami są wyłącznie parametry stanu. Są to tzw. *funkcje stanu*. Wartość funkcji stanu zależy tylko od aktualnego stanu układu i nie zależy np. od sposobu w jaki stan ten został osiągnięty, tzn. nie zależy od historii układu.

Formalizm termodynamiczny można stosować do bardzo różnych układów. Należą do nich ciecze, gazy, metale kryształiczne, magnetyki itd. Ta różnorodność zastosowań świadczy o ogólności formalizmu termodynamicznego. Jednak w celu zrozumienia struktury termodynamiki dobrze jest zacząć od nieskomplikowanego przypadku, gdyż wtedy konstrukcja teorii staje się szczególnie przejrzysta. Z tej przyczyny rozważania rozpoczniemy od pewnego wyidealizowanego układu zwanego *prostym układem termodynamicznym*. Pod tym pojęciem rozumiemy układ termodynamiczny, który jest elektrycznie i magnetycznie obojętny, nieczynnny chemicznie i który w stanie równowagi jest makroskopowo jednorodny i izotropowy. Warto zauważyć, że jednorodność i izotropowość implikują brak zewnętrznych pól sił i możliwość zaniedbania wpływu ścianek, czyli tzw. efektów brzegowych.

Doświadczenie uczy, że do opisu stanu równowagi jednoskładnikowego prostego układu termodynamicznego wystarczy określenie trzech parametrów stanu. W szczególności mogą to być trzy parametry ekstensywne: energia wewnętrzna  $U$  (zostanie ona wkrótce zdefiniowana przy okazji omawiania pierwszej zasady termodynamiki), objętość układu  $V$  oraz liczba moli  $N$  substancji tworzącej układ. W przypadku prostego układu  $m$ -składnikowego niezależnymi parametrami mogą być  $U$ ,  $V$  oraz liczby moli  $N_i, i = 1, \dots, m$  poszczególnych składników. Aby wprowadzić pojęcie energii wewnętrznej należy najpierw zdefiniować różne rodzaje ścianek a zatem różne rodzaje oddziaływań termodynamicznych.

## 2.2 Oddziaływania termodynamiczne

Oddziaływania pomiędzy otoczeniem i układem, a także oddziaływania pomiędzy poszczególnymi podukładami nazywamy *oddziaływaniami termodynamicznymi*. Zmiana oddziaływania termodynamicznego powoduje zazwyczaj zmianę stanu układu.

Oddziaływania termodynamiczne dzielimy na trzy grupy: oddziaływania materialne, mechaniczne i termiczne.

*Oddziaływanie materialne* polega na wymianie materii pomiędzy układem i otoczeniem. Jednym ze skutków oddziaływań materialnych jest zmiana składu chemicznego układu. Ze względu na dopuszczenie oddziaływań materialnych wyróżniamy ścianki nieprzepuszczalne i półprzepuszczalne. *Ścianka nieprzepuszczalna* całkowicie uniemożliwia wymianę materii. Układ osłonięty ściankami nieprzepuszczalnymi nazywamy *układem zamkniętym*. *Ścianka półprzepuszczalna* umożliwi wymianę tylko określonych składników

chemicznych. Układ, którego ścianka jest przepuszczalna nosi nazwę *układu otwartego* .

Na razie ograniczymy się do rozważań nad układami zamkniętymi.

*Oddziaływanie mechaniczne* związane jest z wykonywaniem przez różnego rodzaju siły makroskopowej pracy nad układem zamkniętym. Są to nie tylko siły mechaniczne wykonujące np. pracę objętościową, lecz również siły elektryczne i magnetyczne. Tych ostatnich nie trzeba brać pod uwagę podczas analizy prostego układu termodynamicznego, ponieważ jest on elektrycznie i magnetycznie obojętny. Natomiast w odniesieniu do plazmy uwzględnienie tych sił staje się koniecznością.

*Oddziaływanie termiczne* obejmuje oddziaływanie pomiędzy układem i otoczeniem różne od oddziaływania mechanicznego.

Po określeniu oddziaływań termodynamicznych możemy dokonać klasyfikacji ścianek. Odbywa się ona ze względu na możliwość lub niemożność realizacji określonego typu oddziaływania w obecności danej ścianki:

- ze względu na dopuszczenie oddziaływań mechanicznych prowadzących do pracy objętościowej wyróżniamy ścianki ruchome i nieruchome. *Ścianka ruchoma* umożliwia zmianę objętości układu, a co za tym idzie wykonywanie nad układem pracy objętościowej. *Ścianka nieruchoma* nie daje takiej możliwości. Należy pamiętać, że obecność ścianki nieruchomej nie wyklucza oddziaływań mechanicznych innych od tych, którym towarzyszy wykonywanie nad układem pracy objętościowej. W szczególności, nad gazem zamkniętym w naczyniu o niezmienniej objętości może zostać wykonana praca mechaniczna w wyniku wprowadzenia z zewnątrz w ruch mieszadła obracającego się wewnątrz tego naczynia.
- ze względu na dopuszczenie oddziaływań termicznych wyróżniamy ścianki adiabatyczne i diatermiczne. *Ścianka adiabatyczna* dopuszcza zmianę stanu układu jedynie poprzez wykonanie nad układem pracy mechanicznej. *Ścianka* umożliwiająca zmianę stanu układu także w inny sposób nosi nazwę *ścianki diatermicznej* .

Układ o tej właściwości, że otoczenie nie może na niego działać poprzez jakiekolwiek oddziaływanie termodynamiczne nosi nazwę *układu izolowanego* . Definicja ta oznacza w szczególności wymóg osłonięcia układu nieruchomymi ściankami adiabatycznymi. Wykluczenie wszystkich oddziaływań między układem i otoczeniem doprowadzi nas - po uprzednim zdefiniowaniu pojęcia energii wewnętrznej - do wniosku, że energia wewnętrzna układu izolowanego nie ulega zmianom.

## 2.3 Procesy termodynamiczne

Obecność ścianek - zarówno zewnętrznych jak i wewnętrznych - narzuca pewne ograniczenia (więzy) na stany równowagi, w których może przebywać układ termodynamiczny. Zmiana rodzaju ścianek prowadzi do zmiany oddziaływań termodynamicznych czy to między układem a otoczeniem czy to wewnątrz układu. W konsekwencji następuje zmiana stanu termodynamicznego układu. Przejście układu z jednego stanu do drugiego nazywamy *procesem termodynamicznym* lub *przemianą termodynamiczną* . Podkreślamy, że gdy - począwszy od chwili obecnej - będziemy mówić o stanach układu to będziemy mieć na myśli stany równowagi. W przeciwnym przypadku zostanie to osobno zaznaczone.

Badanie zupełnie ogólnych procesów termodynamicznych jest zadaniem skomplikowanym. Przywołajmy tu jeszcze raz przykład gwałtownego sprężania gazu. Zarówno przed rozpoczęciem sprężania jak i po upływie odpowiednio długiego czasu po jego zakończeniu układ znajduje się w stanach równowagi, odpowiednio początkowej i końcowej. W trakcie przechodzenia od stanu początkowego do końcowego



układ nie przebywa w stanach równowagi. Jednak nie zawsze tak musi być i czynnikiem decydującym jest tutaj szybkość przebiegania procesu a dokładniej stosunek skal czasu charakteryzujących przeprowadzany procesu i procesy relaksacji zachodzące w układzie. Jeżeli w skali procesów relaksacji zachodząca w układzie przemiana trwa długo to można przyjąć, że w jej trakcie układ przebywa ciąg stanów równowagi. Dlatego też wyróżniamy szczególną klasę procesów termodynamicznych zwanych *procesami pseudostatycznymi*. Proces nazywamy pseudostatycznym jeżeli w jego trakcie układ przechodzi przez następujące po sobie stany równowagi. Innymi słowy, w trakcie procesu pseudostatycznego układ znajduje się w każdej chwili czasu w stanie równowagi. W tym przypadku przemiana między stanem początkowym i końcowym może być przedstawiona w postaci krzywej w przestrzeni możliwych stanów termodynamicznych układu.

Warunek zachodzenia procesu wzdłuż krzywej w przestrzeni stanów układu oznacza, że zmiany następują w nieskończenie małych krokach a procesy relaksacji przebiegające w układzie doprowadzają go po każdym kroku - tj. po każdej zmianie więzów - do stanu nowej równowagi. Powyższe warunki prowadzą do równoważnej definicji procesu pseudostatycznego jako procesu przebiegającego nieskończenie powoli. A zatem w praktyce dany proces można uznać za pseudostatyczny jeżeli zachodzi w skali czasu znacznie większej niż skala czasu charakteryzująca procesy relaksacji. Zwróćmy jednak uwagę, że ocena czasu relaksacji pozostaje poza domeną termodynamiki i wymaga bardziej szczegółowego, np. mikroskopowego wniknięcia w naturę procesów przebiegających w układzie. Dlatego też powyższe uwagi należy traktować jedynie jako komentarz do termodynamicznej definicji procesu pseudostatycznego.

Wśród przemian pseudostatycznych szczególną rolę odgrywają przemiany kwazistatyczne. Przemiana pseudostatyczna, w czasie której pracę nad układem wykonują jedynie siły utrzymujące układ w równowadze nosi nazwę *przemiany kwazistatycznej*. W szczególności, przemiana polegająca na dostatecznie powolnym mieszaniu gazu mieszadłem jest przemianą pseudostatyczną, ale nie jest przemianą kwazistatyczną. W tym przypadku tarcie wewnętrzne nie przestaje odgrywać roli w miarę spowalniania procesu (w granicy pseudostatycznej) i proces nie staje się kwazistatyczny.

Obecnie powrócimy do zagadnień związanych z oddziaływaniami mechanicznymi i przytoczymy wzory na *pracę nieskończenie małą* wykonywaną nad układem przez różne rodzaje sił zewnętrznych w trakcie procesów kwazistatycznych:

- oddziaływanie prowadzące do zmiany objętości układu charakteryzujemy poprzez podanie nieskończenie małej pracy  $dW_{obj}$  wykonanej nad układem o ciśnieniu  $p$  podczas nieskończenie małej zmiany objętości układu o  $dV$

$$dW_{obj} = -p dV \quad . \quad (2.4)$$

Zwróćmy uwagę, że rozważany proces jest kwazistatyczny i dzięki temu w powyższym wzorze występuje ciśnienie układu  $p$ , które jest funkcją stanu. W przypadku nieskończenie małego procesu niekwazistatycznego wzór na pracę objętościową miałby postać  $DW_{obj} = -p^{zew} dV$ , gdzie  $p^{zew}$  oznacza ciśnienie zewnętrzne wywierane na układ. W ogólności zależy ono także od zmiennych nie będących parametrami stanu układu, nad którym wykonywana jest praca. W przypadku procesu kwazistatycznego  $p^{zew} = p$ .

- oddziaływanie polegające na elektryzacji układu charakteryzujemy poprzez podanie nieskończenie małej pracy  $DW_{el}$ , którą wykonuje nad dielektrykiem zewnętrzne pole elektryczne o natężeniu  $\vec{E}$  podczas kwazistatycznego zwiększania jego dipolowego momentu elektrycznego o  $d\vec{P}$

$$DW_{el} = \vec{E} \cdot d\vec{P} \quad . \quad (2.5)$$

j

- oddziaływanie polegające na magnetyzacji układu charakteryzujemy poprzez podanie nieskończenie małej pracy  $DW_{mag}$ , jaką wykonuje nad magnetykiem zewnętrzne pole magnetyczne o indukcji  $\vec{B}$  przy kwazistatycznym zwiększeniu jego momentu magnetycznego o  $d\vec{M}$

$$dW_{mag} = \vec{B} \cdot d\vec{\mathcal{M}} \quad . \quad (2.6)$$

Na zakończenie tej części przytoczymy definicję procesu odwracalnego. Przemiana jest *odwracalna* jeżeli możliwa jest przemiana odwrotna przywracająca stan początkowy układu i otoczenia. Zwróćmy uwagę, że właśnie istnienie procesów nieodwracalnych jest niezwykle interesującym wnioskiem wynikającym z obserwacji układów makroskopowych. Próba ich wyjaśnienia na gruncie mikroskopowym jest ciągle otwartym problemem fizyki teoretycznej.

Pozostaje do wyjaśnienia kwestia wzajemnych relacji między procesami kwazistatycznymi i odwracalnymi. Czy są to procesy całkowicie niezależne czy też nie? Otóż można pokazać, że procesy kwazistatyczne są odwracalne. Natomiast wynikanie odwrotne, iż procesy odwracalne są kwazistatyczne pozostaje przypuszczeniem .

W literaturze często spotyka się także nieco węższą definicję procesu odwracalnego: proces jest odwracalny, gdy na każdym etapie może ulec odwróceniu w wyniku nieskończenie małej zmiany stanu otoczenia. W tym węższym sensie procesy odwracalne są tożsame z procesami kwazistatycznymi choć -jak wskazaliśmy poprzednio - proces odwracalny w szerszym sensie nie musi być kwazistatyczny, tzn. odwracalny w węższym sensie. W dalszym ciągu odwracalność będziemy rozumieć w węższym sensie i wobec tego będziemy utożsamiać procesy odwracalne i kwazistatyczne.

## Rozdział 3

# Zasady termodynamiki

### 3.1 Zerowa zasada termodynamiki i temperatura empiryczna

W poprzednim rozdziale zostało wprowadzone pojęcie układu termodynamicznego oraz zdefiniowane zostały stany równowagi takiego układu. W zbiorze układów znajdujących się w stanie równowagi wprowadzamy relację równoważności<sup>1</sup> zwaną relacją bycia we wzajemnej równowadze termicznej (cieplnej).

Rozważmy dwa izolowane układy termodynamiczne, każdy spośród których znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej. Mówimy, że układ pierwszy jest w stanie równowagi termicznej (cieplnej) z drugim układem, jeżeli po zetknięciu ich przy pomocy nieruchomej, nieprzepuszczalnej ścianki diatermicznej będą one nadal pozostawać w tych samych stanach, w których były przed diatermicznym zetknięciem. Tak zdefiniowana relacja jest zwrotna i symetryczna. Na podstawie powyższej definicji nie można jednak wyciągnąć wniosku o ewentualnej przechodniości tej relacji. Właściwość ta jest zagwarantowana przez *zerową zasadę termodynamiki*, która - podobnie jak pozostałe trzy zasady - jest uogólnieniem obserwacji doświadczalnych. Brzmi ona następująco:

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

Istnienie w zbiorze wszystkich układów termodynamicznych znajdujących się w stanie równowagi relacji równoważności implikuje występowanie w tym zbiorze podziału na klasy równoważności. W celu uporządkowania klas równoważności wygodnie jest posłużyć się pojęciem temperatury empirycznej. *Temperaturą empiryczną*  $\tau$  nazywamy wzajemnie jednoznaczne odwzorowanie ze zbioru klas równoważności w zbiór liczb rzeczywistych.

W ten sposób wszystkie układy należące do danej klasy równoważności charakteryzują się tą samą temperaturą empiryczną, zaś układy należące do różnych klas mają różną temperaturę empiryczną. Wynika stąd wniosek, że dwa układy są w równowadze termicznej wtedy i tylko wtedy, gdy mają tę samą temperaturę empiryczną. Należy zwrócić uwagę, że temperatura empiryczna nie jest zdefiniowana jednoznacznie. Jeśli bowiem  $\tau$  jest temperaturą empiryczną, zaś  $\Theta$  funkcją różnowartościową to złożenie  $\Theta(\tau)$  jest także temperaturą empiryczną.

Obecnie zastanowimy się nad pomiarem temperatury empirycznej. Każdą klasę równoważności możemy scharakteryzować poprzez wybór dowolnego jej przedstawiciela. Wyboru tego dokonujemy tak, by do określenia stanu reprezentanta każdej z klas potrzebna była taka sama liczba zmiennych niezależnych.

---

<sup>1</sup>Przypominamy, że relacja jest relacją równoważności jeżeli jest zwrotna, symetryczna i przechodnia.

Są one dobrane w ten sposób by na poszczególnych klasach równoważności tylko jedna ustalona zmienna przyjmowała różne wartości, podczas gdy wszystkie pozostałe zachowywały ustaloną wartość. W takim przypadku reprezentantów poszczególnych klas abstrakcji możemy zinterpretować jako jeden układ przebywający w różnych stanach termodynamicznych. Układ taki nazywamy *termometrem*. Substancję, której stan opisuje wielkość zmieniająca się między klasami abstrakcji nazywamy *ciałem termometrycznym*, zaś samą wielkość - oznaczaną symbolem  $\nu$  - *zmienną termometryczną*. Zmienna termometryczna jest szczególnym przypadkiem temperatury empirycznej. Inne temperatury empiryczne można uzyskać, jako ciągłe i odwracalne funkcje zmiennej termometrycznej

$$\tau = f(\nu) \quad . \quad (3.1)$$

Na zakończenie uwag o zerowej zasadzie termodynamiki rozważmy możliwe stany układu, który pozostaje w stanie równowagi termicznej z termometrem wskazującym temperaturę empiryczną  $\tau$ . Jeśli stan układu jest opisany przez komplet zmiennych  $x_1, \dots, x_n$  to okazuje się, że istnieje funkcja  $\tilde{\tau}(x_1, \dots, x_n)$  taka, że

$$\tilde{\tau}(x_1, \dots, x_n) = \tau \quad . \quad (3.2)$$

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

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

## 3.2 Pierwsza Zasada Termodynamiki

W poprzednim rozdziale wprowadziliśmy pojęcie oddziaływań termodynamicznych i dokonaliśmy ich klasyfikacji. Są wśród nich oddziaływania mechaniczne. Wiemy, że w ogólności - w przypadku procesów kwazistatycznych - praca mechaniczna wykonana nad układem zależy od drogi, wzdłuż której w przestrzeni parametrów stanu układu przebiega proces łączący zadane stanu początkowy i końcowy, a nie tylko od samych stanów początkowego i końcowego. W szczególnym jednak przypadku zależność pracy od wyboru drogi znika. Orzeka o tym Pierwsza Zasada Termodynamiki:

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

Zwróćmy uwagę, że powyższe sformułowanie nic nie mówi o naturze procesu łączącego stany początkowy i końcowy; w szczególności nie odwołuje się do procesów kwazistatycznych. Z zasady tej wynikają ważne konsekwencje. Niech proces adiabatyczny przebiega między stanami początkowym  $p$  i końcowym  $k$  poprzez stan pośredni  $s$ :

$$p \rightarrow s \rightarrow k \quad . \quad (3.3)$$

Praca  $W_{p,k}^{ad}$  wykonana nad układem w tym procesie spełnia związek

$$W_{p,k}^{ad} = W_{p,s}^{ad} + W_{s,k}^{ad} \quad . \quad (3.4)$$

Jeżeli stan  $s$  jest dowolny to związek powyższy może być spełniony tylko wtedy, gdy praca  $W_{p,p'}^{ad}$  daje się przedstawić jako różnica wartości pewnej funkcji stanu w stanach krańcowych

$$W_{p,p'}^{ad} = U_{p'} - U_p \quad . \quad (3.5)$$

Istotnie, tylko wtedy prawa strona równania (3.4) nie zależy od stanu pośredniego  $s$ , gdyż  $W_{p,s}^{ad} + W_{s,k}^{ad} = [U_s - U_p] + [U_k - U_s] = U_k - U_p$ . Praca wykonana w danym procesie adiabatycznym może być więc wyrażona jako różnica wartości pewnej funkcji stanu obliczonej odpowiednio na stanie końcowym i stanie początkowym. Funkcję tę nazywamy *energiją wewnętrzną*  $U$ . W termodynamice pod pojęciem energii wewnętrznej  $U$  rozumiemy funkcję parametrów stanu układu termodynamicznego o tej właściwości, że jej zmiana w trakcie procesu przebiegającego w układzie osłoniętym ściankami adiabatycznymi jest równa pracy wykonanej nad układem. A zatem zmiany energii wewnętrznej można określić poprzez pomiar pracy mechanicznej w procesach adiabatycznych. Na podstawie obserwacji doświadczalnych wiadomo jednak, że jeżeli mamy dane dwa dowolne stany  $p$  i  $k$  (o tej samej liczbie moli), to w niektórych przypadkach nie można przeprowadzić układu osłoniętego ściankami adiabatycznymi ze stanu  $p$  do stanu  $k$ . Wówczas jednak udaje się przeprowadzić go ze stanu  $k$  do stanu  $p$ . To ostatnie stwierdzenie jest znowu uogólnieniem obserwacji doświadczalnych i stanowi istotne - przynajmniej z punktu widzenia konstrukcji i spójności termodynamiki - uzupełnienie pierwszej zasady. W ten sposób jesteśmy w stanie wyznaczyć pracę mechaniczną towarzyszącą przeprowadzeniu układu między *dowolnymi* dwoma stanami, a co za tym idzie - różnicę energii wewnętrznej między *dowolnymi* dwoma stanami o ustalonym składzie chemicznym.

Rozważmy teraz pewien proces termodynamiczny - niekoniecznie adiabatyczny - przebiegający między dwoma *zadanymi* stanami: początkowym  $p$  i końcowym  $k$ . Energia wewnętrzna jest funkcją stanu i wobec tego jej zmiana w każdym procesie przebiegającym między zadanymi stanami początkowym  $p$  oraz końcowym  $k$  jest wielkością ustaloną. Ponieważ praca wykonana nad układem zależy od aktualnego przebiegu procesu to musi istnieć - poza pracą mechaniczną - pewien dodatkowy sposób zmiany energii wewnętrznej. Nazywamy go *przekazywaniem energii na sposób ciepła*, a przekazaną tak energię nazywamy potocznie ciepłem. Oddziaływanie termiczne polega właśnie na przekazywaniu energii na sposób ciepła. *Ciepło* przekazane do układu w określonym procesie przebiegającym od zadanego stanu początkowego  $p$  do zadanego stanu końcowego  $k$  (przy stałej liczbie moli) jest różnicą pomiędzy zmianą energii wewnętrznej  $\Delta U_{p,k} = U_k - U_p$  i pracą  $W_{p,k}$  wykonaną nad układem w tym procesie:

$$Q_{p,k} = \Delta U_{p,k} - W_{p,k} \quad . \quad (3.6)$$

Ciepło  $Q$  dostarczone do układu jest zatem zdefiniowane jako różnica dwóch wielkości mechanicznych: pracy wykonanej nad układem w procesie adiabatycznym łączącym zadane stany początkowy i końcowy  $\Delta U_{p,k} = W_{p,k}^{ad}$  oraz pracy  $W_{p,k}$  wykonanej nad układem w rozpatrywanej aktualnie przemianie.<sup>2</sup>

Pierwsza zasada termodynamiki wyklucza istnienie *perpetuum mobile pierwszego rodzaju*. Pod tym pojęciem rozumiemy hipotetyczny układ osłonięty adiabatycznie oraz działający cyklicznie w ten sposób, że wykonuje on pracę nad otoczeniem. Rzeczywiście jest to niemożliwe, gdyż z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że po zakończeniu cyklu  $\Delta U = 0$ . Ponieważ energia przekazana do układu na sposób ciepła jest równa zeru  $Q = 0$ , to również praca wykonana przez otoczenie nad układem jest zerowa ( $W = 0$ ) a to oznacza, że także praca wykonana przez układ nad otoczeniem wynosi zero.

Z wprowadzonej powyżej definicji energii wewnętrznej wynika nie tylko to, że jest ona funkcją stanu ale także to, iż jest wielkością ekstensywną. Rzeczywiście, praca wykonywana nad układem osłoniętym adia-

<sup>2</sup>Zwróćmy uwagę, że na oznaczenie ciepła dostarczonego do układu używamy symbolu  $Q$  a nie  $\Delta Q$ . Ten drugi zapis sugerowałby, iż istnieje wielkość  $Q$ , której zmiana w danym procesie wynosi  $\Delta Q$ . Taka notacja - stosowana w odniesieniu do energii wewnętrznej, która jest funkcją stanu - byłaby więc myląca przy zastosowaniu jej do ciepła oraz pracy. Notacja ta jest czasami stosowana jeszcze w literaturze i wydaje się być niepotrzebną pozostałością po - dawno już zapomnianej - teorii kalorycznej, w której ciepło traktowano właśnie jako funkcję stanu. Także używany przez nas zwrot *ciepło przekazane do układu* staje się mylący, gdy zapomnimy o tym, że jest to jedynie skrótowne określenie pewnego sposobu przekazywania energii. Skrót ten wzięty dosłownie sugeruje bowiem, że jeżeli ciepło jest przekazywane z jednego układu do drugiego to każdy z tych układów zawiera pewną ilość ciepła. A to jest to oczywistą nieprawdą w duchu teorii kalorycznej. W języku potocznym ciągle słyszy się niepoprawne zwroty formułowane właśnie w duchu teorii kalorycznej, np. „ Zimy są łagodne na wybrzeżu, gdyż morze utrzymuje wiele ciepła. ”

batycznie i składającym się z dwóch podukładów jest sumą prac wykonanych nad każdym z podukładów a zatem energia wewnętrzna jest addytywna ze względu na podukłady.

W przypadku przemiany infinytezymalnej wzór (3.6) możemy zapisać w postaci

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3.7)$$

gdzie  $dU$  - różniczka energii wewnętrznej,  $\delta Q$  - forma różniczkowa ciepła dostarczonego do układu,  $\delta W$  - forma różniczkowa pracy wykonanej nad układem.<sup>3</sup> W przypadku infinytezymalnej przemiany kwazistatycznej, w której praca wykonywana nad układem jest jedynie pracą objętościową wzór (3.7) przyjmuje dobrze znaną postać

$$dU = \delta Q - p dV \quad . \quad (3.8)$$

Tak więc z pierwszej zasady termodynamiki wynika istnienie energii wewnętrznej. Mając do dyspozycji tę wielkość fizyczną powrócimy teraz do dyskusji stanów równowagi postulując, że do całkowitego określenia stanu prostego układu  $m$ -składnikowego wystarcza komplet  $m + 2$  zmiennych ekstensywnych:  $U, V, N_1, \dots, N_m$ .

Wiemy zatem jak charakteryzować stany równowagi prostego układu termodynamicznego, choć nie mamy jeszcze teoretycznego narzędzia pozwalającego określać wartości odpowiednich parametrów.

### 3.3 Druga zasada termodynamiki

Do podstawowych zagadnień termodynamicznych należy określenie końcowego stanu równowagi, który ukształtuje się po usunięciu części więzów ograniczających układ w początkowym stanie równowagi. Ponieważ rozmaite więzy nałożone na układ realizowane są przy pomocy odpowiednich ścianek (zewewnętrznych i wewnętrznych), to usunięcie określonych więzów polega na stosownej zmianie ścianek. Na przykład, usunięcie więzu uniemożliwiającego wykonywanie nad układem pracy objętościowej polega na zamianie ścianki nieruchomej na ruchomą.

Pierwsza zasada termodynamiki stanowiąca bilans energii przekazywanych do układu na różne sposoby nie wystarcza do rozwiązania tego problemu. Niezbędnych narzędzi dostarcza dopiero druga zasada termodynamiki. Można ją wypowiedzieć na różne sposoby. Posłużymy się tutaj sformułowaniem w ujęciu neo-Gibbsowskim zawartym w czterech poniższych punktach:

1. Postulat istnienia entropii

Istnieje funkcja stanu układu termodynamicznego zwana entropią  $S$ , która jest zdefiniowana na wszystkich stanach równowagi. Entropia jest funkcją parametrów ekstensywnych określających stan układu, np. w przypadku prostego układu jednoskładnikowego  $S = S(U, V, N)$ .

2. Zasada maksimum entropii w odniesieniu do układu izolowanego

Wartości parametrów ekstensywnych osiągnięte pod nieobecność więzów maksymalizują entropię układu izolowanego na zbiorze wszystkich stanów równowagi z więzami.

Warunki wyznaczające stan równowagi można zapisać w postaci:  $dS = 0, d^2S < 0, U = const$ , gdzie  $U = const$  oznacza, że rozważana zasada maksimum odnosi się do układu izolowanego.

3. Entropia jest różniczkowalną i monotonicznie rosnącą funkcją energii wewnętrznej

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} > 0 \quad . \quad (3.9)$$

<sup>3</sup>Zgodnie z tym co powiedzieliśmy poprzednio symbol  $\delta Q$ , podobnie jak  $\delta W$ , należy traktować łącznie a nie jako złożenie dwóch symbolów:  $\delta$  oraz  $Q$  ( $W$ ).

4. Entropia układu złożonego z podukładów jest addytywna ze względu na podukłady

$$S = \sum_{\alpha} S_{\alpha} \quad , \quad (3.10)$$

gdzie  $\alpha$  numeruje kolejne podukłady układu.

Zasadę maksimum entropii sformułowaną w punkcie 2 należy rozumieć w ten sposób, że po usunięciu (części lub wszystkich) więzów nałożonych na izolowany układ (w stanie początkowym) wybrany zostaje jeden z wielu możliwych stanów (uwolnionych w wyniku usunięcia więzów) jako stan (końcowej) równowagi, przy czym każdy stan bez więzów może być również zrealizowany przy pomocy stosownych więzów. Każdemu stanowi z więzami odpowiada określona wartość entropii i dla pewnego wyróżnionego stanu ta wartość jest największa. Po usunięciu więzów układ wybiera właśnie ten stan, któremu odpowiada największą entropia.

Zwróćmy uwagę na niektóre aspekty tego podstawowego postulatu: skoro w stanach równowagi entropia osiąga maksimum, to postulat ten ujawnia nieodwracalność pewnych procesów. Gdybyśmy bowiem chcieli przeprowadzić układ izolowany, w którym zaszła przemiana  $a \rightarrow b$  ( $S_b > S_a$ ) z powrotem ze stanu  $b$  do stanu  $a$  manipulując tylko więzami to zgodnie z drugą zasadą entropia nie mogłaby zmaleć czyli  $S_a \geq S_b$ . Jest to jest jednak niemożliwe. Można sobie jednak 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.<sup>4</sup>

Aby zgodnie z powyższym postulatem wyznaczyć stan równowagi układu termodynamicznego musimy znać  $S$  jako funkcję kompletu niezależnych parametrów ekstensywnych: energii wewnętrznej  $U$  i pozostałych parametrów ekstensywnych  $Q_1, \dots, Q_n$

$$S = S(U, Q_1, \dots, Q_n) \quad . \quad (3.11)$$

Zależność taką nazywamy *związkiem podstawowym w reprezentacji entropii*. Ponieważ zgodnie z punktem 3 entropia jest monotoniczną funkcją energii wewnętrznej możemy odwrócić zależność (3.11) uzyskując *związek podstawowy w reprezentacji energii wewnętrznej*:

$$U = U(S, Q_1, \dots, Q_n) \quad . \quad (3.12)$$

Z faktu addytywności entropii ze względu na podukłady możemy wyciągnąć pewien istotny wniosek. Wykonajmy eksperyment myślowy polegający na podzieleniu pewnego jednorodny układ na  $\eta$  identycznych podukładów. Wówczas na podstawie addytywności otrzymujemy

$$S(\eta U, \eta Q_1, \dots, \eta Q_n) = \eta S(U, Q_1, \dots, Q_n) \quad . \quad (3.13)$$

Powyższy wzór mówi, że entropia jest funkcją jednorodną pierwszego rzędu parametrów ekstensywnych. Z tych samych powodów energia wewnętrzna jest także funkcją jednorodną rzędu pierwszego odpowiednich parametrów ekstensywnych

$$U(\eta S, \eta Q_1, \dots, \eta Q_n) = \eta U(S, Q_1, \dots, Q_n) \quad . \quad (3.14)$$

<sup>4</sup>Za twórcę pojęcia entropii oraz drugiej zasady termodynamiki uważa się fizyka niemieckiego Rudolfa Clausiusa (1822-1888), który w roku 1865 sformułował słynny postulat:

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

R. Clausius zaproponował także nazwę entropia; pochodzi ona z języka greckiego i oznacza *przemianę*. Nazwa ta zastąpiła proponowaną początkowo również przez Clausiusa nazwę *zawartość przemiany*.

Różniczkując obie strony wzoru (3.14) po  $\eta$  i kładąc  $\eta = 1$  otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial U(S, Q_1, \dots, Q_n)}{\partial S}\right)_{Q_1, \dots, Q_n} S + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U(S, Q_1, \dots, Q_n)}{\partial Q_i}\right)_{S, Q_1, \dots, Q_{i-1}, Q_{i+1}, \dots, Q_n} Q_i = U(S, Q_1, \dots, Q_n). \quad (3.15)$$

Pochodne cząstkowe występujące po lewej stronie wzoru (3.15) posiadają odrębne nazwy oraz interpretację fizyczną. Sytuacja jest wyjątkowo przejrzysta w przypadku prostego układu termodynamicznego, dla którego związek podstawowy w reprezentacji energii wewnętrznej ma postać

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_m) \quad . \quad (3.16)$$

Dla współczynników występujących w różniczce zupełnej energii wewnętrznej

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_m} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_m} dV + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_m} dN_j \quad (3.17)$$

zarezerwowane są następujące nazwy :

- temperatura termodynamiczna (bezwzględna)

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_m} \quad (3.18)$$

- ciśnienie

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_m} \quad (3.19)$$

- potencjał chemiczny  $j$ -tego składnika

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_m} \quad . \quad (3.20)$$

Wykorzystując powyższe definicje zapisujemy równanie (3.17) w standardowej postaci

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad . \quad (3.21)$$

W analogiczny sposób można również przekształcić wzór na różniczkę entropii prostego układu  $m$ -składnikowego

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_m} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_1, \dots, N_m} dV + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U, V, N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_m} dN_i \quad . \quad (3.22)$$

Korzystając ze wzorów (patrz Dodatek A)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_m} = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_m}} = \frac{1}{T} \quad , \quad (3.23)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_1, \dots, N_m} = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_m}}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_m}} = \frac{p}{T} \quad , \quad (3.24)$$



$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U,V,N_1,\dots,N_{j-1},N_{j+1},\dots,N_m} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_1,\dots,N_{j-1},N_{j+1},\dots,N_m}}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_1,\dots,N_m}} = -\frac{\mu_i}{T} \quad (3.25)$$

otrzymujemy

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{T}dN_i \quad (3.26)$$

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

$$dU = TdS - pdV \quad (3.27)$$

Z porównania powyższej formy z zapisem pierwszej zasady termodynamiki w przypadku infinitezymalnych zmian (3.8) stwierdzamy, że dla procesów kwazistatycznych

$$dQ = TdS \quad (3.28)$$

Widzimy zatem, że odwrotność temperatury jest czynnikiem całkującym formy różniczkowej ciepła. Ciepło dostarczone do układu w procesie kwazistatycznym związane jest ze zmianą entropii układu.<sup>5</sup>

Ze wzoru (3.15) w przypadku prostego układu termodynamicznego uzyskujemy

$$U(S, V, N_1, \dots, N_m) = TS - pV + \sum_{j=1}^m \mu_j N_j \quad (3.29)$$

Zgodnie z tym wzorem

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{j=1}^m (\mu_j dN_j + N_j d\mu_j) \quad (3.30)$$

i poprzez porównanie z różniczką energii wewnętrznej (3.21) uzyskujemy następujące równanie

$$SdT - Vdp + \sum_{j=1}^m N_j d\mu_j = 0. \quad (3.31)$$

Powyższe równanie nosi nazwę *wzoru Gibbsa - Duhema*.<sup>6</sup> Mówi ono, że zmiany parametrów intensywnych w przemianie kwazistatycznej nie są od siebie niezależne. W szczególności dla układu jednoskładnikowego

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (3.32)$$

skąd otrzymujemy wzór na infinitezymalną zmianę potencjału chemicznego  $\mu = \mu(T, p)$

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (3.33)$$

gdzie  $s = \frac{S}{N}$  - entropia molowa,  $v = \frac{V}{N}$  - objętość molowa. We wzorze powyższym entropia i objętość molowa są funkcjami temperatury i ciśnienia:  $v = v(T, p)$  oraz  $s = s(T, p)$ . A zatem w przypadku prostego

<sup>5</sup>Fakty te są następstwem przyjętego tu sformułowania drugiej zasady termodynamiki w ujęciu neo-Gibbsowskim. W innym podejściu istnienie czynnika całkującego dla formy różniczkowej ciepła stanowi istotę drugiej zasady termodynamiki.

<sup>6</sup>Josiah Willard Gibbs (1839-1903), fizyk amerykański, profesor uniwersytetu w Yale, jeden z twórców podstaw mechaniki statystycznej, w tym teorii zespołów statystycznych.

Pierre Duhem (1861-1916), fizyk francuski.

układu jednoskładnikowego zmiany temperatury i ciśnienia określają zmiany potencjału chemicznego. Tak więc jako trzech niezależnych zmiennych niezbędnych do pełnego określenia stanu prostego układu jednoskładnikowego nie można użyć trzech zmiennych intensywnych. Rozumowanie prowadzące do wzoru Gibbsa-Duhema (3.32) można zastosować także w odniesieniu do związku podstawowego w reprezentacji entropii. W przypadku prostego układu jednoskładnikowego otrzymuje się wówczas wzór Gibbsa-Duhema w postaci

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{p}{T}\right) \quad , \quad (3.34)$$

gdzie  $u = \frac{U}{N}$  oznacza molową energię wewnętrzną. Oczywiście wzory (3.33) oraz (3.34) są wzajemnie równoważne.

### 3.4 Warunki równowagi

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

- **Równowaga termiczna, tzn. równowaga ze względu na oddziaływania termiczne.** Zbadajmy układ izolowany złożony z dwóch podukładów połączonych nieruchomą i nieprzepuszczalną ścianką diatermiczną. Niech parametrami opisującymi podukłady będą odpowiednio:  $U_A, V_A, N_A$  oraz  $U_B, V_B, N_B$ . Wiemy, że wartości tych parametrów w stanie równowagi - zgodnie z drugą zasadą termodynamiki - odpowiadają maksymalnej wartości entropii. A zatem wirtualnym zmianom parametrów  $U_A$  i  $U_B$  odpowiada

$$dS_{A+B} = 0 \quad . \quad (3.35)$$

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

$$dS_{A+B} = dS_A + dS_B = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A, N_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B, N_B} dU_B = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{1}{T_B} dU_B \quad . \quad (3.36)$$

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

$$dS_{A+B} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A \quad . \quad (3.37)$$

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

$$T_A = T_B \quad . \quad (3.38)$$

Warunkiem równowagi termicznej jest równość temperatur bezwzględnych obu podukładów.

- **Równowaga chemiczna, tzn. równowaga ze względu na oddziaływania materialne.** W przypadku oddziaływań materialnych należy jednocześnie uwzględnić oddziaływanie termiczne między podukładami. Rozważmy układ izolowany złożony z dwóch podukładów połączonych nieruchomą ścianką przepuszczalną. Parametrami opisującymi podukłady są odpowiednio:  $U_A, V_A, N_A$  oraz  $U_B, V_B, N_B$ . Korzystając z warunku stałości objętości otrzymujemy - podobnie jak poprzednio

$$0 = dS_{A+B} = dS_A + dS_B = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A, N_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_A}\right)_{U_A, V_A} dN_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B, N_B} dU_B + \left(\frac{\partial S_B}{\partial N_B}\right)_{U_B, V_B} dN_B \quad . \quad (3.39)$$

Wobec (3.23) i (3.25)

$$dS_{A+B} = \frac{1}{T_A} dU_A - \frac{\mu_A}{T_A} dN_A + \frac{1}{T_B} dU_B - \frac{\mu_B}{T_B} dN_B \quad . \quad (3.40)$$

Układ jako całość jest izolowany, tzn.  $dU_A + dU_B = 0$  oraz  $dN_A + dN_B = 0$ . W konsekwencji

$$dS_{A+B} = \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A - \left( \frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} \right) dN_A \quad . \quad (3.41)$$

Ponieważ różniczki  $dU_A$  i  $dN_A$  są niezależne, to aby forma różniczkowa (3.41) była tożsamościowo równa zeru współczynniki stojące przy  $dU_A$  i  $dN_A$  muszą się zerować, czyli

$$T_A = T_B \quad , \quad (3.42a)$$

$$\mu_A = \mu_B \quad . \quad (3.42b)$$

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

- **Równowaga mechaniczna w obecności ścianki adiabatycznej.** Rozważmy układ izolowany jako całość oraz złożony z dwóch podukładów połączonych ruchomą ścianką adiabatyczną. Zastosowanie rozumowania analogicznego do poprzednich przypadków prowadzi - po wykorzystaniu więzu  $V_A + V_B = \text{const}$  - do następującego wzoru na różniczkę entropii układu

$$dS_{A+B} = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{1}{T_B} dU_B + \left( \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) dV_A \quad . \quad (3.43)$$

W tym momencie pojawiają się jednak trudności z uzyskaniem wniosku dotyczącego związku pomiędzy ciśnieniami panującymi w obu podukładach w stanie równowagi na podstawie wzoru (3.43). Związane są one z tym, że skoro każdy z podukładów jest osłonięty adiabatycznie to w procesach kwazistatycznych dla każdego z podukładów zachodzi  $dU_i = -p_i dV_i$ ,  $i = A, B$ . Wtedy równanie  $dS_{A+B} = 0$  - po ponownym wykorzystaniu więzu  $V_A + V_B = \text{const}$  - zostaje spełnione tożsamościowo dla dowolnych wartości stosunków  $p_i/T_i$ ,  $i = A, B$ . Widać, że rozwiązanie tak postawionego problemu może nastąpić dopiero w ramach szerszej analizy wykraczającej poza realizowany tu schemat oparty na zasadzie maksimum entropii i uwzględniającej zależne od czasu procesy nierównowagowe przebiegające w obu podukładach.<sup>7</sup>

## 3.5 Temperatura termodynamiczna

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

Uprzednio pokazaliśmy, że - zgodnie z naszą intuicją - temperatury termodynamiczne dwóch układów pozostających w stanie wzajemnej równowagi termicznej są sobie równe. Zbadamy teraz, czy wprowadzona definicja przewiduje, że w trakcie wyrównywania temperatur ciepło jest przekazywane od ciała o temperaturze wyższej do ciała o temperaturze niższej. W tym celu rozważmy układ izolowany podzielony

<sup>7</sup>Dyskusję podobnego zagadnienia można znaleźć między innymi w artykule C. Fernández-Pineda, S. Velasco, *Am. J. Phys.* **69**, 1160 (2001).

na dwa podukłady nieruchomą ścianką adiabatyczną. Parametrami termodynamicznymi opisującymi podukłady w stanie początkowym są odpowiednio :  $T_{A,p}$ ,  $V_A$ ,  $N_A$  oraz  $T_{B,p}$ ,  $V_B$ ,  $N_B$ , przy czym zakładamy, że  $T_{A,p} > T_{B,p}$  oraz, że początkowa różnica temperatur między podukładami jest niewielka

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

Po zastąpieniu ścianki adiabatycznej ścianką diatermiczną zaczyna ustalać się stan równowagi zgodny z nowymi więzami. Z drugiej zasady termodynamiki wynika, że

$$\Delta S_{A+B} = S_{A+B,k} - S_{A+B,p} > 0 \quad , \quad (3.44)$$

przy czym przyrost entropii  $\Delta S_{A+B}$  możemy wyrazić wzorem

$$\begin{aligned} \Delta S_{A+B} = \Delta S_A + \Delta S_B &= \int_{U_{A,p}}^{U_{A,k}} \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A, N_A} dU_A + \int_{U_{B,p}}^{U_{B,k}} \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B, N_B} dU_B = \\ &= \int_{U_{A,p}}^{U_{A,k}} \left( \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A, N_A} - \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B, N_B} \right) dU_A = \int_{U_{A,p}}^{U_{A,k}} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A \quad , \end{aligned} \quad (3.45)$$

gdzie funkcje  $S_B$  i  $T_B$  zależą od zmiennej  $U_A$  poprzez zmienną  $U_B = U - U_A$ . Zapisując temperatury  $T_A$  i  $T_B$  obu podukładów w trakcie trwania procesu dochodzenia do stanu równowagi końcowej w postaci

$$T_i = T_{i,p} + \delta T_i \quad , \quad i = A, B$$

dostajemy

$$\Delta S = \int_{U_{A,p}}^{U_{A,k}} \left( \frac{1}{T_{A,p} + \delta T_A} - \frac{1}{T_{B,p} + \delta T_B} \right) dU_A \quad . \quad (3.46)$$

Wobec założenia o niewielkiej różnicy temperatur początkowych obu podukładów oraz monotoniczności procesu wyrównywania temperatur (tzn.  $|\delta T_A|$  oraz  $\delta T_B$  monotonicznie rosną) możemy dokonać rozwinięcia funkcji podcałkowej względem potęg  $\delta T_A/T_{A,p}$  i  $\delta T_B/T_{B,p}$ . Z dokładnością do wyrazów liniowych uzyskujemy

$$\Delta S = \int_{U_{A,p}}^{U_{A,k}} \left( \frac{1}{T_{A,p}} \left( 1 - \frac{\delta T_A}{T_{A,p}} \right) - \frac{1}{T_{B,p}} \left( 1 - \frac{\delta T_B}{T_{B,p}} \right) \right) dU_A \approx \left( \frac{1}{T_{A,p}} - \frac{1}{T_{B,p}} \right) \Delta U_A \quad . \quad (3.47)$$

Ponieważ  $1/T_{A,p} - 1/T_{B,p} < 0$  oraz  $\Delta S > 0$  to otrzymujemy  $\Delta U_A < 0$ . Oznacza to, że - zgodnie z oczekiwaniami - ciało o wyższej temperaturze oddaje energię na sposób ciepła ciału o temperaturze niższej.

Wyznamy teraz związek pomiędzy temperaturą bezwzględną  $T$  i temperaturą empiryczną  $\tau$  :  $T = T(\tau)$ .

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

$$\mathcal{E}_p = \left( \frac{dQ}{dp} \right)_{T,N} = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (3.48)$$

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

$$\mathcal{E}_p = -T \left( \frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_{p,N} \frac{d\tau}{dT} \quad . \quad (3.49)$$

Stąd

$$\frac{d \ln T}{d\tau} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_{p,N}}{\mathcal{E}_p(\tau)} = \varphi(\tau) \quad . \quad (3.50)$$

Prawą stronę równania możemy wyznaczyć (w doświadczeniu) jako funkcję  $\varphi(\tau)$  temperatury empirycznej  $\tau$ . Jej (numeryczne) wycałkowanie prowadzi do związku temperatury bezwzględnej i empirycznej. Jego postać zależy od konkretnego analizowanego układu - informacja o nim tkwi w funkcji  $\varphi$ . Temperatura bezwzględna jest określona z dokładnością do stałego mnożnika, co odpowiada wyborowi jednostki temperatury bezwzględnej.

### 3.6 Oddziaływania materialne

Rozważane dotychczas procesy zachodziły przy ustalonym składzie chemicznym. Wiemy jednak, że istnieją także oddziaływania materialne związane z wymianą materii. Ich efekt opisuje ilościowo występujący we wzorze (3.21) składnik  $\sum_j \mu_j dN_j$ . Pojedynczy wyraz  $\mu_j dN_j$  określa kwazistatyczną pracę polegającą na dostarczeniu do układu inifitezymalnej ilości  $dN_j$   $j$ -tego składnika. Praca ta jest proporcjonalna do  $dN_j$  a współczynnikiem proporcjonalności jest potencjał chemiczny  $j$ -tego składnika  $\mu_j$ . Zwróćmy uwagę, że potencjał chemiczny  $j$ -tego składnika charakteryzuje zmiany energii wewnętrznej następujące w rezultacie dostarczenia do układu jednostkowej ilości moli tego składnika przy ustalonej entropii, objętości oraz liczbach moli pozostałych składników.

### 3.7 Dalsze właściwości entropii

- **Wklęsłość**

W przypadku prostego jednoskładnikowego układu termodynamicznego entropia jest funkcją energii wewnętrznej  $U$ , objętości  $V$  oraz liczby moli  $N$ . Sprawdźmy, że druga zasada termodynamiki implikuje wklęsłość entropii jako funkcji tych zmiennych, tj.

$$S(\eta U_A + (1-\eta)U_B, \eta V_A + (1-\eta)V_B, \eta N_A + (1-\eta)N_B) \geq \eta S(U_A, V_A, N_A) + (1-\eta)S(U_B, V_B, N_B) \quad (3.51)$$

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

Aby udowodnić tę właściwość rozważmy na początku dwa układy scharakteryzowane odpowiednio przez parametry  $\eta U_A, \eta V_A, \eta N_A$  oraz odpowiadającą im entropię  $\eta S_A(U_A, V_A, N_A) = S_A(\eta U_A, \eta V_A, \eta N_A)$  i analogicznie dla drugiego układu  $(1-\eta)U_B, (1-\eta)V_B, (1-\eta)N_B, (1-\eta)S_B(U_B, V_B, N_B)$ . Całość traktujemy jako układ izolowany. Następnie łączymy te układy przy pomocy ścianki ruchomej, diatermicznej i przepuszczalnej. Zgodnie z zasadą addytywności ekstensywnych parametrów termodynamicznych oraz zasadą maksimum entropii dla układu izolowanego stan końcowy jest opisany przez następujący komplet parametrów:  $U_{A+B} = \eta U_A + (1-\eta)U_B$ ,  $V_{A+B} = \eta V_A + (1-\eta)V_B$ ,  $N_{A+B} = \eta N_A + (1-\eta)N_B$  oraz  $S_{A+B}$ , przy czym

$$S_{A+B} = \sup_{\substack{\tilde{U}_A, \tilde{U}_B: \tilde{U}_A + \tilde{U}_B = U_{A+B}, \\ \tilde{V}_A, \tilde{V}_B: \tilde{V}_A + \tilde{V}_B = V_{A+B}, \\ \tilde{N}_A, \tilde{N}_B: \tilde{N}_A + \tilde{N}_B = N_{A+B}}} \left[ S_A(\tilde{U}_A, \tilde{V}_A, \tilde{N}_A) + S_B(\tilde{U}_B, \tilde{V}_B, \tilde{N}_B) \right] \quad . \quad (3.52)$$

Wynika stąd, że w rozważanym przypadku

$$S_{A+B}(\eta U_A + (1-\eta)U_B, \eta V_A + (1-\eta)V_B, \eta N_A + (1-\eta)N_B) \geq \eta S_A(U_A, V_A, N_A) + (1-\eta)S_B(U_B, V_B, N_B) \quad . \quad (3.53)$$

Jeżeli dodatkowo przyjmiemy, że oba układy są identyczne pod względem budowy oraz, że w rezultacie ich połączenia powstaje układ jednorodny, to wówczas funkcje  $S_A$ ,  $S_B$  oraz  $S_{A+B}$  są takie same i dostajemy tezę.

• **Nierówność Clausiusa**

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

$$\Delta S_{A+B} \geq 0 \quad , \quad (3.54)$$

podczas gdy zmiana entropii podukładu A po zakończeniu cyklu wynosi zero

$$\Delta S_A = 0 \quad . \quad (3.55)$$

Wobec addytywności entropii uzyskujemy stąd wniosek

$$\Delta S_B \geq 0 \quad . \quad (3.56)$$

Ponieważ w układzie B przebiega proces kwazistatyczny to

$$\Delta S_B = \int_{B_p}^{B_k} dS_B = \int_{B_p}^{B_k} \frac{\bar{d}Q_B}{T_B} \quad , \quad (3.57)$$

gdzie  $B_p$  oraz  $B_k$  oznaczają odpowiednio stan początkowy i końcowy układu B. W trakcie opisanych przemian oba układy są w kontakcie termicznym więc  $T_A = T_B$ , a układ jako całość jest izolowany, czyli  $DQ_A + \bar{d}Q_B = 0$ . Stąd

$$\Delta S_B = - \oint \frac{DQ_A}{T_A} \quad (3.58)$$

i ostatecznie uzyskujemy

$$\oint \frac{DQ_A}{T_A} \leq 0 \quad . \quad (3.59)$$

Powyższa nierówność nosi nazwę nierówności Clausiusa i jest spełniona w sytuacji, gdy  $\Delta S_A = 0$ . Ponieważ w układzie A zachodzi proces pseudostatyczny więc w ogólności  $DQ_A \neq T_A dS_A$ . Powyższa nierówność jest realizowana jako równość, gdy przebiegający w układzie A cykl pseudostatyczny jest kwazistatyczny.

Załóżmy, że cykl pseudostatyczny  $p \rightarrow p$  składa się z dwóch etapów: etap pseudostatyczny  $p \rightarrow p'$  oraz etap kwazistatyczny  $p' \rightarrow p$ . W tej sytuacji nierówność Clausiusa (3.59) można zapisać w postaci

$$\begin{aligned} 0 &\geq \oint \frac{DQ_A}{T_A} = \int_p^{p'} \frac{DQ_A}{T_A} + \int_{p'}^p \frac{\bar{d}Q_A}{T_A} = \\ &= \int_p^{p'} \frac{DQ_A}{T_A} + S_{A,p} - S_{A,p'} \quad , \end{aligned} \quad (3.60)$$

gdzie wykorzystaliśmy fakt, iż dla procesów kwazistatycznych  $\frac{\bar{d}Q_A}{T_A} = dS_A$ . Oznacza to, że jeżeli w układzie zachodzi proces pseudostatyczny (pomijamy indeks A) to

$$\Delta S \geq \int \frac{DQ}{T} \quad , \quad (3.61)$$

lub w wersji inifinitezymalnej

$$dS \geq \frac{DQ}{T} \quad , \quad (3.62)$$

przy czym równość obowiązuje dla procesów kwazistatycznych.

### 3.8 Parametry charakeryzujące właściwości układu

Podamy obecnie definicje kilku wielkości makroskopowych służących do opisanania właściwości układu. Są to

- *pojemność cieplna układu w procesie*, w trakcie którego ustalony jest pewien parametr  $\pi$  oraz liczba moli  $N$

$$C_\pi = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\pi, N} \quad . \quad (3.63)$$

Parametr  $\pi$  nie musi być jednym ze zdefiniowanych poprzednio parametrów stanu takich jak  $p$  lub  $V$ . Charakeryzuje on pewien proces przebiegający w układzie, np. proces w trakcie trwania którego  $pV^2 = const$  (wówczas  $\pi = pV^2$ ). Jak wynika bezpośrednio z definicji (3.63) do wyznaczenia pojemności cieplnej potrzebna jest informacja o procesie, który przebiega w układzie; samo określenie stanu układu jest niewystarczające.<sup>8</sup>

Uwzględniając wzór (3.28) stwierdzamy, że pojemność cieplna określa zmianę temperatury (efekt termiczny) w wyniku dostarczenia do układu inifinitezymalnej ilości ciepła w procesie przebiegającym przy ustalonym  $\pi$

$$dT = \frac{1}{C_\pi} dQ|_\pi \quad . \quad (3.64)$$

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

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (3.65)$$

oraz ciśnienia - *pojemność cieplna przy ustalonym ciśnieniu*

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, N} \quad . \quad (3.66)$$

W przypadkach nieprostych układów termodynamicznych dostarczanie ciepła może przykładowo zachodzić przy ustalonym zewnętrznym polu elektrycznym lub magnetycznym, ustalonej polaryzacji, magnetyzacji, itd. Przypomnijmy, że rozszerzenie dotychczasowych rozważań na układy magnetyczne związane jest z uwzględnieniem dodatkowej zmiennej potrzebnej do opisu stanu takich układów. Jest nią całkowity moment magnetyczny układu  $\vec{M}$ . W przypadku paramagnetyków jednoosiowych jest on zawsze skierowany wzdłuż wyróżnionej osi i może być reprezentowany przez skalar  $\mathcal{M}$ . Energia wewnętrzna układu jednoskładnikowego jest funkcją zmiennych  $S, V, \mathcal{M}, N$ , tzn.  $U = U(S, V, \mathcal{M}, N)$ . Jej różniczka przy ustalonej objętości  $V$  oraz liczbie moli  $N$  wyraża się - zgodnie z równaniem (??) - następującym wzorem

$$dU|_{V, N} = TdS + \mu_0 Hd\mathcal{M} \quad , \quad (3.67)$$

<sup>8</sup>Zwróćmy ponownie uwagę na pozostałość teorii kalorycznej, która tkwi w określeniu "pojemność cieplna". Nieostrożny Czytelnik mógłby odnieść wrażenie, że wielkość ta dotyczy ilości ciepła zawartej w układzie termodynamicznym.

gdzie  $H = \frac{1}{\mu_0} B_0$  oznacza natężenie zewnętrznego pola magnetycznego skierowanego wzdłuż wyróżnionego przez układ kierunku. Widać zatem, że wśród parametrów intensywnych charakteryzujących stan paramagnetyka należy obok temperatury  $T$  uwzględnić także natężenie pola magnetycznego  $H = \frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_{S,V,N}$ . W przypadku paramagnetyka definiujemy *pojemność cieplną przy ustalonym momencie magnetycznym*  $C_{\mathcal{M}}$

$$C_{\mathcal{M}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mathcal{M},N} \quad (3.68)$$

oraz *pojemność cieplną przy ustalonym polu magnetycznym*  $C_H$

$$C_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,H,N} . \quad (3.69)$$

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

$$c_{\pi} = \frac{C_{\pi}}{N} = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\pi,N} ; \quad (3.70)$$

Oprócz ciepł właściwych do scharakteryzowania procesów przebiegających w prostych układach służą następujące wielkości

- *współczynnik ściśliwości izotermicznej*

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} . \quad (3.71)$$

Współczynnik ten charakteryzuje izotermiczne zmiany objętości układu pod wpływem ciśnienia.

- *współczynnik ściśliwości adiabatycznej*

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} . \quad (3.72)$$

Współczynnik ten charakteryzuje zmiany objętości układu pod wpływem ciśnienia w procesach adiabatycznych.

- *współczynnik rozszerzalności cieplnej  $\alpha$*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} ; \quad (3.73)$$

- *współczynnik temperaturowy prężności  $\beta$*

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} . \quad (3.74)$$

W przypadku paramagnetyków definiuje się współczynniki określające zmiany magnetyzacji  $m = \mathcal{M}/V$  wywołane zmianami pola magnetycznego:



- podatność magnetyczną przy stałej temperaturze

$$\chi_T = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_{T,V,N} . \quad (3.75)$$

oraz

- adiabatyczną podatność magnetyczną

$$\chi_S = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_{S,V,N} . \quad (3.76)$$

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

$$\kappa_S = \frac{c_V}{c_p} \kappa_T , \quad (3.77)$$

co wynika bezpośrednio ze wzorów na przekształcanie pochodnych

$$\begin{aligned} \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{V} \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V}{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p} = \frac{1}{V} \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p} = \\ &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{c_V}{c_p} \kappa_T . \end{aligned} \quad (3.78)$$

W powyższych wzorach zależność od liczby moli  $N$  nie była explicite wypisywana. Współczynniki rozszerzalności cieplnej, prężności i ściśliwości izotermicznej są z kolei powiązane wzorem

$$p\beta\kappa_T = \alpha , \quad (3.79)$$

który wynika bezpośrednio ze wzoru na pochodną funkcji uwikłanej.

### 3.9 Trzecia zasada termodynamiki

Trzecia zasada termodynamiki dotyczy właściwości układów w szczególnych sytuacjach, gdy ich temperatura dąży do zera. Podobnie jak pozostałe zasady termodynamiki stanowi ona uogólnienie obserwacji doświadczalnych, tym razem odnoszących się do niskich temperatur. Należy mieć na uwadze fakt, iż informacje o stanach równowagowych układów termodynamicznych w temperaturze zera bezwzględnej uzyskiwane są w ramach procedury ekstrapolacji danych otrzymanych w niezerowych temperaturach, a nie metodą bezpośredniego pomiaru. Procedura ta jest na ogół bardzo uciążliwa ze względu na konieczność utrzymywania badanych układów w stanach równowagi. Trzecia zasada termodynamiki jest przedstawiana albo w sformułowaniu pochodzącym od Nernsta i nazywana jest postulatem Nernsta, albo w bardziej zawiązanym sformułowaniu pochodzącym od Plancka. Przedstawimy oba sformułowania :

<sup>8</sup>Walther Hermann Nernst, (1864-1941), chemik niemiecki. W roku 1920 otrzymał nagrodę Nobla z chemii.

<sup>8</sup>Max Karl Ernst Ludwig Planck, (1858 -1947), fizyk niemiecki, jeden z twórców fizyki kwantowej, otrzymał nagrodę Nobla z fizyki w roku 1918.

*Postulat Nernsta*

**Zmiana entropii układu zamkniętego w dowolnym procesie zachodzącym w temperaturze zera bezwzględnej wynosi zero.**

Jeżeli do scharakteryzowania stanu układu użyjemy dwóch parametrów,  $T$  oraz  $Q$ , to postulat Nernsta można zapisać w postaci

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, Q_k) - S(T, Q_p)] = 0 \quad . \quad (3.80)$$

Innymi słowy, izoterma  $T = 0$  jest adiabatą. Sformułowanie to pokazuje, że trzecia zasada termodynamiki ma nieco inny charakter od poprzednich zasad. Jej rezultatem nie jest pojawienie się nowych wielkości termodynamicznych, tak jak to ma miejsce w przypadku pierwszej zasady termodynamiki (energia wewnętrzna, energia przekazana na sposób ciepła), drugiej zasady termodynamiki (entropia), oraz zerowej zasady termodynamiki (temperatura empiryczna), lecz jedynie nałożenie dodatkowych ograniczeń na entropię.

Jeszcze silniejsze warunki odnośnie zachowania się entropii w temperaturze zera bezwzględnej zawarte są w *postulacie Plancka*, zwanym czasami *postulatem Nernsta-Plancka*:

**Entropia układu zamkniętego ma zerową wartość dla wszystkich stanów o  $T = 0$ :**

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, Q) = 0 \quad . \quad (3.81)$$

A zatem zgodnie z postulatem Plancka izoterma  $T = 0$  jest nie tylko adiabatą - co wynika już z postulatu Nernsta - ale adiabatą o  $S = 0$ . Z góry należy zastrzec, że ekstrapolacja danych doświadczalnych dla pewnych układów fizycznych nie spełnia postulatu Plancka. Do podobnego wniosku można dojść badając niektóre modele fizyczne w ramach (wykraczającej poza termodynamikę) analizy opartej na kwantowej mechanice statystycznej.

Przejdźmy teraz do wniosków wynikających z trzeciej zasady termodynamiki. Z postulatu Nernsta wynika bezpośrednio znikanie pochodnej

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial Q} \right)_{T, N} = 0 \quad . \quad (3.82)$$

Po skorzystaniu z tożsamości Maxwella (patrz następny rozdział) wynika, iż w przypadkach gdy  $Q = p$  lub  $Q = V$  oznacza to, iż

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N} = 0 \quad , \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N} = 0 \quad . \quad (3.83)$$

A zatem z postulatu Nernsta wynika znikanie współczynnika rozszerzalności cieplnej  $\alpha$  oraz współczynnika temperaturowego prężności  $\beta$  w granicy  $T = 0$ .

Rozważmy teraz entropię molową  $s$  jako funkcję temperatury  $T$  i pewnego parametru  $q$  (np. ciśnienia lub objętości molowej). W takim przypadku różniczka  $ds$  może być zapisana w postaci

$$ds(T, q) = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_q dT + \left( \frac{\partial s}{\partial q} \right)_T dq \quad . \quad (3.84)$$

Całkując w granicach od 0 do  $T$  uzyskujemy

$$s(T, q) - s(0, q) = \int_0^T \frac{c_q(T', q)}{T'} dT' \quad . \quad (3.85)$$

Zgodnie z postulatem Plancka funkcja  $s(0, q)$  musi być tożsamościowo równa zero, zaś całka występująca w powyższym wzorze - zbieżna. Warunkiem zbieżności całki jest z kolei znikanie w granicy  $T \rightarrow 0$  ciepła właściwego przy dowolnie ustalonym parametrze  $q$

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_q(T, q) = 0 \quad . \quad (3.86)$$

Badania doświadczalne a także analiza modeli układów fizycznych w ramach mechaniki statystycznej potwierdzają tę właściwość ciepł właściwych. Warto podkreślić, że zgodnie z powyższymi rozważaniami entropię prostego układu termodynamicznego możemy zapisać wzorem

$$s(T, q) = \int_0^T \frac{c_q(T', q)}{T'} dT' \quad . \quad (3.87)$$

Istotną implikacją trzeciej zasady termodynamiki jest niemożność osiągnięcia temperatury zera bezwzględnego w trakcie kwazistatycznego procesu adiabatycznego. Rzeczywiście, skoro zgodnie z postulatem Plancka izoterma  $T = 0$  jest również adiabatą  $S = 0$ , to proces o  $S = \text{const} \neq 0$  nie może doprowadzić do temperatury  $T = 0$ . Do trzeciej zasady termodynamiki powrócimy w drugiej części skryptu poświęconej mechanice statystycznej.



## Rozdział 4

# Potencjały termodynamiczne

### 4.1 Energia wewnętrzna jako potencjał termodynamiczny

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

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

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

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

$$(U_0, S_0) \rightarrow (U', S_0) + W \rightarrow (U', S_0) + Q \rightarrow (U_0, S) \quad (4.1)$$

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

– Pokażemy teraz odwrotne wynikanie ( $\min U \Rightarrow \max S$ ). Podobnie jak poprzednio przeprowadzimy dowód przez sprowadzenie do niedorzeczności. Załóżmy, że układ jest w stanie  $(U_0, S_0)$  przy czym entropia nie jest maksymalna przy tej wartości  $U_0$ , tj. istnieje inny stan  $(U_0, S)$ , taki że  $S > S_0$ . Następnie układ w stanie  $(U_0, S)$  wprowadzamy w kontakt z termostatem i odbieramy energię w formie ciepła  $Q$  tak, żeby uzyskać stan o entropii  $S_0$  i pewnej energii wewnętrznej  $U$ :

$$(U_0, S) \rightarrow (U, S_0) + Q \quad , \quad (4.2)$$

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

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

$$\begin{aligned} U(\alpha S_A + (1 - \alpha)S_B, \alpha V_A + (1 - \alpha)V_B), \alpha N_A + (1 - \alpha)N_B \leq \\ \alpha U(S_A, V_A, N_A) + (1 - \alpha)U(S_B, V_B) \quad , \end{aligned} \quad (4.3)$$

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

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

$$\forall_i \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_n} \Big|_{U=U_0, \forall_j X_j=X_{j,0}} = 0 \quad , \quad (4.4)$$

przy czym wobec wklęsłości entropii ekstremum tym jest maksimum.

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

$$\left( \frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_n} = - \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_n}}{\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X_1, \dots, X_n}} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_n} \quad (4.5)$$

więc wobec (4.4)

$$\forall_i \left( \frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_n} \Big|_{U=U_0, \forall_j X_j=X_{j,0}} = 0 \quad . \quad (4.6)$$

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

## 4.2 Alternatywne reprezentacje związku podstawowego

Przedstawione w poprzednim podrozdziale zasady ekstremum odnoszą się do prostych układów termodynamicznych, których stany charakteryzowane są przez zmienne  $\{U, V, N\}$  albo  $\{S, V, N\}$ .

Wiemy jednak, że stan układu można określić za pomocą różnych kompletów niezależnych parametrów termodynamicznych. Można zatem przypuszczać, że również dla tych innych zestawów zmiennych charakteryzujących stany prostego układu termodynamicznego istnieją odpowiednie zasady ekstremum. Przed przystąpieniem do ich sformułowania należy przepisać w nowych zmiennych związek podstawowy. Związek podstawowy zawiera pełną informację o układzie i dotychczas poznaliśmy jego dwie reprezentacje. Należy teraz - w oparciu o którąś z tych reprezentacji - dokonać przepisania związku podstawowego w nowych zmiennych, w ten sposób by nic nie utracić z zawartej w nim pełnej informacji o układzie.

Okazuje się, że właściwą metodą przekształcenia związku podstawowego od starych do nowych zmiennych jest transformacja Legendre'a. Tradycyjnie, za wyjściowy związek podstawowy uznaje się związek podstawowy w reprezentacji energii wewnętrznej  $U = U(S, V, N)$ . W zależności od dokonanego wyboru nowych zmiennych służących do określenia stanu układu uzyskuje się - po zastosowaniu transformacji Legendre'a - następujące reprezentacje związku podstawowego:

- reprezentacja *energii swobodnej Helmholtza*  $F(T, V, N)$  :

$$F(T, V, N) = \inf_S [U(S, V, N) - T S] \quad , \quad (4.7)$$

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

$$F(T, V, N) = U(S(T, V, N), V, N) - T S(T, V, N) \quad , \quad (4.8)$$

przy czym entropię  $S$  - która przestaje być zmienną niezależną i staje się funkcją temperatury, objętości i liczby moli - wyznaczamy z warunku wynikającego z równania (4.7):

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

Wobec (3.29) energia swobodna Helmholtza prostego układu termodynamicznego wyraża się wzorem

$$F(T, V, N) = -pV + \mu N \quad , \quad (4.10)$$

zaś jej różniczka ma postać

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN \quad . \quad (4.11)$$

Widać więc ponownie, że zmiennymi niezależnymi są  $T, V, N$  oraz

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad , \quad (4.12a)$$

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad , \quad (4.12b)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \quad . \quad (4.12c)$$

Zmienne  $T, V, N$  nazywamy zatem naturalnymi zmiennymi niezależnymi w przypadku energii swobodnej Helmholtza.

– reprezentacja *entalpii*  $H(S, p, N)$

$$H(S, p, N) = \inf_V [U(S, V, N) + p \cdot V] \quad , \quad (4.13)$$

gdzie  $-p$  jest parametrem. W przypadku, gdy  $U$  jest ściśle wypukłą i różniczkowalną funkcją  $V$  parametr  $p$  związany jest z pochodną energii wewnętrznej

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} \Rightarrow V = V(S, p, N) \quad (4.14)$$

i entalpię możemy zapisać jako :

$$H(S, p, N) = U(S, V(S, p, N), N) + p \cdot V(S, p, N) \quad (4.15)$$

Wobec (3.29) entalpia prostego układu termodynamicznego wyraża się wzorem

$$H(S, p, N) = TS + \mu N \quad , \quad (4.16)$$

zaś jej różniczka

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp + \mu \cdot dN \quad (4.17)$$

wskazuje, że (naturalnymi) zmiennymi niezależnymi są  $S, p, N$  zaś

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N} \quad , \quad (4.18a)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N} \quad , \quad (4.18b)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, p} \quad ; \quad (4.18c)$$

– reprezentacja *entalpii swobodnej* zwanej także *energiją swobodną Gibbsa* lub *potencjałem Gibbsa*  $G(T, p, N)$

$$G(T, p, N) = \inf_{S, V} [U(S, V, N) - T \cdot S + pV] \quad , \quad (4.19)$$

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

$$G(T, p, N) = U(S(T, p, N), V(T, p, N), N) - T S(T, p, N) + pV(T, p, N) \quad , \quad (4.20)$$

gdzie funkcje  $S(T, p, N), V(T, p, N)$  otrzymane zostają w wyniku rozwiązania równań

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} \quad , \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} \quad . \quad (4.21)$$

Wobec (3.29) entalpia swobodna wyraża się wzorem

$$G(T, p, N) = \mu N \quad , \quad (4.22)$$

zaś jej różniczka

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad (4.23)$$



pokazuje, że (naturalnymi) zmiennymi niezależnymi są  $T, p, N$  oraz

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} , \quad (4.24a)$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} , \quad (4.24b)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} . \quad (4.24c)$$

– reprezentacja *potencjału wielkiego kanonicznego*  $\Omega(T, V, \mu)$

$$\Omega(T, V, \mu) = \inf_{S, N} [U(S, V, N) - TS - \mu N] . \quad (4.25)$$

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

$$\Omega(T, V, \mu) = U(S(T, V, \mu), V, N(T, V, \mu)) - T S(T, V, \mu) - \mu N(T, V, \mu) , \quad (4.26)$$

gdzie funkcje  $S(T, V, \mu), N(T, V, \mu)$  otrzymane zostają w wyniku rozwiązania równań

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} , \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} . \quad (4.27)$$

Wobec (3.29) potencjał wielki kanoniczny wyraża się wzorem

$$\Omega(T, V, \mu) = -pV , \quad (4.28)$$

zaś jego różniczka

$$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu \quad (4.29)$$

wskazuje, że (naturalnymi) zmiennymi niezależnymi są  $T, V, \mu$  oraz

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} , \quad (4.30a)$$

$$p = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} , \quad (4.30b)$$

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} . \quad (4.30c)$$

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

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

$$\Psi \left( \frac{1}{T}, V, N \right) = \sup_U \left[ S(U, V, N) - \frac{U}{T} \right] , \quad (4.31)$$

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

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} \Rightarrow U = U \left( \frac{1}{T}, V, N \right) \quad (4.32)$$

i definicję funkcji Massieu możemy sprowadzić do postaci:

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, V, N\right) = S\left(U\left(\frac{1}{T}, V, N\right), V, N\right) - \frac{1}{T}U\left(\frac{1}{T}, V, N\right) \quad . \quad (4.33)$$

Wobec tej definicji funkcja Massieu wyraża się wzorem

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, V, N\right) = \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N \quad , \quad (4.34)$$

czyli

$$\Psi = -\frac{F}{T} \quad . \quad (4.35)$$

Wzór na różniczkę funkcji Massieu ma postać

$$d\Psi = -Ud\frac{1}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (4.36)$$

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

$$U = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\frac{1}{T}}\right)_{V,N} \quad , \quad (4.37a)$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T},N} \quad , \quad (4.37b)$$

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial N}\right)_{\frac{1}{T},V} \quad . \quad (4.37c)$$

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

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right) = \sup_{U,V} \left[ S(U, V, N) - \frac{1}{T}U - \frac{p}{T}V \right] \quad , \quad (4.38)$$

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

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right) = S\left(U\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right), V\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right), N\right) - \frac{1}{T}U\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right) - \frac{p}{T}V\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right) \quad . \quad (4.39)$$

Funkcja Plancka wyraża się wzorem

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right) = -\frac{G}{T} \quad , \quad (4.40)$$

czyli

$$\Phi = -\frac{G}{T} \quad . \quad (4.41)$$

Różniczka funkcji Plancka ma postać

$$d\Phi = -Ud\frac{1}{T} - Vd\frac{p}{T} - \frac{\mu}{T}dN \quad , \quad (4.42)$$

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

$$U = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\frac{p}{T}, N} , \quad (4.43a)$$

$$V = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \frac{p}{T}} \right)_{\frac{1}{T}, N} , \quad (4.43b)$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{\frac{1}{T}, \frac{p}{T}} . \quad (4.43c)$$

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

$$q\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right) = \sup_{U, N} \left[ S(U, V, N) - \frac{1}{T}U + \frac{\mu}{T}N \right] , \quad (4.44)$$

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

$$q\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right) = S\left(U\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right), V, N\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right)\right) - \frac{1}{T}U\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right) + \frac{\mu}{T}N\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right) . \quad (4.45)$$

Funkcja Kramersa wyraża się wzorem

$$q\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}\right) = \frac{p}{T}V , \quad (4.46)$$

czyli

$$q = -\frac{\Omega}{T} . \quad (4.47)$$

Różniczka funkcji Kramersa

$$dq = -Ud\frac{1}{T} + \frac{p}{T}dV + Nd\frac{\mu}{T} , \quad (4.48)$$

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

$$U = - \left( \frac{\partial q}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{V, \frac{\mu}{T}} , \quad (4.49a)$$

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial q}{\partial V} \right)_{\frac{1}{T}, \frac{\mu}{T}} , \quad (4.49b)$$

$$N = \left( \frac{\partial q}{\partial \frac{\mu}{T}} \right)_{\frac{1}{T}, V} . \quad (4.49c)$$

### 4.3 Zasady ekstremum dla potencjałów termodynamicznych

Rozważmy układ opisywany przez zmienne ekstensywne  $Q_1, \dots, Q_n$  (wśród których występuje entropia) pozostający w równowadze z otoczeniem  $R$ . Składa się ono ze zbiorników  $R_1, \dots, R_m$  ( $m < n$ ) scharakteryzowanych odpowiednio przez parametry intensywne  $P_{R_1}, \dots, P_{R_m}$ . Pod pojęciem zbiornika o ustalonym parametrze intensywnym  $P_{R_j}$  rozumiemy układ termodynamiczny na tyle duży, że w trakcie procesów w nim przebiegających parametr  $P_{R_j}$  nie ulega zmianie. Jeżeli układ pozostaje w równowadze z  $j$ -tym zbiornikiem to jego rola polega na umożliwieniu wymiany z układem wielkości fizycznej opisywanej przez zmienną  $Q_j$ . W związku z tym odpowiednie parametry intensywne układu  $P_j$  oraz otoczenia  $P_{R_j}$  są sobie równe i nie ulegają zmianie podczas procesu wymiany wielkości  $Q_j$

$$P_{R_j} = P_j \quad , \quad (4.50)$$

$$dQ_{R_j} + dQ_j = 0 \quad , \quad (4.51)$$

gdzie  $j = 1, \dots, m$ . Przykładem jest zbiornik objętości, którego ciśnienie nie ulega zmianie w trakcie przebiegających w nim procesów oraz zbiornik ciepła, którego temperatura pozostaje stała w trakcie przebiegających w nim procesów. Układ będący w równowadze ze zbiornikiem objętości jest od niego oddzielony ruchomą ścianką a w równowadze ze zbiornikiem ciepła - ścianką diatermiczną.

W odniesieniu do całości, tzn. układu badanego oraz otoczenia można zastosować zasadę minimum energii. Zgodnie z nią wirtualne zmiany parametrów ekstensywnych są takie, że

$$d(U + U_R) = 0 \quad , \quad (4.52)$$

$$d^2(U + U_R) > 0 \quad (4.53)$$

przy warunku

$$d(S + S_R) = 0 \quad . \quad (4.54)$$

Zmiana energii wewnętrznej otoczenia wyraża się wzorem

$$dU_R = \sum_{i=1}^m P_{R_i} dQ_{R_i} = - \sum_{i=1}^m P_i dQ_i \quad . \quad (4.55)$$

Ponieważ parametry intensywne  $P_i$ ,  $i = 1, \dots, m$  są stałe ( $dP_i = 0$ ) to wzór (4.52) przyjmuje postać

$$d(U - \sum_{i=1}^m P_i Q_i) = 0 \quad . \quad (4.56)$$

Ze względu na wielkość zbiorników ich parametry intensywne  $P_{R_i}$  nie ulegają zmianom. Dlatego znika wielkość  $d^2 U_R = \sum_{i,j=1}^m \frac{\partial P_{R_i}}{\partial Q_{R_j}} dQ_{R_i} dQ_{R_j}$  i można napisać

$$d^2(U - \sum_{i=1}^m P_i Q_i) > 0 \quad . \quad (4.57)$$

Wyrażenie  $U - \sum_{i=1}^m P_i Q_i$  jest transformatą Legendre'a energii wewnętrznej i dzięki temu wzory (4.56) i (4.57) możemy wyrazić słowami jako *zasadę minimum transformaty Legendre'a energii wewnętrznej*: wartości parametrów ekstensywnych układu pozostającego w równowadze ze zbiornikami scharakteryzowanymi przez parametry intensywne  $P_{R_1}, \dots, P_{R_m}$  osiągnięte pod nieobecność więzów wewnętrznych minimalizują transformatę Legendre'a energii wewnętrznej względem parametrów  $Q_1, \dots, Q_m$  na zbiorze wszystkich stanów równowagi z więzami o  $P_1 = P_{R_1}, \dots, P_m = P_{R_m}$  oraz przy ustalonych wartościach pozostałych parametrów  $Q_{m+1}, \dots, Q_n$  określających stan układu.

Z tego ogólnego sformułowania wynikają następujące przypadki szczególne:

- *Zasada minimum entalpii* : wartości parametrów ekstensywnych układu pozostającego w równowadze ze zbiornikiem objętości o ciśnieniu  $p_0$  minimalizują entalpię na zbiorze wszystkich stanów równowagi o stałym ciśnieniu  $p = p_0$ , ustalonej wartości entropii oraz pozostałych (poza  $V$  i  $S$ ) parametrów ekstensywnych określających stan układu.
- *Zasada minimum energii swobodnej Helmholtza* : wartości parametrów ekstensywnych układu pozostającego w równowadze ze zbiornikiem ciepła o temperaturze  $T_0$  minimalizują energię swobodną Helmholtza na zbiorze wszystkich stanów równowagi o stałej temperaturze  $T = T_0$ , ustalonej wartości objętości oraz pozostałych (poza  $S$  i  $V$ ) parametrów ekstensywnych określających stan układu.
- *Zasada minimum entalpii swobodnej* : wartości parametrów ekstensywnych układu pozostającego w równowadze ze zbiornikiem objętości o ciśnieniu  $p_0$  i zbiornikiem ciepła o temperaturze  $T_0$  minimalizują entalpię swobodną na zbiorze wszystkich stanów równowagi o stałym ciśnieniu  $p = p_0$  i temperaturze  $T = T_0$  oraz ustalonej wartości pozostałych (poza  $V$  i  $S$ ) parametrów ekstensywnych określających stan układu. .
- *Zasada minimum wielkiego potencjału kanonicznego* : wartości parametrów ekstensywnych układu pozostającego w równowadze ze zbiornikiem ciepła o temperaturze  $T_0$  i zbiornikiem masy o potencjale chemicznym  $\mu_0$  minimalizują wielki potencjał kanoniczny na zbiorze wszystkich stanów równowagi o stałej temperaturze  $T = T_0$  i potencjale chemicznym  $\mu = \mu_0$ , ustalonej wartości objętości oraz pozostałych (poza  $S, N$  i  $V$ ) parametrów ekstensywnych określających stan układu.

Zwróćmy uwagę, że np. w przypadku zasady minimum energii swobodnej Helmholtza warunek stałości temperatury  $T$ , całkowitej objętości układu  $V$  oraz pozostałych parametrów ekstensywnych określających stan układu jako całości nie eliminuje zmian w układzie zachodzących w wyniku usunięcia więzów wewnętrznych, gdy układ dochodzi do nowego stanu równowagi. Jeżeli układ składa się z dwóch podukładów o objętościach  $V_A$  oraz  $V_B$  to wprawdzie podczas osiągnięcia stanu równowagi  $V_A + V_B = V = const$ , ale wielkości  $V_A$  oraz  $V_B$  mogą się zmieniać tak by spełniony był warunek stałości całkowitej objętości  $V$ . Analogicznie rzecz się ma w przypadku pozostałych zasad minimum.

## 4.4 Tożsamości Maxwella

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

Przykładowo, energia wewnętrzna  $U$  jednoskładnikowego prostego układu termodynamicznego zależy od trzech zmiennych  $S, V, N$ . Zgodnie z powyższą analizą otrzymujemy trzy tożsamości Maxwella :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (4.58a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (4.58b)$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (4.58c)$$

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

1. Ustalamy zbiór zmiennych niezależnych. Są to: zmienna, po której różniczkujemy oraz zmienne, które pozostają ustalone podczas różniczkowania.
2. Ustalamy potencjał termodynamiczny, dla którego zbiór zmiennych niezależnych wyznaczony w pkt 1 jest naturalnym zbiorem zmiennych.
3. Wielkość różniczkowaną zapisujemy jako odpowiednią pochodną tego potencjału termodynamicznego. Interesująca nas pochodna cząstkowa jest drugą pochodną odpowiedniego potencjału termodynamicznego.
4. Zamieniamy kolejność różniczkowania i wyznaczamy pochodną potencjału termodynamicznego.

Przykład:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} &= \frac{\partial}{\partial V} \Big|_{T,N} \left[ - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \right] = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)_N = \\ &= - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)_N = \frac{\partial}{\partial T} \Big|_{V,N} \left[ - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} . \end{aligned} \quad (4.59)$$

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

Udowodnimy teraz tożsamość Maxwella

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p . \quad (4.60)$$

Wykorzystując funkcję Massieu (4.34) (4.36) otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T}} = - \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_V = - \left(p + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial \frac{1}{T}}\right)_V\right) = - \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] . \quad (4.61)$$

■

Możemy przeprowadzić również dowód alternatywny. Ze wzoru na zamianę zmiennych

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T . \quad (4.62)$$

Jednakże wobec (3.18) oraz (3.19)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (4.63)$$

i ostatecznie przy wykorzystaniu (4.59) uzyskujemy (4.60).

■

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

$$c_p = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{T}{N} \left( \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) = c_V + \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.64)$$

i stąd przy użyciu tożsamości Maxwella (4.59) oraz wzoru na pochodną funkcji uwikłanej

$$c_p = c_V + \frac{T}{N} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = c_V - \frac{T}{N} \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.65)$$

i ostatecznie przy wykorzystaniu definicji współczynnika rozszerzalności termicznej (3.73) oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej (3.71)

$$c_p = c_V + T v \alpha^2 \kappa_T^{-1} \quad (4.66)$$

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

$$\kappa_S = \kappa_T - T v \alpha^2 c_p^{-1} \quad . \quad (4.67)$$

Powyższe wzory są dobrą ilustracją wniosków, do których prowadzi ogólna analiza termodynamiczna. W ramach termodynamiki można znaleźć - niezależnie od natury badanego układu - związki pomiędzy różnymi wielkościami termodynamicznymi, ale a priori nie jesteśmy w stanie wyznaczyć każdej z tych wielkości z osobna.

## 4.5 Zagadnienie pracy maksymalnej

Jeżeli określone zostaną stany początkowy i końcowy pewnego układu termodynamicznego to na ogół możliwe są różne procesy, które je łączą. W trakcie każdego takiego hipotetycznego procesu bądź układ może wykonywać nad otoczeniem pewną (dodatnią) pracę bądź otoczenie może wykonać (dodatnią) pracę nad układem. W termodynamice istotnym zagadnieniem jest wyznaczenie tego spośród możliwych procesów, w którym praca wykonana przez układ jest największa. Jest to tzw. *zagadnienie pracy maksymalnej*.

Nim przystąpimy do jego rozwiązania przypomnimy definicje pewnych pomocniczych układów.

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

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

Rozważmy układ  $K$  oraz jego otoczenie  $R$  reprezentowane przez odpowiedni układ zbiorników. Należy do niego zbiornik ciepła i zbiorniki objętości. W zależności od rodzaju procesu przebiegającego w układzie będzie on pozostawał w kontakcie z takim lub innym zbiornikiem reprezentującym otoczenie. Na przykład, warunek izotermiczności przebiegającego w układzie procesu zapewnimy poprzez kontakt układu ze zbiornikiem ciepła.

Układ  $K$  poddajemy procesowi przebiegającemu między określonymi stanami początkowym i końcowym. Dopuszczamy sytuację, w której część pracy wykonanej przez układ w badanym procesie nie jest związana z oddziaływaniem układu z otoczeniem. Zostaje ona wykonana nad odizolowanym od otoczenia kwazistatycznym źródłem pracy  $Z$ . Praca ta może być w szczególności nieobjętościowa, np. elektryczna.

Z drugiej zasady termodynamiki wynika, że entropia układu izolowanego złożonego z podukładów  $K$ ,  $R$  i  $Z$  spełnia nierówność

$$\Delta S_{K+R+Z} = \Delta S_K + \Delta S_R + \Delta S_Z \geq 0 \quad , \quad (4.68)$$

podczas gdy jego energia jest stała

$$\Delta U_{K+R+Z} = \Delta U_K + \Delta U_R + \Delta U_Z = 0 \quad . \quad (4.69)$$

We wzorze (4.68) równość zachodzi wyłącznie dla procesu kwazistatycznego. Z uczynionych założeń wynika, że zmiana energii wewnętrznej zbiornika  $Z$  jest równa pracy wykonanej nad nim przez układ  $K$

$$\Delta U_Z = \bar{W} \quad , \quad (4.70)$$

a zmiana jego entropii jest równa zero

$$\Delta S_Z = 0 \quad , \quad (4.71)$$

więc

$$\bar{W} = -(\Delta U_K + \Delta U_R) \quad (4.72)$$

$$\Delta S_K + \Delta S_R \geq 0 \quad . \quad (4.73)$$

Rozważmy teraz zmianę entropii otoczenia. Na podstawie definicji poszczególnych zbiorników stwierdzamy, że zmiana entropii otoczenia jest związana jedynie ze zmianą entropii zbiornika ciepła. Oznacza to, że musimy przeanalizować dwa przypadki w zależności od tego czy zbiornik ciepła jest częścią otoczenia czy też nie.

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

$$\Delta U_R = T_R \Delta S_R + \Delta U_{R'} \quad , \quad (4.74)$$

czyli

$$\bar{W} = -(\Delta U_K + T_R \Delta S_R + \Delta U_{R'}) \quad . \quad (4.75)$$

Jednakże z (4.73) wynika, że

$$\bar{W} \leq -(\Delta U_K - T_R \Delta S_K + \Delta U_{R'}) \quad . \quad (4.76)$$

A zatem maksymalna praca wykonywana przez układ równa

$$\bar{W}_{max} = -\Delta(U_K - T_R S_K + U_{R'}) \quad (4.77)$$

jest osiągana w procesie kwazistatycznym. Zwróćmy uwagę, że we wzorze (4.77) nie położyliśmy  $T_R = T_K$ . Innymi słowy, na razie nie zakładamy, że układ - w trakcie przebiegającego w nim procesu - pozostaje w równowadze ze zbiornikiem ciepła. Dla jasności warto dodać, że w rozdziale 4.3 podczas omawiania zasad ekstremum dla potencjałów termodynamicznych korzystaliśmy z takiego założenia.



– otoczenie nie zawiera zbiornika ciepła. W tym przypadku (4.73) redukuje się do postaci

$$\Delta S_K \geq 0 \quad . \quad (4.78)$$

Rozważmy zależność pracy wykonanej przez układ od entropii. W tym celu zróżniczkujemy (4.72) obustronnie po entropii stanu końcowego przy ustalonych pozostałych parametrach ekstensywnych. Zauważając, że w (4.72) zależność ta występuje jedynie w energii wewnętrznej stanu końcowego uzyskujemy

$$\left( \frac{\partial \bar{W}}{\partial S_{K,k}} \right)_{V,N} = - \left( \frac{\partial U_{K,k}}{\partial S_{K,k}} \right)_{V,N} = -T_{K,k} < 0 \quad . \quad (4.79)$$

Praca wykonana przez układ  $K$  jest więc malejącą funkcją entropii stanu końcowego, co oznacza - przy uwzględnieniu (4.78) - że praca ta będzie największa, gdy entropia stanu końcowego będzie równa entropii stanu początkowego. Maksymalna praca wykonywana przez układ jest równa

$$\bar{W}_{max} = -\Delta(U_K + U_R) \quad (4.80a)$$

przy dodatkowym warunku

$$\Delta S_K = 0 \quad . \quad (4.80b)$$

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

Zauważmy, że wzory (4.77) i (4.80a) nie gwarantują dodatniości pracy maksymalnej. W sytuacji, gdy praca maksymalna okazuje się mniejsza od zera bardziej naturalnym jest mówienie o minimalnej pracy  $W_{min} = -\bar{W}_{max}$  wykonanej nad układem, która jest w tym przypadku dodatnia. Zasada pracy maksymalnej sformułowana w tym języku nosi nazwę *zasady pracy minimalnej* : Proces termodynamiczny zachodzący w układzie (pozostającym ewentualnie w kontakcie z określonymi rezerwuarami) między określonym stanem początkowym i końcowym jest odwracalny wtedy i tylko wtedy, gdy przebiega po drodze odpowiadającej pobraniu przez układ minimalnej ilości pracy.

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

– Układ  $K$  jest izolowany od otoczenia. Wówczas zgodnie z (4.80a)

$$\bar{W}_{max} = -\Delta U_K \quad , \quad (4.81)$$

czyli - uzyskiwana przy stałej entropii - praca maksymalna jest równa wziętej ze znakiem minus zmianie energii wewnętrznej. Alternatywnie otrzymujemy  $W_{min} = \Delta U_K$ .

– Układ  $K$  pozostaje w równowadze ze zbiornikiem pracy objętościowej, co oznacza, że zachodzący proces jest izobaryczny  $p_K = p_R$ . Wówczas zgodnie z (4.80a)

$$\bar{W}_{max} = -\Delta(U_K - p_R V_R) = -\Delta(U_K - p_K V_R) \quad . \quad (4.82)$$

Jeśli teraz układ wymienia objętościową pracę mechaniczną wyłącznie ze zbiornikiem objętości to

$$\bar{W}_{max} = -\Delta(U_K + p_K V_K) = -\Delta H_K \quad , \quad (4.83)$$

czyli w tym przypadku praca maksymalna jest równa wziętej ze znakiem minus zmianie entalpii albo  $W_{min} = \Delta H_K$ . Zauważmy, że kontakt ze zbiornikiem objętości pociąga za sobą konieczność wyłączenia pracy objętościowej z pracy odprowadzanej do układu  $Z$ .

- Układ  $K$  pozostaje w równowadze ze zbiornikiem ciepła, co oznacza że zachodzący w nim proces jest izotermiczny  $T_K = T_R$ . Wówczas zgodnie z (4.77)

$$\overline{W}_{max} = -\Delta(U_K - T_R S_K) = -\Delta(U_K - T_K S_K) = -\Delta F_K \quad , \quad (4.84)$$

czyli w procesach izotermicznych praca maksymalna jest równa wziętej ze znakiem minus zmianie energii swobodnej Helmholtza. Gdy zmiana ta jest ujemna to wygodniej jest mówić o pracy minimalnej, którą trzeba wykonać nad układem by go przeprowadzić z zadanego stanu początkowego do zadanego stanu końcowego  $W_{min} = \Delta F_K$ .

- układ  $K$  pozostaje w równowadze ze zbiornikiem ciepłą i zbiornikiem pracy objętościowej, tj. zachodzący proces jest izotermiczny  $T_K = T_R$  i izobaryczny  $p_K = p_R$ . Wówczas na mocy (4.77)

$$\overline{W}_{max} = -\Delta(U_K - T_R S_K - p_R V_R) = -\Delta(U_K - T_K S_K - p_K V_R) \quad . \quad (4.85)$$

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

$$\overline{W}_{max} = -\Delta(U_K - T_K S_K + p_K V_K) = -\Delta G_K \quad , \quad (4.86)$$

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

Na zakończenie rozważań dotyczących pracy maksymalnej warto zwrócić uwagę na ich podobieństwo do wyprowadzenia zasad ekstremum dla potencjałów termodynamicznych. Przykładowo, w ostatnim rozważanym przez nas przypadku układu  $K$  pozostającego w kontakcie ze zbiornikiem ciepła i zbiornikiem objętości doszliśmy do wniosku, że praca  $\overline{W}$  wykonana nad układem  $Z$  spełnia nierówność

$$\overline{W} \leq -\Delta G_K \quad , \quad (4.87)$$

przy czym znak równości dotyczy procesów kwazistatycznych. Jeżeli zatem układ  $K$  jest w kontakcie wyłącznie ze zbiornikiem ciepła i zbiornikiem objętości (tzn. nie występuje oddziaływanie z układem  $Z$ ) to  $\overline{W} = 0$ ,  $\Delta G_K \leq 0$  i

$$G_{K,k} \leq G_{K,p} \quad . \quad (4.88)$$

Procesy nieodwracalne (spontaniczne) przebiegające w takim układzie prowadzą do zmniejszenia wartości entalpii swobodnej.

## 4.6 Stabilność stanów równowagi

W podrozdziale 4.3 wskazaliśmy sposoby wyznaczania stanów równowagi układu termodynamicznego. Rozważymy teraz stabilność stanów równowagi układów jednorodnych. Stan równowagi będziemy określać jako stabilny, gdy jego zmiana będzie wymagała wykonania nad układem dodatniej pracy. Aby dokładniej zbadać to zagdnienie wydzielimy z badanego układu małą, choć makroskopową jego część. Resztę układu - ze względu na jej rozmiary - możemy reprezentować przy pomocy zbiornika ciepła o temperaturze  $T_0$ , zbiornika objętości o ciśnieniu  $p_0$  oraz źródła pracy. Zmiana stabilnego stanu termodynamicznego wymaga wykonania nad układem dodatniej pracy. Innymi słowy odpowiadająca tej zmianie praca maksymalna musi być mniejsza od zera. Pracę maksymalną w rozważanym procesie, tzn. od stanu początkowego scharakteryzowanego przez  $T_0, p_0$  (układ jest w równowadze z otoczeniem) do pewnego stanu końcowego wyraża wzór (4.77), w którym w obecnej sytuacji trzeba położyć  $\Delta U'_R = -p_0 \Delta V_R = p_0 \Delta V$ . A zatem dla stabilnego stanu

początkowego musi zachodzić (w wielkościach odnoszących się wydzielonego układu opuszczamy indeks  $K$ )

$$\Delta U + p_o \Delta V - T_o \Delta S \geq 0 \quad , \quad (4.89)$$

gdzie  $\Delta U = U_k - U_p$ ,  $\Delta V = V_k - V_p$ ,  $\Delta S = S_k - S_p$  oznaczają zmiany parametrów towarzyszące wymuszonej na układzie zmianie jego stanu początkowego. Potraktujmy teraz  $U$  jako funkcję  $S$  oraz  $V$  przy ustalonym  $N$  i załóżmy, że powyższe zmiany są niewielkie. Dokonamy rozwinięcia  $\Delta U$  w szereg względem potęg  $\Delta S = S_k - S_p$  i  $\Delta V = V_k - V_p$  z dokładnością do wyrazów kwadratowych. Pamiętajmy przy tym, że stan początkowy jest stanem równowagi w obecności zbiornika ciepła i objętości, tzn.  $T_p = T_o$ ,  $p_p = p_o$ . W wyniku rozwinięcia otrzymujemy

$$\begin{aligned} \Delta U = U(S_k, V_k) - U(S_p, V_p) \approx \\ \frac{\partial U}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right) = \\ T_o \Delta S - p_o \Delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right) \quad . \end{aligned} \quad (4.90)$$

Po podstawieniu do wzoru (4.89) otrzymujemy

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\Delta V)^2 > 0 \quad . \quad (4.91)$$

Zwróćmy uwagę, że nierówność (4.91) jest równoważna - po wykorzystaniu  $d^2 U_R = 0$  - wzorowi (4.53). Powyższą formę kwadratową zmiennych  $\Delta S$  i  $\Delta V$  sprowadzamy do postaci kanonicznej. W tym celu przed całość wyłączamy  $\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^{-1}$

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^{-1} \left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^2 (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right] \quad (4.92)$$

i pierwsze dwa składniki w nawiasie kwadratowym dopełniamy do kwadratu sumy. W konsekwencji uzyskujemy

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^{-1} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta V \right]^2 + \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^{-1} \right] (\Delta V)^2 > 0 \quad (4.93)$$

Powyższa nierówność musi obowiązywać dla dowolnych odchyłeń  $\Delta S$  i  $\Delta V$  od stanu równowagi początkowej. Z powyższego wzoru wynikają następujące dwa warunki

1.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0 \quad . \quad (4.94)$$

Ponieważ

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{1}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}} = \frac{T}{C_v} \quad (4.95)$$

oraz temperatura bezwzględna jest nieujemna, więc dostajemy

$$C_v > 0 \quad . \quad (4.96)$$

Oznacza to, że pojemność cieplna przy stałej objętości układu w stabilnych stanach termodynamicznych jest dodatnia. W konsekwencji wzrost temperatury przy ustalonej objętości prowadzi do wzrostu energii wewnętrznej.

2.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^{-1} > 0 \quad (4.97)$$

Przekształcając powyższą nierówność otrzymujemy

$$\begin{aligned} 0 < \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 &= - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \\ &= - \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = - \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{1}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = - \frac{T}{C_v} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T, \end{aligned} \quad (4.98)$$

co prowadzi do wniosku, że

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N} < 0 \quad (4.99)$$

Warunek ten możemy zapisać, posługując się definicją współczynnika ściśliwości izotermicznej (3.71), w postaci równoważnej

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0 \quad (4.100)$$

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

Zastosowanie warunku stabilności (4.100) do (4.66) prowadzi do wniosku, że dla stabilnego układu termodynamicznego ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu jest zawsze większe od ciepła właściwego przy stałej objętości i w konsekwencji jest również większe od zera

$$c_p > c_v > 0 \quad (4.101)$$

Rozważmy teraz ograniczenia narzucane przez warunki stabilności na ściśliwość adiabatyczną. Analiza wzoru (4.67) pokazuje, że ściśliwość adiabatyczna jest mniejsza od ściśliwości izotermicznej

$$\kappa_S < \kappa_T \quad (4.102)$$

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

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S &= \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \\ &= \left( \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right) \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \\ &= \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - \frac{T}{C_v} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2, \end{aligned} \quad (4.103)$$

czyli wobec warunków stabilności (4.96) i (4.100) stwierdzamy że

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S < 0 \Rightarrow \kappa_S > 0 \quad (4.104)$$

Na zakończenie warto zwrócić uwagę, że przy wyprowadzaniu warunków stabilności istotne było założenie o jednorodności rozważanego podukładu. Reakcją jednorodnego układu na naruszenie warunków stabilności jego stanu termodynamicznego może być przemiana układu do stanu niejednorodnego, np. takiego, w którym jednorodne fazy współistnieją ze sobą.

## 4.7 Zasada le Chateliera-Brauna

Niektóre zagadnienia termodynamiczne można przeanalizować posługując się fenomenologiczną zasadą le Chateliera-Brauna, zwaną także zasadą przekory. Brzmi ona następująco:

*Bodziec zewnętrzny zakłócając stan równowagi układu wywołuje w nim procesy osłabiające skutki działania tego bodźca.*

W celu udowodnienia tej zasady rozważmy układ termodynamiczny, którego stan zadany jest poprzez  $m$  parametrów ekstensywnych  $Q_i, i = 1, \dots, m$  oraz  $n$  parametrów intensywnych  $Z_j, j = m + 1, \dots, m + n$ . Potencjał termodynamiczny, dla którego  $Q_i$  oraz  $Z_j$  są naturalnymi zmiennymi oznaczmy  $\Phi(Q_1, \dots, Q_m, Z_{m+1}, \dots, Z_{m+n})$ , przy czym

$$d\Phi = \sum_{i=1}^{i=m} P_i dQ_i - \sum_{i=m+1}^{i=m+n} W_i dZ_i \quad . \quad (4.105)$$

Uwagę naszą skoncentrujemy na dwóch parametrach ekstensywnych:  $Q_b$  oraz  $Q_p$ . Sprzężone z nimi parametry  $P_b$  oraz  $P_p$  są funkcjami  $Q_i, i = 1, \dots, m$  oraz  $Z_j, j = m + 1, \dots, m + n$

$$dP_s = \sum_{i=1}^{i=m} \frac{\partial P_s}{\partial Q_i} dQ_i + \sum_{i=m+1}^{i=m+n} \frac{\partial P_s}{\partial Z_i} dZ_i \quad , \quad s = p, b \quad . \quad (4.106)$$

Parametr  $Q_b$  będzie odgrywał rolę bodźca zewnętrznego, który powoduje zmiany sprzężonego z nim parametru  $P_b$ , podczas gdy zmiany parametru  $Q_p$  odzwierciedlają procesy mogące spontanicznie przebiegać w układzie.

Rozważmy teraz proces, w trakcie którego niezmienione pozostają parametry  $P_p, Z_j, j = m + 1, \dots, m + n$ , oraz  $Q_i, i = 1, \dots, m$  z wyjątkiem  $Q_b$  i  $Q_p$ . Wówczas poprzednie równanie przyjmuje postać

$$0 = dP_p = \frac{\partial P_p}{\partial Q_p} dQ_p + \frac{\partial P_p}{\partial Q_b} dQ_b \quad (4.107)$$

skąd wynika, że

$$dQ_p = - \frac{\frac{\partial P_p}{\partial Q_b}}{\frac{\partial P_p}{\partial Q_p}} dQ_b \quad . \quad (4.108)$$

Na podstawie (4.105) otrzymujemy tożsamość Maxwella  $\frac{\partial P_p}{\partial Q_b} = \frac{\partial P_b}{\partial Q_p}$ , dzięki której

$$dQ_p = - \frac{\frac{\partial P_b}{\partial Q_p}}{\frac{\partial P_p}{\partial Q_p}} dQ_b \quad . \quad (4.109)$$

Obliczmy teraz

$$dP_b = \frac{\partial P_b}{\partial Q_b} dQ_b + \frac{\partial P_b}{\partial Q_p} dQ_p \quad (4.110)$$

skąd w rozpatrywanym przypadku  $P_p = const$  otrzymujemy

$$\left( \frac{\partial P_b}{\partial Q_b} \right)_{P_p} = \left( \frac{\partial P_b}{\partial Q_b} \right)_{Q_p} - \frac{\left( \frac{\partial P_b}{\partial Q_p} \right)_{Q_b}^2}{\left( \frac{\partial P_p}{\partial Q_p} \right)_{Q_b}} \quad . \quad (4.111)$$

Na podstawie warunków stabilności analizowanego układu wiemy, że  $\frac{\partial P_p}{\partial Q_p} > 0$  a zatem

$$\left(\frac{\partial P_b}{\partial Q_b}\right)_{P_p} < \left(\frac{\partial P_b}{\partial Q_b}\right)_{Q_p} . \quad (4.112)$$

Wzór powyższy zwany nierównością Plancka pokazuje, że zmiana parametru  $P_b$  wywołana zmianą parametru  $Q_b$  jest mniejsza w sytuacji, gdy parametr  $Q_p$  może ulegać zmianom aniżeli w sytuacji, gdy się nie zmienia. A zatem nierówność Plancka prowadzi do Zasady Le Chateliera - Brauna.

Jako przykład nierówności Plancka rozważmy przypadek gdy  $Q_b = S$  oraz  $Q_p = V$ . Wówczas  $P_b = T$  oraz  $P_p = -p$  i

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V . \quad (4.113)$$

Ta skądinąd dobrze znana nierówność  $c_V < c_p$  może być w obecnym kontekście interpretowana w ten sposób, że dostarczenie do układu pewnej ilości ciepła w mniejszym stopniu spowoduje zwiększenie jego temperatury jeżeli równocześnie następuje zmiana objętości układu, niż w sytuacji gdy objętość jest stała. A zatem ogrzewanie ciała wywołuje w nim procesy prowadzące do obniżenia jego temperatury.

## 4.8 Dalsze konsekwencje trzeciej zasady termodynamiki

Posiadając wiedzę o potencjałach termodynamicznych możemy dokończyć rozpoczętą w podrozdziale 3.9 dyskusję trzeciej zasady termodynamiki.

W pierwszej kolejności przedyskutujmy związki trzeciej zasady termodynamiki z empiryczną *zasadą Thomsena - Berthelota*. W historycznym rozwoju zasada ta poprzedziła sformułowanie trzeciej zasady termodynamiki. Zasada Thomsena-Berthelota została sformułowana przez chemików w toku badań reakcji chemicznych. Stwierdzili oni, że stanem równowagi, który ustalili 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 w równoważny sposób stwierdzając, że stan równowagi minimalizuje entalpię, gdyż ciepło odebrane od układu utrzymywanego pod stałym ciśnieniem wyraża się wzorem

$$Q_{p,T} = -\Delta H \quad (4.114)$$

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.115)$$

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

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta G = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta H . \quad (4.116)$$

Problemem pozostaje nadal, dlaczego  $\Delta G = \Delta H$  nie tylko w  $T = 0$  ale w pewnym zakresie temperatur w otoczeniu zera bezwzględnego. Aby to wyjaśnić przepiszmy (4.115) w postaci

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S \quad . \quad (4.117)$$

Jeśli chcemy zbadać granicę  $T \rightarrow 0$  to zgodnie z (4.116) po lewej stronie równości otrzymujemy symbol nieoznaczony. Korzystając z reguły de l'Hospitala możemy wyrazić granicę jako

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} - \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S \quad . \quad (4.118)$$

Jednak zgodnie z postulatem Nernsta (3.80) prawa strona powyższej równości jest równa zero, więc

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \quad , \quad (4.119)$$

czyli w temperaturze zera bezwzględnego  $\Delta H$  i  $\Delta G$  mają nie tylko identyczne wartości, lecz również identyczne pochodne.

Z pomocą tożsamości Maxwella możemy w oparciu o (3.83) wyciągnąć wnioski dotyczące zachowania współczynnika rozszerzalności cieplnej  $\alpha$  (3.73) oraz współczynnika temperaturowego prężności  $\beta$  (3.74) w temperaturze zera bezwzględnego. Rozważając izotermiczną zmianę entropii wywołaną nieskończenie małą zmianą ciśnienia lub objętości stwierdzamy

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \Leftrightarrow \quad - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 \quad \Leftrightarrow \quad - \lim_{T \rightarrow 0} (V\alpha) = 0 \quad (4.120)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lim_{T \rightarrow 0} (p\beta) = 0 \quad , \quad (4.121)$$

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





## Rozdział 5

# Przykłady układów termodynamicznych i ich przemian

### 5.1 Równania stanu

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

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

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

$$p = p(T, v) \quad , \quad (5.1)$$

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

$$u = u(T, v) \quad . \quad (5.2)$$

Znając termiczne i kaloryczne równanie stanu możemy wyznaczyć związek podstawowy dla danej substancji i w konsekwencji uzyskać wszystkie interesujące nas wiadomości. Do wyznaczenia związku podstawowego wystarczy nawet uboższa informacja, gdyż termiczne i kaloryczne równania stanu nie są niezależne. Muszą one bowiem spełniać ogólną tożsamość (4.60), co prowadzi do wniosku, że do uzyskania związku podstawowego wystarczy - prócz znajomości termicznego równania stanu - znajomość kalorycznego równania stanu dla pewnej ustalonej objętości molowej.

Wzór (4.60) pozwala nam wyprowadzić ogólną postać równania stanu dla substancji, której cząstki nie ulegają ani asocjacji, ani dysocjacji. Po obustronnym wycalkowaniu wzoru

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T}\right)_v \quad , \quad (5.3)$$

po temperaturze uzyskujemy

$$\frac{p}{T} + \psi(v) = \int^T \frac{1}{T'^2} \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T'} dT' \quad , \quad (5.4)$$

gdzie  $\psi(v)$  jest pewną funkcją objętości molowej. Ze względu na dalsze zastosowania wzór ten wygodnie jest przepisać w postaci

$$(p + \xi(T, v))\phi(v) = RT \quad , \quad (5.5)$$

gdzie

$$\xi(T, v) = -T \int^T \frac{1}{(T')^2} \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T'} dT' \quad , \quad (5.6)$$

$$\phi(v) = -\frac{R}{\psi(v)} \quad , \quad (5.7)$$

oraz  $R = 8,31434(35) \frac{J}{K \cdot mol}$  jest stałą gazową .

## 5.2 Gaz doskonały

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

$$p(T, v) = \frac{RT}{v} \quad , \quad (5.8a)$$

$$u(T, v) = \int_{T_0}^T c_v(T') dT' + u_0 \quad . \quad (5.8b)$$

Związek (5.8a) nosi nazwę *równania stanu gazu doskonałego* lub *równania Clapeyrona* .

Zwróćmy uwagę, że wzór (5.8b) postuluje niezależność energii wewnętrznej gazu doskonałego od objętości, w tym niezależność  $c_v$  od  $v$ . Pokażemy teraz, że fakt ten jest własnością wszystkich gazów o termicznym równaniu stanu postaci (5.8a), a nie założeniem ograniczającym ogólność rozważań. Wykorzystując w tym celu równanie (4.60) dochodzimy do wniosku, że

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = T \frac{R}{v} - p = 0 \quad , \quad (5.9)$$

czyli, istotnie, energia wewnętrzna musi być niezależna od objętości.

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

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

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T} \quad , \quad (5.10)$$

z której po obustronnym wyciąkowaniu uzyskujemy

$$s(T, v) = \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + f(v) \quad . \quad (5.11)$$

W celu wyznaczenia postaci  $f(v)$  wykorzystamy tożsamość Maxwella (4.59), z której wynika

$$\frac{df}{dv} = \frac{R}{v} \quad , \quad (5.12)$$

czyli

$$f(v) = R \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) + s_0 \quad . \quad (5.13)$$

Ostatecznie

$$s(T, v) = \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + R \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) + s_0 \quad . \quad (5.14)$$

Powyższe równanie wraz z (5.8b) tworzy związek podstawowy w postaci parametrycznej. Aby uzyskać związek podstawowy explicite należy z równania (5.8b) wyznaczyć  $T = T(u, v)$  i podstawić do równania (5.14).

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

$$s = \frac{u}{T} + \frac{pv}{T} - \frac{\mu}{T} \quad . \quad (5.15)$$

Podstawiając (5.8a) i (5.8b) uzyskujemy

$$s(T, v) = \frac{u_0}{T} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T c_v(T') dT' + R - \frac{\mu}{T} \quad . \quad (5.16)$$

Musimy teraz znaleźć wzór określający potencjał chemiczny gazu doskonałego w funkcji temperatury i objętości molowej. Wykorzystajmy w tym celu wzór Gibbsa-Duhema (3.34), do którego podstawiamy wynikające z równań stanu (5.8a) i (5.8b) wzory na  $u$  i  $v$  otrzymując

$$d \left( \frac{\mu}{T} \right) = \left( \int_{T_0}^T c_v(T') dT' \right) d \left( \frac{1}{T} \right) + u_0 d \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{RT}{p} d \left( \frac{p}{T} \right) \quad . \quad (5.17)$$

Przekształcając pierwszy wyraz po prawej stronie

$$\begin{aligned} - \left( \int_{T_0}^T c_v(T') dT' \right) d \left( \frac{1}{T} \right) &= \frac{1}{T^2} \left( \int_{T_0}^T c_v(T') dT' \right) dT = d \left( \int_{T_0}^T \frac{1}{(T'')^2} \left( \int_{T_0}^{T''} c_v(T') dT' \right) dT'' \right) = \\ &= d \left( \int_{T_0}^T \int_{T_0}^{T'} \frac{c_v(T'')}{(T')^2} dT'' dT' \right) = d \left( \int_{T_0}^T \int_{T''}^T \frac{c_v(T'')}{(T')^2} dT' dT'' \right) = \\ &= d \left( \int_{T_0}^T c_v(T'') \left( \frac{1}{T''} - \frac{1}{T} \right) dT'' \right) \end{aligned} \quad (5.18)$$

uzyskujemy

$$d \left( \frac{\mu}{T} \right) = d \left( \frac{u_0}{T} - \int_{T_0}^T c_v(T'') \left( \frac{1}{T''} - \frac{1}{T} \right) dT'' \right) + \frac{RT}{p} d \left( \frac{p}{T} \right) \quad (5.19)$$

i w konsekwencji

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\mu_0}{T_0} + \frac{u_0}{T} - \frac{u_0}{T_0} - \int_{T_0}^T c_v(T') \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) dT' + R \ln \left( \frac{p T_0}{T p_0} \right) \quad . \quad (5.20)$$

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

$$\mu = RT\left(\Phi(T) + \ln \frac{p}{p_0}\right), \quad (5.21)$$

gdzie

$$\Phi(T) = \frac{1}{R} \left( \int_{T_0}^T c_v(T') \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) dT' + \frac{\mu_0}{T_0} + \frac{u_0}{T} - \frac{u_0}{T_0} \right) + \ln \left( \frac{T_0}{T} \right). \quad (5.22)$$

Wzór (5.20) za pomocą (5.8a) może być przepisany na zależność od temperatury i objętości molowej

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\mu_0}{T_0} + \frac{u_0}{T} - \frac{u_0}{T_0} - \int_{T_0}^T c_v(T') \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) dT' + R \ln \left( \frac{v_0}{v} \right). \quad (5.23)$$

Podstawiając (5.23) do (5.16) i przyjmując

$$s_0 = \frac{u_0}{T_0} + \frac{p_0 v_0}{T_0} - \frac{\mu_0}{T_0} \quad (5.24)$$

uzyskujemy ponownie (5.14).

Rekapituluując nasze rozważania stwierdzamy, że związek podstawowy dla gazu doskonałego w postaci parametrycznej ma postać

$$U(T, V, N) = N \int_{T_0}^T c_v(T') dT' + N \frac{U_0}{N_0} \quad (5.25a)$$

$$S(T, V, N) = N \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + NR \ln \left( \frac{V}{N} \frac{N_0}{V_0} \right) + N \frac{S_0}{N_0}. \quad (5.25b)$$

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

$$U(T, V, N) = N c_v (T - T_0) + N \frac{U_0}{N_0} = N c_v T \quad (5.26a)$$

$$S(T, V, N) = N c_v \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + NR \ln \left( \frac{V}{N} \frac{N_0}{V_0} \right) + N \frac{S_0}{N_0} \quad (5.26b)$$

Z pierwszego z równań możemy wyznaczyć temperaturę

$$T = \frac{U}{N c_v} \quad (5.27)$$

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

$$S(U, V, N) = N \frac{S_0}{N_0} + NR \ln \left( \left( \frac{U}{U_0} \right)^{c_v/R} \frac{V}{V_0} \left( \frac{N}{N_0} \right)^{-(1+c_v/R)} \right) \quad (5.28)$$

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

### 5.3 Gazy rzeczywiste

Wyniki doświadczalne pokazują, że różne substancje w stanie gazowym wykazują odstępstwa od równania stanu gazu doskonałego. Takie gazy nazywamy *gazami rzeczywistymi*. Definiujemy je zazwyczaj poprzez termiczne równanie stanu.

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

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad , \quad (5.29)$$

gdzie  $a$  i  $b$  są dodatnimi stałymi wyznaczanymi empirycznie dla danej substancji. Rachunek oparty na (4.60) pokazuje, że energia wewnętrzna tego gazu jest zależna od objętości, zaś ciepło właściwe przy stałej temperaturze od objętości molowej nie zależy. Znajomość postaci  $c_v(T)$  pozwala nam skonstruować - w sposób analogiczny jak dla gazu doskonałego - związek podstawowy. Związek podstawowy w postaci parametrycznej dla gazu van der Waalsa ma postać

$$U(T, V, N) = N \frac{U_0}{N_0} + N \int_{T_0}^T c_v(T') dT' - a \frac{N^2}{V} \quad , \quad (5.30a)$$

$$S(T, V, N) = N \frac{S_0}{N_0} + N \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + NR \ln \left( \frac{V - Nb}{N} \right) \quad . \quad (5.30b)$$

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

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

$$\left( p + \frac{a}{Tv^2} \right) (v-b) = RT \quad . \quad (5.31)$$

Równania stanu gazu van der Waalsa i gazu Berthelota - podobnie jak jakiegokolwiek gazu o równaniu stanu postaci (5.5) - nie uwzględniają zjawiska asocjacji, czy ewentualnie dysocjacji cząsteczek. Przykładem równania stanu gazu uwzględniającego asocjację cząsteczek jest równanie stanu *gazu Dietericiego*

$$p(v-b) = RT \exp \left( -\frac{a}{RTv} \right) \quad . \quad (5.32)$$

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

$$p = \frac{RT}{v} \left[ 1 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{B_n(T)}{v^{n-1}} \right] \quad . \quad (5.33)$$

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

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

$$B_2(T) = b - \frac{a}{RT} \quad , \quad \forall_{n>2} B_n(T) = b^{n-1} \quad . \quad (5.34)$$

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

$$Q(T, v) \approx 1 \quad , \quad (5.35)$$

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

$$Q(T, v) \approx 1 + \frac{B_2(T)}{v} \quad . \quad (5.36)$$

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

$$B_2(T_B) = 0 \quad . \quad (5.37)$$

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

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

$$v = \frac{RT}{p} R(T, p) \quad , \quad (5.38)$$

gdzie

$$R(T, p) = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} C_n(T) p^{n-1} \quad . \quad (5.39)$$

## 5.4 Najprostsze procesy termodynamiczne

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

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

Znajomość równania Clapeyrona (5.8a) pozwala określić zachowanie gazu doskonałego podczas wymienionych przemian. Możemy przedstawić w postaci trzech praw:

- *prawo Boyle'a - Mariotte'a* : iloczyn ciśnienia i objętości gazu doskonałego w trakcie przemiany izotermicznej pozostaje stały

$$pV = \text{const} \quad ; \quad (5.40)$$

- *prawo Gay - Lussaca* : iloraz objętości i temperatury gazu doskonałego w trakcie przemiany izobarycznej pozostaje stały

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad ; \quad (5.41)$$

– *prawo Charlesa* : iloraz ciśnienia i temperatury gazu doskonałego w trakcie przemiany izochorycznej pozostaje stały

$$\frac{p}{T} = \text{const} \quad . \quad (5.42)$$

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

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

$$\bar{d}Q|_{\pi} = T dS|_{\pi} = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\pi} dV \quad . \quad (5.43)$$

Styczność krzywej określającej przebieg procesu do adiabaty oznacza

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\pi} = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S} \quad . \quad (5.44)$$

Wiemy jednak, że w ogólności

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\pi} = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S} + \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\pi} \quad , \quad (5.45)$$

więc porównując z (5.44) stwierdzamy, że w punkcie styczności

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\pi} = 0 \quad , \quad (5.46)$$

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

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

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{\pi} dV \quad . \quad (5.47)$$

W punkcie styczności

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\pi} = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T} \quad . \quad (5.48)$$

więc z ogólnego wzoru

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\pi} = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{\pi} \quad , \quad (5.49)$$

wynika

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{\pi} = 0 \quad , \quad (5.50)$$

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

## 5.5 Proces Joule'a

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

$$p = p(T, v) \quad , \quad c_v = c_v(T, v) \quad . \quad (5.51)$$

Ponieważ proces Joule'a przebiega przy stałej energii wewnętrznej oraz liczbie moli to zmiana temperatury gazu wyraża się wzorem

$$\Delta T = \int_{T_p}^{T_k} dT = \int_{v_p}^{v_k} \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u dv = \int_{v_p}^{v_k} \kappa_J dv \quad , \quad (5.52)$$

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

$$\kappa_J = - \frac{\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T}{\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v} \quad (5.53)$$

i po wykorzystaniu definicji ciepła właściwego oraz wzoru (4.60) otrzymujemy

$$\kappa_J = \frac{1}{c_v} \left( p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right) \quad . \quad (5.54)$$

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

$$\kappa_{J,vdW} = - \frac{a}{c_v(T)v^2} \quad . \quad (5.55)$$

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

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

$$\delta s = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_u \delta v = \frac{p}{T} \delta v \quad . \quad (5.56)$$

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

## 5.6 Proces Joule'a - Thomsona

*Proces Joule'a - Thomsona* polega na powolnym przeciskaniu gazu poprzez porowatą przegrodę z jednego podukładu do drugiego przy ustalonych wartościach ciśnień w obu podukładach (równych odpowiednio  $p_A$  i  $p_B$ ,  $p_A > p_B$ ) i przy adiabatycznym osłonięciu całego układu. Stałość ciśnień gazu w każdym z podukładów zapewniona jest dzięki powolnemu ruchowi tłoków ograniczających



te podukłady. Ruch tłoka w podukładzie o większym ciśnieniu związany jest ze zmniejszaniem jego objętości w trakcie przechodzenia gazu przez porowatą przegrodę; w podukładzie o mniejszym ciśnieniu ruchowi tłoka towarzyszy zwiększanie jego objętości.

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

$$U_{A+B,k} = U_{A+B,p} + W \quad , \quad (5.57)$$

gdzie  $W$  oznacza pracę mechaniczną wykonaną nad układem  $A+B$ . Praca ta - dzięki stałości ciśnień w obu podukładach - wyraża się wzorem

$$W = -p_A(V_{A,k} - V_{A,p}) - p_B(V_{B,k} - V_{B,p}) \quad . \quad (5.58)$$

Po podstawieniu do (5.57) uzyskujemy

$$U_{A+B,p} + p_A V_{A,p} + p_B V_{B,p} = U_{A+B,k} + p_A V_{A,k} + p_B V_{B,k} \quad . \quad (5.59)$$

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

$$H_{A+B,p} = H_{A+B,k} \quad . \quad (5.60)$$

■

W szczególności można rozważyć taki proces Joule'a-Thomsona, w którym cały gaz zawarty początkowo w podukładzie  $A$  zostaje przepchnięty do podukładu  $B$ . Wtedy  $V_{B,p} = 0$ ,  $V_{A,k} = 0$  oraz  $U_{A,k} = 0$ ,  $U_{B,p} = 0$ .

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

$$p = p(T, v) \quad \text{i} \quad c_v = c_v(T, v) \quad . \quad (5.61)$$

Ograniczmy się do procesu infinytezymalnego. Wówczas zmiany temperatury  $\delta T = T_B - T_A$  i ciśnienia  $\delta p = p_B - p_A < 0$  związane są wzorem

$$\delta T = \kappa_{JT} \delta p \quad , \quad (5.62)$$

gdzie  $\kappa_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{H,N}$  nosi nazwę *współczynnika Joule'a-Thomsona*. Współczynnik Joule'a - Thomsona możemy przekształcić posługując się procedurą redukcji pochodnych cząstkowych

$$\kappa_{JT} = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \quad (5.63)$$

Wykorzystując

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V = -V(T\alpha - 1) \quad (5.64)$$

oraz

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (5.65)$$

otrzymujemy

$$\kappa_{JT} = \frac{v}{c_p}(T\alpha - 1) \quad . \quad (5.66)$$

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

$$\kappa_{JT}(T_i, p) = 0 \quad , \quad (5.67)$$

gdzie jako drugą zmienną niezależną przyjęliśmy ciśnienie  $p$ . Krzywa w przestrzeni stanów układu - zadanych np. poprzez temperaturę i ciśnienie - określona równaniem

$$T\alpha - 1 = 0 \quad (5.68)$$

nosi nazwę *krzywej inwersji*. Znajomość krzywej inwersji dla konkretnego gazu posiada istotne znaczenie z punktu widzenia wykorzystania procesu Joule'a-Thomsona do chłodzenia tego gazu.

Dla gazu doskonałego współczynnik Joule'a - Thomsona jest tożsamościowo równy zero; gaz doskonały poddany procesowi Joule'a - Thomsona nie zmienia swej temperatury. Wyznaczenie krzywej inwersji w przypadku gazu van der Waalsa jest trudniejsze. Bezpośrednie wykorzystanie wzoru (5.68) wymaga uprzedniego rozwiązania równania stanu (5.29) względem  $v$ . W wypadku gazu van der Waalsa jest to oczywiście możliwe, gdyż uzyskiwane równanie na  $v$  jest równaniem algebraicznym trzeciego stopnia. Do wyznaczenia krzywej inwersji użyjemy jednak innego sposobu, użytecznego również w przypadku, gdy równanie stanu danego gazu rzeczywistego nie daje się analitycznie rozwiązać względem  $v$ . Przepiszmy współczynnik Joule'a-Thomsona w taki sposób, by występowały w nim pochodne  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ ,  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ , które można wyznaczyć na podstawie znajomości termicznego równania stanu. Zgodnie z (5.66) na podstawie wzorów na przekształcanie pochodnych otrzymujemy

$$\kappa_{JT} = \frac{v}{c_p} \left( -\frac{T}{v} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} - 1 \right) = -\frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}{c_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad . \quad (5.69)$$

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

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad . \quad (5.70)$$

Obliczamy występujące w powyższym wzorze pochodne uzyskując

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \quad , \quad (5.71a)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad (5.71b)$$

Po podstawieniu powyższych wyrażeń do wzoru (5.70) otrzymujemy temperaturę inwersji w funkcji objętości molowej  $v$

$$T_i(v) = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 \quad . \quad (5.72)$$

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

$$p = \frac{RT_i}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (5.73)$$

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

$$3a\frac{1}{v^2} - \frac{2a}{b}\frac{1}{v} + p = 0 \quad , \quad (5.74)$$

którego rozwiązania dla  $p < \frac{a}{3b^2}$  są postaci

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{3b} \left( 1 \pm \sqrt{1 - 3\frac{pb^2}{a}} \right) \quad . \quad (5.75)$$

Krzywa inwersji gazu van der Waalsa wyraża się zatem wzorem

$$T_i(p) = \frac{8a}{9Rb} \left( 1 \mp \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}} \right)^2 \quad . \quad (5.76)$$

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

Na zakończenie tej części rozważmy zmianę entropii gazu podlegającego procesowi Joule'a - Thomsona. W przypadku przemiany nieskończenie małej wynosi ona

$$\delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{H,N} \delta p = -\frac{V}{T} \delta p > 0 \quad , \quad (5.77)$$

czyli w rozważanym procesie - mimo osłony adiabatycznej - następuje wzrost entropii układu. Oznacza to, że proces Joule'a-Thomsona jest nieodwracalny.



## Rozdział 6

# Maszyny termodynamiczne

### 6.1 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 ciała o temperaturze niższej oraz pobranej pracy, oraz *maszyn chłodniczych*, tj. urządzeń, których zadaniem jest utrzymanie układu w temperaturze niższej od temperatury otoczenia. Maszynę grzewczą działającą cyklicznie nazywamy *pompą cieplną*, a maszyną chłodniczą działającą cyklicznie - *chłodziarką*.

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

### 6.2 Zasada Kelvina i zasada Clausiusa

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

*Zasada Kelvina*: Nie istnieje silnik cieplny, którego działaniem jedynym efektem jest odebranie ciepła ze zbiornika ciepła i wykonanie równoważnej mu pracy.

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

*Zasada Clausiusa*: Nie istnieje pompa cieplna, której działaniem jedynym efektem jest przekazanie pewnej ilości ciepła od ciała zimniejszego do cieplejszego.

Na wybranych przykładach układów termodynamicznych wykażemy równoważność zasady Kelvina, Clausiusa i drugiej zasady termodynamiki.

– Druga zasada termodynamiki  $\Rightarrow$  Zasada Kelvina

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

$$\Delta S_S + \Delta S_Z + \Delta S_M \geq 0 \quad . \quad (6.1)$$

Wobec cykliczności działania silnika  $\Delta S_S = 0$  oraz właściwości kwazistatycznego źródła pracy  $\Delta S_M = 0$  otrzymujemy

$$\Delta S_Z \geq 0 \quad . \quad (6.2)$$

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

$$\Delta S_z = - \oint \frac{d\bar{Q}}{T} = -\frac{1}{T} \oint d\bar{Q} = -\frac{\bar{Q}}{T} \quad (6.3)$$

i po skorzystaniu z (6.2) otrzymujemy

$$\bar{Q} \leq 0 \quad . \quad (6.4)$$

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

– Zasada Kelvina  $\Rightarrow$  Druga zasada termodynamiki

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

$$\Delta S_S + \Delta S_Z + \Delta S_M < 0 \quad . \quad (6.5)$$

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

$$\bar{Q} > 0 \quad , \quad (6.6)$$

co zaprzecza zasadzie Kelvina.

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

– Zasada Kelvina  $\Rightarrow$  Zasada Clausiusa

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

– Zasada Clausiusa  $\Rightarrow$  Zasada Kelvina

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

Widzimy zatem, że zasada Kelvina jest równoważna zasadzie Clausiusa.

### 6.3 Działanie maszyn termodynamicznych

Znając ograniczenia wynikające z drugiej zasady termodynamiki możemy zobrazować schematy działania poszczególnych maszyn termodynamicznych.

W pierwszej kolejności rozważmy przypadek silnika cieplnego. Niech w czasie jednego cyklu silnik wykonuje pracę  $\bar{W}$ , przy czym w trakcie cyklu pobiera z otoczenia ciepło  $\bar{Q}_+$  oraz oddaje do otoczenia ciepło  $Q_-$ <sup>1</sup>

W czasie cyklu zmiana energii wewnętrznej silnika wynosi zero, więc z pierwszej zasady termodynamiki uzyskujemy

$$0 = \Delta U = \bar{Q}_+ - (\bar{W} + Q_-) \quad , \quad (6.7)$$

czyli

$$\bar{W} = \bar{Q}_+ - Q_- \quad . \quad (6.8)$$

Zgodnie z nierównością Clausiusa

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad . \quad (6.9)$$

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

$$\int_+ \frac{d\bar{Q}_+}{T} - \int_- \frac{dQ_-}{T} \leq 0 \quad . \quad (6.10)$$

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

$$\frac{1}{T} \geq \frac{1}{T_{max}} \quad \text{i} \quad -\frac{1}{T} \geq -\frac{1}{T_{min}} \quad , \quad (6.11)$$

więc

$$\frac{1}{T_{max}} \int_+ d\bar{Q}_+ - \frac{1}{T_{min}} \int_- dQ_- \leq \int_+ \frac{d\bar{Q}_+}{T} - \int_- \frac{dQ_-}{T} \quad (6.12)$$

i w konsekwencji

$$\frac{\bar{Q}_+}{T_{max}} - \frac{Q_-}{T_{min}} \leq 0 \quad , \quad (6.13)$$

czyli

$$\bar{Q}_- \geq \frac{T_{min}}{T_{max}} \bar{Q}_+ \quad . \quad (6.14)$$

Po podstawieniu do (6.8) otrzymujemy oszacowanie pracy wykonanej przez silnik

$$\bar{W} \leq \bar{Q}_+ \left( 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} \right) \quad . \quad (6.15)$$

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

$$\eta_s = \frac{\bar{W}}{Q_+} \quad . \quad (6.16)$$

<sup>1</sup>Będziemy stosować konwencję, zgodnie z którą ciepło i pracę odebrane od układu oznaczamy symbolami  $\bar{Q}$  i  $\bar{W}$ , a ciepło i pracę dostarczone do układu oznaczamy symbolami  $Q$  i  $W$ .

Należy pamiętać, że we wzorze na sprawność silnika cieplnego w liczniku występuje praca netto wykonana przez silnik w czasie cyklu, czyli różnica między pracą wykonywaną przez silnik na poszczególnych odcinkach cyklu oraz pracą wykonywaną nad silnikiem na pozostałych odcinkach, zaś w mianowniku - ilość ciepła dostarczonego do układu (a nie ciepło netto dostarczone do silnika w czasie cyklu). W tym miejscu należy zwrócić uwagę na możliwość zmiany kierunku efektu cieplnego jednej przemiany, na co wskazuje analiza z podrozdziału 5.4.

W oparciu o (6.15) uzyskujemy oszacowanie sprawności silnika cieplnego

$$\eta_s \leq 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} . \quad (6.17)$$

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

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

$$0 = \Delta U = W + \bar{Q}_- - Q_+ \quad (6.18)$$

otrzymujemy

$$W = Q_+ - \bar{Q}_- , \quad (6.19)$$

natomiast na podstawie zasady wzrostu entropii całego układu otrzymujemy

$$-\frac{Q_+}{T_+} + \frac{\bar{Q}_-}{T_-} \leq 0 , \quad (6.20)$$

skąd wynika

$$\bar{Q}_- \leq Q_+ \frac{T_-}{T_+} . \quad (6.21)$$

Pracę pobraną przez pompę cieplną możemy więc oszacować jako

$$W \geq Q_+ \left( 1 - \frac{T_-}{T_+} \right) . \quad (6.22)$$

*Sprawność  $\eta_p$  pompy cieplnej* definiujemy jako stosunek ciepła dostarczonego do ogrzewanego pomieszczenia do pracy pobranej przez pompą cieplną

$$\eta_p = \frac{Q_+}{W} . \quad (6.23)$$

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

$$\eta_p \leq \frac{T_+}{T_+ - T_-} , \quad (6.24)$$

przy czym maksymalna sprawność może wystąpić jedynie w pompie cieplnej działającej w sposób odwracalny. Pompa cieplna działająca nieodwracalnie ma sprawność mniejszą niż pompa działająca odwracalnie. Gdy temperatura otoczenia pompy cieplnej dąży do zera jej sprawność dąży do



jedności. Zauważmy jednak, że powyższa definicja nie narzuca górnego ograniczenia na sprawności pompy ciepłej;  $\eta_p \rightarrow \infty$ , gdy  $T_+ \rightarrow T_-$ . Oznacza to, że pompa działa najsprawniej przy niewielkich różnicach temperatur między wnętrzem ogrzewanego pomieszczenia a jego otoczeniem.

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

$$W \geq \bar{Q}_- \left( \frac{T_+}{T_-} - 1 \right) . \quad (6.25)$$

Współczynnik  $\eta_l$  sprawności chłodziarki definiujemy jako stosunek pobranego ciepła do pobranej pracy

$$\eta_l = \frac{\bar{Q}_-}{W} . \quad (6.26)$$

Po podstawieniu wyrażenia na pracę pobraną przez lodówkę uzyskujemy

$$\eta_l \leq \frac{T_-}{T_+ - T_-} . \quad (6.27)$$

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

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

## 6.4 Cykl Carnota

Najważniejszym z punktu widzenia podstaw termodynamiki cyklem termodynamicznym jest cykl Carnota. *Cyklem Carnota* nazywamy cykl złożony z czterech przemian kwazistatycznych - dwóch izotermicznych o temperaturach  $T_-$  i  $T_+$  oraz dwóch adiabatycznych. Na wykresie  $p - v$  (lub

$T - S$ ) każda z adiabat łączy dwie izotermy. Cykl Carnota możemy prześledzić przyjmując za punkt wyjściowy cyklu stan, w którym substancja robocza ma temperaturę  $T_+$ .

1. Przestrzeń roboczą silnika łączymy ścianką diatermiczną ze zbiornikiem ciepła o temperaturze  $T_+$  i rozprężamy w sposób odwracalny i izotermiczny do określonej objętości. W tej fazie procesu gaz pobiera ciepło  $Q_1$  i wykonuje pracę  $\overline{W}_1$ .
2. Przestrzeń roboczą silnika osłaniamy adiabatycznie i rozprężamy aż do osiągnięcia temperatury  $T_-$  chłodniejszego zbiornika. W tej fazie cyklu gaz wykonuje pracę  $\overline{W}_2$ .
3. Przestrzeń roboczą silnika osłaniamy ścianką diatermiczną oddzielającą ją od zbiornika ciepła o temperaturze  $T_-$  i sprężamy izotermicznie. W tej fazie procesu nad substancją roboczą wykonywana jest praca  $W_3$  i oddaje ona ciepło  $\overline{Q}_3$ .
4. Przestrzeń roboczą silnika osłaniamy adiabatycznie i sprężamy aż do osiągnięcia punktu wyjścia. W tej fazie procesu nad substancją roboczą wykonywana jest praca  $W_4$ .

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

$$W = W_3 + W_4 - \overline{W}_1 - \overline{W}_2 \quad , \quad (6.28)$$

zaś z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że

$$\Delta U = Q_+ - \overline{Q}_- + W = 0 \quad . \quad (6.29)$$

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

$$\eta_C = \frac{\overline{W}}{Q_1} = \frac{-W}{Q_1} = 1 - \frac{\overline{Q}_3}{Q_1} \quad . \quad (6.30)$$

Uwzględniając fakt, że w wyniku przemiany cyklicznej ciała roboczego jego entropia nie ulega zmianie

$$\Delta S = \Delta S_+ + \Delta S_- = \frac{Q_1}{T_+} - \frac{\overline{Q}_3}{T_-} = 0 \quad (6.31)$$

stwierdzamy że wydajność silnika cieplnego pracującego według cyklu Carnota

$$\eta_C = 1 - \frac{T_-}{T_+} \quad (6.32)$$

zależy jedynie od stosunku temperatur bezwzględnych obu zbiorników ciepła i nie zależy od rodzaju użytej substancji roboczej. Porównując uzyskany wynik z (6.17), stwierdzamy że sprawność silnika opartego na cyklu Carnota jest równa maksymalnej sprawności silnika cieplnego. Wynika stąd bezpośrednio następujące stwierdzenie: wydajność dowolnego odwracalnego cyklu jest nie większa od wydajności odwracalnego cyklu Carnota pracującego między tymi samymi ekstremalnymi temperaturami.

Wzór (6.32) posiada z teoretycznego punktu widzenia istotne znaczenie. Z jednej strony współczynnik sprawności wyznaczony jest poprzez pomiar ciepła i pracy mechanicznej. Z drugiej strony współczynnik ten wyraża się poprzez stosunek temperatur bezwzględnych. Jeżeli zatem znana jest jedna z nich oraz znana jest wartość współczynnika (na podstawie pomiaru ciepła i pracy mechanicznej) to można wyznaczyć drugą temperaturę bezwzględną. Tak więc jeżeli jeden ze zbiorników ciepła ma temperaturę punktu potrójnego wody to w ramach opisanej procedury można wyznaczyć temperaturę termodynamiczną drugiego zbiornika. Taka procedura pomiaru temperatury termodynamicznej jest oczywiście bardzo uciążliwa i dlatego niepraktyczna.

## 6.5 Przykłady innych cykli

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

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



# Rozdział 7

## Układy wielofazowe

### 7.1 Współistnienie faz

Dotychczasowe rozważania ograniczone były do układów makroskopowo jednorodnych. W niniejszym rozdziale rozszerzymy zakres naszych zainteresowań na układy niejednorodne, składające się z kilku jednorodnych części. Każda taka część będzie odpowiadać jednej z *faz*, tzn. makroskopowo jednorodnych stanów substancji charakteryzujących się określonymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi.

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

Aby określić warunki współistnienia faz zauważmy, że każdy obszar jednofazowy możemy traktować jako podukład układu termodynamicznego wyodrębniony przy pomocy odpowiednich ścianek. Wówczas warunki współistnienia faz stają się tożsame z wyprowadzonymi uprzednio warunkami równowagi między podukładami. Ponieważ sąsiadujące ze sobą fazy mogą wymieniać między sobą energię na sposób ciepła i pracy mechanicznej, a także materię, to warunkami współistnienia dwóch faz - nazwijmy je  $\alpha$  i  $\beta$  - jest równość temperatur  $T_\alpha = T_\beta$ , równość ciśnień  $p_\alpha = p_\beta$  i równość potencjałów chemicznych  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ .

Zauważmy, że ostatni warunek jest - w przypadku układów jednoskładnikowych - tożsamy z warunkiem równości molowej energii swobodnej Gibbsa obu faz. Należy tu dodać, że wymienione powyżej warunki współistnienia faz mogą ulec modyfikacji, gdy np. powierzchnie rozdziału faz nie będą - tak jak to zakładamy - płaskie lecz zakrzywione.

*Diagramem fazowym* nazywamy wykres w przestrzeni parametrów termodynamicznych układu

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

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

Zastanówmy się nad strukturą diagramu fazowego prostego układu termodynamicznego, w którym współlistniają dwie fazy. Warunki współlistnienia  $T_\alpha = T_\beta$  i  $p_\alpha = p_\beta$  definiują pewną krzywą  $p = p_w(T)$  w przestrzeni stanów, zwaną linią (krzywą) współlistnienia faz. Krzywa ta może kończyć się w pewnym punkcie zwanym punktem krytycznym odpowiadającym tzw. stanowi krytycznemu układu.

Jeśli w układzie występuje trzecia faza  $\gamma$  to współlistnienie trzech faz jest możliwe jedynie w punkcie wspólnym trzech linii współlistnienia faz ( $\alpha - \beta$ ,  $\beta - \gamma$  i  $\gamma - \alpha$ ). Punkt, w którym współlistniają trzy fazy nazywamy *punktem potrójnym*.

## 7.2 Przemiany fazowe

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

Ograniczmy się chwilowo do układów jednoskładnikowych. Ponieważ - jak pokazaliśmy w poprzednim podrozdziale - molowa energia swobodna Gibbsa  $G(T, p, N)/N = \mu(T, p)$  przyjmuje identyczną wartość w obu współlistniejących fazach, więc w trakcie przemiany fazowej zmienia się ona w sposób ciągły. Pochodne molowej energii swobodnej Gibbsa ze względu na temperaturę i ciśnienie mogą natomiast doznawać skoku, przy czym dla różnych przemian te nieciągłe pochodne są różnych rzędów. Fakt ten jest podstawą klasyfikacji przemian fazowych zaproponowanej przez Ehrenfesta. *Przemianą fazową n-tego rodzaju* ( $n \geq 1$ ) wg klasyfikacji Ehrenfesta nazywamy przemianę, w której molowa energia swobodna Gibbsa i jej pierwszych  $(n - 1)$  pochodnych jest ciągłych, natomiast pochodne  $n$ -tego rzędu są nieciągłe.

Zbadajmy teraz postać zależności ciśnienia od temperatury wzdłuż krzywej współlistnienia faz  $\alpha$  i  $\beta$  układu jednoskładnikowego, wiedząc że przemiana między fazami  $\alpha$  i  $\beta$  jest przemianą  $n$ -tego rodzaju wg klasyfikacji Ehrenfesta. Rozważmy potencjały chemiczne faz  $\alpha$  i  $\beta$  obliczone w sąsiadujących punktach  $(T_w, p_w)$  i  $(T_w + \delta T_w, p_w + \delta p_w)$  zlokalizowanych na krzywej współlistnienia. Zgodnie z założeniem przemiana jest  $n$ -tego rodzaju, tzn.

$$\forall_{0 \leq i < n} \forall_{0 \leq j \leq i} \frac{\partial^i \mu_\alpha}{\partial p^j \partial T^{i-j}} = \frac{\partial^i \mu_\beta}{\partial p^j \partial T^{i-j}} \quad , \quad (7.1)$$

przy czym wszystkie pochodne są obliczane na krzywej współlistnienia. Rozważmy którekolwiek z  $n$  równań określających poprzez (7.1) równość pochodnych rzędu  $n - 1$ . Niech pochodne będą obliczone w punkcie  $(T_w + \delta T_w, p_w + \delta p_w)$

$$\left. \frac{\partial^{n-1} \mu_\alpha}{\partial p^j \partial T^{n-1-j}} \right|_{T=T_w + \delta T_w, p=p_w + \delta p_w} = \left. \frac{\partial^{n-1} \mu_\beta}{\partial p^j \partial T^{n-1-j}} \right|_{T=T_w + \delta T_w, p=p_w + \delta p_w} \quad . \quad (7.2)$$

Dokonajmy obustronnego rozwinięcia powyższego równania w szereg Taylora względem  $\delta T_w$  i  $\delta p_w$

$$\begin{aligned} & \left( 1 + \delta T_w \frac{\partial}{\partial T} \Big|_{p; T=T_w, p=p_w} + \delta p_w \frac{\partial}{\partial p} \Big|_{T; T=T_w, p=p_w} + \dots \right) \frac{\partial^{n-1} \mu_\alpha}{\partial p^j \partial T^{n-1-j}} = \\ & \left( 1 + \delta T_w \frac{\partial}{\partial T} \Big|_{p; T=T_w, p=p_w} + \delta p_w \frac{\partial}{\partial p} \Big|_{T; T=T_w, p=p_w} + \dots \right) \frac{\partial^{n-1} \mu_\beta}{\partial p^j \partial T^{n-1-j}} \end{aligned} \quad (7.3)$$

i stąd - po wykorzystaniu ciągłości pochodnych rzędu  $n - 1$  - uzyskujemy w granicy  $\delta T_w \rightarrow 0$  poszukiwany związek pomiędzy ciśnieniem i temperaturą wzdłuż krzywej współlistnienia

$$\frac{dp_w}{dT} = - \frac{\frac{\partial^n \mu_\alpha}{\partial p^j \partial T^{n-j}} - \frac{\partial^n \mu_\beta}{\partial p^j \partial T^{n-j}}}{\frac{\partial^{j+1} \mu_\alpha}{\partial p^{j+1} \partial T^{n-1-j}} - \frac{\partial^{j+1} \mu_\beta}{\partial p^{j+1} \partial T^{n-1-j}}} \quad j = 0, \dots, n-1 \quad (7.4)$$

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

Większość występujących w przyrodzie przemian fazowych jest przemianami pierwszego rodzaju i tym przypadkiem zajmiemy się teraz bardziej szczegółowo. W przypadku przemian fazowych pierwszego rodzaju, których przykładem są zmiany stanu skupienia, równanie (7.4) przybiera postać

$$\frac{dp_w}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} \quad (7.5)$$

i nosi nazwę *równania Clapeyrona - Clausiusa*. Równanie to może być zapisane w równoważnej postaci przy wykorzystaniu pojęcia ciepła przemiany. W przemianach wyższego rzędu, wobec ciągłości entropii nie występuje utajone ciepło przemiany. *Utajonym ciepłem przemiany*<sup>1</sup> lub skrótowo *ciepłem przemiany* nazywamy ciepło potrzebne do przeprowadzenia jednego mola substancji z fazy  $\alpha$  do fazy  $\beta$

$$q_{\alpha \rightarrow \beta} = T(s_\beta - s_\alpha) \quad , \quad (7.6)$$

gdzie  $T$  oznacza temperaturę przemiany.<sup>2</sup> W ogólności, utajone ciepło przemiany jest funkcją temperatury  $q_{\alpha \rightarrow \beta}(T) = T(s_\beta(T, p(T)) - s_\alpha(T, p(T)))$ . Wzór (7.6) pokazuje, że dodatnie ciepło przemiany jest związane z przejściem do fazy o większej entropii (czyli mniejszym uporządkowaniu) i vice versa ujemne ciepło przemiany - z przejściem do fazy o mniejszej entropii (czyli większym uporządkowaniu). Wynika stąd w szczególności, że ciepła topnienia, parowania i sublimacji są dodatnie, gdyż wszystkie te przemiany prowadzą do faz o mniejszym uporządkowaniu. Wykorzystując (7.6) równanie Clapeyrona-Clausiusa możemy zapisać w postaci

$$\frac{dp_w}{dT} = \frac{q_{\alpha \rightarrow \beta}}{T(v_\beta - v_\alpha)} \quad . \quad (7.7)$$

Wzór ten pozwala nam wyciągnąć wnioski dotyczące nachylenia krzywych współlistnienia stanów skupienia. Jak uzasadniliśmy ciepło topnienia, parowania i sublimacji jest dodatnie, więc o znaku pochodnej  $\frac{dp_w}{dT}$  decyduje znak różnicy objętości molowych. Objętość molowa pary jest zawsze większa od objętości molowej cieczy lub ciała stałego, więc na krzywych sublimacji i parowania  $\frac{dp_w}{dT} > 0$ . Sytuacja jest bardziej skomplikowana w przypadku krzywej topnienia, gdyż znak różnicy

<sup>1</sup>Nazwa ta jest jeszcze jedną pozostałością teorii kalorycznej: ukryte w układzie ciepło miało jakoby ujawniać swoją obecność podczas przemian fazowych.

<sup>2</sup>W przemianach wyższego rzędu, wobec ciągłości entropii nie występuje utajone ciepło przemiany.

Rysunek 7.1: Izoterma zawierająca fragment, na którym złamane są warunki stabilności:  $p(v)$  (po lewej) i  $v(p)$  (po prawej)

$v_l - v_s$  jest zależny od substancji oraz temperatury. W zależności od rodzaju substancji może więc na krzywej współistnienia ciecz (l) - ciało stałe (s) zachodzić zarówno  $\frac{dp_w}{dT} > 0$ , jak i  $\frac{dp_w}{dT} < 0$ .

W przypadku przemian fazowych drugiego rodzaju na podstawie (7.4) otrzymujemy dwa równania

$$\frac{dp_w}{dT} = \frac{1}{Tv} \frac{c_p - c'_p}{\alpha - \alpha'} \quad (7.8a)$$

$$\frac{dp_w}{dT} = \frac{\alpha - \alpha'}{\kappa_T - \kappa'_T} \quad (7.8b)$$

Równania powyższe noszą nazwę *równań Ehrenfesta*. Przykładem takiej przemiany jest np. przemiana od fazy normalnej do nadprzewodzącej w zerowym polu magnetycznym; wówczas równania Ehrenfesta mają postać odpowiednią dla układów magnetycznych. Przemiany trzeciego rzędu są rzadko występują w przyrodzie. Przykładem takiej przemiany fazowej jest np. kondensacja Bosego-Einsteina.

### 7.3 Potencjały termodynamiczne dla układów wielofazowych

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

Rozważmy hipotetyczne równanie stanu pewnej substancji mające tę właściwość, że w pewnym zakresie parametrów termodynamicznych, np. temperatury i ciśnienia, narusza warunki stabilności układu jednorodnego. Przykładowo niech w pewnym zakresie objętości molowych i temperatur, współczynnik ściśliwości izotermicznej jest ujemny (tzn.  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$ ). Wiemy oczywiście, że w tym obszarze równanie stanu nie jest poprawne. Jednak obszar taki może wystąpić gdy równanie stanu konstruujemy w wyniku interpolacji między obszarami, w których dane doświadczalne są zgodne z warunkami stabilności układu jednorodnego, lub ekstrapolacji poza takie obszary. Przykładowo, analizując fenomenologiczne równanie stanu van der Waalsa

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad , \quad (7.9)$$

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

Zbadajmy konsekwencje tego faktu. W tym celu rozważmy równanie stanu, którego izotermy posiadają kształt jakościowo odpowiadający izotermom równaniu stanu van der Waalsa 7.1. Będziemy poszukiwać stanu równowagi w ustalonej temperaturze i ciśnieniu. Wiemy, że zgodnie z jedną z zasad ekstremum, jest on określony przez minimum entalpii swobodnej. Ponieważ dla układu jednoskładnikowego

$$\frac{G}{N} = \mu \quad (7.10)$$

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

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (7.11)$$



Rysunek 7.2: Zależność potencjału chemicznego od ciśnienia dla ustalonej temperatury uzyskane w wyniku graficznego odcałkowania 7.1

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

$$d\mu = v dp \quad . \quad (7.12)$$

Wynik odcałkowania jakościowo przedstawia rysunek 7.2. Równowagowe stany odpowiadają mniejszej wartości potencjału chemicznego, więc stany te leżą na gałęziach  $o - b$  i  $f - k$ , przy czym

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

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

$$\int_{p_b}^{p_f} v(p') dp' = 0 \quad (7.13)$$

lub dokonując rozpisania

$$\int_{p_b}^{p_c} v(p') dp' + \int_{p_c}^{p_d} v(p') dp' + \int_{p_d}^{p_e} v(p') dp' + \int_{p_e}^{p_f} v(p') dp' = 0 \quad . \quad (7.14)$$

Stąd

$$\int_{p_f}^{p_e} v(p') dp' - \int_{p_d}^{p_e} v(p') dp' = \int_{p_c}^{p_d} v(p') dp' - \int_{p_c}^{p_b} v(p') dp' \quad . \quad (7.15)$$

Wzór powyższy wyraża *regulę równych pól Maxwella* - ciśnienie współistniejących faz jest takie, że obszary ograniczone odpowiednią izobarą i wykresem równania stanu mają równą powierzchnię (por. rys. 7.3).

Zaproponowana przez Maxwella konstrukcja równych pól prowadzi do zastąpienia izotermy van der Waalsa zawierającej fragmenty odpowiadające niestabilnym stanom układu jednorodnego przez fizyczną izotermę, która z jednej strony tych stanów nie zawiera a z drugiej strony stały jej fragment odpowiada współistnieniu faz ciekłej i gazowej. Wykluczonym poprzez konstrukcję równych pól fragmentom  $b - c$  oraz  $e - f$  wyjściowej izotermy van der Waalsa, na których *nie* jest naruszony warunek stabilności układu jednorodnego nadał Maxwell interpretację stanów metatrwałych. Wiadomo, że stany takie są obserwowane w odpowiednio przeprowadzanych doświadczeniach nad płynami. W szczególności, stany z fragmentu  $b - c$  utożsamiane są z przegrzaną cieczą zaś stany z  $e - f$  z przechłodzoną parą. Jeżeli na jednym diagramie wykreślimy wiele izoterm van der Waalsa odpowiadających różnym temperaturom podkrytycznym, dla każdej z nich przeprowadzimy konstrukcję równych pól dającą odpowiedniki punktów  $b$  oraz  $f$  a następnie punkty te połączymy krzywą to otrzymamy tzw. *krzywą binodalną*. Stany układu leżące na zewnątrz krzywej binodalnej odpowiadają stabilnym stanom jednorodnym: dla  $T < T_C$  stanom cieczy lub gazu oraz dla  $T > T_C$ , gdzie rozróżnienie pomiędzy cieczą i gazem nie ma sensu, stanom jednorodnego płynu. Stany leżące

wewnątrz krzywej binodalnej nie odpowiadają jednorodnemu płynowi. Jeżeli z kolei dla każdej izotermy wyznaczmy odpowiedniki punktów  $c$  oraz  $e$  a następnie punkty te połączymy krzywą to otrzymamy tzw. *krzywą spinodalną*. Krzywa spinodalna leży wewnątrz krzywej binodalnej, jest do niej styczna w punkcie krytycznym zaś stany zawarte pomiędzy krzywą binodalną i spinodalną interpretujemy jako stany metatrwałe. Niech  $\varphi$  oznacza gęstość energii swobodnej Helmholtza  $\varphi(T, n) = F(T, V, N)/V$ , gdzie  $n = N/V$ . Korzystając z powyższej definicji funkcji  $\varphi(T, n)$  otrzymujemy związek

$$-p(T, n) = \varphi(T, n) - n \left( \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_T, \quad (7.16)$$

z którego wynika

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -n^3 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial n^2}. \quad (7.17)$$

Funkcja  $\varphi(T, n)$ , którą otrzymujemy w wyniku wycałkowania równania

$$p(T, n) = n^2 \frac{\partial \left( \frac{\varphi(T, n)}{n} \right)}{\partial n} \quad (7.18)$$

przedstawiona jest jakościowo na Rys. fi. Zwróćmy uwagę na środkowy fragment tej krzywej zawarty pomiędzy punktami  $c$  oraz  $e$ , które odpowiadają stanom niestabilnym układu jednorodnego. Dlatego fragment ten jest zastąpiony odcinkiem prostej, który jest styczny do skonstruowanej krzywej w punktach  $n = n_g$  oraz  $n = n_l$ . Powyższe uzupełnienie funkcji  $\varphi$  odcinkiem prostej jest odpowiednikiem konstrukcji Maxwella w odniesieniu do izotermy. Funkcja  $-p(T, \mu)$ , którą można otrzymać odwracając fizyczny fragment funkcji  $\mu(T, p)$  zaznaczony jako krzywa  $k, g, f, a, o$  na Rys. 7.2 oraz funkcja  $\varphi(T, n)$  uzupełniona odcinkiem prostej powiązane są poprzez transformację Legendre'a. Warto jednak zwrócić uwagę, że ze względu na to, iż funkcja  $\varphi(T, n)$  jest w pewnym zakresie gęstości funkcją liniową to aby wyznaczyć jej transformację Legendre'a należy posłużyć się ogólną definicją  $-p(T, \mu) = \text{inf}_n(\varphi(T, n) - n\mu)$ .

Na podstawie powyższych wzorów możemy podać następującą charakterystykę poszczególnych fragmentów diagramu fazowego

– wewnątrz krzywej spinodalnej

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial n^2} < 0 \quad (7.19)$$

– na krzywej spinodalnej

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial n^2} = 0 \quad (7.20)$$

– w obszarze stanów metatrwałych

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial n^2} > 0 \quad (7.21)$$

– na krzywej binodalnej współistniejące gaz i ciecz mają te same potencjały chemiczne i ciśnienia, tj.  $\mu(n_l, T) = \mu(n_g, T)$  oraz  $p(n_l, T) = p(n_g, T)$ . Rzeczywiście, odcinek prostej na Rys. 77 jest styczny do funkcji  $\varphi(T, n)$  w punktach  $n = n_g$  oraz  $n = n_l$  a to oznacza, że  $(\partial \varphi / \partial n)|_{n=n_g} = (\partial \varphi / \partial n)|_{n=n_l}$ . Dodatkowo, jeżeli równanie opisujące ten fragment prostej ma postać  $\varphi(n) = \varphi(n_g) + (n - n_g) \mu(n_g)$  to z równania  $\varphi(n_l) = \varphi(n_g) + (n_l - n_g) \mu(n_g)$  oraz z poprzednio uzasadnionej równości  $\mu(n_l) = \mu(n_g)$  (pomijamy tu wszędzie zależność od temperatury) otrzymujemy  $-\varphi(n_l) + n_l \mu(n_l) = -\varphi(n_g) + n_g \mu(n_g)$ . Wzór ten jest na podstawie (7.16) równoważny stwierdzeniu  $p(n_g) = p(n_l)$ .

Rysunek 7.3: Konstrukcja równych pól Maxwella. Grubą ciągłą linią zaznaczono stany leżące na fizycznej izotermie, cienką ciągłą linią - stabilne stany o energii Gibbsa wyższej niż stan niejednorodny (stany metatrwałe), linią przerywaną - stany niestabilne. Zacięniowane obszary I i II mają równe pola

- W punkcie krytycznym spływają na siebie punkty binodalne ( $b$  i  $f$ ) oraz spinodalne ( $c$  i  $e$ ). Ponieważ punktom spinodalnym odpowiada warunek  $\partial^2\varphi/\partial n^2 = 0$  to w punkcie krytycznym  $\partial^3\varphi/\partial n^3 = 0$ . W punkcie krytycznym punkty spinodalne stają się stabilne ponieważ pokrywają się ze stabilnymi punktami binodalnymi i wobec tego  $\partial^4\varphi/\partial n^4 > 0$ . Tak więc w punkcie krytycznym

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial n^2} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^3\varphi}{\partial n^3} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^4\varphi}{\partial n^4} > 0 \quad (7.22)$$

Objętość molowa (podobnie jak i inne wielkości) doznaje nieciągłej zmiany w punkcie przemiany pierwszego rodzaju, tzn. objętości molowe współistniejących faz są różne:  $v_\alpha \neq v_\beta$ . Nie oznacza to jednak, że - przy przechodzeniu z fazy  $\alpha$  do fazy  $\beta$  - nie można zrealizować procesu polegającego na ciągłej izotermicznej zmianie objętości układu. W miarę zmiany objętości, po osiągnięciu przez układ ciśnienia odpowiadającego współistnieniu faz rozpoczyna się ciągły proces przybywania nowej i jednoczesnego ubywania starej fazy.

## 7.4 Punkt krytyczny

W punkcie krytycznym znika różnica między współistniejącymi fazami. Dla przykładu wyznaczmy położenie punktu krytycznego dla gazu van der Waalsa. Z poprzednich rozważań wynika, że punkt krytyczny jest dla izotermi krytycznej punktem przegięcia a równania definiujące parametry krytyczne mają postać

$$p_c = p(v_c, T_c) \quad (7.23a)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \Big|_{v=v_c, T=T_c} = 0 \quad (7.23b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T \Big|_{v=v_c, T=T_c} = 0 \quad (7.23c)$$

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

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}, \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad (7.24)$$

Wprowadzając tzw. zredukowane ciśnienie, objętość molową i temperaturę

$$\bar{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \bar{T} = \frac{T}{T_c} \quad (7.25)$$

równanie stanu van der Waalsa możemy zapisać przy ich pomocy w postaci

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2}\right)(3\bar{v} - 1) = 8\bar{T} \quad (7.26)$$

Zauważmy, że w tej postaci równanie nie zależy od stałych  $a$  i  $b$  charakteryzujących konkretny płyn; jest to więc uniwersalna postać równania stanu gazu van der Waalsa. Zarazem jeśli dwa

płyny opisywane równaniami stanu van der Waalsa mają jednakowo dwie spośród trzech zmiennych zredukowanych, to również i trzecią wielkość jest taka sama w obu przypadkach - zdanie to wyraża wniosek zwany *prawem stanów odpowiednich*.

Właściwości układów znajdujących się w pobliżu punktu krytycznego zasługują na szczególną uwagę ze względu na ogromne fluktuacje jakie występują w takich układach. Gdy mówimy o fluktuacjach to trzeba przede wszystkim sprecyzować o jakiego rodzaju fluktuacje chodzi i jaki wpływ wywierają one na wielkości termodynamiczne. W przypadku prostego płynu jednoskładnikowego w stanie jednofazowym rozważaliśmy dotychczas tylko jego stany jednorodne, w których gęstość płynu była taka sama w całym układzie i równa  $n = N/V$ . W rzeczywistości jednak gęstość płynu nawet w stanie odległym od stanu krytycznego nie pozostaje stała w całej objętości układu lecz zmienia się od punktu do punktu czyli fluktuuje. Pod pojęciem fluktuacji często rozumie się nie tylko zmienność przestrzenną ale także zmienność czasową określonych wielkości fizycznych.<sup>3</sup> Zainteresujemy się teraz zależnością przestrzenną gęstości i jej konsekwencjami. Są one szczególnie widoczne właśnie w przypadku układów krytycznych, ponieważ w miarę zbliżania się do punktu krytycznego ujawniają się na coraz to większych skalach długości. Ich spektakularnym przejawem jest zjawisko opalescencji krytycznej. Polega ono na silnym rozpraszaniu światła przez płyn; efekt ten jest tym silniejszy im bardziej stan termodynamiczny płynu zbliża się do punktu krytycznego. Jeżeli płyn oświetlany jest promieniowaniem monochromatycznym to rozprasza się ono najsilniej na niejednorodnościach układu o rozmiarach rzędu długości padającego promieniowania. Tak więc dopóki typowe rozmiary liniowe występujących w układzie niejednorodności, tzn. fluktuacji gęstości są mniejsze od długości padającego promieniowania dopóty promieniowanie to jest słabo rozpraszane. Gdy patrzymy na próbkę pod kątem prostym do padającego nań promieniowania to nic szczególnego nie widzimy. Jednak w miarę zbliżania się stanu układu do punktu krytycznego pojawiają się w nim coraz to większe niejednorodności; gdy ich typowy rozmiar stanie się rzędu długości padającego promieniowania wtedy zaczyna ono być silnie rozpraszane a obserwowany płyn staje się mętny. Co więcej, w miarę dalszego zbliżania się do stanu krytycznego rozmiary największych niejednorodności rosną ale silne rozpraszanie na niejednorodnościach rzędu długości fali padającego promieniowania ma nadal miejsce. Oznacza to, że wraz z pojawianiem się niejednorodności gęstości płynu o coraz to większych rozmiarach nadal istnieją niejednorodności o mniejszych rozmiarach. Układ krytyczny charakteryzuje się niejednorodnościami na rozmaitych skalach długości; oczywiście ich górnym obciążeniem jest rozmiar próbki zaś dolne obciążenie związane jest z mikroskopową naturą układu. Warto w tym miejscu dodać, że zjawisko opalescencji krytycznej ma miejsce nie tylko w odniesieniu do promieniowania elektromagnetycznego padającego na płyn, np. na próbkę wypełnioną płynnym dwutlenkiem węgla ale także w odniesieniu do wiązki neutronów padających na próbkę ferromagnetyka w stanie bliskim krytycznemu. Widać zatem, że mamy do dyspozycji bardzo wygodny sposób ujawniania fluktuacji gęstości na coraz to większych skalach długości. Jest nim przybliżanie stanu układu do stanu krytycznego.

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

<sup>3</sup>Obie te zmienności są odzwierciedleniem - na określonym poziomie skali długości, który wybraliśmy do opisu układu - chaotycznego ruchu cząsteczek płynu na poziomie mikroskopowym odpowiadającym atomowym skalom długości. Widać zatem, że wybór określonej skali długości może ujawnić fluktuacje pewnych wielkości fizycznych a innych jeszcze nie. Analiza fluktuacji jest więc zagadnieniem ściśle związany z skalą długości, w której chcemy opisywać układ.

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

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

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

$$Q = Q_+ |\tau|^{-\lambda_+} \quad , \quad (7.27)$$

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

Poniżej przedstawione są przykłady praw potęgowych charakteryzujących zachowanie się różnych wielkości termodynamicznych w pobliżu punktu krytycznego. We wzorach tych nie zostały oznaczone odpowiednie amplitudy krytyczne a jedynie wykładniki krytyczne charakteryzujące zachowanie różnych wielkości fizycznych na odpowiednich krzywych na diagramie fazowym, po których stan układu zbliża się do stanu krytycznego

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

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

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

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

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

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

Jednak w ramach termodynamiki można uzyskać pewne informacje o wykładnikach krytycznych. Pierwsza informacja dotyczy relacji, którą spełniają "magnetyczne" wykładniki  $\alpha$ ,  $\beta$  oraz  $\gamma$  zwanej nierównością Rushbrooka. Wynika ona z nierówności

$$c_H \geq \mu_0 v T [(\partial m / \partial T)_H]^2 / \chi_T \quad , \quad (7.28)$$

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

$$const \geq |\tau|^{\alpha+2(\beta-1)+\gamma} \quad , \quad (7.29)$$

gdzie  $const > 0$ , czyli właśnie nierówność Rushbrooka

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 \quad . \quad (7.30)$$

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

$$\alpha + \beta(\delta + 1) \geq 2 \quad . \quad (7.31)$$

Dowodu tej nierówności nie będziemy jednak tu przytaczać.

Druga informacja dotyczy wartości wykładników krytycznych charakteryzujących płyn opisywany równaniem stanu van der Waalsa (5.29). Znając wartości krytyczne parametrów stanu (7.24) oraz równanie stanu w postaci zredukowanej (7.26) oraz wprowadzając zmienne  $\delta p = \bar{p} - 1 = (p - p_c) / p_c$ ,  $\delta v = \bar{v} - 1 = (v - v_c) / v_c$  oraz  $\tau$  otrzymamy równanie stanu van der Waalsa w następującej postaci

$$\delta p (2 + 7\delta v + 8\delta v^2 + 3\delta v^3) = -3\delta v^2 + 8\tau(1 + \delta v)^2 \quad . \quad (7.32)$$

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

$$\delta p = -\frac{3}{2}\delta v^3 \quad (7.33)$$

czyli  $\delta_{vdW} = 3$ . Podobnie, różniczkując obie strony równania (7.32) po  $\delta v$  i kład'ac następnie  $\delta v = 0$  otrzymujemy  $\chi_T \sim |\tau|^{-1}$  czyli  $\gamma_{vdW} = 1$ . Można także sprawdzić, że  $\beta_{vdW} = 1/2$  oraz, że ciepło właściwe przy stałej objętości płynu van der Waalsa zmienia się skokowo przy przekroczeniu punktu krytycznego wzdłuż izochory krytycznej. Oznacza to, że zgodnie z formalną definicją wykładnika krytycznego  $\alpha$  otrzymujemy  $\alpha_{vdW} = 0$ . Zwróćmy zatem uwagę, że tak wyznaczone wartości wykładników krytycznych dla płynu van der Waalsa spełniają zarówno nierówność Rushbrooka jak i Griffitha i w dodatku jako równości. Z drugiej jednak strony pomiary wykładników krytycznych dla dwutlenku węgla ( $T_c = 304.2K, p_c = 72.8atm, \rho_c = 0.46g/cm^3$ ) oraz ksenonu ( $T_c = 289.8K, p_c = 57.6atm, \rho_c = 1.11g/cm^3$ ) dają dla obu tych substancji w przybliżeniu  $\alpha = 0.1, \beta = 0.325, \gamma = 1.24, \delta = 4.8$  (nie przytaczamy dokładności uzyskanych wyników). Widać, że wartości uzyskane dla płynu van der Waalsa różnią się od wartości dla dwutlenku węgla oraz ksenonu. Pojawia się zatem pytanie jakie właściwości modelowego płynu van der Waalsa wpływają na tę różnicę. Jednak aby odpowiedzieć na to oraz wiele innych pytań dotyczących właściwości krytycznych różnych substancji należy sięgnąć do bardziej fundamentalnego, mikroskopowego opisu tych substancji w ramach mechaniki statystycznej. Ta mikroskopowa analiza pozwala nie tylko obliczyć wartości wykładników krytycznych dla różnych układów ale także pozytywnie zweryfikować różne hipotezy zasygnalizowane powyżej, w szczególności te dotyczące uniwersalności obliczonych wartości wykładników krytycznych.

Analizę właściwości układu fizycznego w pobliżu jego punktu krytycznego można a priori przeprowadzić w ramach standardowej procedury mechaniki statystycznej. Polega ona na obliczeniu stosownej sumy statystycznej oraz związanego z nią potencjału termodynamicznego, a następnie przejściu do granicy termodynamicznej i wyznaczeniu odpowiednich wielkości termodynamicznych. W wyniku tego przejścia granicznego różne wielkości termodynamiczne wykazują nieanalityczne właściwości charakteryzujące układ krytyczny. Realizacja powyższego programu napotyka jednak zazwyczaj na znaczne trudności. Ilość modeli fizycznych, dla których udało się analitycznie obliczyć sumę statystyczną i zrealizować kolejne kroki opisanej procedury jest niewielka. Należy do nich między innymi jedno- i dwuwymiarowy (w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym) model Isinga omawiany w rozdziale XII. Jednak już trójwymiarowego modelu Isinga nie udało się do tej pory ściśle rozwiązać i informacje na temat np. wartości wykładników krytycznych dla tego modelu mają charakter przybliżony. Kłopoty z analitycznym opisem układów krytycznych mają swoją genezę we wszechobecnych fluktuacjach krytycznych. Oczywiście należy je uwzględnić w ramach pełnego opisu układu krytycznego i tak też dzieje się gdy obliczamy sumę statystyczną. Sumujemy wówczas po wszystkich stanach mikroskopowych układu fizycznego a więc także po tych, którym na poziomie mezoskopowym odpowiadają duże fluktuacje np. gęstości. Tak jak powiedzieliśmy, procedura ta bardzo często nastrocza trudności nie do pokonania. Z drugiej strony okazuje się, że trudności te można obrócić w sukces jeżeli się na fluktuacje krytyczne spojrzy się w odpowiedni sposób. Metoda tzw. grupy renormalizacyjnej jest właśnie sposobem wyznaczania właściwości układów krytycznych, w tym wykładników krytycznych wykorzystującym niezmienniczość układów krytycznych względem skalowania długości. Tę symetrię układu krytycznego zapewniają właśnie fluktuacje krytyczne. I znowu, choć procedurę grupy renormalizacyjnej udaje się ściśle przeprowadzić tylko w nielicznych modelach fizycznych i w ogólności analiza taka wymaga zastosowania metod przybliżonych, to ideą przyświecającą całemu podejściu jest właśnie konsekwentne uwzględnienie fluktuacji.

Z kolei zaniedbanie fluktuacji musi z konieczności prowadzić do wyników, która mogą być poprawne pod względem jakościowym ale nie pod względem ilościowym. Tego rodzaju teorią właściwości krytycznych zaniedbującą fluktuacje jest właśnie teoria Landaua, którą rozważymy w następnym podrozdziale.

## 7.5 Teoria Landaua

W roku 1934 Lew Landau sformułował teorię służącą do analizy właściwości układów krytycznych. Sukces teorii Landaua polega z jednej strony na jej prostocie a z drugiej strony na jej skuteczności polegającej między innymi na możliwości przewidywania wartości wykładników krytycznych. Teorię tę najprościej jest przedstawić w odniesieniu do jednoosiowego ferromagnetyka i w takiej też wersji ją tu zaprezentujemy.

Stan równowagi jednoosiowego ferromagnetyka (o ustalonej objętości  $V$  i składzie chemicznym) może być określony przy pomocy dwóch parametrów intensywnych: temperatury  $T$  i zewnętrznego pola magnetycznego  $H$ . Określenie tych dwóch parametrów pozwala na jednoznaczne wyznaczenie magnetyzacji :  $m(T, H) = M/V$ . Jeżeli jednak niezależnie określone zostałyby wartości aż trzech zmiennych  $T$ ,  $H$  i  $m$  to w ogólności nie ma stanów równowagi zgodnych z wartościami tych trzech zmiennych. Hipotetyczne stany określane przez te trzy zmienne stanowią zatem szerszą klasę od klasy stanów równowagi. W ramach teorii Landaua analizowane są takie właśnie stany i każdemu spośród nich przyporządkowana zostaje wartość pewnej funkcji magnetyzacji  $m$ , temperatury  $T$  i zewnętrznego pole magnetycznego  $H$ . Funkcja ta nazywana jest energią swobodną Landaua i jest oznaczana przez  $\mathcal{F}_L(m, T, H)$ . Zakładamy następnie, że funkcja ta jest minimalizowana - przy ustalonych wartościach  $T$  i  $H$  - przez wartość równowagową magnetyzacji  $\bar{m}$ . Tak więc  $\bar{m}$  może być wyznaczona na podstawie równania

$$\left. \frac{\partial \mathcal{F}_L(m, T, H)}{\partial m} \right|_{m=\bar{m}} = 0 \quad . \quad (7.34)$$

Po wstawieniu wyznaczonej w ten sposób równowagowej magnetyzacji  $\bar{m}(T, H)$  do energii swobodnej Landaua otrzymujemy energię swobodną Gibbsa

$$\mathcal{F}_L(\bar{m}(T, H), T, H) = G(T, H) \quad . \quad (7.35)$$

Na podstawie znajomości energii swobodnej Gibbsa możemy wyznaczyć wszystkie interesujące nas właściwości jednoosiowego ferromagnetyka.

Na podstawie powyższej konstrukcji widzimy, że teoria Landaua nie jest teorią mikroskopową. Nie odwołuje się ona do mikrostanów układu magnetycznego (tak jak to czynimy w ramach modelu Isinga) lecz do makrostanów scharakteryzowanych przez określoną wartość magnetyzacji.

Konstrukcję teorii Landaua można przybliżyć odwołując się do mechaniki statystycznej modelu Isinga, patrz dodatek poświęcony temu modelowi. W ramach analizy mikroskopowej dostajemy związek sumy statystycznej  $Z(T, H) = \sum_{\{s_i\}} \exp(-\beta \mathcal{H}(\{s_i\}))$  z energią swobodną Gibbsa  $G(T, H)$  :  $Z(T, H) = \exp(-\beta G(T, H))$ . Jeżeli podczas obliczania sumy statystycznej uwzględniony zostanie warunek by sumować tylko po takich konfiguracjach spinów, które są zgodne z zadaną wartością magnetyzacji  $\sum_i s_i = Vm$ , to taka procedura obliczania sumy statystycznej z więzami prowadzi właśnie do energii swobodnej Landaua:  $\sum_{\{s_i\}} \exp(-\beta \mathcal{H}(\{s_i\})) = \exp(-\beta \mathcal{F}_L(m, T, H))$ , gdzie symbol prim przy znaku sumy oznacza uwzględnienie więzów. Wyciąkowanie  $\exp(-\beta \mathcal{F}_L(m, T, H))$  po wszystkich wartościach magnetyzacji  $m$  prowadzi zgodnie z definicją do energii swobodnej Gibbsa:  $\int dm \exp(-\beta \mathcal{F}_L(m, T, H)) = \exp(-\beta G(T, H))$ . W ramach teorii Landaua energia swobodna Gibbsa zostaje przybliżona przez wyraz dający największy wkład do powyższej całki i odpowiadający najmniejszej wartości energii swobodnej Landaua.

Aby móc efektywnie posługiwać się teorią Landaus należy określić postać energii swobodnej Landaua, która jest kluczowym obiektem teorii. W ogólności postać energii zależy od rozpatry-



wanego układu fizycznego. Ponieważ nasza analiza ograniczona jest do jednorodnych ferromagnetyków jednoosiowych to wystarczy rozważać gęstość energii swobodnej Landaua:  $f_L(m, T, H) = \mathcal{F}_L(m, T, H)/V$ . Pamiętając, że spontaniczna magnetyzacja znika w punkcie krytycznym zaś w pobliżu punktu krytycznego - czyli tam gdzie stosujemy teorię Landaua - jest "mała", rozwijamy  $f_L(m, T, H)$  w szereg Taylora wokół  $m = 0$ . Co więcej, w ramach teorii Landaua czynimy założenie, że  $f_L(m, T, H)$  jest analityczną funkcją nie tylko zmiennej  $m$  ale także zmiennych  $T$  i  $H$  w otoczeniu punktu krytycznego. Założenie to pozwala nam rozwinąć  $f_L(m, T, H)$  w szereg względem potęg  $m$ ,  $T - T_c$ , oraz  $H$  ( $H_c = 0$ ).

Dokonajmy rozwinięcia  $f_L(m, T, H)$  z dokładnością do wyrazów rzędu  $m^5$ . W zerowym zewnętrznym polu magnetycznym jednoosiowy ferromagnetyk posiada symetrię góra-dół. Zakładamy, że symetria ta znajduje odzwierciedlenie w parzystości funkcji  $f_L(m, T, 0)$

$$f_L(m, T, 0) = f_L(-m, T, 0) \quad . \quad (7.36)$$

Stąd wszystkie współczynniki przy nieparzystych potęgach magnetyzacji muszą być równe zeru i energię swobodną Landaua możemy zapisać w postaci :

$$f_L(m, T, 0) = f_L(0, T, 0) + \Delta f_L(m, T, 0) \quad , \quad (7.37)$$

gdzie

$$\Delta f_L(m, T, 0) = \frac{r(T)}{2!}m^2 + \frac{u(T)}{4!}m^4 + 0(m^6) \quad . \quad (7.38)$$

Przeanalizujemy dopuszczalną postać parametrów  $r(T)$  i  $u(T)$ , tj. ich zależność od temperatury  $T$ . Gdyby  $u(T) < 0$ , wówczas - niezależnie od znaku  $r(T)$  - absolutne minimum energii swobodnej Landaua byłoby realizowane przez nieskończoną wartość magnetyzacji co nie ma sensu. Zakładamy zatem, że funkcja  $u(T)$  jest większa od zera i że jest stała:  $u(T) = v = \text{const} > 0$ . W celu określenia struktury współczynnika  $r(T)$  wykorzystajmy równanie (7.34), które ma postać

$$\bar{m} \left( r + \frac{v}{6}\bar{m}^2 \right) = 0 \quad . \quad (7.39)$$

Niezależnie od wartości parametrów  $r$  oraz  $v$  posiada ono rozwiązanie zerowe

$$\bar{m}_0 = 0 \quad , \quad (7.40)$$

przy czym na podstawie analizy drugiej pochodnej  $f_L(m; T, 0)$  obliczonej w punkcie  $m = \bar{m}_0$  stwierdzamy, że dla  $r < 0$  rozwiązanie to odpowiada maksimum energii swobodnej Landaua, a dla  $r > 0$  - minimum. Ponadto w przypadku, gdy  $r < 0$  istnieją dalsze dwa rozwiązania równania (7.39) i to odpowiadające minimum energii swobodnej Landaua

$$\bar{m}_{\pm} = \pm \sqrt{-\frac{6r}{v}} \quad . \quad (7.41)$$

Każde z nich odpowiada tej samej wartości energii swobodnej Gibbsa  $f_L(\bar{m}_+, T, 0) = f_L(\bar{m}_-, T, 0)$  i wobec tego każde z nich jest równie dobrym kandydatem na stan równowagowy układu. Oczywiście fizyczny układ znajduje się w jednym z tych dwóch stanów. Jednak w ramach przedstawianej tu teorii Landaua nie występują dodatkowe kryteria pozwalające wyróżnić jedno z uzyskanych rozwiązań jako rozwiązanie równowagowe i określić, w którym stanie znajdzie się układ. W rzeczywistym układzie fizycznym decydują o tym mechanizmy, które nie są uwzględnione w przedstawianej teorii. Zwróćmy przy tym uwagę, że wyjściowa energia swobodna Landaua była parzystą funkcją  $m$  i wobec tego była niezmiennicza ze względu na zamianę  $m \rightarrow -m$ . Stan, w którym znajduje się układ nie wykazuje tej symetrii. Zjawisko to nazywamy spontanicznym łamaniem symetrii. Załóżmy, że dla  $T < T_c$  układ jest w stanie  $\bar{m} = \bar{m}_+$ .

Podsumowując stwierdzamy, że

– gdy  $r(T) > 0$  w układzie nie występuje spontaniczna magnetyzacja

$$\bar{m} = \bar{m}_0 = 0 \quad (7.42)$$

– gdy  $r(T) < 0$  w układzie występuje spontaniczna magnetyzacja

$$\bar{m} = \bar{m}_+ \neq 0 \quad (7.43)$$

Pierwszy przypadek interpretujemy zatem jako odpowiadający temperaturom nadkrytycznym ( $T > T_c$ ), a drugi podkrytycznym ( $T < T_c$ ). W temperaturze krytycznej  $r(T)$  zmienia znak i - wykorzystując założenie o analityczności  $f_L(m; T, 0)$  - przyjmujemy

$$r(T) = a(T - T_c) \quad (7.44)$$

gdzie  $a$  jest dodatnią stałą. W powyższym rozwinięciu zaniedbaliśmy wyrazy zawierające wyższe potęgi  $T - T_c$ , które - jak można sprawdzić - nie mają wpływu na właściwości układu w bezpośrednim sąsiedztwie punktu krytycznego. Po wstawieniu do równania (7.41) uzyskujemy

$$\bar{m}_+ \sim (-\tau)^{\frac{1}{2}} \quad (7.45)$$

gdzie parametr  $\tau = (T - T_c)/T_c$  określa zredukowaną temperaturę. Pozwala to nam odczytać wartość wykładnika krytycznego

$$\beta_L = \frac{1}{2} \quad (7.46)$$

gdzie indeks  $L$  oznacza, że powyższa wartość liczbową wykładnika krytycznego  $\beta$  została otrzymana w ramach teorii Landaua.

W celu zbadania podatności magnetycznej niezbędne jest rozszerzenie dotychczasowych rozważań poprzez uwzględnienie niezerowego pola magnetycznego. Przyjmujemy najprostsze uogólnienie  $f_L(m; T, 0)$  polegające na dodaniu członu opisującego liniowe sprzężenie magnetyzacji z polem. Prowadzi to do następującej postaci gęstości energii swobodnej Landaua

$$f_L(m; T, H) = f_L(m; T, 0) - Hm \quad (7.47)$$

W tym przypadku równowagowa magnetyzacja jest rozwiązaniem równania

$$H = r\bar{m} + \frac{v}{6}\bar{m}^3 \quad (7.48)$$

Podatność magnetyczną  $\chi_T = (\partial\bar{m}/\partial H)_T|_{H=0}$  obliczamy różniczkując obie strony równania (7.48) po  $m$  i następnie obliczając w punkcie  $m = \bar{m}$

$$\chi_T = (r + \frac{v}{2}\bar{m}^2)^{-1} \quad (7.49)$$

Po podstawieniu równowagowych wartości magnetyzacji uzyskujemy

– dla  $T > T_c$

$$\chi_T = \chi_0^+ \tau^{-1} \quad (7.50)$$

gdzie  $\chi_0^+ = aT_c$  oraz

– dla  $T < T_c$

$$\chi_T = \chi_0^- (-\tau)^{-1} \quad (7.51)$$

gdzie  $\chi_0^- = 2aT_c$  .

Uzyskane zależności pozwalają na określenie wartości wykładnika krytycznego  $\gamma$

$$\gamma_L = 1 \quad . \quad (7.52)$$

Zwróćmy uwagę, że niezależnie od tego czy do punktu krytycznego zbiegamy od strony temperatur nadkrytycznych czy podkrytycznych to rozbieżność podatności magnetycznej scharakteryzowana jest przez tę samą wartość wykładnika  $\gamma_L = 1$ . Natomiast amplitudy krytyczne nie są wielkościami uniwersalnymi, gdyż zależą np. od parametru  $a$ . Jednak ich stosunek - zgodnie z obserwacjami doświadczalnymi - jest wielkością uniwersalną

$$\frac{\chi_0^+}{\chi_0^-} = 2 \quad . \quad (7.53)$$

Równanie (7.48) pozwala wyznaczyć wartość wykładnika krytycznego  $\delta$  charakteryzującego izotermę krytyczną. Kładąc  $T = T_c$  czyli  $r = 0$  otrzymujemy  $\delta_L = 3$ .

Obliczymy teraz wartość wykładnika krytycznego  $\alpha$  charakteryzującego rozbieżność ciepła właściwego  $c_H(T, H)$ . Po wykorzystaniu wzorów (??) okazuje się, że zarówno w przypadku  $T \searrow T_c$  jak i w przypadku  $T \nearrow T_c$  ciepło właściwe  $c_H(T, 0)$  dąży do skończonej granicy, oznaczanej odpowiednio  $c_H(T_c^+, 0)$  i  $c_H(T_c^-, 0)$ , przy czym  $c_H(T_c^+, 0) \neq c_H(T_c^-, 0)$ . Tak więc przy przekraczaniu temperatury krytycznej  $c_H(T, 0)$  doznaje skoku  $\Delta c_H(T, 0) = c_H(T_c^+, 0) - c_H(T_c^-, 0) \neq 0$ . Gdybyśmy tego rodzaju zachowanie się ciepła właściwego chcieli opisać przy pomocy wykładnika krytycznego  $\alpha$  to formalnie na podstawie definicji (7.27) wzoru otrzymalibyśmy  $\alpha_L = 0$ .

Zwróćmy uwagę, że choć obliczone w ramach teorii Landaua wartości wykładników krytycznych  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  oraz  $\delta$  różnią się od wartości uzyskanych doświadczalnie to mimo to spełniają one nierówności Rushbrooke'a i Griffitha jako równości. Widać więc, że teoria Landaua - mimo, iż pomija fluktuacje - prowadzi do wartości wykładników krytycznych spełniających tak istotne warunki jakimi są uzyskane na drodze termodynamicznej nierówności Rushbrooke'a i Griffitha.

Na wyniki uzyskane w ramach teorii Landaua można zatem patrzeć jak na takie przybliżenie prawdziwych wartości wykładników krytycznych, w którym zaniedbujemy fluktuacje. Dlatego wartości te nie zależą od wymiaru analizowanego układu, co jest to istotnym mankamentem teorii. Uwzględnienie fluktuacji powoduje zmianę obliczanych wartości wykładników krytycznych oraz ich uzależnienie od wymiaru układu. Tego rodzaju program realizowany jest w ramach metody grupy renormalizacyjnej.

Mimo że teorię Landaua przedstawiliśmy w zastosowaniu do jednoosiowego ferromagnetyka w pobliżu punktu krytycznego, to należy podkreślić że podejście na niej oparte może być zastosowane do znacznie szerszej klasy układów fizycznych. W szczególności może zostać uogólniona na przypadek układów, w których zachodzi przemiana fazowa pierwszego rodzaju. Zagadnienie to pozostaje jednakże poza zakresem naszych rozważań.

## 7.6 Nadprzewodnictwo

Diagram fazowy dla nadprzewodników I-go rodzaju wygodnie jest przedstawić w zmiennych temperaturze  $T$  oraz natężeniu zewnętrznego pola magnetycznego  $H_0$ . Faza nadprzewodząca zajmuje obszar ograniczony krzywą  $H_0 = H_c(T) = \bar{H} [1 - (T/T_c)^2]$ , gdzie stałe  $\bar{H}$  oraz  $T_c$  są charakterystyczne dla danego układu (np. dla ołowiu  $T_c = 7.2K$ , dla niobu  $T_c = 9.2K$ ). Dla  $T > T_c$  nie istnieje faza nadprzewodząca. Z kolei gdy  $T < T_c$  to faza nadprzewodząca występuje pod warunkiem, że zewnętrzne pole magnetyczne nie jest zbyt silne; pole magnetyczne o odpowiednio dużym natężeniu  $H_0 > H_c(T)$  niszczy stan nadprzewodzący. Przypomnijmy, że charakterystyczną cechą układu w

stanie nadprzewodzącym jest występowanie efektu Meissnera-Ochsenfelda: wewnątrz próbki znika indukcja magnetyczna, tj.  $B = 0$ . W związku z tym często spotykamy się ze stwierdzeniem, że stan nadprzewodzący można traktować jako stan idealnego diamagnetyka, tj. stan, w którym  $m = -H$ . Ponieważ jednak wewnątrz próbki w stanie nadprzewodzącym nie płyną prądy objętościowe to nie ma powodów by stan takiej próbki opisywać przy pomocy wektorów  $\vec{H}$  oraz  $\vec{M}$ . Fakty te powodują, że dyskusja termodynamicznych własności materiałów nadprzewodzących staje się skomplikowana. Wprawdzie na poziomie czysto formalnym można do opisu nadprzewodników wykorzystać entalpię swobodną  $dG = -SdT - \mu_0 \mathcal{M}dH$ , jednak we wzorze tym wielkość  $\mathcal{M}$  nie oznacza momentu magnetycznego próbki (tak jak to jest np. dla paramagnetyków) ale związana jest z prądami powierzchniowymi. Mimo to można pokazać, że dla próbki w kształcie bardzo długiego walca skierowanego wzdłuż kierunku zewnętrznego pola zachodzi związek  $\mathcal{M} = -VH$ . Z kolei w fazie normalnej  $\mathcal{M} = 0$ . Aby otrzymać odpowiednik równania Clapeyrona-Clausiusa dla przemiany fazowej stan normalny - stan nadprzewodzący należy przyrównać do siebie zmiany potencjału  $G$  obliczone dla każdej z faz wzdłuż krzywej współistnienia  $H_0 = H_c(T)$ . Zakładając, że objętość próbki nie ulega zmianie podczas przemiany fazowej otrzymujemy

$$S_s - S_n = \mu_0 V H_c \frac{dH_c}{dT} \quad . \quad (7.54)$$

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

$$C_s - C_n = \mu_0 T V \left[ \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c V \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right] \quad . \quad (7.55)$$

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

## Rozdział 8

# Układy wieloskładnikowe

### 8.1 Wprowadzenie

W dotychczasowych rozważaniach zajmowaliśmy się układami jednoskładnikowymi. W niniejszym rozdziale zajmiemy się przypadkiem układów, w których występuje większa liczba składników. Nasze zainteresowania ograniczymy do jednorodnych układów wieloskładnikowych. Z naszych rozważań wyłączamy więc *mieszaniny mechaniczne*, tj. układy wieloskładnikowe, w których poszczególne składniki występują w postaci makroskopowych drobin.

Na określenie jednorodnych układów wieloskładnikowych w literaturze możemy spotkać dwa pojęcia: mieszanina i roztwór. Zakres stosowania tych pojęć nie jest precyzyjnie określony i często jest różny w różnych publikacjach.

W niniejszym wykładzie pojęcia *mieszaniny* i *roztworu* będziemy uważać za synonimy pojęcia jednorodnego układu wieloskładnikowego. Zastosowanie pierwszego lub drugiego określenia będzie uzależnione od sposobu opisu takiego układu. I tak pojęcia mieszaniny będziemy używać w przypadku, gdy wszystkie składniki wchodzące w skład układu będziemy traktować w identyczny sposób, zaś pojęcie roztworu - gdy jeden ze składników wyróżniamy jako *rozpuszczalnik*, a pozostałe jako *substancje rozpuszczone*. Warto tu podkreślić, że każdy układ wieloskładnikowy możemy opisywać jako roztwór. Opis ten ma jednak praktyczne znaczenie wówczas, gdy ułamek molowy jednego ze składników roztworu jest znacznie większy od ułamków molowych pozostałych składników. Wówczas naturalnym przyjęciem jest uznanie składnika występującego w nadmiarze za rozpuszczalnik.

Uczyńmy w tym miejscu jeszcze dwie uwagi. Pierwsza z nich ma charakter notacyjny. W niniejszym rozdziale indeks  $o$  oznacza stan układu, w którym wszystkie składniki mieszaniny są rozdzielone (zajmują odrębne przestrzenie obszary). Innymi słowy indeks ten występujący przy wielkości termodynamicznej opisującej jakąś substancję oznacza, że wielkość ta odnosi się do czystej substancji.

Druga uwaga dotyczy przypomnienia konwencji stosowanej w ramach termodynamiki. W termodynamice, w odróżnieniu np. od analizy matematycznej, na oznaczenie funkcji musimy stosować pełne oznaczenie zawierające wyspecyfikowanie zmiennych, tj. np. oznaczenie  $f(x, y, z)$  zamiast  $f$ . Wynika to z faktu, że w ramach analizy matematycznej  $f$  oznacza określoną funkcję, a więc w szczególności również zestaw zmiennych. W termodynamice  $f$  ma raczej charakter pewnej wielkości fizycznej (termodynamicznej), która w ogólności może być sparametryzowana przez różne zmienne. Oznacza to, że w termodynamice na poziomie symbolicznym  $f(x, y, z)$  i  $f(x, v, z)$  określają różne funkcje matematyczne.

## 8.2 Mieszanie gazów doskonałych

Wśród układów wieloskładnikowych istotną rolę odgrywiają mieszaniny gazów doskonałych. Ich rola wynika z faktu, że jest to najprostszy, w pełni rozwiązywalny, układ modelowy.

Podstawowym twierdzeniem określającym właściwości mieszaniny gazów doskonałych jest *twierdzenie Gibbsa*. Orzeka ono, że 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

$$S(T, V, \{N_i\}_{i=1}^r) = \sum_{i=1}^r S_{i,o}(T, V, N_i) \quad (8.1a)$$

$$U(T, V, \{N_i\}_{i=1}^r) = \sum_{i=1}^r U_{i,o}(T, V, N_i) \quad (8.1b)$$

Inaczej mówiąc 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 w objętości równej objętości mieszaniny i w temperaturze równej temperaturze mieszaniny. Dowód twierdzenia Gibbsa może zostać przeprowadzony dopiero w ramach mechaniki statystycznej. W ramach termodynamiki fenomenologicznej możemy wykazać jego słuszność zakładając, że mieszanina gazów doskonałych ma właściwości gazu doskonałego, w szczególności jest opisywana poprzez równania stanu gazu doskonałego (5.8a) i (5.8b). Oczywiście to założenie może być dowiedzione jedynie w ramach mechaniki statystycznej. Warto dodać, że przy tym założeniu wszystkie wyprowadzone poniżej z twierdzenia Gibbsa własności mieszaniny gazów doskonałych stają się oczywiste.

Wyznamy teraz ciśnienie mieszaniny gazów doskonałych zamkniętej w naczyniu o objętości  $V$  utrzymywanym w temperaturze  $T$ . Wykorzystując wzory na przekształcanie pochodnych termodynamicznych uzyskujemy

$$\begin{aligned} p &= - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{N_i\}_{i=1}^r} = \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{N_i\}_{i=1}^r}}{\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \{N_i\}_{i=1}^r}} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{N_i\}_{i=1}^r} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{N_i\}_{i=1}^r} = \\ &= T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{N_i\}_{i=1}^r} = T \left( \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \{N_i\}_{i=1}^r} + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, \{N_i\}_{i=1}^r} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U, \{N_i\}_{i=1}^r} \right) = \\ &= T \left( \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \{N_i\}_{i=1}^r} - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, \{N_i\}_{i=1}^r} \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \{N_i\}_{i=1}^r}}{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \{N_i\}_{i=1}^r}} \right) \quad (8.2) \end{aligned}$$

Teraz jednak z twierdzenia Gibbsa wynika

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \{N_i\}_{i=1}^r} = \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial U_{i,o}}{\partial V} \right)_{T, N_i} \quad (8.3)$$

Wiemy jednak, że energia wewnętrzna gazu doskonałego jest niezależna od objętości (por. (5.8b)), więc wszystkie pochodne po prawej stronie powyższego równania są równe zero i w konsekwencji ciśnienie mieszaniny

$$p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \{N_i\}_{i=1}^r} \quad (8.4)$$

i przy wykorzystaniu twierdzenia Gibbsa oraz wzoru na entropię gazu doskonałego (5.14)

$$p = T \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial S_{i,o}}{\partial V} \right)_{T, N_i} = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^r N_i \quad . \quad (8.5)$$

Jeśli wprowadzimy pojęcie *ciśnienia parcjalnego* (*ciśnienia cząstkowego*) jako ciśnienia wywieranego przez  $i$ -ty składnik mieszaniny w ustalonych warunkach objętości i temperatury pod nieobecność pozostałych składników mieszaniny to na podstawie równania stanu (5.8a) wzór (8.5) może być zapisany jako

$$p = \sum_{i=1}^r p_i \quad , \quad (8.6)$$

gdzie  $p_i$  oznacza ciśnienie parcjalne  $i$ -tego gazu doskonałego wchodzącego w skład mieszaniny. Wzór ten stanowi matematyczny zapis *prawa Daltona*, które orzeka, że ciśnienie mieszaniny gazów doskonałych jest równe sumie ciśnień parcjalnych składników mieszaniny.

Wzór (8.5) zapisany w postaci

$$pV = \left( \sum_{i=1}^r N_i \right) RT \quad , \quad (8.7)$$

pokazuje, że mieszanina gazów doskonałych jest opisywana równaniem stanu gazu doskonałego. Wprowadzając pojęcie *objętości cząstkowej* jako objętości zajmowanej przez  $i$ -ty składnik mieszaniny w ustalonych warunkach temperatury i ciśnienia całkowitego mieszaniny stwierdzamy, że objętość mieszaniny gazów doskonałych może być zapisana wzorem

$$V = \sum_{i=1}^r \frac{N_i RT}{p} = \sum_{i=1}^r V_i \quad , \quad (8.8)$$

gdzie  $V_i$  oznacza objętość cząstkową  $i$ -tego gazu doskonałego wchodzącego w skład mieszaniny pod ciśnieniem  $p$ . Wzór powyższy stanowi matematyczny zapis *prawa Amagata*, które głosi, że objętość mieszaniny gazów doskonałych jest równa sumie objętości cząstkowych jej składników.

Twierdzenie Gibbsa orzeka, że entropia mieszaniny gazów doskonałych jest addytywna ze względu na składniki jeżeli ustalone są temperatura i objętość, natomiast nie jest addytywna przy ustalonej temperaturze i ciśnieniu. Istotnie, bezpośrednio ze wzoru (8.1a)

$$S(T, V(T, p, \{N_i\}_{i=1}^r), \{N_i\}_{i=1}^r) = \sum_{i=1}^r S_{i,o}(T, V(T, p, \{N_i\}_{i=1}^r), N_i) \neq \sum_{i=1}^r S_{i,o}(T, p, N_i) \quad . \quad (8.9)$$

Wyznamy różnicę między entropią mieszaniny a sumą entropii składników w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury

$$\Delta S = S(T, p, \{N_i\}_{i=1}^r) - \sum_{i=1}^r S_{i,o}(T, p, N_i) = \sum_{i=1}^r (S_{i,o}(T, V(T, p, \{N_i\}_{i=1}^r), N_i) - S_{i,o}(T, p, N_i)) \quad (8.10)$$

Wykorzystując wzory oraz równanie stanu mieszaniny (8.7) uzyskujemy

uzup.

$$\Delta S = \sum_{i=1}^r N_i R \ln \left( \frac{\sum_{i=1}^r N_i}{N_i} \right) = -R \sum_{i=1}^r N_i \ln x_i \quad . \quad (8.11)$$

Wyznamy na zakończenie potencjały chemiczne poszczególnych składników mieszaniny. W tym celu wyznaczymy energię swobodną Helmholtza

$$F(T, V, \{N_i\}_{i=1}^r) = U(T, V, \{N_i\}_{i=1}^r) - TS(T, V, \{N_i\}_{i=1}^r) \quad . \quad (8.12)$$

Wykorzystując twierdzenie Gibbsa stwierdzamy, że

$$F(T, V, \{N_i\}_{i=1}^r) = \sum_{i=1}^r (U_{i,o}(T, V, N_i) - TS_{i,o}(T, V, N_i)) = \sum_{i=1}^r F_{i,o}(T, V, N_i) \quad (8.13)$$

oraz

$$\mu_j(T, V, \{N_i\}_{i=1}^r) = \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T, V, \{N_i\}_{i=1}^{j-1}, \{N_i\}_{i=j+1}^r} = \mu_{j,o}(T, V, N_j) \quad . \quad (8.14)$$

Jeśli będziemy chcieli wyrazić potencjał chemiczny  $j$ -tego składnika mieszaniny gazów doskonałych w funkcji temperatury, ciśnienia i składu mieszaniny to w oparciu o równanie stanu (8.7) uzyskamy

$$\mu_j(T, p, \{N_i\}_{i=1}^r) = \mu_{j,o}(T, V(T, p, \{N_i\}_{i=1}^r), N_j) = \mu_{j,o}(T, p) + RT \ln x_i \quad . \quad (8.15)$$

Wzór ten pozwala nam znaleźć jawną postać entalpii swobodnej mieszaniny gazów doskonałych, gdyż

$$G(T, p, \{N_i\}_{i=1}^r) = \sum_{i=1}^r N_i (\mu_{j,o}(T, p) + RT \ln x_i) \quad . \quad (8.16)$$

### 8.3 Właściwości mieszanin

Jeśli rozważymy dowolną mieszaninę  $r$ -składnikową to w ogólności ekstensywne wielkości termodynamiczne możemy wyrazić jako sumę ważoną

$$Y = \sum_{i=1}^r N_i y_i \quad , \quad (8.17)$$

gdzie  $y_i$  oznacza odpowiednią wielkość molową. Ponieważ jednak  $y_i$  zależy od składu mieszaniny, to zazwyczaj

$$y_i \neq y_{i,o} \quad . \quad (8.18)$$

Co więcej spełnienie warunku

$$y_i = y_{i,o} \quad (8.19)$$

jest zależne od zestawu parametrów termodynamicznych użytych do opisu mieszaniny. Istotnie, jak wiemy z rozważań dotyczących mieszaniny gazów doskonałych

$$S(T, V, \{N_i\}_{i=1}^r) = \sum_{i=1}^r S_{i,o}(T, V, N_i) \quad , \quad (8.20)$$

lecz

$$S(T, V(T, p, \{N_i\}_{i=1}^r), \{N_i\}_{i=1}^r) \neq \sum_{i=1}^r S_{i,o}(T, p, N_i) \quad . \quad (8.21)$$

Przy opisie układów wieloskładnikowych wygodnie jest wybrać jako parametry opisujące układ temperaturę i ciśnienie. Przy takim założeniu będą przeprowadzana poniższa analiza, chyba że wyraźnie oznaczono inaczej.

*Parametrami termodynamicznymi mieszania* nazywamy różnicę między wielkością danego parametru termodynamicznego mieszaniny a sumą wartości tego parametru dla czystych składników przy ustalonych wartościach ciśnienia i temperatury

$$\Delta_m Y = \sum_{i=1}^r N_i (y_i - y_{i,o}) \quad . \quad (8.22)$$



W szczególności *entropia mieszania* wyraża się wzorem

$$\Delta_m S = \sum_{i=1}^r N_i (s_i - s_{i,o}) \quad . \quad (8.23)$$

Znając tą definicję możemy stwierdzić, że wzór (8.11) określa entropię mieszania gazów doskonałych. *Mieszaniną doskonałą* (*mieszaniną idealną*) nazywamy mieszaninę, której entalpia mieszania jest równa zeru, a entropia mieszania jest równa entropii mieszania gazów doskonałych

$$\Delta_m H = 0 \quad , \quad (8.24a)$$

$$\Delta_m S = -R \sum_{i=1}^r N_i \ln x_i \quad , \quad (8.24b)$$

gdzie  $x_i$  oznacza ułamek molowy  $i$ -tego składnika w mieszaninie. Zauważmy, że mieszanina gazów doskonałych jest mieszaniną doskonałą.

Zauważmy, że z (8.24) wynika, że entalpia swobodna mieszania w przypadku roztworu doskonałego wynosi

$$\Delta_m G = \Delta_m H - T \Delta_m S = RT \sum_{i=1}^r N_i \ln x_i \quad . \quad (8.25)$$

Prowadzi to do wniosku, że entalpia swobodna roztworu doskonałego wyraża się wzorem

$$G = \sum_{i=1}^r N_i (g_{i,o} + RT \ln x_i) \quad . \quad (8.26)$$

Potencjał chemiczny  $i$ -tego składnika roztworu doskonałego może więc być obliczony ze wzoru

$$\mu_i = \mu_{i,o}(T, p) + RT \ln x_i \quad , \quad (8.27)$$

czyli potencjały chemiczne składników roztworu doskonałego mają identyczną strukturę jak składników mieszaniny gazów doskonałych. Wzór (8.27) może na równi z (8.24) stanowić definicję roztworu doskonałego. Jeśli bowiem wyjdziemy z (8.27) to entropię roztworu uzyskamy ze wzoru

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \{N_i\}_{i=1}^r} = \sum_{i=1}^r N_i (s_{i,o} - R \ln x_i) \quad (8.28)$$

i następnie entalpię

$$H = G + TS = \sum_{i=1}^r N_i h_{i,o} \quad . \quad (8.29)$$

Wyznaczenie w oparciu o powyższe wzory entalpii oraz entropii mieszania prowadzi do (8.24).

W tym miejscu należy uczynić pewne zastrzeżenie. Równoważność (8.24) i (8.27) została wykazana w przypadku, gdy w mieszaninie występują tylko i wyłącznie te składniki, które były użyte do wytworzenia mieszaniny. Gdy w czasie tworzenia mieszaniny powstają nowe składniki (np. w wyniku reakcji chemicznych, czy dysocjacji) to zazwyczaj (8.24) nie jest spełnione, natomiast możliwa jest sytuacja, w której dla wszystkich składników mieszaniny - w tym powstałych podczas jej tworzenia - obowiązuje (8.27). Z tego względu wielu autorów uznaje (8.27) za podstawową definicję roztworu doskonałego. Przy takim rozszerzeniu definicji wiele omówionych w dalszej części skryptu zjawisk przypisanych roztworom rzeczywistym może wystąpić w redefiniowanych roztworach doskonałych.

Przebadajmy teraz dalsze własności roztworów doskonałych. Wyznamy w szczególności objętość mieszania i energię wewnętrzną mieszania. Ponieważ

$$\Delta_m V = \left( \frac{\partial \Delta_m G}{\partial p} \right)_{T, \{N_i\}_{i=1}^r}, \quad (8.30)$$

więc korzystając ze wzoru (8.25) stwierdzamy, że

$$\Delta_m V = 0 \quad . \quad (8.31)$$

Roztwór doskonały ma zerową objętość mieszania, tzn. w czasie jego tworzenia przy stałych temperaturze i ciśnieniu objętość nie ulega zmianie.

Z kolei

$$\Delta_m U = T \Delta_m S - p \Delta_m V + \Delta_m G \quad , \quad (8.32)$$

więc wobec (8.24b), (8.30) i (8.25)

$$\Delta_m U = 0 \quad , \quad (8.33)$$

czyli energia wewnętrzna mieszania roztworu doskonałego jest równa zero.

Roztwory, które nie spełniają warunków (8.24) (lub - co równoważne - (8.27)), noszą nazwę *roztworów niedoskonałych* lub *roztworów rzeczywistych*. Poniżej omówimy niektóre ich właściwości.

*Roztworem doskonałym odniesienia*  $R_d$  dla danego układu rzeczywistego  $R$  nazywamy hipotetyczny roztwór doskonały o takim samym składzie chemicznym jak roztwór rzeczywisty. Innymi słowy w roztworze doskonałym odniesienia potencjał chemiczny każdego składnika musi wyrażać się wzorem typu (8.27)

$$\mu_{i,R_d}(T, p, \{N_j\}_{j=1}^r) = \mu_{i,R_d,o}(T, p) + RT \ln x_i \quad . \quad (8.34)$$

Należy podkreślić, że ponieważ roztwór doskonały odniesienia jest układem hipotetycznym, więc  $\mu_{i,R_d,o}$  jest pewnym dowolnym parametrem. W przypadku, gdy stężenie substancji w badanym roztworze rzeczywistym może osiągnąć wartość jeden możemy przyjąć, że

$$\mu_{i,R}(T, p, \{x_j\}_{j=1}^r)|_{x_i=1} = \mu_{i,R_d}(T, p, \{x_j\}_{j=1}^r)|_{x_i=1} \quad . \quad (8.35)$$

Ponieważ

$$\mu_{i,R}(T, p, \{x_j\}_{j=1}^r)|_{x_i=1} = \mu_{i,o}(T, p) \quad , \quad (8.36)$$

więc

$$\mu_{i,R_d,o} = \mu_{i,o}(T, p) \quad , \quad (8.37)$$

czyli  $\mu_{i,R_d,o}$  jest równy potencjałowi chemicznemu substancji czystej. Omówionej powyżej procedury nie da się zastosować w przypadku, gdy osiągnięcie przez ułamek molowy danego składnika wartości równej jeden w roztworze rzeczywistym jest niemożliwe.

Inny sposób określenia  $\mu_{i,R_d,o}$  jest możliwy w przypadku szczególnej klasy roztworów, które dla małych stężeń są roztworami rozcieńczonymi doskonałymi.

*Roztworem rozcieńczonym doskonałym (roztworem rozcieńczonym idealnym)* nazywamy roztwór rzeczywisty, który spełnia warunki (8.24) dla małych stężeń substancji rozpuszczonych (co równoważne - stężeniu rozpuszczalnika bliskiemu jedności). Potencjał chemiczny rozpuszczalnika w roztworze rozcieńczonym doskonałym możemy wyznaczyć ze wzoru

$$\mu_1 = \mu_{1,o}(T, p) + RT \ln x_1 \quad , \quad (8.38)$$

zaś substancji rozpuszczonych ze wzoru

$$\mu_i = \Psi_i(T, p) + RT \ln x_i \quad , i \in \overline{2; r} \quad , \quad (8.39)$$

gdzie  $\Psi_i$  są pewnymi funkcjami. Ponieważ stężenie substancji rozpuszczonych jest bardzo małe

$$\sum_{i=2}^r x_i \ll 1 \quad , \quad (8.40)$$

więc rozpisując ułamek molowy rozpuszczalnika jako

$$x_1 = 1 - \sum_{i=2}^r x_i \quad (8.41)$$

i dokonując rozwinięcia logarytmu we wzorze (8.38) uzyskujemy:

$$\mu_1 \approx \mu_{1,o}(T, p) - RT \sum_{i=2}^r x_i \quad . \quad (8.42)$$

Oczywiście w przypadku roztworów, które dla niskich stężeń są roztworami rozcieńczonymi doskonałymi naturalne jest przyjęcie  $\mu_{i,R_d,o}$  w ten sposób, by potencjały chemiczne granicznie rozcieńczonych: roztworu doskonałego odniesienia i roztworu rzeczywistego były sobie równe.

$$\mu_{i,R_d,o} = \Psi_i \quad . \quad (8.43)$$

W dalszej analizie będziemy zakładać, że roztwór doskonały odniesienia jest w pełni zdefiniowany, tzn. określone są wszystkie  $\mu_{i,R_d,o}$ .

Zdefiniowanie roztworu doskonałego odniesienia pozwoli nam na ilościowe określenie odstępstw zachowania roztworu rzeczywistego od roztworu doskonałego. *Nadmiarowymi parametrami termodynamicznymi* nazywamy różnicę między wielkością danego parametru termodynamicznego w roztworze rzeczywistym i roztworze doskonałym odniesienia

$$\Delta_e Y = Y - Y_{R_d} \quad . \quad (8.44)$$

Zauważmy, że powyższy wzór możemy zapisać jako różnicę określonej wielkości termodynamicznej mieszania roztworu rzeczywistego i roztworu doskonałego odniesienia

$$\Delta_e Y = \Delta_m Y - \Delta_m Y_{R_d} \quad . \quad (8.45)$$

W szczególności nadmiarowy potencjał chemiczny  $i$ -tego składnika mieszaniny

$$\Delta_e \mu_i = \mu_i - \mu_{i,R_d} \quad . \quad (8.46)$$

*Współczynnik aktywności*  $\tilde{\gamma}_i$   $i$ -tego składnika mieszaniny definiujemy poprzez wzór

$$\tilde{\gamma}_i = \exp\left(\frac{\Delta_e \mu_i}{RT}\right) \quad . \quad (8.47)$$

W zależności od zestawu argumentów opisujących potencjał chemiczny uzyskujemy różne współczynniki aktywności. Do najważniejszych należą

- *współczynnik aktywności ułamkowej*  $\gamma_i$  odpowiadający zależności potencjału chemicznego od ułamków molowych poszczególnych składników;
- stosowany w odniesieniu do mieszanin gazowych *współczynnik aktywności ciśnieniowej*, zwany również *współczynnikiem lotności* lub *współczynnikiem fugitywności*  $\varphi_i$  odpowiadający zależności potencjału chemicznego od ciśnień parcyjnych poszczególnych składników.

Dyskusja innych typów współczynników aktywności pozostaje domeną chemii fizycznej.

Współczynnik aktywności jest oczywiście w ogólności funkcją temperatury, ciśnienia i składu chemicznego mieszaniny. Jego wprowadzenie jest umotywowane względami wygody rachunkowej. Zauważmy bowiem, że bezpośrednio z definicji

$$\mu_i = \mu_{i,R_d} + RT \ln \tilde{\gamma}_i \quad . \quad (8.48)$$

Rozważmy współczynnik aktywności ułamkowej. Przy wykorzystaniu wzoru (8.27) na potencjał chemiczny w roztworze odniesienia mamy

$$\mu_i = \mu_{i,R_d,o} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_{i,R_d,o} + RT \ln x_i \gamma_i \quad . \quad (8.49)$$

Uzyskany wzór na potencjał chemiczny składnika mieszaniny rzeczywistej ma strukturę analogiczną do wzoru na potencjał chemiczny składnika mieszaniny doskonałej, przy czym w miejsce ułamka molowego występuje iloczyn współczynnika aktywności i ułamka molowego. Iloczyn ten nosi nazwę *aktywności ułamkowej*  $i$ -tego składnika.

Podobnie posługując się współczynnikiem lotności uzyskujemy

$$\mu_i = \mu_{i,R_d,o} + RT \ln \frac{p_i}{p_0} \phi_i \quad , \quad (8.50)$$

gdzie  $p_0$  oznacza pewne ciśnienie odniesienia. Iloczyn współczynnika lotności i bezwymiarowego ciśnienia parcjalego  $i$ -tego składnika mieszaniny gazowej nosi nazwę *lotności* (*fugitywności*, *aktywności ciśnieniowej*).

Wzory (8.49) oraz (8.50) pokazują, że dla roztworów rzeczywistych możemy posługiwać się wzorami odpowiadającymi roztworom doskonałym o ile dokonamy zastąpienia odpowiednich wielkości zdefiniowanymi powyżej aktywnościami.

W ramach termodynamiki fenomenologicznej nie jesteśmy w stanie wyznaczyć zależności aktywności od składu chemicznego mieszaniny. Jest to natomiast możliwe w odniesieniu do zależności od temperatury i ciśnienia. Ze wzoru (8.47) zapisanego w postaci

$$\ln \gamma_i = \frac{\Delta_e \mu_i}{RT} \quad , \quad (8.51)$$

uzyskujemy w wyniku zróżniczkowania po  $T$  i  $p$  odpowiednio

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, \{x_j\}_{j=1}^r} = - \frac{\Delta_e h_i}{RT^2} \quad , \quad (8.52)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T, \{x_j\}_{j=1}^r} = \frac{\Delta_e v_i}{RT} \quad . \quad (8.53)$$

Wśród roztworów rzeczywistych wyróżniamy roztwory regularne i roztwory atermiczne.

*Roztworem regularnym* lub *roztworem prawidłowym* nazywamy roztwór, który ma entropię mieszania równą entropii mieszania roztworu doskonałego. Roztworami regularnymi jest wiele roztworów cieczy organicznych oraz wiele roztworów stałych.

*Roztworem atermicznym* nazywamy roztwór mający zerową entalpię mieszania. Grupa ta nie jest zbyt liczna. Roztworami atermicznymi są np. roztwory niektórych substancji wielkocząsteczkowych w rozpuszczalnikach organicznych.

Wiemy że potencjał chemiczny składnika mieszaniny jest funkcją  $r + 1$  parametrów intensywnych. Niech tymi parametrami będą: temperatura, ciśnienie oraz ułamki molowe  $r - 1$  składników mieszaniny. Wówczas różniczkę potencjału chemicznego  $i$ -tego składnika możemy wyrazić jako

$$d\mu_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, \{x_k\}_{k=1}^{r-1}} dT + \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, \{x_k\}_{k=1}^{r-1}} dp + \sum_{j=1}^{r-1} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T, p, \{x_k\}_{k=1}^{j-1}, \{x_k\}_{k=j+1}^{r-1}} dx_j \quad (8.54)$$

Podstawiając tę postać różniczek do równania Gibbsa-Duhema (3.31) uzyskujemy

$$\left( s + \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, \{x_k\}_{k=1}^{r-1}} x_i \right) dT + \left( -v + \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, \{x_k\}_{k=1}^{r-1}} x_i \right) dp + \sum_{i=1}^r x_i \sum_{j=1}^{r-1} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T, p, \{x_k\}_{k=1}^{j-1}, \{x_k\}_{k=j+1}^{r-1}} dx_j = 0 \quad (8.55)$$

Rozważmy przypadek procesu izotermiczno-izobarycznego. Oznacza to, że  $dT = 0$  i  $dp = 0$ , czyli powyższe równanie redukuje się do

$$\sum_{j=1}^{r-1} \left( \sum_{i=1}^r x_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T, p, \{x_k\}_{k=1}^{j-1}, \{x_k\}_{k=j+1}^{r-1}} \right) dx_j = 0 \quad (8.56)$$

gdzie dokonaliśmy zamiany kolejności sumowania. Występujące w powyższym wzorze różniczkę są jednak niezależne, więc

$$\forall_{j \in \overline{1; r-1}} \sum_{i=1}^r x_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T, p, \{x_k\}_{k=1}^{j-1}, \{x_k\}_{k=j+1}^{r-1}} = 0 \quad (8.57)$$

Oczywiście równanie o tej samej strukturze obowiązuje również dla  $j = r$ , nie jest ono jednak liniowo niezależne od układu (8.57). Równania (8.57) noszą nazwę *równań Duhema-Margulesa*. W szczególności dla układu dwuskładnikowego mamy jedno równanie Duhema-Margulesa

$$x_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T, p} + x_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)_{T, p} = 0 \quad (8.58)$$

## 8.4 Reguła faz Gibbsa

Rozważmy układ  $r$ -składnikowy, w którym współlistnieje  $m$  faz. Zgodnie z analizą z poprzedniego rozdziału układ taki możemy traktować jako złożony z  $m$  jednorodnych podukładów otwartych. Warunkami równowagi między fazami jest równość temperatur, równość ciśnień oraz równość potencjałów chemicznych wszystkich składników:

$$\forall_{i \in \overline{1, m}} T_{\alpha_i} = T \quad , \quad p_{\alpha_i} = p \quad , \quad \forall_{j \in \overline{1, r}} \mu_{j, \alpha_i} = \mu_j \quad (8.59)$$

Ponieważ potencjał chemiczny jest wielkością intensywną, więc do opisu każdej fazy winniśmy użyć zestawu parametrów, w którym jeden ekstensywny charakteryzuje jej wielkość, a pozostałe są intensywne. W ogólności stan każdej fazy możemy określić poprzez podanie jej entropii, objętości oraz składu chemicznego, tj. liczby moli poszczególnych składników  $\{N_{j, \alpha_i}\}_{j=1}^r$ , czyli  $r + 2$  parametrów. Oznacza to, że w alternatywnym opisie potrzebujemy  $r + 1$  parametrów intensywnych,

np. temperatury, ciśnienia i stężeń molowych  $r - 1$  składników. Ułamek molowy  $r$ -tego składnika możemy oczywiście natychmiast wyznaczyć ze wzoru

$$\sum_{j=1}^r x_{j,\alpha_i} = 1 \quad . \quad (8.60)$$

Wykorzystując warunek równości temperatur i ciśnień we wszystkich fazach stwierdzamy, że do opisu układu jako całości potrzebujemy  $2 + m(r - 1)$  parametrów intensywnych. Mamy ponadto do dyspozycji równości potencjałów chemicznych poszczególnych składników, czyli  $r(m - 1)$  równości. Wobec tego liczba niezależnych termodynamicznych parametrów intensywnych, nazywana *liczbą termodynamicznych stopni swobody* wynosi

$$f = 2 + m(r - 1) - r(m - 1) = 2 + r - m \quad . \quad (8.61)$$

Wzór ten stanowi treść *reguły faz Gibbsa*, która stwierdza że liczba termodynamicznych stopni swobody jest równa powiększonej o dwa różnicy między liczbą składników i liczbą faz występujących w układzie.

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

$$f = 2 + r - m \quad . \quad (8.62)$$

W szczególności dla przypadku układów jednoskładnikowych

$$f = 3 - m \quad , \quad (8.63)$$

skąd możemy uzyskać (por. str. ) wnioski:

- w układzie jednoskładnikowym współtnienie dwóch faz na diagramie fazowym następuje wzdłuż krzywej;
- w układzie jednoskładnikowym trzy fazy mogą współistnieć jedynie w izolowanych punktach (punktach potrójnych);
- w układzie jednoskładnikowym współtnienie czterech faz jest niemożliwe.

Jeśli rozważymy ważny przypadek mieszaniny podwójnej to stwierdzimy, że w tym przypadku dwie fazy mogą współistnieć wzdłuż powierzchni (w trójwymiarowej przestrzeni stanu parametrów intensywnych). Jeśli więc ustalimy np. ciśnienie i temperaturę to skład chemiczny obu współistniejących faz będzie jednoznacznie określony. Trzy fazy w mieszaninie podwójnej współistnieją wzdłuż linii punktów potrójnych, wreszcie współtnienie czterech faz zachodzi w izolowanych punktach poczwórnych.

## 8.5 Roztwory doskonałe w układach wielofazowych

Jako pierwsze zagadnienie rozważmy równowagę ciekłej mieszaniny doskonałej z jej parą nasyconą, którą będziemy uważać za mieszaninę gazów doskonałych. Przyjmijmy, że mieszanina składa się z  $r$  substancji lotnych i  $s$  substancji nielotnych. Para nad mieszaniną składa się oczywiście z  $r$  substancji lotnych, przy czym z warunku równowagi faz wynika równość potencjałów chemicznych tych substancji

$$\mu_{i,R} = \mu_{i,P} \quad , \quad i \in \overline{1; r} \quad . \quad (8.64)$$

Rysunek 8.1: Ciśnienie pary dwuskładnikowej mieszaniny doskonałej w funkcji ułamka molowego jednego ze składników w roztworze. Liniami kropkowanymi oznaczono ciśnienia cząstkowe składników.

Wiemy jednak, że mieszanina jest mieszaniną doskonałą, a para - mieszaniną gazów doskonałych więc

$$\mu_{i,R}(T, p, x_{i,R}) = \mu_{i,R,o}(T, p) + RT \ln x_{i,R} \quad , \quad (8.65)$$

$$\mu_{i,P}(T, p, x_{i,P}) = \mu_{i,P,o}(T, p) + RT \ln x_{i,P} \quad , \quad (8.66)$$

gdzie  $x_{i,R}$  i  $x_{i,P}$  są uławkami molowymi  $i$ -tego składnika odpowiednio w fazie ciekłej i parze. Potencjał chemiczny czystego składnika w stanie ciekłym jest zazwyczaj niezależny od ciśnienia, więc

$$\mu_{i,R,o}(T, p) = \mu_{i,R,o}(T) \quad , \quad (8.67)$$

zaś potencjał chemiczny gazu doskonałego jest liniową funkcją logarytmu ciśnienia

$$\mu_{i,P,o}(T, p) = \mu_{i,P,o}(T) + RT \ln p \quad , \quad (8.68)$$

więc

$$p_{i,P} = \exp\left(\frac{\mu_{i,R,o}(T) - \mu_{i,P,o}(T)}{RT}\right) x_{i,R} \quad . \quad (8.69)$$

Wobec doskonałości mieszaniny wzór powyższy jest słuszny dla dowolnego stężenia substancji w roztworze, więc przyjmując  $x_{i,R} = 1$  stwierdzamy, że

$$\exp\left(\frac{\mu_{i,R,o}(T) - \mu_{i,P,o}(T)}{RT}\right) = p_{i,P,o} \quad (8.70)$$

i w konsekwencji

$$p_{i,P} = p_{i,P,o}(T) x_{i,R} \quad , \quad (8.71)$$

gdzie  $p_{i,P,o}$  oznacza ciśnienie (prężność) pary nasyconej nad czystym składnikiem  $i$ . Wzór powyższy jest matematycznym zapisem *prawa Raoult'a*, które stwierdza, że ciśnienie parcjale danego składnika pary współistniejącej z roztworem doskonałym jest wprost proporcjonalne do stężenia tego składnika w roztworze, przy czym współczynnikiem proporcjonalności jest prężność pary nasyconej nad czystym składnikiem. Zgodnie z prawem Raoult'a ciśnienie parcjale pary danego składnika nad roztworem jest zawsze mniejsze od ciśnienia pary nad czystym składnikiem. Wykorzystując związek między ciśnieniem parcjalnym i ułamkiem molowym danej substancji prawo Raoult'a możemy zapisać w postaci równoważnej jako

$$x_{i,P} = \frac{p_{i,P,o}(T)}{p} x_{i,R} \quad . \quad (8.72)$$

Dla ustalenia uwagi rozważmy teraz układ, w którym występują wyłącznie dwie substancje lotne. Załóżmy bez starty ogólności, że substancja 1 jest bardziej lotna niż substancja 2, tzn. prężność pary nasyconej substancji 1 jest większa od prężności pary substancji 2

$$p_{1,P,o} > p_{2,P,o} \quad . \quad (8.73)$$

Wyznamy w pierwszej kolejności ciśnienie w funkcji stężenia pierwszego składnika odpowiednio w cieczy i parze. Wiemy, że

$$p_P = p_{1,P} + p_{2,P} \quad (8.74)$$

i wykorzystując prawo Raoult'a stwierdzamy, że

$$p(T, x_{1,R}) = p_{2,P,o} + (p_{1,P,o} - p_{2,P,o})x_{1,R} \quad . \quad (8.75)$$

Wzór ten pokazuje, że  $p_{2,P,o} \leq p \leq p_{1,P,o}$ . Wynik ten pozwoli nam znaleźć ułamek molowy substancji 1 w parze w funkcji jej ułamka molowego w cieczy. Z prawa Raoult'a (8.72) przy wykorzystaniu (8.75) uzyskujemy

$$x_{1,P} = \frac{p_{1,P,o}x_{1,R}}{p_{2,P,o} + (p_{1,P,o} - p_{2,P,o})x_{1,R}} \quad , \quad (8.76)$$

więc wobec oszacowania na ciśnienie

$$x_{1,P} \geq x_{1,R} \quad . \quad (8.77)$$

Wynik ten oznacza, że para jest zawsze bogatsza w składnik bardziej lotny, tzn. o większym ciśnieniu pary nasyconej (*reguła Gibbsa-Konowalowa*). Własność ta pozwala na rozdzielanie mieszaniny doskonałej poprzez destylację. Jeśli bowiem odparujemy część mieszaniny, a następnie skroplimy uzyskaną parę to uzyskamy roztwór o większym ułamku molowym substancji bardziej lotnej.

Odwracając zależność (8.76) uzyskujemy

$$x_{1,R} = \frac{p_{2,P,o}x_{1,P}}{p_{1,P,o} - (p_{1,P,o} - p_{2,P,o})x_{1,P}} \quad , \quad (8.78)$$

co pozwala wyznaczyć ciśnienie pary w funkcji ułamka molowego substancji 1 w parze

$$p(T, x_{1,P}) = \frac{p_{1,P,o}p_{2,P,o}}{p_{1,P,o} - (p_{1,P,o} - p_{2,P,o})x_{1,P}} \quad . \quad (8.79)$$

Funkcje  $p(T, x_{1,R})$  oraz  $p(T, x_{1,P})$  określają ciśnienie pary współistniejącej z cieczą w funkcji temperatury oraz składu chemicznego odpowiednio: roztworu i pary. Pierwsza funkcja zależy więc od parametrów cieczy wrzącej, zaś druga - pary nasyconej. Dla ustalonej temperatury funkcje te prowadzą do wykreślenia izoterm, na którą składają się odpowiednio *linia cieczy* oraz *linia pary* (*linia rosy*).

W praktyce wygodniej jest posługiwać się izobarami w miejsce izoterm. Wyznamy teraz jakościową postać  $T(p, x_{1,R})$  i  $T(p, x_{1,P})$  w zależności od postaci  $p(T, x_{1,R})$  i  $p(T, x_{1,P})$ . Rozważmy pochodną  $\left(\frac{\partial T}{\partial x_{1,R}}\right)_{p,\pi}$ , gdzie indeks  $\pi$  oznacza obliczanie pochodnych na krzywej współistnienia faz. Zgodnie z zasadami przekształcania pochodnych termodynamicznych

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_{1,R}}\right)_{p,\pi} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{1,R},\pi}^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,\pi} \quad . \quad (8.80)$$

Wyznamy teraz wartość pochodnej  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{1,R}}$ . Dokonamy tego postępując drogą identyczną jak w rozdziale xx przy wyprowadzaniu równania Clapeyrona-Clausiusa. Warunek współistnienia faz w układzie dwuskładnikowym może być zapisany jako

$$\mu_{i,R}(T + dT, p + dp, x_{1,R} + dx_{1,R}) = \mu_{i,P}(T + dT, p + dp, x_{1,P} + dx_{1,P}) \quad , \quad (8.81)$$

gdzie  $i = 1, 2$ . Dokonując obustronnego rozwinięcia w szereg Taylora względem  $dT$  i  $dp$  uzyskujemy w pierwszym nieznikającym rzędzie

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_{i,R}}{\partial T}\right)_{p,x_{1,R}} dT + \left(\frac{\partial \mu_{i,R}}{\partial p}\right)_{T,x_{1,R}} dp + \left(\frac{\partial \mu_{i,R}}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,p} dx_{1,R} = \\ \left(\frac{\partial \mu_{i,P}}{\partial T}\right)_{p,x_{1,P}} dT + \left(\frac{\partial \mu_{i,P}}{\partial p}\right)_{T,x_{1,P}} dp + \left(\frac{\partial \mu_{i,P}}{\partial x_{1,P}}\right)_{T,p} dx_{1,P} \quad , \end{aligned} \quad (8.82)$$



czyli przy wykorzystaniu definicji wielkości cząstkowych

$$-(s_{i,R} - s_{i,P})dT + (v_{i,R} - v_{i,P})dp + \left(\frac{\partial\mu_{i,R}}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,p} dx_{1,R} - \left(\frac{\partial\mu_{i,P}}{\partial x_{1,P}}\right)_{T,p} dx_{1,P} = 0 \quad . \quad (8.83)$$

Z równania Duhema-Margulesa (8.58) wynika jednak że

$$\left(\frac{\partial\mu_{2,R}}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,p} = -\frac{x_{1,R}}{1-x_{1,R}} \left(\frac{\partial\mu_{1,R}}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,p} \quad (8.84)$$

i analogicznie

$$\left(\frac{\partial\mu_{2,P}}{\partial x_{1,P}}\right)_{T,p} = -\frac{x_{1,P}}{1-x_{1,P}} \left(\frac{\partial\mu_{1,P}}{\partial x_{1,P}}\right)_{T,p} \quad (8.85)$$

więc układ równań (8.83) może być zapisany w postaci

$$-(s_{1,R} - s_{1,P})dT + (v_{1,R} - v_{1,P})dp + \left(\frac{\partial\mu_{1,R}}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,p} dx_{1,R} - \left(\frac{\partial\mu_{1,P}}{\partial x_{1,P}}\right)_{T,p} dx_{1,P} = 0 \quad , \quad (8.86a)$$

$$-(s_{2,R} - s_{2,P})dT + (v_{2,R} - v_{2,P})dp - \frac{x_{1,R}}{1-x_{1,R}} \left(\frac{\partial\mu_{1,R}}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,p} dx_{1,R} + \frac{x_{1,P}}{1-x_{1,P}} \left(\frac{\partial\mu_{1,P}}{\partial x_{1,P}}\right)_{T,p} dx_{1,P} = 0 \quad . \quad (8.86b)$$

Wyrugujemy teraz z powyższego układu różniczkę  $dx_{1,P}$ . Możemy tego dokonać mnożąc stronami odpowiednio pierwsze równanie przez  $x_{1,P}$ , zaś drugie przez  $1-x_{1,P}$  a następnie dodając stronami. Uzyskujemy w ten sposób

$$\begin{aligned} \frac{1}{T}(q_{1,R \rightarrow P}x_{1,P} + q_{2,R \rightarrow P}(1-x_{1,P}))dT - (\Delta v_{1,R \rightarrow P}x_{1,P} + \Delta v_{2,R \rightarrow P}(1-x_{1,P}))dp + \\ - \frac{x_{1,R} - x_{1,P}}{1-x_{1,R}} \left(\frac{\partial\mu_{1,R}}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,p} dx_{1,R} = 0 \quad . \quad (8.87) \end{aligned}$$

W sposób analogiczny możemy uzyskać

$$\begin{aligned} \frac{1}{T}(q_{1,R \rightarrow P}x_{1,R} + q_{2,R \rightarrow P}(1-x_{1,R}))dT - (\Delta v_{1,R \rightarrow P}x_{1,R} + \Delta v_{2,R \rightarrow P}(1-x_{1,R}))dp + \\ - \frac{x_{1,R} - x_{1,P}}{1-x_{1,P}} \left(\frac{\partial\mu_{1,P}}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,p} dx_{1,P} = 0 \quad . \quad (8.88) \end{aligned}$$

Na podstawie (8.87) stwierdzamy, że poszukiwana przez nas pochodna wyraża się jako

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{1,R}} = \frac{q_{1,R \rightarrow P}x_{1,P} + q_{2,R \rightarrow P}(1-x_{1,P})}{\Delta v_{1,R \rightarrow P}x_{1,P} + \Delta v_{2,R \rightarrow P}(1-x_{1,P})} \quad (8.89)$$

Struktura powyższego wzoru jest zrozumiała. Jest ona bowiem identyczna ze strukturą równania Clapeyrona-Clausiusa (7.7), w którym zarówno molowe ciepło przemiany, jak i zmiana objętości molowej są odpowiednimi średnimi ważonymi ze współczynnikami wagowymi odpowiadającymi składowi pary

$$q_{R \rightarrow P} = q_{1,R \rightarrow P}x_{1,P} + q_{2,R \rightarrow P}(1-x_{1,P}) \quad , \quad (8.90a)$$

$$\Delta v_{R \rightarrow P} = \Delta v_{1,R \rightarrow P}x_{1,P} + \Delta v_{2,R \rightarrow P}(1-x_{1,P}) \quad . \quad (8.90b)$$

Rysunek 8.2: Diagram fazowy dwuskładnikowej mieszaniny doskonałej. Liniami ciągłymi oznaczono linie cieczy, a przerywanymi - linie pary. Punkty R i P określają odpowiednio skład współlistniejących roztworu i pary odpowiednio przy ustalonym ciśnieniu oraz ustalonej temperaturze.

Zauważmy ponadto, że w ogólności  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{1,R}} > 0$ . Wynik ten pozwala nam przy wykorzystaniu (8.80) stwierdzić, że w danym punkcie przestrzeni parametrów stanu izoterma  $T(p, x_{1,R})$  ma przeciwne nachylenie do izobary  $p(T, x_{1,R})$ . Analogicznie można pokazać, że izoterma  $T(p, x_{1,P})$  ma przeciwne nachylenie do izobary  $p(T, x_{1,P})$ . Zauważmy, że przy wyprowadzaniu powyższych wniosków nie korzystaliśmy z warunku doskonałości roztworu. Oznacza to, że wnioski te - jak również wzory (8.87) i (8.88) - będą mogły być zastosowane do analizy roztworów rzeczywistych.

Uzyskany wynik pozwala nam wykreślić jakościową postać  $T(p, x_{1,R})$  i  $T(p, x_{1,P})$ . Przedstawia to rysunek 8.5.

Rozważmy teraz stan równowagi ustalający się między roztworami rozcieńczonymi doskonałymi tych samych  $r - 2$  substancji w dwóch niemieszających się wzajemnie rozpuszczalnikach (substancje 1 i 2). Warunkiem równowagi jest równość potencjałów chemicznych składników rozpuszczonych

$$\mu_{i,R_1} = \mu_{i,R_2} \quad , \quad i \in \overline{3; r-2} \quad . \quad (8.91)$$

Oba roztwory są idealne, więc zgodnie z (8.27)

$$\mu_{i,R_1}(T, p) + RT \ln x_{i,R_1} = \mu_{i,R_2}(T, p) + RT \ln x_{i,R_2} \quad , \quad (8.92)$$

co prowadzi do wniosku, że

$$\frac{x_{i,R_1}}{x_{i,R_2}} = \exp\left(\frac{\mu_{i,R_2}(T, p) - \mu_{i,R_1}(T, p)}{RT}\right) \quad . \quad (8.93)$$

Uzyskaliśmy w ten sposób *prawo podziału Nernsta*, które głosi że stosunek stężeń molowych dowolnego składnika we współlistniejących fazach jest w danych warunkach ciśnienia i temperatury wielkością stałą. Wielkość stojąca po prawej stronie powyższej równości nosi nazwę *współczynnika podziału Nernsta*. Analiza prawa podziału Nernsta pozwala nam wyznaczyć warunki konieczne do przeprowadzenia procesu ekstrakcji, tzn. wydzielenia danego składnika z roztworu pierwotnego działając odpowiednim rozpuszczalnikiem.

## 8.6 Roztwory rzeczywiste w układach wielofazowych

Omówione w poprzednim podrozdziale własności wielofazowych układów wieloskładnikowych ulegają zmianie, gdy występujące fazy nie są roztworami doskonałymi.

W pierwszej kolejności rozpatrzmy sytuację, w której mamy do czynienia ze współlistnieniem roztworu rozcieńczonego doskonałego z parą, którą traktujemy nadal jako mieszaninę gazów doskonałych. Rozpuszczalnik oraz  $r - 1$  substancji rozpuszczonych jest substancjami lotnymi. Z warunku równowagi faz uzyskujemy dla rozpuszczalnika przy wykorzystaniu wzoru (8.38)

$$p_{i,P} = \exp\left(\frac{\mu_{i,R,o}(T) - \mu_{i,P,o}(T)}{RT}\right) x_{i,R} \quad (8.94)$$

Rysunek 8.3: Prawo Raoula a prawo Henrygo: ciśnienia parcjalne składników pary mieszaniny dwuskładnikowej. W zakresie dużych stężeń widoczna zgodność z prawem Raoula (linia przerywana), w zakresie małych stężeń - z prawem Henry'ego (linia kropkowana)

i następnie

$$p_{i,P} = p_{i,P,o}x_{i,R} \quad . \quad (8.95)$$

Dla lotnych substancji rozpuszczonych - przy wykorzystaniu wzoru (8.39) - uzyskujemy natomiast

$$p_{i,P} = \exp\left(\frac{\Psi_{i,R}(T) - \mu_{i,P,o}(T)}{RT}\right)x_{i,R} \quad , \quad (8.96)$$

przy czym współczynnik proporcjonalności między ciśnieniem parcjalnym a ułamkiem molowym nie jest równy ciśnieniu pary nasyconej nad czystą substancją. Wprowadzając *współczynnik Henry'ego* poprzez wzór

$$H_i(T) = \exp\left(\frac{\Psi_{i,R}(T) - \mu_{i,P,o}(T)}{RT}\right) \quad , \quad (8.97)$$

wzór (8.96) możemy zapisać jako

$$p_{i,P} = H_i(T)x_{i,R} \quad . \quad (8.98)$$

Wzór powyższy wyraża *prawo Henry'ego*, zgodnie z którym ciśnienie parcjalne danego składnika pary współistniejącej z roztworem rozcieńczonym doskonałym, w którym składnik ten jest substancją rozpuszczoną, jest proporcjonalne do jego ułamka molowego w roztworze. Podsumowując tą część rozważań możemy stwierdzić, że prawo Raoula określa równowagę parowania rozpuszczalnika, zaś prawo Henry'ego - równowagę parowania substancji rozpuszczonych.

Jeśli interesuje nas teraz współistnienie roztworu rzeczywistego z jego parą - traktowaną ciągle jak gaz doskonały - to ciśnienie parcjalne *i*-tego składnika będzie zależało od aktywności tego składnika w mieszaninie, czyli

$$p_{i,P} = p_{i,P,o}\gamma_{i,R}x_{i,R} \quad . \quad (8.99)$$

Współczynnik aktywności równy jedności odpowiada przypadkowi roztworu doskonałego. Gdy współczynnik ten jest większy od jedności obserwujemy dodatnie odstępstwa od prawa Raoula, tzn. ciśnienie parcjalne danego składnika w parze jest większe niż gdyby roztwór był doskonały. Przeciwnie - gdy współczynnik aktywności jest mniejszy od jedności obserwujemy ujemne odstępstwa.

Modyfikacja wartości ciśnień parcjalnych pociąga za sobą zmianę zachowania się ciśnienia pary jako funkcji składu chemicznego roztworu. Mamy oczywiście

$$p = p_{1,P} + p_{2,P} \quad , \quad (8.100)$$

więc zgodnie z (8.99)

$$p = p_{2,P,o}\gamma_{2,R} + (p_{1,P,o}\gamma_{1,R} - p_{2,P,o}\gamma_{2,R})x_{1,R} \quad . \quad (8.101)$$

W zależności od zachowania się ciśnienia pary jako funkcji składu chemicznego roztworu wyróżniamy *układy zeotropowe*, dla których ciśnienie jest monotoniczną funkcją ułamka molowego oraz *układy azeotropowe*, dla których zależność ma charakter niemonotoniczny. Układy zeotropowe doskonale podlegają prawu Raoula.

Rysunek 8.4: Układ azeotropowy dodatni: odpowiednio ułamek molowy składnika pierwszego w parze w funkcji ułamka molowego tego składnika w roztworze, izobary i izotermy. Literą A oznaczono punkt azeotropowy

Rysunek 8.5: Układ azeotropowy ujemny: odpowiednio ułamek molowy składnika pierwszego w parze w funkcji ułamka molowego tego składnika w roztworze, izobary i izotermy. Literą A oznaczono punkt azeotropowy

Rozważmy warunki wystąpienia ekstremum na linii cieczy. Wykorzystamy do tego celu (8.87). Uzyskujemy stąd

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_{1,R}}\right)_T = -\frac{1}{\Delta v_{1,R \rightarrow P} x_{1,P} + \Delta v_{2,R \rightarrow P} (1 - x_{1,P})} \frac{x_{1,R} - x_{1,P}}{1 - x_{1,R}} \left(\frac{\partial \mu_{1,R}}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,p}. \quad (8.102)$$

Ponieważ w ogólności  $\left(\frac{\partial \mu_{1,R}}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,p}$ , jest różne od zera więc warunkiem by  $\left(\frac{\partial p}{\partial x_{1,R}}\right)_T = 0$  jest  $x_{1,R} = x_{1,P}$ . Podobną analizę możemy przeprowadzić dla linii pary. Z (8.88) wynika

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_{1,P}}\right)_T = \frac{1}{\Delta v_{1,R \rightarrow P} x_{1,P} + \Delta v_{2,R \rightarrow P} (1 - x_{1,P})} \frac{x_{1,R} - x_{1,P}}{1 - x_{1,P}} \left(\frac{\partial \mu_{1,P}}{\partial x_{1,R}}\right)_{T,p} \quad (8.103)$$

i w konsekwencji warunkiem  $\left(\frac{\partial p}{\partial x_{1,R}}\right)_T = 0$  jest również  $x_{1,R} = x_{1,P}$ . Analiza ta pokazuje, że ekstrema na obu liniach: cieczy i pary występują przy identycznym składzie chemicznym roztworu i pary. Funkcje  $p(T, x_{1,R})$  i  $p(T, x_{1,P})$  określają tę samą wielkość fizyczną, więc musi zachodzić tożsamość

$$p(T, x_{1,R}) = p(T, x_{1,P}) \quad , \quad (8.104)$$

odpowiadająca sytuacji, w której izotermy są do siebie wzajemnie styczne. Punkt, w którym skład chemiczny współistniejących roztworu i pary jest identyczny, nosi nazwę *punktu azeotropowego*, zaś roztwór w tym punkcie - *azeotropem*. W punkcie azeotropowym roztwór wrze bez zmiany składu chemicznego, co oznacza że przeprowadzenie destylacji staje się niemożliwe.

Ponieważ zgodnie z (8.80) przebieg izobar jest jakościowo odwrotny niż przebieg izoterm stwierdzamy na podstawie powyższej analizy, że w punkcie azeotropowym izobary pary i cieczy są do siebie styczne i osiągają ekstremum, przy czym jeśli izoterma ma minimum to izobara - maksimum i vice versa.

## 8.7 Zjawiska osmotyczne

W niniejszym podrozdziale rozważymy grupę zjawisk noszącą nazwę *zjawisk osmotycznych*. Należą do nich podwyższenie temperatury wrzenia rozpuszczalnika, obniżenie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika oraz ciśnienie osmotyczne roztworu. Dla ustalenia uwagi ograniczymy się do układów dwuskładnikowych.

W pierwszej kolejności rozważmy rozcieńczony roztwór doskonały nielotnej substancji rozpuszczonej w lotnym rozpuszczalniku. Pokażemy, że konsekwencją prawa Raoult'a jest podwyższenie

temperatury wrzenia roztworu wraz ze wzrostem stężenia substancji rozpuszczonej. Interesuje nas wyznaczenie

$$\Delta T_w = T_w(p, x_{2,R}) - T_w(p, x_{2,R} = 0) \quad . \quad (8.105)$$

Wzór powyższy możemy zapisać jako

$$\Delta T_w = \int_0^{x_{2,R}} \left( \frac{\partial T_w}{\partial x'_{2,R}} \right)_p dx'_{2,R} \quad . \quad (8.106)$$

Na podstawie (8.87) stwierdzamy

$$\left( \frac{\partial T_w}{\partial x_{2,R}} \right)_p = - \frac{T}{q_{1,R \rightarrow P} x_{1,P} + q_{2,R \rightarrow P} (1 - x_{1,P})} \frac{x_{1,R} - x_{1,P}}{1 - x_{1,R}} \left( \frac{\partial \mu_{1,R}}{\partial x_{1,R}} \right)_{T,p} \quad . \quad (8.107)$$

Wzór ten przekształcimy podstawiając wyrażenie na potencjał chemiczny składnika roztworu doskonałego (8.27) oraz wykorzystując fakt, że w parze występują wyłącznie cząsteczki rozpuszczalnika (tzn.  $x_{1,P} = 1$ ). Uzyskujemy w ten sposób

$$\left( \frac{\partial T_w}{\partial x_{2,R}} \right)_p = \frac{RT_w^2}{q_{1,R \rightarrow P}} \frac{1}{x_{1,R}} \quad . \quad (8.108)$$

W pierwszym rzędzie rachunku możemy zaniedbać zależność występujących po prawej stronie powyższego równania temperatury i ciepła przemiany od stężenia substancji rozpuszczonej. Uzyskujemy wówczas

$$\Delta T_w = \frac{RT_w^2}{q_{1,R \rightarrow P}} \int_0^{x_{2,R}} \frac{dx'_{2,r}}{1 - x'_{2,r}} = \frac{RT_w^2}{q_{1,R \rightarrow P}} \ln \frac{1}{1 - x_{2,R}} \quad . \quad (8.109)$$

Wykorzystując fakt, iż rozważany roztwór jest rozcieńczony możemy rozwinąć logarytm z dokładnością do pierwszego wyrazu uzyskując

$$\Delta T_w = \frac{RT_w^2}{q_{1,R \rightarrow P}} x_{2,R} = E x_{2,R} \quad , \quad (8.110)$$

gdzie  $E$  oznacza stałą ebulioskopową

$$E = \frac{RT_w^2}{q_{1,R \rightarrow P}} \quad . \quad (8.111)$$

Stała ebulioskopowa jest zawsze większa od zera, więc temperatura wrzenia roztworu jest większa od temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika.

W podobny sposób można rozważyć rozcieńczony roztwór doskonały w rozpuszczalniku, który wytrąca się do fazy stałej. Uzyskujemy wówczas

$$\Delta T_k = K x_{2,R} \quad , \quad (8.112)$$

gdzie  $K$  oznacza stałą krioskopową :

$$K = \frac{RT_K^2}{q_{1,R \rightarrow S}} \quad . \quad (8.113)$$

Stała krioskopowa jest zazwyczaj mniejsza od zera, więc temperatura krzepnięcia roztworu jest niższa od temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika.

Na zakończenie rozważmy dwa rozcieńczone roztwory rozdzielone błoną półprzepuszczalną dla rozpuszczalnika. Interesuje nas wyznaczenie ciśnienia osmotycznego , tzn. różnicy ciśnień po obu stronach ścianki półprzepuszczalnej

$$\Delta p = p(T, x_{1,R_b}) - p(T, x_{1,R_a}) \quad . \quad (8.114)$$

Warunkiem równowagi między roztworami jest równość potencjałów chemicznych rozpuszczalnika

$$\mu_{1,R_a}(T, p_{R_a}, x_{1,R_a}) = \mu_{1,R_b}(T, p_{R_b}, x_{1,R_b}) \quad , \quad (8.115)$$

gdzie uwzględniliśmy od razu warunek równości temperatur. Wobec małego stężenia roztworów potencjał chemiczny rozpuszczalnika możemy zapisać jako

$$\mu_{1,R_a}(T, p_{R_a}, x_{1,R_a}) = \mu_{1,R_a,o}(T, p_{R_a}) - RTx_{2,R_a} \quad (8.116)$$

i analogicznie dla roztworu  $R_b$ . Po podstawieniu do wzoru (??) uzyskujemy

$$\mu_{1,R_a,o}(T, p_{R_a}) - \mu_{1,R_b,o}(T, p_{R_b}) = RT(x_{2,R_a} - x_{2,R_b}) \quad . \quad (8.117)$$

Lewą stronę powyższego wzoru możemy jednakże przekształcić zauważwszy że oba składniki wyrażają potencjał chemiczny czystego rozpuszczalnika (w różnych warunkach ciśnienia) a wobec małych stężeń obu roztworów różnica ciśnień będzie również małą wielkością. Zgodnie z tym

$$\mu_{1,R_a,o}(T, p_{R_a}) - \mu_{1,R_a,o}(T, p_{R_b}) = \left( \frac{\partial \mu_{1,o}}{\partial p} \right)_T (p_{R_a} - p_{R_b}) = v_1(p_{R_a} - p_{R_b}) \quad . \quad (8.118)$$

W ten sposób ostatecznie

$$\Delta p = \frac{RT}{v_1} \Delta x \quad . \quad (8.119)$$

Wzór powyższy nosi nazwę *wzoru van t'Hoffa*.

## 8.8 Reakcje chemiczne

Rozważmy teraz układy, w których zachodzą reakcje chemiczne, tj. procesy, w wyniku których ulegają zmianie liczby moli poszczególnych składników tworzących układ.

Każda reakcja chemiczna może zapisana symbolicznie w postaci

$$\sum_j \nu_j A_j = 0 \quad (8.120)$$

gdzie  $A_j$  oznacza związek chemiczny biorący udział w reakcji, a  $\nu_j$  jest algebraicznym współczynnikiem nazywanym *współczynnikiem stechiometrycznym*  $j$ -tego związku. Przyjmujemy konwencję, w której wartości współczynników stechiometrycznych są ujemne dla substratów i dodatnie dla produktów.

Aby wyznaczyć warunek równowagi chemicznej zauważmy, że reakcje chemiczne przebiegają zazwyczaj przy ustalonej temperaturze i ciśnieniu. Oznacza to, że w stanie równowagi minimum musi osiągać energia swobodna Gibbsa

$$G(T, p, \{N_j\}) = \sum_{j=1}^r \mu_j N_j \quad (8.121)$$

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

$$dN_i = \frac{\nu_i}{\nu_1} dN_1, \quad i = 1, \dots, r \quad (8.122)$$

Oznacza to, że spośród wszystkich różniczek liczby moli poszczególnych składników tylko jedna jest niezależna, podczas gdy pozostałe są od niej liniowo zależne. Minimalizacja energii swobodnej

Gibbsa sprowadza się więc do wyznaczenia jego minimum ze względu na liczbę moli jednej, dowolnie wybranej substancji uczestniczącej w reakcji, np.  $N_1$

$$\frac{\partial G}{\partial N_1} = 0 \quad . \quad (8.123)$$

Wobec (8.121) uzyskujemy warunek równowagi chemicznej

$$\sum_{j=1}^r \nu_j \mu_j = 0 \quad . \quad (8.124)$$

Wypisując zmienne warunek ten możemy zapisać w postaci

$$\sum_{j=1}^r \mu_j(T, p, N_{1,0} + \delta N_1, N_{2,0} + \frac{\nu_2}{\nu_1} \delta N_1, \dots, N_{r,0} + \frac{\nu_r}{\nu_1} \delta N_1) \nu_j = 0 \quad , \quad (8.125)$$

gdzie  $N_{i,0}$  oznaczają wartości liczby moli poszczególnych składników w stanie początkowym. Stan równowagi znajdziemy wyznaczając z powyższego równania  $\delta N_1$ , a następnie za pomocą współczynników stechiometrycznych - pozostałe przyrosty  $\delta N_i$ .

Rozważmy teraz reakcje chemiczne zachodzące w mieszaninie gazów doskonałych. Potencjał chemiczny składnika mieszaniny gazów doskonałych jest dany za pomocą wzoru (8.15):

$$\mu_i = \mu_{i,o}(T, p) + RT \ln x_i \quad . \quad (8.126)$$

Podstawiając do (8.124) uzyskujemy

$$\sum_{j=1}^r (\mu_{j,o}(T, p) + RT \ln x_j) \nu_j \quad , \quad (8.127)$$

czyli po przekształceniu

$$\prod_{j=1}^r x_j^{\nu_j} = \exp \left( - \sum_{j=1}^r \frac{\nu_j \mu_{j,o}(T, p)}{RT} \right) \quad . \quad (8.128)$$

Wielkość stojąca po prawej stronie powyższego równania jest oznaczana  $K_x(T, p)$  i nosi nazwę *stałej równowagi reakcji*

$$K_x(T, p) = \exp \left( - \sum_{j=1}^r \frac{\nu_j \mu_{j,o}(T, p)}{RT} \right) \quad . \quad (8.129)$$

Ostatecznie

$$\prod_{j=1}^r x_j^{\nu_j} = K_x(T, p) \quad . \quad (8.130)$$

Wzór powyższy wyraża *prawo działania mas*, które głosi że w stanie równowagi chemicznej panującym w mieszaninie gazów doskonałych iloczyn ułamków molowych reagentów podniesionych do współczynników stechiometrycznych nie zależy od stężenia reagentów, a jedynie od temperatury i ciśnienia.

Prawo działania mas może być zapisane w postaci równoważnej przy wykorzystaniu wzoru na potencjał chemiczny gazu doskonałego (5.21). W oparciu o ten wzór

$$K_x(T, p) = p^{-\sum_{j=1}^r \nu_j} \exp \left( - \sum_{j=1}^r \nu_j \Phi_j(T) \right) = p^{-\sum_{j=1}^r \nu_j} K_p(T) \quad , \quad (8.131)$$

gdzie

$$K_p(T) = \exp\left(-\sum_{j=1}^r \nu_j \Phi_j(T)\right) \quad (8.132)$$

jest również *stałą równowagi reakcji*. Po podstawieniu (8.131) do (??) i skorzystaniu z definicji ciśnienia parcjalego uzyskujemy prawo działania mas w postaci

$$\prod_{j=1}^r p_j^{\nu_j} = K_p(T) \quad . \quad (8.133)$$



## Rozdział 9

# Podstawy klasycznej mechaniki statystycznej

### 9.1 Wprowadzenie

Termodynamika, której poświęcona jest pierwsza część skryptu pozwala na znalezienie związków pomiędzy różnymi wielkościami makroskopowymi opisującymi badany układ termodynamiczny. Osobnym zagadnieniem jest wyznaczenie jawnych zależności między wielkościami makroskopowymi i mikroskopowymi charakteryzującymi ten sam układ fizyczny na różnych poziomach opisu. Ten właśnie problem stanowi domenę mechaniki statystycznej.

Rozważmy układ  $N$  cząsteczek gazu zamkniętych w  $d$ -wymiarowym naczyniu  $\mathcal{V}$  o objętości  $V$ . Mikroskopowy stan układu o  $f$  stopniach swobody jest w chwili czasu  $t$  określony przez położenia uogólnione  $q_1(t), \dots, q_f(t)$  oraz pędy uogólnione  $p_1(t), \dots, p_f(t)$  cząsteczek. Mikrostan układu jest reprezentowany przez punkt w  $2f$ -wymiarowej przestrzeni fazowej układu. Ewolucja czasowa mikrostanu układu zadana jest poprzez równania Hamiltona<sup>1</sup>. W przypadku, gdy współrzędne uogólnione pokrywają się ze współrzędnymi kartezjańskimi ( $f = dN$ ) hamiltonian układu ma postać

$$H(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) =$$
$$\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) \quad , \quad (9.1)$$

gdzie zastosowaliśmy notację wektorową dla oznaczenia położenia ( $\vec{q}_i, i = 1 \dots N$ ) i pędów ( $\vec{p}_i, i = 1 \dots N$ ) cząsteczek. Rozważać będziemy tylko takie układy, w których energia potencjalna wzajemnego oddziaływania dwóch cząsteczek  $\Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$  zależy od ich wzajemnej odległości<sup>2</sup>. Zauważmy

<sup>1</sup>W celu określenia mikroskopowego stanu układu moglibyśmy posłużyć się równoważnie zestawem położenia i prędkości uogólnionych zaś ewolucję wyznaczać poprzez równania Lagrange'a ale my będziemy konsekwentnie stosować formalizm kanoniczny.

<sup>2</sup>Zwróćmy uwagę, że powyższego warunku nie spełniają oddziaływania występujące w wielu ważnych - także z punktu widzenia zastosowań - układach, np. oddziaływanie cząsteczek wody, oddziaływanie dipoli magnetycznych. Aby uniknąć zbędnych komplikacji podczas omawiania podstaw mechaniki statystycznej ograniczamy się do oddziaływań sferycznie symetrycznych.

iż w hamiltonianie (9.1) nie jest zawarta informacja ani o kształcie naczynia  $\mathcal{V}$  zawierającego gaz ani o oddziaływaniach cząsteczek z jego ściankami. Należy zatem dodatkowo określić warunki na dopuszczalne położenia cząsteczek i następnie uwzględnić je np. podczas całkowania po położeniach cząsteczek. Innym sposobem uwzględnienia kształtu naczynia jest dodanie do hamiltonianu energii potencjalnej oddziaływania cząsteczek ze ściankami naczynia :

$$\Delta H(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \sum_{i=1}^N \Phi_V(\vec{q}_i) \quad . \quad (9.2)$$

W szczególnie prostym przypadku

$$\Phi_V(\vec{q}_i) = \begin{cases} 0 & \vec{q}_i \in \mathcal{V} \\ \infty & \vec{q}_i \notin \mathcal{V} \end{cases} \quad . \quad (9.3)$$

Oddziaływanie cząsteczek gazu ze ściankami posiada w rzeczywistości bardziej skomplikowaną postać od zaproponowanej w (9.3) i zawiera także część przyciągającą. W dalszej części skryptu nie będziemy wnikać w te zagadnienia i kształt naczynia będzie uwzględniany na pierwszy z zaproponowanych powyżej sposobów, tzn. poprzez ograniczenie zakresu całkowania po położeniach cząsteczek do wnętrza naczynia.

Aby wyznaczyć ruch cząstek musimy rozwiązać równania Hamiltona :

$$\dot{\vec{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \quad , \quad \dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i} \quad , \quad (9.4)$$

gdzie  $i = 1, \dots, N$ . Jest to układ  $2dN$  równań różniczkowych. Aby jego rozwiązanie było określone jednoznacznie należy zadać warunek początkowy:

$$\vec{q}_1(0), \dots, \vec{q}_N(0), \vec{p}_1(0), \dots, \vec{p}_N(0) \quad . \quad (9.5)$$

Oszacujmy liczbę  $N$ . Jak wiadomo liczba cząsteczek gazu doskonałego zawartych w  $1 \text{ cm}^3$  naczynia jest równa liczbie Loschmidta  $N_L$  mającej w warunkach normalnych wartość

$$N_L = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad . \quad (9.6)$$

Wynika stąd, że w typowym przypadku liczba cząsteczek badanego układu jest tak duża, iż praktycznie wyklucza możliwość pełnego wyznaczenia ewolucji czasowej układu. Jednak - jak wskazaliśmy na początku rozdziału - naszym celem nie jest wyznaczenie ewolucji czasowej położenia i pędów poszczególnych cząsteczek, a jedynie określenie pewnej niewielkiej liczby wielkości makroskopowych charakteryzujących układ pozostający w stanie równowagi termodynamicznej. Aby uzyskać informacje o tych wielkościach makroskopowych dokonuje się uśrednienia po czasie odpowiednich wielkości mikroskopowych. Procedura uśredniania po czasie odzwierciedla sytuację z jaką mamy do czynienia w trakcie doświadczalnego pomiaru wielkości makroskopowej. Każdy pomiar trwa pewien skończony czas i w związku z tym zawiera w sobie element uśrednienia po czasie.

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

$$(q(t), p(t)) = (\vec{q}_1(t), \dots, \vec{q}_N(t), \vec{p}_1(t), \dots, \vec{p}_N(t)) \quad . \quad (9.7)$$

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

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(q(t), p(t)) dt \quad . \quad (9.8)$$

Zwróćmy uwagę, że tak zdefiniowana wartość średnia po czasie  $\bar{A}$  w ogólności zależy od stanu początkowego układu  $(q(0), p(0))$ . Ponadto rozciągnięcie we wzorze (9.8) całkowania po czasie w granicach od zera do nieskończoności jest zabiegiem matematycznym mającym na celu uproszczenie analizy. Każdy pomiar fizyczny trwa skończony czas i po nim należałoby uśredniać we wzorze (9.8) stosowną zmienną dynamiczną. Wprowadzałoby to jednak dodatkowe komplikacje, których unikamy przyjmując powyższą definicję.

Obliczenie całki (9.8) 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 z konieczności do niewielkiej (w porównaniu z  $10^{19}$ ) liczby cząsteczek modelowanego układu. Taki sposób analizy właściwości układu nazywa się metodą dynamiki molekularnej (MD). W metodzie MD numerycznie rozwiązuje się równania ruchu dla układu cząsteczek (np. dla  $N = 10^4$ ) stosując dyskretyzację czasową. Umożliwia to obliczenie średniej po czasie

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(q(t), p(t)) dt \quad , \quad (9.9)$$

w przypadku skończonego czasu uśredniania  $\tau$ . Jest on dobierany w taki (optymalny) sposób, by średnia po czasie obliczona dla większych czasów uśredniania nie różniła się istotnie od średniej (9.9); dalsze zwiększanie czasu uśredniania nie ma więc praktycznego wpływu na wynik.

Alternatywnym wobec obliczania średniej po czasie podejściem do problemu wyznaczenia parametrów makroskopowych układu jest zastosowanie koncepcji zespołu statystycznego Gibbsa. Opiera się ono na konstatacji, że zadany stan makroskopowy układu, określony np. poprzez energię  $E$ , objętość  $V$  i liczbę cząsteczek  $N$  można zrealizować na wiele sposobów mikroskopowych. Rozważmy wobec tego nie pojedynczy układ ale wielką liczbę jego kopii. Każda z nich - choć jest scharakteryzowana przez takie same parametry makroskopowe - różni się od pozostałych na poziomie mikroskopowym, tzn. jest w innym stanie mikroskopowym. Taki zbiór wielkiej (w granicy nieskończonej) liczby kopii rozważanego układu znajdujących w tym samym stanie makroskopowym ale w różnych stanach mikroskopowych nazywamy *zespołem statystycznym*. Zespołowi statystycznemu odpowiada zatem układ punktów w przestrzeni fazowej; każdy punkt reprezentuje układ należący do zespołu<sup>3</sup>. W miarę upływu czasu ta "chmura" punktów reprezentujących układy należące do zespołu deformuje się i przemieszcza w przestrzeni fazowej. Gdy wyobrazimy sobie, że punkty te są - w granicy nieskończonej liczby kopii układu należących do zespołu statystycznego - rozłożone w sposób ciągle to na przestrzeni fazowej możemy określić funkcję rozkładu  $\rho(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t)$  (skrótowo oznaczaną jako  $\rho(q, p, t)$ ) zdefiniowaną jako gęstość prawdopodobieństwa znalezienia w chwili czasu  $t$  układu w stanie  $(q, p)$ . Zwróćmy uwagę, że w ramach podejścia opartego na koncepcji zespołu statystycznego położenia i pędy cząsteczek układu są traktowane jako zmienne losowe, których wartościom przyporządkowane jest pewne prawdopodobieństwo. Tak więc iloczyn

$$\rho(q, p, t) dqdp \quad , \quad (9.10)$$

gdzie  $dqdp = d\vec{q}_1, \dots, d\vec{q}_N, d\vec{p}_1, \dots, d\vec{p}_N$  jest proporcjonalny do prawdopodobieństwa znalezienia w chwili czasu  $t$  (w zespole statystycznym) układu leżącego w przestrzeni fazowej w elemencie objętości  $]q; q + dq[\times]p; p + dp[$ . Wielkość tę można - w przypadku skończonej liczby układów należących do zespołu - interpretować jako stosunek liczby układów w chwili czasu  $t$  o stanach w przedziale  $]q; q + dq[\times]p; p + dp[$  do całkowitej liczby układów w zespole. Zazwyczaj - i my też tak będziemy postępować - miarę objętości w przestrzeni fazowej przyjmuje się jako

$$d\Gamma = \frac{dqdp}{N! h^{dN}} \quad . \quad (9.11)$$

<sup>3</sup>Zwróćmy uwagę, że układy należące do zespołu statystycznego nie oddziałują ze sobą.

Występujący w powyższym wzorze czynnik  $N!$  związany jest z nierozróżnialnością kwantowych cząstek identycznych, zaś  $h^d$  ( $h$  - stała Plancka) jest (związaną z zasadą nieoznaczoności Heisenberga) miarą objętości elementarnej komórki w przestrzeni fazowej jednej cząstki. Dzięki obecności czynnika  $h^{dN}$  w mianowniku powyższego wzoru tak zdefiniowana miara  $d\Gamma$  jest bezwymiarowa.

Zwróćmy uwagę, że a priori nie ma powodu do zastosowania opisu probabilistycznego w celu wydobycia właściwości makroskopowych układu na podstawie opisu mikroskopowego. Okazuje się jednak, że pomysł Gibbsa polegający na wprowadzeniu pojęcia zespołu statystycznego oraz towarzyszącego mu rozkładu prawdopodobieństwa (który a priori nie jest znany) jest niezwykle skuteczny i prowadzi do wyników zgodnych z doświadczeniem. Bez zbytniej przesady można powiedzieć, że na genialnym pomysle Gibbsa zbudowana jest cała gałąź fizyki zwana mechaniką statystyczną. Dla danego zespołu statystycznego można w ślad za Gibbssem wyznaczyć wartość średnią wielkości dynamicznej  $A$  w sposób następujący

$$\langle A \rangle(t) = \int A(q, p) \rho(q, p, t) d\Gamma \quad . \quad (9.12)$$

Jest to tzw. średnia po zespole. O ile w przypadku średniej po czasie (9.8) wielkości  $q(t), p(t)$  były jednoznacznie wyznaczone poprzez warunki początkowe, o tyle zmienne  $q, p$  we wzorze na średnią po zespole są wielkościami losowymi.

Pojawia się oczywiste pytanie o warunki jakie musi spełniać badany układ fizyczny by wartość średniej po zespole  $\langle A \rangle$  była równa wartości średniej po czasie  $\bar{A}$  dla dowolnej wielkości dynamicznej  $A$ . Układy, dla których obie te średnie są sobie równe nazywamy układami ergodycznymi a ich badaniem zajmuje się dział matematyki zwany teorią ergodyczną.

## 9.2 Równanie Liouville'a

»

W poprzednim podrozdziale wprowadziliśmy pojęcie zespołu statystycznego oraz funkcji rozkładu  $\rho(q, p, t)$ . Obecnie spróbujemy uzyskać pewne informacje o jej właściwościach. W tym celu wykorzystamy znane z wykładu mechaniki klasycznej twierdzenie Liouville'a o niezmienniczości objętości w przestrzeni fazowej.

Rozważmy zespół statystyczny w pewnej początkowej chwili czasu  $t = 0$ , tzn. rozważamy wiele kopii tego samego układu fizycznego, każda spośród których znajduje się w innym stanie początkowym i jest reprezentowana przez punkt w przestrzeni fazowej. Załóżmy, że punkty te zajmują pewien obszar  $\mathcal{G}_0$  w przestrzeni fazowej. Po upływie czasu  $t$  punkty reprezentujące układy zmieniają - w wyniku ewolucji zgodnej z równaniami ruchu - swoje położenie zajmując obszar  $\mathcal{G}_t$ . Objętości tych obszarów oznaczamy odpowiednio

$$G_0 = \int_{\mathcal{G}_0} \frac{dq(0) dp(0)}{N! h^{dN}} \quad (9.13)$$

oraz

$$G_t = \int_{\mathcal{G}_t} \frac{dq(t) dp(t)}{N! h^{dN}} \quad . \quad (9.14)$$

Twierdzenie Liouville'a orzeka, że

$$G_0 = G_t \quad . \quad (9.15)$$

W celu jego udowodnienia zamienimy zmienne w całce (9.14) określającej  $G_t$  przechodząc od  $2dN$  zmiennych  $(q(t), p(t))$  do  $2dN$  zmiennych  $(q(0), p(0))$  dzięki relacjom

$$q_i(t) = \mathcal{Q}_i(q(0), p(0), t) \quad , \quad p_i(t) = \mathcal{P}_i(q(0), p(0), t) \quad , \quad i = 1, \dots, dN \quad . \quad (9.16)$$

Wówczas :

$$G_t = \int_{\mathcal{G}_t} \frac{dq(t) dp(t)}{N! h^{dN}} = \int_{\mathcal{G}_0} J \frac{dq(0) dp(0)}{N! h^{dN}} , \quad (9.17)$$

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

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial q_{1x}(t)}{\partial q_{1x}(0)} & \frac{\partial q_{1x}(t)}{\partial q_{1y}(0)} & \cdots & \frac{\partial q_{1x}(t)}{\partial p_{Nd}(0)} \\ \frac{\partial q_{1y}(t)}{\partial q_{1x}(0)} & \frac{\partial q_{1y}(t)}{\partial q_{1y}(0)} & \cdots & \frac{\partial q_{1y}(t)}{\partial p_{Nd}(0)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial p_{Nz}(t)}{\partial q_{1x}(0)} & \frac{\partial p_{Nz}(t)}{\partial q_{1y}(0)} & \cdots & \frac{\partial p_{Nd}(t)}{\partial p_{Nd}(0)} \end{vmatrix} . \quad (9.18)$$

Zauważmy, że korzystając z właściwości jacobianu można napisać

$$J = \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t'), p(t'))} \cdot \frac{\partial(q(t'), p(t'))}{\partial(q(0), p(0))} \quad (9.19)$$

a następnie obliczyć pochodną  $J$  po czasie  $t$  w punkcie  $t = t'$  :

$$\left. \frac{dJ}{dt} \right|_{t=t'} = \left. \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t'), p(t'))} \cdot \frac{\partial(q(t'), p(t'))}{\partial(q(0), p(0))} \right) \right|_{t=t'} = \frac{\partial(q(t'), p(t'))}{\partial(q(0), p(0))} \frac{d}{dt} \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t'), p(t'))} \Big|_{t=t'} . \quad (9.20)$$

Dokonajmy ujednoczenia oznaczeń wprowadzając

$$x_\alpha = q_\alpha(t) \quad \wedge \quad x_{dN+\alpha} = p_\alpha(t) \quad \text{gdzie } \alpha = 1, \dots, dN , \quad (9.21)$$

$$y_\alpha = q_\alpha(t') \quad \wedge \quad y_{dN+\alpha} = p_\alpha(t') \quad \text{gdzie } \alpha = 1, \dots, dN \quad (9.22)$$

oraz

$$\beta = \left. \frac{d}{dt} \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t'), p(t'))} \right|_{t=t'} . \quad (9.23)$$

Wówczas możemy napisać

$$\begin{aligned} \beta|_{y=x} &= \left. \frac{d}{dt} \frac{\partial(x_1, \dots, x_{2dN})}{\partial(y_1, \dots, y_{2dN})} \right|_{y=x} = \\ &= \sum_{i=1}^{2dN} \left. \frac{\partial(x_1, \dots, x_{i-1}, \dot{x}_i, x_{i+1}, \dots, x_{2dN})}{\partial(y_1, \dots, y_{2dN})} \right|_{y=x} = \\ &= \sum_{i=1}^{2dN} \frac{\partial(x_1, \dots, x_{i-1}, \dot{x}_i, x_{i+1}, \dots, x_{2dN})}{\partial(x_1, \dots, x_{2dN})} , \end{aligned} \quad (9.24)$$

przy czym dla pojedynczego składnika powyższej sumy uzyskujemy

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_1} & \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} & \cdots & \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_{2dN}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 1 \end{vmatrix} = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} . \quad (9.25)$$

Stąd przy wykorzystaniu równań Hamiltona (9.4) uzyskujemy

$$\beta = \sum_{i=1}^{2dN} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} = \sum_{i=1}^{dN} \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^{dN} \left( \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0 \quad , \quad (9.26)$$

czyli

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = \text{const} \quad . \quad (9.27)$$

Wartość stałej wyznaczamy podstawiając  $t = 0$  :

$$\frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} = \frac{\partial(q(0), p(0))}{\partial(q(0), p(0))} = 1 \quad . \quad (9.28)$$

i ostatecznie otrzymujemy

$$G_t = \int_{\mathcal{G}_t} \frac{dq(t)dp(t)}{N!h^{dN}} = \int_{\mathcal{G}_0} \frac{dq(0)dp(0)}{N!h^{dN}} = G_0 \quad . \quad (9.29)$$

Korzystając z twierdzenia Liouville'a w wersji infinitezymalnej

$$dq(t)dp(t) = dq(0)dp(0) \quad (9.30)$$

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.

$$\rho(q(t), p(t), t)dq(t)dp(t) = \rho(q(0), p(0), 0)dq(0)dp(0) \quad (9.31)$$

otrzymujemy

$$\rho(q(0), p(0), 0) = \rho(q(t), p(t), t) \quad . \quad (9.32)$$

Równanie to nosi nazwę równania Liouville'a i orzeka, że funkcja rozkładu jest stała na trajektorii fazowej.

Wprowadzimy teraz różniczkową postać równania Liouville'a korzystając z postaci

$$\rho(q(t), p(t), t) = \rho(q(t + \delta t), p(t + \delta t), t + \delta t) \quad . \quad (9.33)$$

Prawą stronę równania rozwijamy w potęgach  $\delta t$  otrzymując

$$\rho(q(t + \delta t), p(t + \delta t), t + \delta t) = \rho(q(t), p(t), t) + \sum_{i=1}^{dN} \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \delta t + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \delta t + \frac{\partial \rho}{\partial t} \delta t + O(\delta t^2) \right) \quad , \quad (9.34)$$

co prowadzi do wzoru

$$\left( \sum_{i=1}^{dN} \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) \delta t + O(\delta t^2) = 0 \quad . \quad (9.35)$$

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

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{dN} \left( -\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) \quad . \quad (9.36)$$

Wykorzystując równania Hamiltona i definicję nawiasów Poissona możemy ostatecznie zapisać równanie Liouville'a w postaci różniczkowej.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} \quad . \quad (9.37)$$

Jest to różniczkowe równanie liniowe, pierwszego rzędu w  $2dN + 1$  zmiennych.

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 :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(n \cdot \vec{v}) = 0 \quad , \quad (9.38)$$

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

$$n(\vec{r}, t) \rightarrow \rho(q, p, t) \quad (9.39)$$

oraz

$$\vec{v} \rightarrow (\dot{q}, \dot{p}) = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_N, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_N) \quad (9.40)$$

to równanie ciągłości przybiera postać

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial \dot{p}_i} (\rho \dot{p}_i) \right) = 0 \quad , \quad (9.41)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial \dot{q}_i} + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{q}_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial \dot{p}_i} + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial \dot{p}_i} \right) = 0 \quad , \quad (9.42)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial \dot{q}_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial \dot{p}_i} \right) = 0 \quad . \quad (9.43)$$

Uzyskaliśmy w ten sposób różniczkową postać równania Liouville'a. Rozwiązanie tego równania określa ewolucję czasową funkcji rozkładu. W szczególności spodziewamy się, że o ile badany układ fizyczny znajduje się początkowo w stanie nierównowagowym i wraz z upływem czasu zbiega do stanu równowagi to właśnie rozwiązanie r-nia Liouville'a opisuje to dochodzenie układu do stanu równowagi. Można je prześledzić albo na podstawie znajomości samej funkcji rozkładu albo na podstawie zależności od czasu wielkości makroskopowych.

W stanie równowagi rozkład nie zależy od czasu tj.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad . \quad (9.44)$$

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

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \rho(q, p) d\Gamma \quad . \quad (9.45)$$

Z równania Liouville'a (9.37) 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. Ponieważ funkcja rozkładu  $\rho_{1,2}$  dla układu składającego się z dwóch niezależnych podukładów jest równa iloczynowi funkcji rozkładu  $\rho_1$  i  $\rho_2$  dla poszczególnych podukładów to

$$\ln \rho_{1,2} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 \quad . \quad (9.46)$$

Tak więc logarytm funkcji rozkładu jest wielkością addytywną ze względu na niezależne podukłady i winien zależeć od addytywnych całek ruchu. Z mechaniki klasycznej wiemy, iż mogą to być : liczba cząstek  $N$ , całkowita energia  $E$ , całkowity pęd  $\vec{P}$  oraz całkowity moment pędu  $\vec{J}$ . Jednak w przypadku, gdy cząsteczki oddziałują z nieruchomymi ściankami ograniczającymi układ te dwie ostatnie wielkości nie są zachowane. Oznacza to że dla układu o zadanej liczbie cząstek funkcja rozkładu zależy od mikroskopowego stanu  $q, p$  poprzez całkowitą energię układu  $H(q, p)$ . Dodatkowo, funkcja rozkładu sparametryzowana jest przez makroskopowe parametry charakteryzujące stan termodynamiczny układu.

### 9.3 Zespół mikrokanoniczny

Podstawowym postulatem równowagowej klasycznej mechaniki statystycznej sformułowanym w odniesieniu do układów, których stan makroskopowy jest określony przez zadaną objętość  $V$ , liczbę cząstek  $N$  oraz energię z zakresu  $[E, E + \Delta E]$ ,  $\Delta E/E \ll 1$  jest *postulat równych prawdopodobieństw a priori* : każdy stan mikroskopowy układu zgodny z zadanymi warunkami makroskopowymi jest realizowany z takim samym prawdopodobieństwem. Zespół statystyczny układów znajdujących się w takich warunkach makroskopowych nazywamy *zespołem mikrokanonicznym* . Z postulatu równych prawdopodobieństw a priori wynika, iż w przypadku zespołu mikrokanonicznego funkcja rozkładu posiada następującą postać

$$\rho_{mik}(p, q) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N, \Delta E)} & \text{dla } (q, p) : E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{dla } (q, p) : H(q, p) \notin [E, E + \Delta E] \end{cases} \quad . \quad (9.47)$$

Wyrażając powyższą zależność słowami możemy stwierdzić, że w obszarze przestrzeni fazowej zawartym pomiędzy hiperpowierzchniami stałej energii  $H(q, p) = E$  i  $H(q, p) = E + \Delta E$  gęstość prawdopodobieństwa jest stała i różna od zera, natomiast w pozostałym obszarze - równa zero. Ponieważ funkcja rozkładu jest unormowana do jedności to

$$1 = \int \rho_{mik}(q, p) d\Gamma = \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} \frac{1}{\Omega(E, V, N, \Delta E)} d\Gamma \quad . \quad (9.48)$$

Stąd :

$$\Omega(E, V, N, \Delta E) = \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} d\Gamma \quad . \quad (9.49)$$

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

### 9.4 Entropia

W mechanice statystycznej entropia definiowana jest przy pomocy wzoru

$$S = -k_B \langle \ln(\rho) \rangle \quad , \quad (9.50)$$



gdzie  $k_B$  jest stałą Boltzmannna

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad . \quad (9.51)$$

W zasadzie tak zdefiniowaną wielkość należałoby nazwać entropią statystyczną i zarazem odpowiedzieć na pytanie, czy jest to ta sama entropia, z którą mamy do czynienia w ramach termodynamiki fenomenologicznej. Addytywność entropii jest zagwarantowana przez addytywność logarytmu funkcji rozkładu; trudniejszym zadaniem jest wykazanie tych właściwości, które wynikają z drugiej zasady termodynamiki. Problem ten jedynie sygnalizujemy; nie będziemy się nim tu zajmować zakładając, że zdefiniowana powyżej entropia statystyczna posiada wszystkie cechy entropii termodynamicznej.

Podstawiając jawną postać funkcji rozkładu w rozkładzie mikrokanonicznym uzyskujemy

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int \rho \ln \rho d\Gamma = -k_B \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} \frac{1}{\Omega} \ln \left( \frac{1}{\Omega} \right) d\Gamma = \\ &= -k_B \frac{1}{\Omega} \ln \left( \frac{1}{\Omega} \right) \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} d\Gamma = -k_B \frac{1}{\Omega} \ln \left( \frac{1}{\Omega} \right) \Omega = k_B \ln \Omega \quad . \end{aligned} \quad (9.52)$$

Na podstawie powyższego wzoru entropia bywa często przedstawiana jako miara nieuporządkowania w układzie: im więcej jest stanów mikroskopowych zgodnych z danym stanem makroskopowym, czyli im większa jest suma stanów  $\Omega(E, V, N, \Delta E)$  i zarazem entropia, „tym większą swobodę mają cząsteczki układu w obsadzaniu tych różnych stanów, i w tym sensie mniejsze jest uporządkowanie układu. W kontekście zespołu mikrokanonicznego często spotykamy dwie inne definicje entropii (statystycznej)

$$S_2 = k_B \ln \Sigma \quad , \quad (9.53)$$

gdzie

$$\Sigma(E, V, N) = \int_{H(q,p) \leq E} d\Gamma = \int \Theta(E - H(q,p)) d\Gamma \quad (9.54)$$

i  $\Theta(x)$  oznacza funkcję Heaviside'a, oraz

$$S_3 = k_B \ln(\omega E) \quad , \quad (9.55)$$

gdzie

$$\omega(E, V, N) = \int \delta(H(q,p) - E) d\Gamma \quad (9.56)$$

i  $\delta(x)$  oznacza deltę Diraca. Funkcja  $\omega(E, V, N)$  jest zarazem czynnikiem normalizacyjnym dla gęstości prawdopodobieństwa

$$\rho_{mik}(q, p) = \frac{\delta(H(q,p) - E)}{\omega(E, V, N)} \quad (9.57)$$

zlokalizowanej na hiperpowierzchni energii. Rozkład (9.57) otrzymujemy z rozkładu (9.47) w granicy  $\Delta E \rightarrow 0$ ; w obu przypadkach używamy tego samego oznaczenia zakładając, że kontekst prowadzonych obliczeń pozwoli uniknąć niejednoznaczności.

Jaki jest związek między powyższymi definicjami entropii? Jak łatwo zauważyć

$$S \neq S_2 \neq S_3 \quad . \quad (9.58)$$

Aby odpowiedzieć na to pytanie rozważymy ważne pojęcie *granicy termodynamicznej*. Przechodzenie do granicy termodynamicznej oznacza rozważanie ciągu układów o coraz większych objętości  $V$  i liczbie cząstek  $N$ , ale takich, że iloraz

$$\frac{V}{n} = \frac{\text{[obrazek]}}{n} \quad (9.59)$$

pozostaje stały. W przypadku rachunków wykonywanych w ramach zespołu mikrokanonicznego, który określony jest poprzez trzy parametry ekstensywne  $E, V, N$  przechodzenie do granicy termodynamicznej oznacza dodatkowo uwzględnienie warunku

$$\frac{E}{N} = e = const \quad . \quad (9.60)$$

Zwóćmy przy okazji uwagę, że parametr  $\Delta E$  występujący w postulacie równych prawdopodobieństw a priori jest także wielkością ekstensywną, tzn.  $\propto N$ . W każdym spośród tych układów oddziaływania międzycząsteczkowe są takie same; nie zmienia się natura układu a jedynie jego wielkość. Celem przejścia do granicy termodynamicznej jest uniezależnienie obliczanej wielkości fizycznej od specyficznych dla danego przypadku warunków brzegowych np. związanych ze ściankami naczynia, w którym zamknięty jest układ. Należy jednak pamiętać, iż jest to możliwe jedynie w przypadku zwiększania objętości w sposób „niepatologiczny”, równomiernie we wszystkich kierunkach. Granicę termodynamiczną będziemy oznaczać symbolem

$$\lim_{\infty} = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ n = \text{const}}} \quad . \quad (9.61)$$

Wielkości ekstensywne takie jak np. energia wewnętrzna  $U$ , entropia  $S$  rosną (co do wartości bezwzględnej) przy przechodzenie do granicy termodynamicznej i dlatego w granicy tej jest sens rozważać te wielkości przypadające na jednostkę objętości bądź na jedną cząsteczkę. Natomiast wielkości intensywne takie jak temperatura  $T$ , ciśnienie  $p$ , potencjał chemiczny  $\mu$  a także wymienione powyżej gęstości

$$u = \frac{U}{N}, \quad s = \frac{S}{N}, \quad \frac{1}{n} = \frac{V}{N} \quad (9.62)$$

pozostają stałe. Wykażemy teraz że :

$$\lim_{\infty} \frac{S}{N} = \lim_{\infty} \frac{S_3}{N} \quad . \quad (9.63)$$

Z definicji :

$$\Omega(E, V, N, \Delta E) = \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E} d\Gamma = \int_{H(q,p) \leq E + \Delta E} d\Gamma - \int_{H(q,p) \leq E} d\Gamma = \Sigma(E + \Delta E, V, N) - \Sigma(E, V, N) \quad . \quad (9.64)$$

Rozwinięcie  $\Sigma(E + \Delta E, V, N)$  w szereg Maclaurina względem  $\Delta E$  ( $\Delta E/E \ll 1$ ):

$$\Sigma(E + \Delta E, V, N) = \Sigma(E, V, N) + \frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} \Delta E + O(\Delta E^2) \quad , \quad (9.65)$$

prowadzi do zależności

$$\Omega(E, V, N, \Delta E) = \frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} \Delta E + O(\Delta E^2) \quad . \quad (9.66)$$

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

$$\frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \int \Theta(E - H(q, p)) d\Gamma \quad . \quad (9.67)$$

Wchodząc z różniczkowaniem pod znak całki

$$\frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} = \int \frac{\partial}{\partial E} \Theta(E - H(q, p)) d\Gamma = \int \delta(E - H(q, p)) d\Gamma \quad (9.68)$$

i porównując z definicją (9.56) uzyskujemy

$$\frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} = \omega(E, V, N) \quad , \quad (9.69)$$

czyli

$$\Omega(E, V, N, \Delta E) = \omega(E, V, N) \Delta E + O(\Delta E^2) \quad . \quad (9.70)$$

Oznacza to, że

$$\begin{aligned} s &= \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} \ln(\Omega(E, V, N, \Delta E)) = & (9.71) \\ \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} \ln(\omega(E, V, N) \Delta E) &= \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} \left[ \ln(\omega(E, V, N) E) + \ln\left(\frac{\Delta E}{E}\right) \right] = \\ &= \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} \ln(\omega(E, V, N) E) = s_3 \quad . \end{aligned}$$

Pokazaliśmy, że wartości gęstości entropii obliczanych przy pomocy rozkładów prawdopodobieństwa (9.47) oraz (9.57) nie różnią się w granicy termodynamicznej.

Obecnie przekształcimy wyrażenie określające wartość średnią zmiennej dynamicznej  $A(q, p)$  przy pomocy rozkładu (9.57)

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(q, p) \delta(H(q, p) - E) d\Gamma}{\int \delta(H(q, p) - E) d\Gamma} \quad (9.72)$$

tak, aby całkowanie odbywało się nie po całej  $6N$ -wymiarowej przestrzeni fazowej lecz jedynie po  $(6N - 1)$ -wymiarowej hiperpowierzchni energii. Dla wygody dalszych przekształceń  $6N$  zmiennych  $(q, p)$  oznaczymy jako  $x = (x_1, \dots, x_{6N})$

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(x_1, \dots, x_{6N}) \delta(H(x_1, \dots, x_{6N}) - E) dx_1 \dots dx_{6N}}{\int \delta(H(x_1, \dots, x_{6N}) - E) dx_1 \dots dx_{6N}} \quad , \quad (9.73)$$

a następnie dokonamy zamiany zmiennych :

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

gdzie  $e = H(x)$ . Jakobian zamiany możemy przekształcić w następujący sposób

$$\frac{\partial(x_1, \dots, x_{6N})}{\partial(x_1, \dots, x_{6N-1}, e)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & \frac{\partial x_1}{\partial e} \\ 0 & 1 & \dots & 0 & \frac{\partial x_2}{\partial e} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & \frac{\partial x_{6N-1}}{\partial e} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \frac{\partial x_{6N}}{\partial e} \end{vmatrix} = \frac{\partial x_{6N}}{\partial e} = \frac{1}{\frac{\partial e}{\partial x_{6N}}} = \frac{1}{\frac{\partial H(x)}{\partial x_{6N}}} \quad . \quad (9.74)$$

W ten sposób uzyskujemy wzór na wartość średnią  $A$  w postaci

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\int \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} A(x_1, \dots, x_{6N-1}, e) \delta(e - E) dx_1 \dots dx_{6N-1} de}{\int \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} \delta(e - E) dx_1 \dots dx_{6N-1} de} = \\ &= \frac{\int_{H(x)=E} \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} A(x_1, \dots, x_{6N-1}, e) dx_1 \dots dx_{6N-1}}{\int_{H(x)=E} \frac{1}{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}} dx_1 \dots dx_{6N-1}} \quad . \end{aligned} \quad (9.75)$$

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

$$dx_1 \dots dx_{6N-1} = d\sigma_E \cdot \cos(\hat{e}_{x_{6N}}, \nabla H) = d\sigma_E \cdot \frac{\frac{\partial H}{\partial x_{6N}}}{|\nabla H|} . \quad (9.76)$$

Otrzymujemy zatem

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{H(x)=E} A(x) \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|}}{\int_{H(x)=E} \frac{d\sigma_E}{|\nabla H|}} , \quad (9.77)$$

gdzie wyrażenie

$$\frac{d\sigma_E}{|\nabla H|} = d\mu \quad (9.78)$$

stanowi niezmienniczą miarę, względem której całkujemy po  $(6N-1)$ -wymiarowej hiperpowierzchni stałej energii. Dzięki tak zdefiniowanej mierze dowolny podzbiór  $\mathcal{R}$  hiperpowierzchni stałej energii zostaje przekształcony po czasie  $t$  w podzbiór  $\mathcal{R}_t$  o tej samej mierze co  $\mathcal{R}$ .

Powracając do zasygnalizowanego poprzednio problemu ergodycznego w odniesieniu do układów, których ewolucja czasowa zlokalizowana jest na hiperpowierzchni stałej energii możemy stwierdzić (bez dowodu), że rozkład mikrokanoniczny we wzorach (9.77) i (9.78) jest jedynym niezmienniczym rozkładem realizującym ergodyczność układu. Ciągłe jednak nie przytoczyliśmy warunków, które musi spełniać dynamika układu, aby był on ergodyczny. Zainteresowanego Czytelnika odsyłamy do specjalistycznej literatury z zakresu teorii ergodycznej.

## 9.5 Zespół kanoniczny Gibbsa

W ramach zespołu mikrokanonicznego rozważaliśmy układy o określonej energii, objętości i liczbie cząstek. W zastosowaniach praktycznych znacznie częściej mamy do czynienia z układami o ustalonej objętości  $V$ , liczbie cząstek  $N$  i temperaturze  $T$ . Stałość temperatury rozważanego układu zapewniona jest poprzez jego 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

$$\rho(q, p) = \frac{\exp(-\beta H(q, p))}{Q(T, V, N)} , \quad (9.79)$$

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

$$\int \rho(q, p) d\Gamma = 1 \quad \Rightarrow \quad Q(T, V, N) = \int \exp(-\beta H(q, p)) d\Gamma . \quad (9.80)$$

Uzasadnimy postać rozkładu kanonicznego 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 :

$$\tilde{H} = H(q, p) + H'(q', p') + \delta H(q, p, q', p') , \quad (9.81)$$

gdzie ostatni człon opisuje oddziaływanie między układem (hamiltonian  $H(q, p)$ ) i termostatem (hamiltonian  $H'(q', p')$ ) ustalające stan wzajemnej równowagi. Choć obecność tego oddziaływania jest ważna z punktu widzenia konstrukcji zespołu to zakładamy, że jego wartości są dla typowych konfiguracji mikroskopowych zanedbywalnie małe w porównaniu z wartościami pozostałych wyrazów. Całość układu jest opisana przez rozkład mikrokanoniczny

$$\tilde{\rho}(q, p, q', p') = \begin{cases} \frac{1}{\tilde{\Omega}(\tilde{E}, V, V', N, N', \Delta\tilde{E})} & \text{dla } \tilde{E} \leq H(q, p, q', p') \leq \tilde{E} + \Delta\tilde{E} \\ 0 & \text{dla pozostałych} \end{cases}, \quad (9.82)$$

gdzie wielkości primowane odnoszą się do termostatu, a nieprimowane do interesującego nas układu; symbol  $\tilde{E}$  oznacza wartość całkowitej energii układu złożonego (z dokładnością do  $\Delta\tilde{E}$ ). Aby otrzymać funkcję rozkładu dla układu musimy dokonać wycałkowania powyższej gęstości prawdopodobieństwa po wszystkich stanach termostatu

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= \int \tilde{\rho}(q, p, q', p') d\Gamma' = \\ &= \int_{\tilde{E} - H(q, p) \leq H(q', p') \leq \tilde{E} + \Delta\tilde{E} - H(q, p)} \frac{1}{\tilde{\Omega}(\tilde{E}, V, V', N, N', \Delta\tilde{E})} \frac{dq' dp'}{h^{3N} N!} = \\ &= \frac{\Omega'(\tilde{E} - H(q, p))}{\tilde{\Omega}(\tilde{E})}. \end{aligned} \quad (9.83)$$

Wykorzystując definicję entropii możemy powyższy wzór zapisać w postaci

$$\rho(q, p) = \exp\left(\frac{S'(\tilde{E} - H(q, p)) - \tilde{S}(\tilde{E})}{k_B}\right). \quad (9.84)$$

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

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= \exp\left(\frac{S'(\tilde{E}) - \frac{\partial S'(\tilde{E})}{\partial \tilde{E}} H(q, p) + O(H^2(q, p)) - S(\tilde{E})}{k_B}\right) \approx \\ &= \exp\left(\frac{S'(\tilde{E}) - \frac{1}{T} H(q, p) - S(\tilde{E})}{k_B}\right) = \\ &= \text{const} \cdot \exp(-\beta \cdot H(q, p)) = \frac{\exp(-\beta \cdot H(q, p))}{Q(T, V, N)}, \end{aligned} \quad (9.85)$$

gdzie

$$Q(T, V, N) = \int \exp(-\beta H(q, p)) d\Gamma \quad (9.86)$$

Obliczymy teraz energię wewnętrzną układu jako średnią wartość hamiltonianu

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int H(q, p) \exp(-\beta H(q, p)) d\Gamma}{\int \exp(-\beta \cdot H(q, p)) d\Gamma} = \frac{-\frac{\partial Q(T, V, N)}{\partial \beta}}{Q(T, V, N)} = -\frac{\partial \ln Q(T, V, N)}{\partial \beta} \quad (9.87)$$

Przechodząc do pochodnej po temperaturze możemy zapisać

$$U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q(T, V, N)}{\partial T}. \quad (9.88)$$

Entropia jest zdefiniowana w zespole kanonicznym tak samo jak w zespole mikrokanonicznym

$$\begin{aligned} S &= -k_B \langle \ln \rho(q, p) \rangle = -k_B \int [-\beta H(q, p) - \ln Q(T, N, V)] \rho(q, p) d\Gamma = \\ &= \frac{1}{T} \langle H \rangle + k_B \ln Q(T, V, N) = \frac{U}{T} + k_B \ln Q(T, V, N). \end{aligned} \quad (9.89)$$

Dokonując obustronnego mnożenia przez  $T$  i uporządkowania uzyskujemy

$$-k_B T \ln Q(T, V, N) = U(T, V, N) - T S(T, V, N) \quad . \quad (9.90)$$

A zatem, tak jak w przypadku zespołu mikrokanonicznego entropia zostaje wyrażona poprzez logarytm symy stanów

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) \quad (9.91)$$

tak w przypadku zespołu kanonicznego energia swobodna Helmholtza zostaje wyrażona poprzez logarytm kanonicznej sumy statystycznej

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Q(T, V, N) \quad . \quad (9.92)$$

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 układu pozostającego w kontakcie z termostatem fluktuuje. Obliczymy jej odstępstwa od wartości średniej mierzone przy pomocy wariancji

$$\begin{aligned} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle &= \langle H^2 - 2 \cdot H \cdot \langle H \rangle + \langle H \rangle^2 \rangle = \\ &= \langle H^2 \rangle - 2\langle H \rangle^2 + \langle H \rangle^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \quad . \end{aligned} \quad (9.93)$$

Pierwszy wyraz po prawej stronie możemy obliczyć jako

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\int H^2 \exp(-\beta H) d\Gamma}{\int \exp(-\beta H) d\Gamma} = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} + \langle H \rangle^2 \quad , \quad (9.94)$$

skąd uzyskujemy

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} = k_B T^2 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = k_B T^2 C_V = k_B T^2 N c_V \quad . \quad (9.95)$$

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

$$\frac{\sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}}{\langle H \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad . \quad (9.96)$$

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  $\Delta E$ ).

Jeżeli układ fizyczny opisywany jest przez hamiltonian (9.1) to zmienne pędowe i położeniowe są w nim rozseparowane. Wtedy sumę statystyczną możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} Q(T, V, N) &= \\ &= \int \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \Phi(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\right) \frac{d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N}{N! h^{3N}} = \\ &= \left( \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int \exp\left(-\frac{\beta \vec{p}_i^2}{2m}\right) d\vec{p}_i \right) \left( \int \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \Phi(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\right) \frac{\prod_{i=1}^N d\vec{q}_i}{N!} \right) \quad . \end{aligned} \quad (9.97)$$

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

$$Z(T, V, N) = \int \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \Phi(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\right) \frac{\prod_{i=1}^N d\vec{q}_i}{N!} . \quad (9.98)$$

Obliczamy pierwszy czynnik

$$\frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int \exp\left(-\frac{\beta \vec{p}_i^2}{2m}\right) d\vec{p}_i = \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N \prod_{\alpha=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta p_{i,\alpha}^2}{2m}\right) dp_{i,\alpha} = \frac{1}{\lambda^{3N}} , \quad (9.99)$$

gdzie wielkość

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (9.100)$$

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

$$Q(T, V, N) = \frac{Z(T, V, N)}{\lambda^{3N}} \quad (9.101)$$

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

$$\left\langle \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T . \quad (9.102)$$

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 średniej energii kinetycznej na poszczególne stopnie swobody. Zwróćmy uwagę, iż jest on niezależny od typu oddziaływania międzycząsteczkowego.

Zasadę ekwipartycji energii można wyprowadzić także w ogólniejszej postaci. Jeżeli zastosujemy notację (9.21) to łatwo stwierdzić, że

$$\left\langle x_\alpha \frac{\partial H}{\partial x_\beta} \right\rangle = \delta_{\alpha,\beta} k_B T . \quad (9.103)$$

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

## 9.6 Zespół wielki 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  $\mu$ . 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  $\mu$ .

Funkcję rozkładu w zespole wielkim kanonicznym  $\rho_N(q, p)$  tj. gęstość prawdopodobieństwa znalezienia układu w stanie o  $N$  cząstkach w punkcie  $q, p$  przestrzeni fazowej  $N$  - cząsteczkowej wynosi :

$$\rho_N(q, p) = \frac{\exp(-\frac{H_N(q, p) - \mu \cdot N}{k_B T})}{\Xi(T, V, \mu)} \quad (9.104)$$

Wielką kanoniczną sumę statystyczną znajdujemy z warunku unormowania

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \rho_N(q, p) d\Gamma_N = 1 \quad (9.105)$$

czyli

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\frac{H_N(q, p) - \mu \cdot N}{k_B T}) d\Gamma = \\ &= 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \int \exp(-\frac{H_N(q, p) - \mu \cdot N}{k_B T}) d\Gamma \end{aligned} \quad (9.106)$$

Rozkład wielki 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 :

$$\tilde{H} = H(q, p) + H'(q', p') + \delta H(q, p, q', p') \quad (9.107)$$

Zakładamy, że człon opisujący oddziaływanie między układem i otoczeniem jest pomijalny, czyli w hamiltonianie separują się zmienne odpowiadające za stan układu i otoczenia :

$$\tilde{H} = H(q, p) + H'(q', p') \quad (9.108)$$

Liczba cząstek w całym układzie jest ustalona :

$$N + N' = \tilde{N} \quad (9.109)$$

Cały układ jest opisywany za pomocą rozkładu mikrokanonicznego :

$$\rho(q, p, q', p') = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(\tilde{E}, V, \tilde{N}, \Delta\tilde{E})} & \text{dla } \tilde{E} \leq \tilde{H}(q, p, q', p') \leq \tilde{E} + \Delta\tilde{E} \\ 0 & \text{dla pozostałych} \end{cases} \quad (9.110)$$

Aby uzyskać rozkład dla układu w stanie  $N$ -cząsteczkowym dokonujemy odcałkowania po zmiennych odpowiadających otoczeniu :

$$\rho_N(q, p) = \frac{1}{\Omega(\tilde{E}, V, \tilde{N}, \Delta\tilde{E})} \int_{\tilde{E}-H \leq H' \leq \tilde{E}+\Delta\tilde{E}-H} d\Gamma' = \frac{\Omega'(\tilde{E} - H, \tilde{N} - N_1)}{\Omega(\tilde{E}, \tilde{N})} \quad (9.111)$$

Wykorzystując definicję entropii możemy zapisać :

$$\rho(q, p) = \exp\left(\frac{S'(\tilde{E} - H(q, p), \tilde{N} - N) - S(\tilde{E}, \tilde{N})}{k_B}\right) \quad (9.112)$$



Wobec założeń  $H \ll \tilde{E}$  i  $N \ll \tilde{N}$  występującą funkcję  $S'(\tilde{E} - H(q, p), \tilde{N} - N)$  możemy rozpisać w szereg Taylora względem energii i liczby cząstek. Z dokładnością do wyrazów liniowych

$$\begin{aligned} S'(\tilde{E} - H(q, p), \tilde{N} - N) &\approx S'(\tilde{E}, \tilde{N}) - \frac{\partial S'}{\partial \tilde{E}} H(q, p) - \frac{\partial S'}{\partial \tilde{N}} N = \\ &S'(\tilde{E}, \tilde{N}) - \frac{H(q, p)}{T} + \frac{\mu \cdot N}{T} \end{aligned} \quad (9.113)$$

Dzięki temu rozkład prawdopodobieństwa możemy zapisać

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= \exp\left(\frac{S'(\tilde{E}) - S(\tilde{E})}{k_B}\right) \exp(-\beta(H(q, p) - \mu N)) \\ &\frac{\exp(-\beta(H(q, p) - \mu N))}{\Xi(T, V, \mu)} \end{aligned} \quad (9.114)$$

Obliczymy entropię

$$\begin{aligned} S(T, V, \mu) &= -k_B \langle \ln \rho \rangle = \\ &-k_B \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q, p) - \mu N)) \cdot (-\beta(H(q, p) - \mu N) - \ln \Xi) d\Gamma_N}{\Xi(T, V, \mu)} = \\ &\frac{\langle H \rangle}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle + k_B \ln \Xi \end{aligned} \quad (9.115)$$

Uwzględniając fakt równości wartości średniej hamiltonianu i energii wewnętrznej po wymnożeniu przez  $T$  i uporządkowaniu wzoru uzyskujemy

$$-k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) = U(T, V, \mu) - T \cdot S(T, V, \mu) - \mu \cdot N(T, V, \mu) = \Omega(T, V, \mu) \quad (9.116)$$

Wynika stąd, że potencjałem termodynamicznym odpowiadającym rozkładowi wielkiemu kanonicznemu jest potencjał wielki kanoniczny.

Średnia liczba cząstek w układzie

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int N \exp(-\beta(H(q, p) - \mu N)) d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q, p) - \mu N)) d\Gamma_N} = \frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial \Xi(T, V, \mu)}{\partial \mu}}{\Xi(T, V, \mu)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi(T, V, \mu)}{\partial \mu} \quad (9.117)$$

W układzie opisywanym przez rozkład wielki kanoniczny występują fluktuacje liczby cząstek. Analogicznie do wzoru (9.93)

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (9.118)$$

Wyznamy średni kwadrat liczby cząstek

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int N^2 \exp(-\beta(H(q, p) - \mu N)) d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q, p) - \mu N)) d\Gamma_N} = \\ &\frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{N=0}^{\infty} \int N \exp(-\beta(H(q, p) - \mu N)) d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H(q, p) - \mu N)) d\Gamma_N} = \\ &\frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial \langle N \rangle \Xi(T, V, \mu)}{\partial \mu}}{\Xi(T, V, \mu)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} + \langle N \rangle^2 \end{aligned} \quad (9.119)$$

Stąd :

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (9.120)$$

Wyrażenie określające fluktuacje liczby cząstek w układzie zapiszemy w postaci równoważnej. Wykorzystując własności pochodnych cząstkowych występującą pochodną przekształcamy do postaci

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (9.121)$$

Korzystając z relacji Gibbsa-Duhema

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (9.122)$$

możemy uzyskać

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} = n^2 V \kappa_T \quad (9.123)$$

gdzie  $\kappa_T$  stanowi ściśliwość izotermiczną. Zatem

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T n^2 V \kappa_T \quad (9.124)$$

i względne fluktuacje wynoszą

$$\frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\langle N \rangle^{1/2}} \quad (9.125)$$

czyli są zaniedbywalnie małe w granicy termodynamicznej.

Ze wzoru (9.124) widać, że fluktuacje liczby cząsteczek, a zatem i ich gęstości, stają się niezwykle duże w pobliżu punktu krytycznego. Efekt ten odpowiedzialny jest za tzw. opalescencję krytyczną - silne rozpraszanie światła na fluktuacjach gęstości w układzie krytycznym.

## Rozdział 10

# Zastosowania klasycznej mechaniki statystycznej

### 10.1 Gaz doskonały

Najprostszym układem rozważanym w ramach klasycznej mechaniki statystycznej jest gaz doskonały. Pod pojęciem *gazu doskonałego* rozumiemy gaz, w którym energia potencjalna wzajemnego oddziaływania międzycząsteczkowego jest zanedbywalnie mała w porównaniu z energią kinetyczną. Należy jednak podkreślić, że to oddziaływanie - mimo że zanedbywalne - występuje i odgrywa niezwykle ważną rolę. Oddziaływania międzycząsteczkowe są bowiem odpowiedzialne za dochodzenie układu do stanu równowagi - przy ich braku oraz przy założeniu sprężystych zderzeń ze ściankami każda cząsteczka przez cały czas miałaby stałą energię równą energii początkowej.

W rezultacie zaniebdania oddziaływań międzycząsteczkowych hamiltonian układu  $N$  cząsteczek gazu doskonałego można przedstawić jako sumę hamiltonianów jednocząsteczkowych

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_{1,i} \quad , \quad (10.1)$$

przy czym hamiltonian jednocząsteczkowy jest z kolei sumą trzech wkładów odpowiadających odpowiednio: energii kinetycznej ruchu, energii potencjalnej oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego oraz energii potencjalnej oddziaływania z zewnętrznym polem:

$$\mathcal{H}_{1,i} = \mathcal{H}_{1,i,p} + \mathcal{H}_{1,i,int} + \mathcal{H}_{1,i,ext} \quad . \quad (10.2)$$

Rozważmy przypadek, w którym nie występuje zewnętrzne pole sił. W takim przypadku ciśnienie jest wielkością charakteryzującą układ jako całość. Wyznamy ciśnienie gazu doskonałego. Posłużymy się w tym celu zespołem kanonicznym. Kanoniczna suma statystyczna

$$Q(T, V, N) = \int \exp(-\beta\mathcal{H}) d\Gamma_N = \int \left( \prod_{i=1}^N \exp(-\beta\mathcal{H}_{1,i}) \right) \frac{\prod_{i=1}^N d\Gamma_{1,i}}{N!} \quad , \quad (10.3)$$

gdzie  $\Gamma_N$  oznacza element  $N$ -cząsteczkowej przestrzeni fazowej, zaś  $\Gamma_{1,i}$  - element jednocząsteczkowej przestrzeni fazowej dla  $i$ -tej cząsteczki. Wykorzystując idyntywność wszystkich cząsteczek możemy

zapisać

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left( \int \exp(-\beta \mathcal{H}_{1,1}) d\Gamma_{1,1} \right)^N . \quad (10.4)$$

Oddziaływanie cząsteczek gazu doskonałego może być zaniedbane, więc występującą w ww całkę po położeniu środka masy cząsteczki (ew. położeniu jednego z atomów wchodzących w skład cząsteczki) możemy wykonać uzyskując objętość naczynia. W konsekwencji

$$Q(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \left( \int \exp(-\beta \mathcal{H}_{1,1}) d\tilde{\Gamma}_{1,1} \right)^N . \quad (10.5)$$

Występująca w powyższym wzorze całka może być traktowana jest pewną funkcją temperatury:

$$A(T) = \int \exp(-\beta \mathcal{H}_{1,1}) d\tilde{\Gamma}_{1,1} , \quad (10.6)$$

więc

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} V^N A^N(T) \quad (10.7)$$

i w konsekwencji energia swobodna Helmholtza

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Q(T, V, N) = -k_B T N (\ln(VA(T)) - \ln N + 1) . \quad (10.8)$$

Ciśnienie wyraża się więc wzorem

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = k_B T N \frac{1}{V} \quad (10.9)$$

czyli

$$pV = N k_B T . \quad (10.10)$$

Uzyskaliśmy więc równanie stanu gazu doskonałego (5.8a). Należy przy tym zawrócić uwagę na pewną kolizję oznaczeń - w ramach termodynamiki  $N$  oznacza liczbę moli, zaś w ramach mechaniki statystycznej - liczbę cząsteczek. Związek między tymi wielkościami zadany jest poprzez liczbę Avogadro  $N_A$ :

$$N_{\text{cząsteczek}} = N_{\text{moli}} N_A , \quad (10.11)$$

przy czym

$$N_A k_B = R . \quad (10.12)$$

Postać kalorycznego równania stanu (5.8b) zależy od postaci funkcji  $A(T)$ . Rozważmy najprostszy przypadek, gdy cząsteczki nie mają wewnętrznych stopni swobody. Wówczas hamiltonian jednocząsteczkowy ma postać

$$\mathcal{H}_{1,i}(\vec{r}_i, \vec{p}_i) = \frac{p_i^2}{2m} , \quad (10.13)$$

gdzie  $m$  oznacza masę cząsteczki. Stąd

$$A(T) = \iiint_{\mathcal{R}^3} \exp\left(-\frac{\beta p_i^2}{2m}\right) \frac{d\vec{p}_i}{h^{3N}} = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3N/2} , \quad (10.14)$$

czyli

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left( V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} \right)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \quad (10.15)$$

gdzie

$$\lambda = \sqrt{\frac{h\beta}{2\pi m}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (10.16)$$

nosi nazwę *długości termicznej fali de Broglie'a*. Obliczając molowe ciepło właściwe uzyskujemy

$$c_V = \frac{3}{2}R \quad . \quad (10.17)$$

Rozważmy teraz jednoatomowy gaz doskonały umieszczony w zewnętrznym polu sił, np. w jednorodnym polu siły ciężkości. W tym przypadku hamiltonian jednocząsteczkowy ma postać

$$\mathcal{H}_{1,i}(\vec{r}_i, \vec{p}_i) = \frac{p_i^2}{2m} + m\vec{g} \cdot \vec{r}_i \quad , \quad (10.18)$$

gdzie  $\vec{g}$  oznacza przyspieszenie grawitacyjne. Wyznamy rozkład gęstości cząsteczek w funkcji wysokości. Gęstość cząsteczek jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa znalezienia cząsteczki na danej wysokości. Rozkład tego prawdopodobieństwa znajdziemy całkując rozkład kanoniczny po wszystkich pędach i pozostałych położeniach. W ten sposób uzyskujemy:

$$w(\vec{r}_j) = C \cdot \exp\left(-\frac{m\vec{g} \cdot \vec{q}_j}{k_B T}\right) \quad , \quad (10.19)$$

gdzie  $C = \frac{1}{A \cdot \frac{k_B T}{m g}}$ , a  $A$  stanowi pole powierzchni przekroju poprzecznego naczynia. Załóżmy bez straty ogólności, że przyspieszenie grawitacyjne jest skierowane wzdłuż osi  $z$ . Wówczas poszukiwana gęstość cząsteczek

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad , \quad (10.20)$$

gdzie  $n_0$  - gęstość cząsteczek na dnie naczynia. Wzór powyższy nosi nazwę *wzoru barometrycznego Boltzmannna*.

Wzór barometryczny Boltzmannna może być wyprowadzony w inny sposób traktując gęstość  $n(\vec{r})$  jako wartość średnią z odpowiedniej zmiennej dynamicznej. Wprowadzamy gęstość mikroskopową zdefiniowaną jako :

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (10.21)$$

Makroskopowa gęstość jest równa średniej gęstości mikroskopowej :

$$n(\vec{r}) = \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \rangle > \quad (10.22)$$

Liczmy średnią wartość wyrażenia stojącego pod znakiem sumy :

$$\begin{aligned} \langle \delta(\vec{r}_k - \vec{r}) \rangle &= \frac{\int \exp(-\beta \sum_{i=1}^N m\vec{g} \cdot \vec{r}_i) \delta(\vec{r}_k - \vec{r}) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \exp(-\beta \sum_{i=1}^N m\vec{g} \cdot \vec{r}_i) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} = \\ &= \frac{\prod_{i=1}^N (\int \exp(-\beta m\vec{g} \cdot \vec{r}_i) \delta(\vec{r}_k - \vec{r}) d\vec{r}_i)}{\prod_{i=1}^N (\int \exp(-\beta m\vec{g} \cdot \vec{r}_i) d\vec{r}_i)} \end{aligned} \quad (10.23)$$

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

$$\langle \delta(\vec{r}_k - \vec{r}) \rangle = \frac{\exp(-\beta mgz_k)}{\frac{A}{\beta mg}} \quad (10.24)$$

i uzyskujemy ponownie wzór barometryczny Boltzmana.

Rozważymy teraz mieszaninę dwóch gazów doskonałych. Wobec braku oddziaływań międzycząsteczkowych hamiltonian układu może zostać zapisany w postaci:

$$\mathcal{H}(q, p) = \mathcal{H}_1(q_1, p_1) + \mathcal{H}_2(q_2, p_2) \quad (10.25)$$

gdzie  $\mathcal{H}_i$  stanowi hamiltonian opisujący  $i$ -ty gaz. Kanoniczna suma statystyczna jest równa :

$$Q(T, V, N_1, N_2) = \int \int \exp(-\beta H_1(q_1, p_1) - \beta \cdot H_2(q_2, p_2)) \frac{dq_1 dp_1}{N_1! h^{3N_1}} \frac{dq_2 dp_2}{N_2! h^{3N_2}} \quad (10.26)$$

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 kanoniczną sumę statystyczną możemy zapisać w postaci:

$$Q(T, V, N_1, N_2) = \frac{V^{N_1}}{N_1! \lambda_1^{3N_1}} \cdot \frac{V^{N_2}}{N_2! \lambda_2^{3N_2}} \quad (10.27)$$

Prowadzi to do wzoru na energię swobodną Helmholtza

$$F(T, V, N_1, N_2) = -(N_1 + N_2)k_B T - k_B T \cdot N_1 \ln \left( \frac{V}{N_1 \lambda_1^3} \right) - k_B T \cdot N_2 \ln \left( \frac{V}{N_2 \lambda_2^3} \right) = \quad (10.28)$$

$$F_1(T, V, N_1) + F_2(T, V, N_2)$$

oraz entropię

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_1, N_2} =$$

$$(N_1 + N_2)k_B + N_1 k_B \ln \left( \frac{V}{N_1 \lambda_1^3} \right) + N_2 k_B \ln \left( \frac{V}{N_2 \lambda_2^3} \right) + \frac{3}{2} (N_1 + N_2) k_B = \quad (10.29)$$

$$\frac{5}{2} (N_1 + N_2) k_B + N_1 k_B \ln \left( \frac{V}{N_1 \lambda_1^3} \right) + N_2 k_B \ln \left( \frac{V}{N_2 \lambda_2^3} \right)$$

Ostatecznie :

$$S(T, V, N_1, N_2) = S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2) \quad (10.30)$$

W ten sposób udowodniliśmy sformułowane w ramach termodynamiki twierdzenie Gibbsa (wzór (8.1a)).

Na zakończenie rozpatrzmy konsekwencje pominięcia w mierze przestrzeni fazowej czynnika  $N!$ . Wówczas otrzymalibyśmy

$$\tilde{Q}(T, V, N) = \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \quad (10.31)$$

i w konsekwencji

$$\tilde{F}(T, V, N) = -N \cdot k_B T \cdot \ln \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) \quad (10.32)$$

oraz

$$\tilde{S}(T, V, N) = \frac{3}{2} N \cdot k_B + N \cdot k_B \cdot \ln \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) \quad (10.33)$$

Żadna z tych wielkości nie jest ekstensywna w przeciwieństwie do rozważanych w termodynamice entropii i energii swobodnej, które są ekstensywne. Oznaczałoby to, że pozbawiony czynnika  $N!$

przepis na obliczanie objętości przestrzeni fazowej prowadzi do entropii statystycznej o cechach niezgodnych z własnościami entropii termodynamicznej.

Taka postać wzoru na entropię prowadziłaby również do tzw. paradoksu Gibbsa. Weźmy dwa identyczne gazy doskonałe znajdujące się w identycznych warunkach makroskopowych określonych przez  $p, T, V$ . Entropia początkowa układu wynosiłaby

$$\tilde{S}_p(T, V, N) = \tilde{S}_1(T, V, N) + \tilde{S}_2(T, V, N) = 3N \cdot k_B + 2N \cdot k_B \cdot \ln \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) \quad . \quad (10.34)$$

Entropia układu po połączeniu naczyń zawierających gaz wynosiłaby zaś

$$\tilde{S}_k(T, 2V, 2N) = 3N \cdot k_B + 2 \cdot N \cdot k_B \cdot \ln \left( \frac{2V}{\lambda^3} \right) \quad , \quad (10.35)$$

czyli różnica entropii końcowej i początkowej wynosiłaby:

$$\tilde{S}_k - \tilde{S}_p = 2 \cdot \ln 2 \cdot N \cdot k_B > 0 \quad (10.36)$$

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.

## 10.2 Gazy rzeczywiste

W sytuacji, gdy oddziaływanie międzycząsteczkowe nie może zostać zaniedbane mamy do czynienia z gazem rzeczywistym. Wyznaczanie właściwości gazów rzeczywistych w ramach mechaniki statystycznej jest niezwykle obszernym zagadnieniem. W niniejszym podrozdziale skoncentrujemy się jedynie na uzasadnieniu równania stanu gazu van der Waalsa (5.29) i omówimy znaczenie występujących w nim parametrów  $a$  i  $b$ .

Jako wprowadzenie rozważmy przykład jednowymiarowego gazu rzeczywistego - gaz Tonksa. Pod pojęciem gazu Tonksa rozumiemy układ  $N$  sztywnych prętów o długości  $\sigma$  mogących się poruszać wzdłuż odcinka o długości  $L$ ; jest to zatem jednowymiarowy gaz twardych kul o średnicy  $\sigma$ . Hamiltonian układu ma postać

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \Phi(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) \quad (10.37)$$

gdzie  $\Phi(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)$  jest potencjałem oddziaływania sztywnych prętów

$$\Phi_{ij}(|x_i - x_j|) = \begin{cases} \infty & \text{dla } |x_i - x_j| < \sigma \\ 0 & \text{w pozostałych przypadkach} \end{cases} \quad . \quad (10.38)$$

Obliczenie wkładu kinetycznego do kanonicznej sumy statystycznej jest proste i daje czynnik  $\lambda^{-N}$ . Zajmiemy się zatem obliczeniem konfiguracyjnej sumy statystycznej. Przyjmując, że położenie  $i$ -tego pręta określamy poprzez podanie położenia jego środka  $x_i$  konfiguracyjną sumę statystyczną możemy wyrazić jako

$$Z = \int_{N\sigma - \frac{\sigma}{2}}^{L - \frac{\sigma}{2}} \dots \int_{\frac{3}{2}\sigma}^{x_3 - \sigma} \int_{\frac{1}{2}\sigma}^{x_2 - \sigma} dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad . \quad (10.39)$$

Zauważmy, że w powyższym wzorze nie występuje czynnik  $N!$ . Jego brak związany jest z tym, że w trakcie ewolucji czasowej tego jednowymiarowego układu cząsteczki nie mogą się wzajemnie przenikać i zmieniać wzajemnego uporządkowania - a zatem pozostają rozróżnialne.

Dokonyjemy zamiany zmiennych

$$x_i = y_i + \left(i - \frac{1}{2}\right) \sigma \quad (10.40)$$

co pozwala nam zapisać

$$Z = \int_0^{L-N\sigma} \dots \int_0^{y_3} \int_0^{y_2} dy_1 dy_2 \dots dy_N = \frac{1}{N!} (L - N\sigma)^N \quad (10.41)$$

Zauważmy, że ten sam wynik moglibyśmy uzyskać w inny sposób. Zderzenia sztywnych prętów są całkowicie sprężyste, a zatem - w oparciu o wiedzę z mechaniki klasycznej - możemy stwierdzić, że efektem zderzenia dwóch prętów jest wymiana prędkości między nimi. Efekt ten możemy traktować jako przenikanie się prętów a na gaz Tonksa możemy spojrzeć jak na gaz identycznych, przenikających się cząsteczek. Wówczas

$$Z = \frac{1}{N!} \int_{\frac{(2N-1)\sigma}{2}}^{L-\frac{1}{2}\sigma} \dots \int_{\frac{3}{2}\sigma}^{L-(N-\frac{3}{2})\sigma} \int_{\frac{\sigma}{2}}^{L-(N-\frac{1}{2})\sigma} dx_1 dx_2 \dots dx_N = \frac{1}{N!} (L - N\sigma)^N \quad (10.42)$$

Znając kanoniczną sumę statystyczną możemy wyznaczyć ciśnienie gazu Tonksa

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,N} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial L} \right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{L - N\sigma} \quad (10.43)$$

Porównując uzyskany wynik z ciśnieniem jednowymiarowego gazu doskonałego

$$p = \frac{N k_B T}{L} \quad (10.44)$$

stwierdzamy, iż równanie stanu gazu Tonksa może być interpretowane jako równanie stanu gazu doskonałego, w którym jednowymiarowa objętość zostaje zastąpiona przez efektywną objętość równą objętości naczynia  $L$  pomniejszonej o całkowitą objętość twardych prętów ( $N\sigma$ ). Tak więc, w przypadku jednowymiarowym, efekt wykluczonej objętości przejawia się w równaniu stanu zastąpieniem objętości  $L$  przez efektywną objętość  $L - N\sigma$ .

Przejdźmy teraz do ogólnego przypadku rzeczywistego gazu trójwymiarowego, w którym energia potencjalna oddziaływania cząsteczek  $i$ -tej oraz  $j$ -tej zależy od ich wzajemnej odległości i jest oznaczona  $\Phi(r_{ij})$ . Chcąc obliczyć kanoniczną sumę statystyczną dla gazu rzeczywistego napotykamy na problem obliczenia całki konfiguracyjnej

$$Z(T, V, N) = \int \exp \left( -\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \Phi(r_{ij}) \right) \frac{d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{N!} \quad (10.45)$$

Energję swobodną Helmholtza możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Q = \\ &= -k_B T \ln \left[ \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \exp \left[ -\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \Phi(r_{ij}) \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \right] = \\ &= F_{id} - k_B T \ln \left[ \frac{1}{V^N} \int \exp \left( -\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \Phi(r_{ij}) \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \right], \end{aligned} \quad (10.46)$$



gdzie

$$F_{id} = -Nk_B T \ln \left[ \frac{Ve}{N\lambda^3} \right] \quad (10.47)$$

odpowiada energii swobodnej gazu doskonałego. Przekształcając drugi człon uzyskujemy

$$F = F_{id} - k_B T \ln \left[ 1 + \frac{1}{V^N} \int \left( \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^N \Phi(r_{ij}) \right) - 1 \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \right] . \quad (10.48)$$

Wprowadzamy funkcję Mayera

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = \exp(-\beta\Phi(r_{ij})) - 1 \quad , \quad (10.49)$$

a następnie posługując się tą funkcją możemy przekształcić czynnik boltzmannowski pod znakiem całki do postaci

$$\exp \left( -\beta \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(r_{ij}) \right) = \prod_{i=1}^{N-1} \prod_{j=i+1}^N \exp(-\beta \cdot V(r_{ij})) = \prod_{i=1}^{N-1} \prod_{j=i+1}^N (f(r_{ij}) + 1) \quad (10.50)$$

i otrzymać

$$F_{odd} = -k_B T \cdot \ln \left( \frac{1}{V^N} \int \left( \prod_{i=1}^{N-1} \prod_{j=i+1}^N (f(r_{ij}) + 1) - 1 \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + 1 \right) \quad (10.51)$$

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

$$\begin{aligned} - N=1 & \\ & -\frac{1}{V} \int d\vec{r}_1 = -1 \end{aligned} \quad (10.52)$$

$$\begin{aligned} - N=2 & \\ & \frac{1}{V^2} \int \int ((f(r_{12}) + 1) - 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{V} \int f(r_{12}) d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (10.53)$$

$$\begin{aligned} - N=3 & \\ & \frac{1}{V^3} \int \int \int ((f_{12} + 1)(f_{13} + 1)(f_{23} + 1) - 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 = \\ & \frac{1}{V^3} \int \int \int (1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23} - 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 = \\ & \frac{3}{V} \int f_{12} d\vec{r}_2 + \frac{3}{V^2} \left( \int f_{12} d\vec{r}_2 \right) \left( \int f_{13} d\vec{r}_3 \right) + \frac{1}{V^3} \int \int \int f_{12}f_{13}f_{23} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \end{aligned} \quad (10.54)$$

Zwróćmy uwagę, że w powyższych obliczeniach zaniedbaliśmy podczas zamiany zmiennych efekty brzegowe związane ze skończonymi rozmiarami naczynia zawierającego gaz. Człony zawierające iloczyny funkcji Mayera możemy interpretować jako odpowiadające jednoczesnym oddziaływaniom odpowiednich par cząsteczek.

W tym miejscu uczynimy założenie upraszczające dalsze rachunki i polegające na zaniedbaniu w całce konfiguracyjnej (10.51) wyrazów odpowiadających oddziaływaniom większej liczby cząstek niż dwie

$$\begin{aligned} \frac{1}{V^N} \int \dots \int \left( \exp \left( -\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(r_{ij}) \right) - 1 \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N &\approx \\ \frac{1}{V^N} \int \dots \int \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^{N-1} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N &= \frac{N(N-1)}{2V^N} V^{N-2} \int \int f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ \frac{N(N-1)}{2V} \int f(r_{12}) d\vec{r}_{12} &\approx \frac{N^2}{2V} \int f(r_{12}) d\vec{r}_{12} \quad . \end{aligned} \quad (10.55)$$

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

$$F = F_{id} - k_B T \ln \left( 1 + \frac{N^2 \alpha(T)}{2V} \right) \quad . \quad (10.56)$$

Rozwijając logarytm i stosując przybliżenie

$$\ln \left( 1 + \frac{N^2 \alpha(T)}{2V} \right) \approx \frac{N^2 \alpha(T)}{2V} \quad (10.57)$$

otrzymujemy

$$F = F_{id} - k_B T \frac{N^2 \alpha(T)}{2V} \quad . \quad (10.58)$$

Zbadajmy teraz współczynnik  $\alpha(T)$

$$\alpha(T) = \int f(|\vec{r}|) d\vec{r} = 4\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr = 4\pi \int_0^\infty (\exp(-\beta\Phi(r)) - 1) r^2 dr \quad . \quad (10.59)$$

Przyjmujemy, iż w rozważanym przez nas gazie potencjał oddziaływania międzycząsteczkowego składa się z krótkozasięgowego silnego odpychania ( $r < \sigma$ ) oraz długozasięgowego słabego przyciągania ( $r > \sigma$ ). Przedstawiając powyższą całkę jako sumę dwóch wyrazów odpowiadających tym zakresom odległości międzycząsteczkowych dostajemy

$$\alpha(T) = 4\pi \left( \int_0^\sigma (\exp(-\beta\Phi(r)) - 1) r^2 dr + \int_\sigma^\infty (\exp(-\beta\Phi(r)) - 1) r^2 dr \right) \quad . \quad (10.60)$$

W pierwszej całce przyjmujemy, że potencjał jest nieskończony co odpowiada warunkowi nieprzenikania się cząsteczek. Funkcję podcałkową w drugiej całce rozwijamy z dokładnością do wyrazów liniowych co odpowiada słabemu przyciąganiu. Uzyskujemy w ten sposób

$$\begin{aligned} \alpha(T) &\approx -\frac{4\pi}{3} \sigma^3 - 4\pi\beta \int_\sigma^\infty \Phi_{przyc}(r) r^2 dr = \\ &-\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 4\pi\beta \int_\sigma^\infty |\Phi_{przyc}(r)| r^2 dr \quad . \end{aligned} \quad (10.61)$$

Pozwala to zapisać energię swobodą Helmholtza w postaci

$$\begin{aligned} F &= F_{id} + k_B T \frac{N^2}{2 \cdot V} \left[ \frac{32\pi}{3} \left( \frac{\sigma}{2} \right)^3 - \frac{4\pi}{k_B T} \int_\sigma^\infty |\Phi_{przyc}(r)| r^2 dr \right] = \\ &F_{id} + \frac{N^2}{V} \left[ \frac{16\pi}{3} k_B T \left( \frac{\sigma}{2} \right)^3 - 2\pi \int_\sigma^\infty |\Phi_{przyc}(r)| r^2 dr \right] \quad . \end{aligned} \quad (10.62)$$

Wprowadzając oznaczenia

$$a = 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} |\Phi_{przyc}(r)| r^2 dr \quad , \quad (10.63)$$

$$b = \frac{16}{3}\pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \quad (10.64)$$

uzyskujemy

$$F = F_{id} + \frac{N^2}{V}(k_B T b - a) \quad . \quad (10.65)$$

Podstawiając jawny wzór na energię swobodną Helmholtza gazu doskonałego uzyskujemy

$$\begin{aligned} F = -Nk_B T \ln \left( \frac{V e}{N \lambda^3} \right) + \frac{N^2}{V}(k_B T b - a) = \\ -Nk_B T \ln \left( \frac{e}{N \lambda^3} \right) - Nk_B T \left( \ln V - \frac{N b}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V} \quad . \end{aligned} \quad (10.66)$$

W przypadku gdy  $\frac{N \cdot b}{V} \ll 1$  można powyższy wzór przepisać w postaci

$$F \approx -Nk_B T \ln \left( \frac{e}{N \lambda^3} \right) - Nk_B T \ln \left( V \left( 1 - \frac{N b}{V} \right) \right) - \frac{N^2 a}{V} \quad (10.67)$$

Znajomość energii swobodnej Helmholtza pozwala nam wyznaczyć energię wewnętrzną

$$U = -T^2 \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = U_{id} - \frac{N^2 a}{V} \quad (10.68)$$

oraz ciśnienie gazu rzeczywistego

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad . \quad (10.69)$$

W ramach analizy wykorzystującej powyższe przybliżenia uzyskaliśmy równanie stanu gazu van der Waalsa (5.29). Równanie to, przez analogię pierwszego wyrazu po prawej stronie do równania stanu gazu Tonksa możemy zapisać w postaci

$$p(T, V, N) = p_{HS}(T, V, N) - \frac{N^2 a}{V^2} \quad , \quad (10.70)$$

gdzie

$$p_{HS}(T, V, N) = \frac{Nk_B T}{V - Nb} \quad (10.71)$$

jest przybliżonym równaniem stanu twardych kul (w trzech wymiarach). Zwróćmy uwagę, że równanie stanu gazu van der Waalsa opisanego równaniem (10.69) narusza - w odpowiednio niskich temperaturach - warunek stabilności układu  $\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} < 0$ . Jest to konsekwencja uczynionych po drodze założeń upraszczających analizę. Dlatego też przed dalszym wykorzystywaniem równania (5.29) należy je - tak jak to się czyni w ramach termodynamiki fenomenologicznej - uzupełnić konstrukcją Maxwella równych pól.

Pojawia się zatem pytanie czy równanie stanu gazu van der Waalsa *wraz* z konstrukcją Maxwella można uzyskać w ramach ścisłej analizy sumy statystycznej dla jakiegoś modelu gazu rzeczywistego.

Twierdząca odpowiedź na to pytanie pojawiła się w latach sześćdziesiątych minionego stulecia i związana jest z tzw. modelem Kaca. Potencjał międzycząsteczkowy w tym modelu zapisujemy w postaci

$$\Phi(r) = \Phi_{HS}(r) + \gamma^3 \Phi_{attr}(\gamma r) \quad , \quad (10.72)$$

gdzie potencjał oddziaływania twardych kul  $\Phi_{HS}$  ma postać

$$\Phi_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{dla } r < \sigma \\ 0 & \text{dla } r \geq \sigma \end{cases} \quad . \quad (10.73)$$

W modelu Kaca rozważa się granicę  $\gamma \rightarrow 0$ , tj. potencjału przyciągającego, który jest coraz słabszy ale zarazem coraz bardziej długozasięgowy, i taki, że całka

$$\int \gamma^3 \Phi_{attr}(\gamma r) d\vec{r} \quad (10.74)$$

nie zależy od  $\gamma$ . Zwróćmy uwagę, że parametr  $\gamma$  można interpretować jako odrotność zasięgu części przyciągającej potencjału; zasięg ten staje się coraz większy, przy czym do granicy  $\gamma \rightarrow 0$  należy przechodzić z zachowaniem warunku by zasięg oddziaływania był mały w porównaniu z liniowymi rozmiarami układu. Innymi słowy w trakcie ścisłej analizy modelu Kaca należy najpierw przejść do granicy termodynamicznej (przy skończonej wartości zasięgu przyciągania) a dopiero następnie do granicy  $\gamma \rightarrow 0$ . Wtedy okazuje się, że równanie stanu w modelu Kaca ma postać (10.70) uzupełnioną o konstrukcję Maxwella równych pól przy czym  $p_{HS}$  oznacza równanie stanu gazu oddziałującego potencjałem (10.73). 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 natomiast równanie Carnahana - Starlinga

$$p = nk_B T \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad , \quad (10.75)$$

gdzie

$$\eta = \frac{1}{6} \pi n \sigma^3 \quad (10.76)$$

stanowi bezwymiarową gęstość - średnią liczbę cząstek w objętości zajmowanej przez twardą kulę o średnicy  $\sigma$ .

### 10.3 Plazma

W przyrodzie oddziaływania kulombowskie odgrywają niezwykle istotną rolę. Dlatego ważnym modelem rozważanym w ramach mechaniki statystycznej jest plazma, tzn. gaz składający się z naładowanych cząsteczek. Ścisła analiza właściwości takiego gazu - oparta o obliczenie sumy statystycznej - jest bardzo trudna ze względu na długozasięgowy charakter oddziaływań kulombowskich. W szczególności cząsteczki składające się na analizowany gaz muszą posiadać twarde rdzeń zapobiegający ich zbyt niemu zbliżaniu się. Już choćby ten aspekt problemu stanowi istotne utrudnienie w jego pełnej analizie. Dlatego poniżej skoncentrujemy się na przybliżonym sposobie analizy właściwości plazmy, który nazywa się teorią Debye'a - Hückela.

Rozważmy gaz elektrycznie naładowanych cząstek o temperaturze  $T$  znajdujący się w naczyniu o objętości  $V$ . W gazie występują jony  $k$  rodzajów różniące się między sobą ładunkiem i masą. Jony

rodzaju  $\alpha$  posiadają ładunek  $z_\alpha e$  ( $e$  jest ładunkiem elementarnym) i w układzie znajduje się ich  $N_\alpha$ . Całkowita liczba jonów wynosi  $N$

$$N = \sum_{\alpha} N_{\alpha} \quad , \quad (10.77)$$

przy czym zakładamy, że nie tylko  $N$  ale i liczby jonów poszczególnych rodzajów są stałe. Układ jako całość jest elektrycznie obojętny tj.

$$\sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha} z_{\alpha} e = 0 \quad , \quad (10.78)$$

co możemy zapisać w postaci równoważnej

$$\sum_{\alpha=1}^k n_{\alpha_0} z_{\alpha} = 0 \quad (10.79)$$

gdzie

$$n_{\alpha_0} = \frac{N_{\alpha}}{V} \quad (10.80)$$

stanowi średnią gęstość jonów rodzaju  $\alpha$ . Wprowadzamy ponadto całkowitą średnią gęstość jonów jako sumę gęstości jonów poszczególnych rodzajów :

$$n_0 = \sum_{\alpha=1}^k n_{\alpha_0} \quad . \quad (10.81)$$

Zakładamy że typowa energia oddziaływania elektrostatycznego jest mała w porównaniu z energią termiczną, tj.

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(z_{\alpha}e)(z_{\alpha}e)}{\left(\frac{V}{\sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha}}\right)^{1/3}} = (z_{\alpha}e)^2 \cdot n^{\frac{1}{3}} \ll k_B T \quad , \quad (10.82)$$

co narzuca warunek na całkowitą gęstość jonów:

$$n \ll \left( \frac{k_B T \epsilon_0}{(z_{\alpha, \max} q)^2} \right)^3 \quad , \quad (10.83)$$

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, patrz równanie (10.68). Wkład ten obliczymy bezpośrednio (zamiast obliczyć konfiguracyjną sumę statystyczną i następnie odpowiadający jej wkład do energii wewnętrznej) posługując się następującym wzorem z elektrostatyki:

$$U_C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (z_i e) \phi_i \quad , \quad (10.84)$$

gdzie  $\phi_i$  stanowi średni potencjał pola elektrycznego działającego na  $i$ -ty jon, pochodzący od pozostałych ładunków. Jawną postać  $\phi_i$  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 ( w środku sfery umieszczamy początek układu współrzędnych). Gęstość jonów może być zapisana za pomocą wzoru barometrycznego Boltzmanna

$$n_{\beta}(r) = n_{\beta_0} \exp\left(-\frac{E(r)}{k_B T}\right) \quad , \quad (10.85)$$

gdzie  $E(r)$  stanowi energię jonu w polu o potencjale  $\phi$  wytworzonym przez jon środkowy oraz pozostałe jony tworzące chmurę

$$E(r) = z_{\beta} e \phi(r) \quad . \quad (10.86)$$

Stałą położyliśmy jako równą  $n_{\beta_0}$  gdyż w dużej odległości od centralnego jonu pole powinno zanikać (dla  $r \rightarrow \infty$  winno zachodzić  $\phi \rightarrow 0$ ) co implikuje :

$$n_{\beta} \rightarrow n_{\beta_0} \quad . \quad (10.87)$$

Potencjał  $\phi$  jest związany z gęstością jonów za pomocą równania Poissone'a

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad , \quad (10.88)$$

gdzie  $\rho$  stanowi całkowitą gęstość ładunku w punkcie, w którym obliczany jest potencjał. Wykorzystując definicję oraz wzór (10.85) możemy zapisać

$$\rho(r) = \sum_{\beta=1}^k n_{\beta}(r) z_{\beta} e = \sum_{\beta=1}^k z_{\beta} e \cdot n_{\beta_0} \exp\left(-\frac{z_{\beta} e \phi(r)}{k_B T}\right) \quad . \quad (10.89)$$

Z równania Poissone'a uzyskujemy więc

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon_0} \sum_{\beta=1}^k z_{\beta} e \cdot n_{\beta_0} \exp\left(-\frac{z_{\beta} e \cdot \phi}{k_B T}\right) \quad . \quad (10.90)$$

Z założenia o niewielkiej sile oddziaływań elektrostatycznych w porównaniu z energią termiczną funkcję wykładniczą możemy rozwinąć z dokładnością do wyrazów liniowych :

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon_0} \sum_{\beta=1}^k z_{\beta} e \cdot n_{\beta_0} \left(1 - \frac{z_{\beta} e \phi}{k_B T}\right) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{\beta=1}^k z_{\beta} n_{\beta_0} e + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{e^2}{k_B T} \sum_{\beta=1}^k z_{\beta}^2 n_{\beta_0} \phi \quad . \quad (10.91)$$

Pierwszy ze składników zeruje się wobec obojętności elektrycznej układu (patrz (10.78)) i otrzymujemy

$$\nabla^2 \phi = \frac{e^2}{k_B T \epsilon_0} \phi \sum_{\beta=1}^k z_{\beta}^2 n_{\beta_0} \quad . \quad (10.92)$$

Dla uproszczenia notacji wprowadzimy oznaczenie

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{k_B T \epsilon_0} \sum_{\beta=1}^k z_{\beta}^2 n_{\beta_0} \quad (10.93)$$

i wówczas równanie na potencjał przybiera postać

$$\nabla^2 \phi = \kappa^2 \phi \quad . \quad (10.94)$$

Przy założeniu sferycznie symetrycznego kształtu chmury ładunku wzór powyższy redukuje się do postaci<sup>1</sup>

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d\phi}{dr} = \kappa^2 \phi \quad . \quad (10.96)$$

Podstawiając  $\zeta = \kappa r$  oraz  $\Psi = \phi/r$  otrzymujemy równanie

$$\frac{d^2\Psi}{d\zeta^2} = \Psi \quad (10.97)$$

i potencjał  $\phi$  ma postać

$$\phi(r) = \frac{C_1 \exp(-\kappa r) + C_2 \exp(\kappa r)}{r} \quad . \quad (10.98)$$

Ze względu na warunek zanikania potencjału w nieskończoności kładziemy  $C_2 = 0$

$$\phi(r) = C_1 \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad . \quad (10.99)$$

Stałą  $C_1$  wyznaczamy z warunku, by w pobliżu jonu centralnego (tj. dla  $r \rightarrow 0$ ) potencjał był potencjałem kulombowskim tegoż jonu; stąd

$$C_1 = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0} \quad (10.100)$$

i

$$\phi(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad . \quad (10.101)$$

Potencjał  $\phi(r)$  zanika bardzo szybko wraz ze wzrostem odległości od centrum chmury jonowej i jego efektywny zasięg zwany długością ekranowania Debye'a - Hückela wynosi

$$r_{DH} = \frac{1}{\kappa} = \left( \frac{k_B T \epsilon_0}{e^2 \sum_{i=1}^k z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \gg n_0^{-1/3} \quad . \quad (10.102)$$

W równaniu (10.84) występuje potencjał  $\phi_i$  określający oddziaływanie elektrostatyczne na  $i$ -ty jon. Oznacza to, że aby uzyskać jego jawną postać musimy wyznaczyć zachowanie potencjału  $\phi$  w pobliżu jonu  $i$  z wyłączeniem wkładu pochodzącego od tego jonu. W praktyce musimy dokonać rozwinięcia  $\phi$  dla małych  $r$ . Wtedy

$$\phi \approx \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{z_i e \kappa}{4\pi\epsilon_0} + O(r) \quad . \quad (10.103)$$

Pierwszy składnik opisuje energię pochodzącą od centralnego jonu, więc po jej odjęciu uzyskujemy

$$\phi_i = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0 r_{DH}} \quad . \quad (10.104)$$

Pozwala nam to wyznaczyć jawną postać wkładu kulombowskiego do energii całkowitej układu

$$U_C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i \phi_i e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i e \cdot \frac{(-z_i e \kappa)}{4\pi\epsilon_0} = -\frac{\kappa e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N z_i^2 = -\frac{\kappa e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^k N_\alpha z_\alpha^2 \quad (10.105)$$

<sup>1</sup>Laplasjan we współrzędnych sferycznych możemy zapisać jako :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (10.95)$$

i ostatecznie

$$U_C = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{1}{k_B T V \epsilon_0}} \left( \sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha} z_{\alpha}^2 e^2 \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (10.106)$$

Wyznamy teraz wkład do energii swobodnej Helmholtza w oparciu o wzór

$$U_C = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{F_C}{T} \right) . \quad (10.107)$$

Otrzymujemy

$$F_C(T, V, N_1, \dots, N_k) = -\frac{1}{12\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{1}{k_B T V \epsilon_0}} \left( \sum_{i=1}^k N_i z_i^2 e^2 \right)^{\frac{3}{2}} \quad (10.108)$$

oraz wzór na ciśnienie

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial F_{id}}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial F_C}{\partial V} \right)_T = \frac{k_B T}{V} \sum_{\alpha=1}^k N_{\alpha} - \frac{1}{24\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{1}{k_B T \epsilon_0}} \left( \sum_{\alpha=1}^k n_{\alpha} z_{\alpha}^2 e^2 \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (10.109)$$

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  $n_{\alpha 0}$ . Nie istnieje zatem rozwinięcie wirialne tego równania stanu.

## 10.4 Twierdzenie o wiriale

W podrozdziale tym wyprowadzimy wzór wyrażający ciśnienie gazu rzeczywistego poprzez wartość średnią jego energii kinetycznej oraz wartość średnią wielkości zależnej od sił międzycząsteczkowych. Rozważmy w tym celu 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 :

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i \quad (10.110)$$

Rozważmy wielkość :

$$\alpha(t) = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i(t) \cdot \vec{q}_i(t) \quad (10.111)$$

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^N \left[ \dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{q}_i + \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{q}}_i \right] = \sum_{i=1}^N \left[ \vec{F}_i \cdot \vec{q}_i + \frac{\vec{p}_i^2}{m} \right] , \quad (10.112)$$

a następnie jej wartość średnią po czasie

$$\bar{\alpha} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \dot{\alpha}(t) dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (\alpha(\tau) - \alpha(0)) . \quad (10.113)$$

Zauważmy, że jeżeli cząsteczki płynu wykonują ruch ograniczony w przestrzeni (dzięki skończonej objętości układu) oraz ich pędy mają skończoną wartość (dzięki skończonej wartości całkowitej energii układu) to wiriał ma zawsze wartość skończoną i wówczas

$$\bar{\alpha} = 0 . \quad (10.114)$$



Podstawiając wyznaczoną postać wirału uzyskujemy :

$$\overline{\sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{q}_i} + \overline{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m}} = 0 \quad . \quad (10.115)$$

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

$$\sum_{i=1}^N \overline{\vec{F}_{wew,i} \cdot \vec{q}_i} + \sum_{i=1}^N \overline{\vec{F}_{zew,i} \cdot \vec{q}_i} + \sum_{i=1}^N \overline{\frac{\vec{p}_i^2}{m}} = 0 \quad . \quad (10.116)$$

Zakładamy, że siła zewnętrzna pochodzi wyłącznie od oddziaływań ze ściankami i jest zlokalizowana na ściankach, tzn. działa tylko na cząstki znajdujące się tuż przy ściance. Wówczas

$$\sum_{i=1}^N \overline{\vec{F}_{zew,i} \cdot \vec{q}_i} = - \int_{\delta V} \vec{r} \cdot (p \cdot \vec{n}) d\sigma \quad (10.117)$$

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

$$\sum_{i=1}^N \overline{\vec{F}_{zew,i} \cdot \vec{q}_i} = -p \int_V \nabla \vec{r} dV = -3pV \quad . \quad (10.118)$$

Człon zawierający siły oddziaływań międzycząsteczkowych możemy zapisać jako

$$\sum_{i=1}^N \overline{\vec{q}_i \cdot \vec{F}_{wew,i}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \overline{(\vec{q}_i \cdot \vec{F}_{ij} + \vec{q}_j \cdot \vec{F}_{ji})} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \overline{(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \cdot \vec{F}_{ij}} \quad . \quad (10.119)$$

Podstawiając do wzoru uzyskujemy

$$3pV = 2 \sum_{i=1}^N \overline{\frac{\vec{p}_i^2}{2m}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \overline{(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \cdot \vec{F}_{ij}} \quad (10.120)$$

$$p = \frac{2}{3V} \sum_{i=1}^N \overline{\frac{\vec{p}_i^2}{2m}} + \frac{1}{6V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \overline{(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \cdot \vec{F}_{ij}} \quad . \quad (10.121)$$

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

Wyprowadzimy teraz twierdzenie o wiriale dokonując średniowania po zespole mikrokanonicznym. Pamiętajmy, że

$$\omega(E, V, N) = \frac{1}{h^3} \int_V \delta(\mathcal{H}(q, p) - E) d\Gamma \quad , \quad (10.122)$$

gdzie hamiltonian ma postać

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \overline{\frac{\vec{p}_i^2}{2m}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) \quad (10.123)$$

a  $\Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$  jest energią potencjalną wzajemnego oddziaływania cząstek  $i$  oraz  $j$ . We wzorze powyższym uwzględniamy skończoną objętość układu całkując po położeniach cząstek tylko wewnątrz naczynia. Wprowadzamy następnie parametr  $\lambda$  i obliczamy wielkość pomocniczą

$$\omega(E, \lambda^3 V, N) = \int_{\lambda^3 V} \delta(H(q, p) - E) d\Gamma \quad . \quad (10.124)$$

Następnie dokonujemy zamiany zmiennych

$$q = \lambda q' \wedge p = \lambda^{-1} p' \quad , \quad (10.125)$$

której jacobian jest równy jedności i

$$\omega(E, \lambda^3 V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V \delta(H(\lambda q', \lambda^{-1} p') - E) dq' dp' \quad . \quad (10.126)$$

Obliczamy pochodną cząstkową obu stron powyższego równania po  $\lambda$  w punkcie  $\lambda = 1$

$$\left. \frac{\partial \omega(E, \lambda^3 V, N)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V \delta(H(\lambda q', \lambda^{-1} p') - E) dq' dp' \right] \Big|_{\lambda=1} \quad (10.127)$$

$$3V \frac{\partial \omega(E, V, N)}{\partial V} = - \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V \frac{\partial}{\partial E} \delta(\mathcal{H}(q, p) - E) \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} dq' dp' \quad (10.128)$$

$$3V \frac{\partial \omega(E, V, N)}{\partial V} = - \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\partial}{\partial E} \int_V \delta(\mathcal{H}(q, p) - E) \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} dq' dp' \quad . \quad (10.129)$$

Wykorzystując definicję średniej po zespole możemy zapisać

$$3V \frac{\partial \omega}{\partial V} = - \frac{\partial}{\partial E} \left( \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\rangle \cdot \omega \right) \quad , \quad (10.130)$$

$$3V \frac{\partial \omega}{\partial V} = - \frac{\partial \omega}{\partial E} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\rangle - \omega \frac{\partial \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \right\rangle \Big|_{\lambda=1}}{\partial E} \quad . \quad (10.131)$$

Dzieląc powyższy wzór obustronnie przez  $\omega$  możemy zapisać

$$3V \frac{\partial \ln(\omega)}{\partial V} = - \frac{\partial \ln(\omega)}{\partial E} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\rangle - \frac{\partial \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \right\rangle \Big|_{\lambda=1}}{\partial E} \quad . \quad (10.132)$$

Wykorzystując definicję entropii uzyskujemy

$$3V \frac{\partial S}{\partial V} = - \frac{\partial S}{\partial E} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\rangle - \frac{\partial \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \right\rangle \Big|_{\lambda=1}}{\partial E} \quad k_B \quad . \quad (10.133)$$

Przy przechodzeniu do granicy termodynamicznej drugi wyraz po prawej stronie jest zaniedbywalny w porównaniu z pozostałymi dwoma wyrazami (zmienne  $S, V, E$  są ekstensywne) i wzór przybiera postać

$$3V \frac{\partial S}{\partial V} = - \frac{\partial S}{\partial E} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda q', \lambda^{-1} p')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\rangle \quad . \quad (10.134)$$

Korzystając ze wzorów określających pochodne entropii

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{p}{T} \quad (10.135a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T} \quad (10.135b)$$

oraz postaci hamiltonianu

$$\mathcal{H}(\lambda q, \lambda^{-1} p) = \frac{1}{\lambda^2} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \Phi(|\lambda(\vec{q}_i - \vec{q}_j)|) \quad (10.136)$$

otrzymujemy

$$3V \frac{p}{T} = -\frac{1}{T} \left\langle -2 \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N |\vec{q}_i - \vec{q}_j| \Phi'(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) \right\rangle \quad (10.137)$$

i po ostatecznym uporządkowaniu

$$p = \frac{2}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right\rangle + \frac{1}{6V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N (\vec{q}_i - \vec{q}_j) \cdot \vec{F}_{ij} \right\rangle . \quad (10.138)$$

Powyższy wzór ma taką samą postać jak wzór (10.121) przy czym obecnie zamiast średnich po czasie występują średnie po zespole mikrokanonicznym.

## 10.5 Układy magnetyczne

Rozważmy zachowanie się pewnego ciała makroskopowego, nie wykazującego spontanicznej magnetyzacji, przy jego umieszczeniu w zewnętrznym polu magnetycznym. W ogólności możemy wyróżnić dwa rodzaje zachowania: zachowanie diamagnetyczne - jeśli pod wpływem pola magnetycznego nastąpi wyindukowanie momentu magnetycznego przeciwnego do kierunku pola i zachowanie paramagnetyczne - jeśli wyindukowany moment magnetyczny jest zgodny z kierunkiem przyłożonego pola magnetycznego. Innymi słowy możemy powiedzieć, że substancje diamagnetyczne mają ujemną, zaś substancje paramagnetyczne - dodatnią podatność magnetyczną.

W ramach klasycznej fizyki statystycznej nie jesteśmy w stanie opisać zjawiska diamagnetyzmu. Orzeka o tym twierdzenie van Leeuwen, które głosi że moment magnetyczny układu poruszających się ładunków umieszczonego w zewnętrznym polu magnetycznym jest w stanie stacjonarnym równy zeru. Dowód twierdzenia jest prosty. Moment magnetyczny możemy wyznaczyć jako pochodną potencjału Gibbsa po indukcji pola magnetycznego. Aby moment magnetyczny miał niezerową wartość, potencjał Gibbsa musi zależeć od indukcji pola magnetycznego.

Wyznamy w ramach klasycznej mechaniki statystycznej kanoniczną sumę statystyczną opisanego układu. Hamiltonian układu ma postać

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \left( \vec{p}_i - q \vec{A}_i \right)^2 + V(\{\vec{r}_i\}_{i=1}^N) , \quad (10.139)$$

gdzie  $\vec{p}_i$  oznacza kanoniczny pęd  $i$ -tej cząstki o ładunku  $q$  i masie  $m$ , zaś  $\vec{A}$  - potencjał wektorowy w punkcie przestrzeni  $\vec{r}_i$ , w którym znajduje się  $i$ -ta cząstka. W przypadku jednorodnego pola

magnetycznego o indukcji  $\vec{B}$  potencjał wektorowy ma postać  $\vec{A}_i = -\frac{1}{2}\vec{r}_i \times \vec{B}$ . Człon  $V(\{\vec{r}_i\}_{i=1}^N)$  opisuje wzajemne oddziaływanie ładunków i jest zależny wyłącznie od ich położeń.

Kanoniczna suma statystyczna

$$Z = \int \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (\vec{p}_i - q\vec{A}_i)^2 + V(\{\vec{r}_i\}_{i=1}^N) \right) \frac{\prod_{i=1}^N d\vec{r}_i d\vec{p}_i}{N!h^{3N}} . \quad (10.140)$$

Dokonujemy zamiany zmiennych

$$\vec{p}'_i = \vec{p}_i - q\vec{A}_i \quad , \quad \vec{q}'_i = \vec{q}_i . \quad (10.141)$$

Jakobian powyższej zamiany zmiennych jest równy jedności, więc kanoniczna suma statystyczna przybiera postać

$$Z = \int \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p'^2_i + V(\{\vec{r}'_i\}_{i=1}^N) \right) \frac{\prod_{i=1}^N d\vec{r}'_i d\vec{p}'_i}{N!h^{3N}} . \quad (10.142)$$

niezależną od wartości wektora indukcji pola magnetycznego. W konsekwencji również potencjał Gibbsa będzie niezależny od indukcji pola magnetycznego, co prowadzi do zerowej wartości magnetyzacji.

W ramach klasycznej mechaniki statystycznej możemy natomiast zbadać zjawisko paramagnetyzmu. Przedstawiony poniżej model nosi nazwę paramagnetyka Langevina.

Rozważmy układ złożony z  $N$  wzajemnie nieoddziałujących cząsteczek, z których każda posiada własny moment magnetyczny  $\vec{\mu}_i$ . Momenty magnetyczne wszystkich cząsteczek mają identyczną wartość bezwzględną  $\mu$ , tj.  $\forall_i |\vec{\mu}_i| = \mu$ . Załóżmy, że układ ten utrzymywany jest w stałej temperaturze  $T$  i umieszczony jest w stałym zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji  $\vec{B}$ . Zbadajmy magnetyzację  $\vec{M}$  układu, tzn. średni całkowity moment magnetyczny przypadający na jednostkę objętości

$$\vec{M} = \frac{\hat{\mathcal{M}}}{V} , \quad (10.143)$$

gdzie

$$\vec{M} = \langle \hat{\mathcal{M}} \rangle . \quad (10.144)$$

Operator całkowitego momentu magnetycznego jest równy

$$\hat{\mathcal{M}} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i , \quad (10.145)$$

więc średnią wartość momentu magnetycznego możemy uzyskać ze wzoru

$$\langle \vec{M} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \vec{\mu}_i \rangle = N \langle \vec{\mu}_1 \rangle , \quad (10.146)$$

gdyż wartości średnie momentów magnetycznych poszczególnych cząsteczek są identyczne. Rozwiązanie zagadnienia sprowadza się do obliczenia średniego momentu magnetycznego pojedynczej cząsteczki. Stan pojedynczej cząsteczki jest w pełni określony poprzez podanie jej pędu i położenia oraz orientacji jej momentu magnetycznego względem ustalonej osi. Przyjmijmy, że jest to oś  $z$  zgodna

z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego (przy jego braku może być dowolnie wybrana). Element objętości przestrzeni fazowej układu może więc być wyrażony poprzez wzór

$$d\Gamma = \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}N!} d^N\Omega \quad . \quad (10.147)$$

Wobec braku wzajemnych oddziaływań między cząsteczkami hamiltonian układu ma postać

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i \quad , \quad (10.148)$$

gdzie  $\mathcal{H}_i$  jest hamiltonianem jednocząsteczkowym  $i$ -tej cząsteczki wyrażający się wzorem

$$\mathcal{H}_i = \frac{p_i^2}{2m} - \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = \frac{p_i^2}{2m} - \mu B \cos \theta_i \quad . \quad (10.149)$$

Poszukiwana średnia wartość momentu magnetycznego danej cząsteczki wyraża się wzorem

$$\langle \vec{\mu}_1 \rangle = \frac{\int \vec{\mu}_1 \exp(-\beta\mathcal{H}) d\Gamma}{\int \exp(-\beta\mathcal{H}) d\Gamma} \quad . \quad (10.150)$$

Dokonując faktoryzacji licznika i mianownika i redukując identyczne czynniki uzyskujemy

$$\langle \vec{\mu}_1 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{\mu}_1 \exp(\beta\mu B \cos \theta_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{\mu}_1 \exp(\beta\mu B \cos \theta_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1} \quad (10.151)$$

Podstawiając

$$\vec{\mu}_1 = \begin{bmatrix} \mu \sin \theta_1 \cos \phi_1 \\ \mu \sin \theta_1 \sin \phi_1 \\ \mu \cos \theta_1 \end{bmatrix} \quad , \quad (10.152)$$

uzyskujemy po wykonaniu całek

$$\langle \vec{\mu}_1 \rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \mu \left( \operatorname{ctgh}(\beta\mu B) - \frac{1}{\beta\mu B} \right) \end{bmatrix} \quad . \quad (10.153)$$

Wprowadzając funkcję Langevina poprzez wzór

$$L(x) = \operatorname{ctgh}(x) - \frac{1}{x} \quad , \quad (10.154)$$

uzyskany wynik możemy zapisać w postaci

$$\vec{M} = \frac{N}{V} \mu L(\beta\mu B) \hat{z} \quad . \quad (10.155)$$

Zbadajmy teraz przypadki graniczne

– granica niskotemperaturowa ( $\beta\mu B \gg 1$ ). W tym przypadku

$$L(x) \stackrel{x \gg 1}{\approx} 1 - 2 \exp(-2x) - \frac{1}{x} \quad , \quad (10.156)$$

czyli obserwujemy zjawisko nasycenia

$$M_z \rightarrow \frac{N}{V} \mu \quad . \quad (10.157)$$

Wynik ten jest fizycznie zrozumiały - w rozpatrywanej granicy energia ruchu termicznego jest znacznie mniejsza niż energia oddziaływania z polem, więc ruch termiczny nie jest w stanie zniszczyć uporządkowania wywołanego przez przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne.

– granica wysokotemperaturowa ( $\beta\mu B \ll 1$ ). Ponieważ

$$\operatorname{ctgh} x \stackrel{x \ll 1}{\approx} \frac{1}{x} + \frac{x}{3} \quad , \quad (10.158)$$

więc

$$L(x) \stackrel{x \ll 1}{\approx} \frac{x}{3} \quad (10.159)$$

i

$$\vec{M} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \mu^2 \beta B \hat{z} \quad . \quad (10.160)$$

Dla paramagnetyka Langevina jest więc spełnione prawo Curie przewidujące odwrotną proporcjonalność między podatnością magnetyczną i temperaturą.

## 10.6 Model klasyczny ciała stałego

Jako ostatnie zastosowanie klasycznej mechaniki statystycznej obliczymy w jej ramach ciepło właściwe ciała stałego w przybliżeniu harmonicznym. W przybliżeniu tym hamiltonian ma postać

$$\mathcal{H}_N = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_{1,i} \quad , \quad (10.161)$$

gdzie

$$\mathcal{H}_{1,i} = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + (\omega_{x,i}^2 x_i^2 + \omega_{y,i}^2 y_i^2 + \omega_{z,i}^2 z_i^2) \quad . \quad (10.162)$$

Kanoniczna suma statystyczna wynosi więc

$$Q_N = \left( \frac{(2m)^{3/2} \pi^3}{\prod_{i=1}^N (\omega_{x,i} \omega_{y,i} \omega_{z,i})} (k_B T)^3 \right)^N \quad . \quad (10.163)$$

Obliczając ciepło właściwe uzyskujemy wynik

$$c_V = 3k_B N_A = 3R \quad . \quad (10.164)$$

Zgodnie z modelem klasycznym ciepło właściwe każdego ciała stałego jest więc identyczne i równe  $3R$ . Prawo to nosi nazwę *prawa Dulonga-Petita*.

## Rozdział 11

# Podstawy kwantowej mechaniki statystycznej

### 11.1 Wprowadzenie

Nasze dotychczasowe rozważania dotyczyły układów opisywanych w ramach mechaniki klasycznej. Wiadomo 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 zajmieni się właśnie kwantową mechaniką statystyczną. W analogii do mechaniki klasycznej, w celu rozważania właściwości statystycznych danego układu wprowadzamy pojęcie kwantowego zespołu statystycznego. Rozróżniamy kwantowe 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 tę samą funkcję falową  $\Psi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, t)$ , gdzie  $N$  i  $t$  oznaczają odpowiednio liczbę cząsteczek układu oraz czas.

Zgodnie z postulatami mechaniki kwantowej wartość średnia zmiennej dynamicznej reprezentowanej przez hermitowski operator  $A$  w stanie układu opisywanym przez funkcję falową  $\Psi$  wyraża się wzorem <sup>1</sup>

$$\langle A \rangle_{\Psi} = \langle \Psi | A | \Psi \rangle \quad . \quad (11.1)$$

W przestrzeni funkcji falowych opisujących stany układu układ wybieramy bazę i oznaczymy ją przez  $\{\varphi_n\}$ . Wykorzystując zupełność bazy możemy - dokonując rozkładu jedynki  $1 = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$  - zapisać

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_{\Psi} &= \left\langle \Psi \left( \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \right) A | \Psi \right\rangle = \\ &= \sum_n \langle \Psi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | A | \Psi \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | A | \Psi \rangle \langle \Psi | \varphi_n \rangle = \text{Tr}(A | \Psi \rangle \langle \Psi |) \quad . \end{aligned} \quad (11.2)$$

Wartość średnia wielkości fizycznej w stanie kwantowym  $\Psi$  jest więc śladem iloczynu operatora ją reprezentującego oraz operatora rzutowania na stan  $\Psi$

$$P_{\Psi} = |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad . \quad (11.3)$$

---

<sup>1</sup>Będziemy posługiwać się notacją Diraca.

Posiada on następujące właściwości:

$$P_{\Psi}^2 = P_{\Psi} \quad , \quad P_{\Psi}^{\dagger} = P_{\Psi} \quad , \quad Tr(P_{\Psi}) = 1 \quad , \quad (11.4)$$

gdzie  $B^{\dagger}$  oznacza hermitowskie sprzężenie operatora  $B$ . Zwróćmy uwagę, iż zgodnie z właściwościami śladu wartość średnia jest niezależna od wyboru bazy  $\{\varphi_n\}$ .

Powyższe uwagi dotyczyły czystego zespołu statystycznego, w którym średnia po zespole jest po prostu średnią kwantowo-mechaniczną. W praktyce jednak spotykamy się z koniecznością analizowania średnich właściwości układów kwantowych mogących znajdować się w różnych stanach kwantowych. W tym celu wprowadzamy - analogicznie do przypadku klasycznej mechaniki statystycznej - pojęcie *mieszanego zespołu statystycznego*. Definiujemy go jako wielką liczbę kopii danego układu, każda spośród których może znajdować się w innym stanie kwantowym  $\{\Psi\}_{\alpha \in I}$ , 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  $\{\Psi\}_{\alpha \in I}$ . Będziemy je oznaczać  $p_{\alpha}$

$$\sum_{\alpha} p_{\alpha} = 1 \quad , \quad (11.5)$$

gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich dopuszczalnych wartościach indeksu  $\alpha$  (pod pojęciem sumowania należy w przypadku ciągłego zakresu zmienności  $\alpha$  rozumieć całkowanie).

Zespół statystyczny czysty określony przez stan  $\Psi_{\beta}$  jest szczególnym przypadkiem zespołu statystycznego mieszanego, dla którego  $p_{\alpha} = \delta_{\alpha, \beta}$ .

Wartość średnia wielkości fizycznej reprezentowanej przez operator  $A$  określona jest przez wyrażenie

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \langle A \rangle_{\alpha} = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \langle \Psi_{\alpha} | A | \Psi_{\alpha} \rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \langle \alpha | A | \alpha \rangle \quad . \quad (11.6)$$

Niech  $\{\varphi_n\}$  stanowi bazę ortonormalną utworzoną przez zbiór funkcji własnych hamiltonianu. Funkcje opisujące stany układu można rozłożyć w tej bazie

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_{\alpha, n} |n\rangle \quad , \quad (11.7)$$

przy czym współczynniki  $c_{\alpha, n}$  są liczbami zespolonymi, w ogólności zależnymi od czasu.

Posługując się powyższym rozkładem można przekształcić wzór przedstawiający kwantowo-mechaniczną wartość średnią  $\langle \alpha | A | \alpha \rangle$  :

$$\langle \alpha | A | \alpha \rangle = \left( \sum_m c_{\alpha, m}^* \langle m | \right) A \left( \sum_n |n\rangle c_{\alpha, n} \right) = \quad (11.8)$$

$$\sum_m \sum_n c_{\alpha, m}^* \langle m | A | n \rangle c_{\alpha, n} = \sum_m \sum_n c_{\alpha, m}^* c_{\alpha, n} A_{mn} \quad , \quad (11.9)$$

gdzie

$$A_{mn} = \langle m | A | n \rangle \quad . \quad (11.10)$$

Wzór (11.6) można więc zapisać w postaci

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{\alpha} p_{\alpha} \langle \alpha | A | \alpha \rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \sum_m \sum_n c_{\alpha, m}^* c_{\alpha, n} A_{mn} = \\ &= \sum_m \sum_n A_{mn} \sum_{\alpha} p_{\alpha} c_{\alpha, m}^* c_{\alpha, n} \quad . \end{aligned} \quad (11.11)$$



Wprowadzamy oznaczenie

$$\begin{aligned}\rho_{nm} &= \sum_{\alpha} p_{\alpha} c_{\alpha,m}^* c_{\alpha,n} = \sum_{\alpha} p_{\alpha} (\langle m|\alpha\rangle)^* \langle n|\alpha\rangle = \\ &= \sum_{\alpha} p_{\alpha} \langle n|\alpha\rangle \langle \alpha|m\rangle = \langle n| \left( \sum_{\alpha} p_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| \right) |m\rangle = \\ &= \langle n| \sum_{\alpha} p_{\alpha} P_{\Psi_{\alpha}} |m\rangle \quad .\end{aligned}\tag{11.12}$$

i oznaczamy występujący w tym wzorze operator przez  $\rho$

$$\rho = \sum_{\alpha} p_{\alpha} P_{\Psi_{\alpha}}\tag{11.13}$$

Operator  $\rho$  posiada następujące własności :

$$\rho^{\dagger} = \rho \quad ,\tag{11.14}$$

$$\text{Tr} \rho = 1 \quad ,\tag{11.15}$$

których sprawdzenie przy wykorzystaniu (11.4) jest natychmiastowe. Ostatecznie wyrażenie na wartość średnią obserwabli możemy zapisać w postaci :

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \sum_m \sum_n \rho_{nm} A_{mn} = \sum_m \sum_n \langle n|\rho|m\rangle \langle m|A|n\rangle = \\ &= \sum_n \langle n|\rho \left( \sum_m |m\rangle \langle m| \right) A|n\rangle = \sum_n \langle n|\rho A|n\rangle = \text{Tr}(\rho A) \quad .\end{aligned}\tag{11.16}$$

Obliczymy teraz pochodną wartości średniej operatora  $A$  po czasie. W oparciu o wzór (11.16) uzyskujemy

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \text{Tr}(\rho A) = \text{Tr} \left( \frac{d}{dt} (\rho A) \right) = \text{Tr} \left( \frac{d\rho}{dt} A \right) \quad ,\tag{11.17}$$

gdyż operator  $A$  jest niezależny od czasu. Z drugiej strony - wykorzystując definicję operatora  $\rho$  (wzór (11.13)) - uzyskujemy

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \text{Tr}(\rho A) &= \frac{d}{dt} \text{Tr} \left( \sum_{\alpha} p_{\alpha} P_{\Psi_{\alpha}} A \right) = \\ &= \frac{d}{dt} \sum_{\alpha} p_{\alpha} \text{Tr}(P_{\Psi_{\alpha}} A) = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \text{Tr} \left( \frac{dP_{\Psi_{\alpha}}}{dt} A \right) \quad .\end{aligned}\tag{11.18}$$

Zauważmy teraz że przy wykorzystaniu równania Schrödingera występującą po prawej stronie pochodną możemy zapisać jako

$$\begin{aligned}\frac{dP_{\Psi_{\alpha}}}{dt} &= \frac{d}{dt} (|\Psi_{\alpha}\rangle \langle \Psi_{\alpha}|) = \\ &= \frac{1}{i \cdot \hbar} H |\Psi_{\alpha}\rangle \langle \Psi_{\alpha}| - \frac{1}{i \cdot \hbar} |\Psi_{\alpha}\rangle \langle \Psi_{\alpha}| H = \frac{1}{i \cdot \hbar} (H P_{\Psi_{\alpha}} - P_{\Psi_{\alpha}} H) \quad .\end{aligned}\tag{11.19}$$

W oparciu o definicję komutatora możemy napisać

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \text{Tr}(\rho A) &= \sum_{\alpha} p_{\alpha} \text{Tr} \left( \frac{1}{i\hbar} (HP_{\Psi_{\alpha}} - P_{\Psi_{\alpha}}H)A \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha} p_{\alpha} \text{Tr}(HP_{\Psi_{\alpha}}A - P_{\Psi_{\alpha}}HA) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}(H\rho A - \rho HA) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}([H, \rho]A) = \text{Tr} \left( \frac{1}{i\hbar} [H, \rho]A \right) \end{aligned} \quad (11.20)$$

i po porównaniu wzorów (11.17) i (11.20) uzyskujemy

$$\text{Tr} \left( \frac{d\rho}{dt} A \right) = \text{Tr} \left( \frac{1}{i\hbar} [H, \rho]A \right) . \quad (11.21)$$

Równanie to jest spełnione dla dowolnego operatora  $A$  i z tego powodu

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] \quad (11.22)$$

Równanie powyższe nosi nazwę *równania Liouville'a - von Neumanna*. Jego rozwiązanie można zapisać w postaci

$$\rho(t) = \exp \left( \frac{-i \cdot H \cdot t}{\hbar} \right) \rho(0) \exp \left( \frac{i \cdot H \cdot t}{\hbar} \right) , \quad (11.23)$$

gdzie  $\rho(0)$  określa warunki początkowe.

W stanie równowagi wartości średnie nie zależą od czasu

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0 , \quad (11.24)$$

co - po wykorzystaniu wzoru (11.17) oraz równania Liouville'a - von Neumanna - prowadzi do równania

$$[H, \rho] = 0 . \quad (11.25)$$

Operatory  $H$  i  $\rho$  komutują, oba są hermitowskie a zatem posiadają wspólny układ funkcji własnych. Prowadzi to do wniosku, iż operator gęstości może być przedstawiony w postaci

$$\rho = \sum_{\alpha} p_{\alpha} P_{\varphi_{\alpha}} \quad (11.26)$$

gdzie  $\varphi_{\alpha}$  stanowią funkcje własne hamiltonianu  $H$ . Zwróćmy uwagę, że funkcje powyższe muszą w zależności od budowy układu posiadać odpowiednie własności symetrii: w przypadku układu identycznych bozonów muszą być symetryczne ze względu na przestawienie dwóch cząsteczek a w przypadku identycznych fermionów muszą być antysymetryczne. Zatem nie każda funkcja własna hamiltonianu jest dobrym kandydatem do reprezentowania stanu układu; musi ona jeszcze posiadać odpowiednie właściwości symetrii.

## 11.2 Kwantowy zespół mikrokanoniczny

Podobnie jak w przypadku klasycznym rozważamy zbiór układów, każdy spośród których znajduje się w tym samym stanie makroskopowym określonym przez całkowitą energię, objętość i liczbę

cząstek. Postulat równych prawdopodobieństw a priori, który leży u podstaw mechaniki statystycznej określa prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie  $\varphi_i$

$$p_i = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N, \Delta E)} & \text{dla takich stanów } \varphi_i, \text{ że } E_i \in [E, E + \Delta E] \\ 0 & \text{dla takich stanów } \varphi_i, \text{ że } E_i \notin [E, E + \Delta E] \end{cases}, \quad (11.27)$$

gdzie  $E_i$  jest wartością własną odpowiadającą funkcji własnej  $\varphi_i$  hamiltonianu  $H$

$$H|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle \quad . \quad (11.28)$$

Ze względu na warunek  $\sum_i p_i = 1$  mikrokanoniczna suma statystyczna  $\Omega(E, V, N, \Delta E)$  stanowi liczbę stanów kwantowych układu o objętości  $V$ , liczbie cząstek  $N$  oraz energii zawartej w warstwie  $[E; E + \Delta E]$ .

Operator gęstości w tym przypadku wyraża się wzorem

$$\rho = \frac{1}{\Omega(E, V, N, \Delta E)} \sum_{k: E_k \in [E; E + \Delta E]} P_{\varphi_k} \quad , \quad (11.29)$$

gdzie sumowanie rozciąga się po stanach kwantowych o energiach należących do warstwy  $E, E + \Delta E$ . Jak widzimy rozkład mikrokanoniczny jest możliwy do zastosowania pod warunkiem znajomości rozwiązań zagadnienia własnego hamiltonianu.

Analogicznie jak w klasycznej fizyce statystycznej entropię definiujemy wzorem

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle \quad , \quad (11.30)$$

gdzie symbol  $\langle \rangle$  oznacza średnią zdefiniowaną we wzorze (11.16). Wykorzystując ten wzór możemy zapisać

$$S = -k_B \text{Tr}(\rho \ln \rho) \quad . \quad (11.31)$$

W bazie diagonalizującej  $\rho$  jedno z sumowań możemy wykonać dzięki proporcjonalności elementu macierzowego  $\rho_{nm}$  do delty Kroneckera  $\delta_{m,n}$ , tzn.  $\rho_{nm} = \rho_{nn} \delta_{nm}$  otrzymując

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{n,m} \langle n | \rho | m \rangle \langle m | \ln \rho | n \rangle = \\ &= -k_B \sum_n \langle n | \rho | n \rangle \langle n | \ln \rho | n \rangle = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn} \quad . \end{aligned} \quad (11.32)$$

Wykorzystując postać macierzy gęstości w rozkładzie mikrokanonicznym możemy zapisać

$$\rho_{nn} = \langle n | \left( \frac{1}{\Omega} \sum_{k: E_k \in [E, E + \Delta E]} |k\rangle \langle k| \right) |n\rangle = p_n \quad , \quad (11.33)$$

co prowadzi do następującego wzoru na entropię

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n \quad . \quad (11.34)$$

Na podstawie tego wzoru możemy wywnioskować, że ponieważ

$$p_n \in [0; 1] \Rightarrow \ln p_n \in ]-\infty, 0] \quad , \quad (11.35)$$

to

$$S \geq 0 \quad , \quad (11.36)$$

przy czym równość jest uzyskiwana w przypadku, gdy  $\rho$  opisuje stan czysty.

Tak więc w przypadku kwantowego zespołu mikrokanonicznego otrzymujemy

$$S = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn} = -k_B \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega \quad . \quad (11.37)$$

Jest to wzór analogiczny jak w przypadku klasycznym.

### 11.3 Kwantowy zespół kanoniczny

Podobnie jak w klasycznej mechanice statystycznej znacznie wygodniejszym w użyciu od zespołu mikrokanonicznego jest zespół kanoniczny. W zespole tym prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie własnym  $|i\rangle$  wyraża się wzorem

$$p_i = \frac{1}{Q(T, V, N)} \exp(-\beta E_i) \quad , \quad (11.38)$$

gdzie  $E_i$  jest wartością własną odpowiadającą funkcji własnej  $|i\rangle \equiv -\varphi_i\rangle$

$$H|i\rangle = E_i|i\rangle \quad . \quad (11.39)$$

Wyrażenie na kwantową kanoniczną sumę statystyczną uzyskujemy z warunku normalizacji

$$\sum_i p_i = 1 \quad \Rightarrow \quad Q(T, V, N) = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad , \quad (11.40)$$

przy czym należy pamiętać, iż sumowanie następuje po wszystkich stanach własnych. Wykorzystując unormowanie funkcji falowych możemy wzór ten zapisać w postaci równoważnej

$$Q(T, V, N) = \sum_i \exp(-\beta E_i) = \sum_i \langle i | \exp(-\beta H) | i \rangle = \text{Tr}(\exp(-\beta H)) \quad . \quad (11.41)$$

Macierz gęstości w tym przypadku wyraża się jako

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_i w_i P_{\varphi_i} = \sum_i p_i |i\rangle \langle i| = \sum_i \frac{1}{Q(T, V, N)} \exp(-\beta E_i) |i\rangle \langle i| = \\ &= \frac{1}{Q(T, V, N)} \sum_i \exp(-\beta H) |i\rangle \langle i| = \frac{1}{Q(T, V, N)} \exp(-\beta H) \quad . \end{aligned} \quad (11.42)$$

Analogicznie jak w przypadku klasycznym można pokazać, że

$$F = -k_B T \ln Q(T, V, N) \quad . \quad (11.43)$$

Rozkład kanoniczny można - podobnie jak klasycznie - wyprowadzić z rozkładu mikrokanonicznego rozważając zespół układów w kontakcie z termostatem. Hamiltonian opisujący pełny układ ( $\tilde{H}$ ) jest sumą hamiltonianów odpowiadających badanemu układowi ( $H$ ) oraz termostatowi ( $H'$ ) (zaniedbujemy oddziaływanie między układem i termostatem)

$$\tilde{H} = H + H' \quad . \quad (11.44)$$

Dzięki powyższemu wzorowi funkcja falowa pełnego układu separuje się na część odpowiadającą układowi oraz termostatowi

$$\Psi_{i,\alpha} = \varphi_i \varphi'_\alpha \quad , \quad (11.45)$$

przy czym

$$H\varphi_i = E_i\varphi_i \quad , \quad (11.46)$$

$$H'\varphi'_\alpha = E'_\alpha\varphi'_\alpha \quad . \quad (11.47)$$

Energia całego układu jest równa sumie energii układu i termostatu

$$\tilde{E}_{i,\alpha} = E_i + E'_\alpha \quad (11.48)$$

Macierz gęstości układu :

$$\begin{aligned} \rho &= \text{Tr}_{\text{termostat}} \rho = \text{Tr}_{\text{termostat}} \left( \sum_{i,\alpha} p_{i,\alpha} P_{\Psi_{i,\alpha}} \right) = \\ &= \sum_{\beta} \langle \beta | \sum_i \sum_{\alpha} p_{i,\alpha} |i, \alpha\rangle \langle i, \alpha | \beta \rangle = \\ &= \sum_{\beta} \sum_i \sum_{\alpha} p_{i,\alpha} \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle |i\rangle \langle i| = \sum_i \sum_{\alpha} p_{i,\alpha} |i\rangle \langle i| = \\ &= \sum_i \left( \sum_{\alpha} p_{i,\alpha} \right) |i\rangle \langle i| = \sum_i p_i |i\rangle \langle i| \quad , \end{aligned} \quad (11.49)$$

gdzie

$$p_i = \sum_{\alpha} p_{i,\alpha} \quad . \quad (11.50)$$

Wykonanie w powyższym wzorze sumowania po stanach termostatu prowadzi do wzoru

$$p_i = \sum_{\alpha} \frac{1}{\Omega(\tilde{E})} = \frac{\Omega(\tilde{E} - E_i)}{\Omega(\tilde{E})} \quad , \quad (11.51)$$

który po wykorzystaniu związku  $\Omega(\tilde{E}) = \exp(S(\tilde{E})/k_B)$  można przekształcić - podobnie jak w przypadku klasycznym - do wyrażenia (11.38).

## 11.4 Kwantowy zespół wielki kanoniczny

W analogii do przypadku klasycznego rozważamy zespół statystyczny układów, których stan makroskopowy określony jest przez temperaturę, objętość i potencjał chemiczny. Każdy układ należący do zespołu wielkiego kanonicznego pozostaje w kontakcie z termostatem oraz ze zbiornikiem cząsteczek. Prawdopodobieństwo tego, że układ zespołu jest w stanie  $N$ -cząsteczkowym o energii  $E_{N,i}$  dane jest wzorem

$$p_{N,i} = \frac{1}{\Xi(T, V, \mu)} \exp(-\beta(E_{N,i} - \mu N)) \quad . \quad (11.52)$$

Kwantową wielką kanoniczną sumę statystyczną  $\Xi(T, V, \mu)$  wyznaczamy z warunku unormowania

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_i p_{N,i} = 1 \Rightarrow \Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp(-\beta(E_{N,i} - \mu N)) \quad . \quad (11.53)$$

Można ją zapisać w postaci równoważnej

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \langle N, i | \exp(-\beta(E_{N,i} - \mu N)) | N, i \rangle = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \langle N, i | \exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})) | N, i \rangle = \text{Tr}(\exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}))) \quad .\end{aligned}\tag{11.54}$$

Korzystając z definicji entropii (11.30) można sprawdzić, że - identycznie jak w przypadku klasycznym -

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) \quad .\tag{11.55}$$

## 11.5 Trzecia zasada termodynamiki

Trzecia zasada termodynamiki w sformułowaniu Plancka głosi, że entropia układu zamkniętego posiada tę samą wartość  $S_0 = 0$  dla wszystkich stanów scharakteryzowanych przez  $T = 0$ . Matematycznie możemy to wyrazić jako

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, Q) = 0 \quad ,\tag{11.56}$$

gdzie  $Q$  oznacza dodatkowy parametr (parametry) służące do określenia stanu układu. Ponieważ trzecia zasada termodynamiki dotyczy właściwości układów w niskich temperaturach to wiąże się ona z kwantową naturą tych układów.

Rozważmy  $N$  - cząsteczkowy układ znajdujący się w niskiej, lecz różnej od zera temperaturze. Załóżmy, że widmo energii jest scharakteryzowane przez poziom podstawowy  $E_0 = 0$  o degeneracji  $g_0$  oraz pierwszy poziom wzbudzony o energii  $E_1 = \Delta > 0$  o degeneracji  $g_1$ . Kanoniczna suma statystyczna wyraża się więc wzorem

$$Q \simeq \sum_i \exp(-\beta E_i) = g_0 + g_1 \exp(-\beta \Delta) \quad ,\tag{11.57}$$

gdzie - w granicy niskich temperatur - pominęliśmy wkłady od stanów, którym odpowiadają energie wyższe od  $\Delta$ . Prowadzi to do następującego wzoru na energię swobodną Helmholtza

$$F = -k_B T \ln Q \simeq -k_B T \ln (g_0 + g_1 \exp(-\beta \Delta)) \quad ,\tag{11.58}$$

oraz na entropię w niskich temperaturach

$$\begin{aligned}S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \simeq \\ &= k_B \ln \left( g_0 + g_1 \exp \left( -\frac{\Delta}{k_B T} \right) \right) + k_B T \frac{\exp \left( -\frac{\Delta}{k_B T} \right)}{g_0 + g_1 \exp \left( -\frac{\Delta}{k_B T} \right)} g_1 \frac{\Delta}{k_B T} \simeq \\ &= k_B \left( \ln g_0 + \frac{g_1}{g_0} \exp \left( -\frac{\Delta}{k_B T} \right) + \frac{g_1}{g_0} \frac{\Delta}{k_B T} \left( 1 - \frac{g_1}{g_0} \exp \left( -\frac{\Delta}{k_B T} \right) \right) \exp \left( -\frac{\Delta}{k_B T} \right) \right) \simeq \\ &= k_B \left( \ln g_0 + \frac{g_1}{g_0} \exp \left( -\frac{\Delta}{k_B T} \right) \left( 1 + \frac{\Delta}{k_B T} \right) \right) \quad ,\end{aligned}\tag{11.59}$$

skąd otrzymujemy

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = k_B \ln g_0 \quad .\tag{11.60}$$

Wartość entropii w temperaturze zera bezwzględnej jest proporcjonalna do logarytmu degeneracji poziomu podstawowego. Zauważmy, że gdy poziom podstawowy jest niezdegenerowany ( $g_0 = 1$ ) to

$$S(T = 0) = 0 \quad , \quad (11.61)$$

czyli otrzymujemy uzasadnienie postulatu Plancka.

Powyższa dyskusja właściwości entropii w przypadku gdy  $T = 0$ , choć formalnie poprawna, nie uwzględnia pewnych istotnych aspektów zachowania się układu termodynamicznego w granicy niskich temperatur. Odwołuje się ona do właściwości układu dokładnie w  $T = 0$  a należy pamiętać, że trzecia zasada została sformułowana w oparciu o obserwacje doświadczalne a te dotyczą właściwości układów w niskich ale niezerowych temperaturach. W szczególności dyskusja trzeciej zasady powinna jakoś uwzględniać fakt, że badane układy makroskopowe mogą przebywać w ogromnej liczbie stanów mikroskopowych zgodnych z zadaniem stanem makroskopowym. Jako prostego modelu wskazującego na znaczenie tego rodzaju uwag można użyć układu składającego się z  $N = 10^{19}$  wzajemnie nie oddziałujących i rozróżnialnych cząteczek, każda spośród których może przebywać w jednym z dwóch niezdegenerowanych stanów odpowiednio o energiach 0 oraz  $\Delta > 0$ . Parametr  $\Delta$  wyznaczy naturalną skalę energii. Obliczenie kanonicznej sumy statystycznej  $Q(T, N) = [1 + \exp(-\Delta/k_B T)]^N$  prowadzi do następującego wzoru na bezwymiarową entropię na jedną cząsteczkę

$$S(T, N)/Nk_B = \ln[1 + \exp(-\Delta/k_B T)] + \frac{\Delta/k_B T}{1 + \exp(\Delta/k_B T)} \quad . \quad (11.62)$$

Określona powyższym wzorem entropia zmienia się monotonicznie w funkcji bezwymiarowej temperatury  $k_B T/\Delta$  w granicach od  $\ln 2 \simeq 0.69$  dla  $k_B T/\Delta = \infty$  do 0 dla  $k_B T/\Delta = 0$ . Np. dla  $k_B T/\Delta = 0.05$  wartość entropii wynosi  $4 \times 10^{-8}$  co jest wartością zanedbywalną w porównaniu z jej maksymalną wartością i można by wobec tego sądzić, że w tej temperaturze układ praktycznie znajduje się w stanie podstawowym. To przypuszczenie możemy zweryfikować obliczając dla wybranej temperatury  $k_B T/\Delta = 0.05$  prawdopodobieństwo tego, iż układ znajduje się w stanie podstawowym. Wynosi ono  $p_0 = [1 + \exp(-\Delta/k_B T)]^{-N} \approx 10^{-10^{10}} = 0$ . Tak więc mimo, iż w danej temperaturze układ nie znajduje się w stanie podstawowym to jego entropia jest praktycznie równa zeru.

Przy okazji zwróćmy uwagę, że trzecia zasada termodynamiki - podobnie jak pozostałe - jest sformułowana całkiem ogólnie i nie odwołuje się do żadnych specyficznych właściwości konkretnego układu. Dlatego rozważana jest granica  $T = 0$  a nie - jak by to mogło być dla badanego modelu - przypadek  $k_B T/\Delta \ll 1$ .





## Rozdział 12

# Zastosowania kwantowej mechaniki statystycznej

### 12.1 Kwantowe gazy doskonałe - wprowadzenie

Najprostszym modelem rozważanym w ramach kwantowej mechaniki statystycznej jest - podobnie jak w przypadku klasycznym - gaz doskonały. Operator Hamiltona układu  $N$  identycznych, jednoatomowych cząsteczek gazu doskonałego ma postać

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \quad , \quad (12.1)$$

gdzie  $\hat{p}_i$  oznacza operator pędu  $i$ -tej cząsteczki. Zauważmy, że w ogólności cząstki są obdarzone spinem. Jednak energia kinetyczna nie zależy od spinów cząsteczek; współrzędne spinowe w hamiltonianie wchodzą jedynie do wyrazów związanych z energią potencjalną, które nie występują w przypadku gazów doskonałych.

Hamiltonian powyższy jest sumą hamiltonianów jednocząsteczkowych i funkcja falowa całego układu może być wyrażona jako odpowiednio zsymetryzowany iloczyn jednocząsteczkowych funkcji falowych. Jednocząsteczkowa funkcja falowa jest w pełni scharakteryzowana poprzez podanie wartości własnej operatora pędu  $\vec{p}$  oraz rzutu spinu na wybraną oś, np.  $s_z$ . W dalszej części rozdziału stany jednocząsteczkowe będziemy oznaczać symbolicznie indeksem  $k$

$$k = (\vec{p}, s_z) \quad . \quad (12.2)$$

Stan układu  $N$  nieoddziałujących cząsteczek może być określony w sposób jednoznaczny poprzez podanie liczb  $\{n_k\}$  określających obsadzenia poszczególnych stanów jednocząsteczkowych  $k$ . Całkowita energia układu  $E$  i liczba cząsteczek  $N$  wyrażają się w następujący sposób poprzez  $\{n_k\}$

$$E = \sum_k n_k \epsilon_k \quad , \quad (12.3)$$

$$N = \sum_k n_k \quad , \quad (12.4)$$

gdzie sumowanie jest przeprowadzane po stanach jednocząsteczkowych i  $\epsilon_k$  oznacza energię  $k$ -tego stanu.

Dopuszczalne wartości  $n_k$  są zależne od rodzaju cząsteczek tworzących rozpatrywany gaz doskonały. Wszystkie występujące w przyrodzie układy identycznych cząsteczek możemy podzielić na dwie grupy:

- układy cząsteczek o spinie całkowitym (całkowita krotność  $\hbar$ ). Układy takie są opisywane funkcją symetryczną względem przestawienia współrzędnych dowolnej pary cząsteczek. Cząsteczki takie nazywamy bozonami, a statystykę je opisującą statystyką Bosego-Einsteina. W przypadku bozonów liczba obsadzeń stanu jednocząsteczkowego może być dowolna

$$n_k \in \{0, 1, 2, \dots\} \quad ; \quad (12.5)$$

- układy cząsteczek o spinie połówkowym (nieparzystej krotności  $\frac{\hbar}{2}$ ). Układy takie są opisywane funkcją antysymetryczną względem przestawienia współrzędnych dowolnej pary cząsteczek. Cząsteczki takie nazywamy fermionami, a statystykę je opisującą statystyką Fermiego-Diraca. Wobec zakazu Pauliego dla fermionów dozwolone jest wyłącznie jednokrotne obsadzenie danego stanu jednocząsteczkowego tzn.

$$n_k \in \{0, 1\} \quad . \quad (12.6)$$

Wyprowadzimy teraz postać tzw. rozkładów Fermiego-Diraca i Bosego-Einsteina. Są to wzory określające średnią liczbę cząsteczek  $\langle n_r \rangle$  obsadzających określony stan jednocząsteczkowy  $r$  w zadanych warunkach makroskopowych. Uśrednienie zostanie przeprowadzone w ramach wielkiego zespołu kanonicznego. Wielką kanoniczną sumę statystyczną  $\Xi(T, V, \mu)$  przepiszemy wykorzystując wzory (12.3) oraz (12.4) oraz stosując oznaczenie aktywności  $z = \exp(\beta\mu)$ . W ten sposób otrzymamy

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i z^N \exp(-\beta E_{N,i}) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_k n_k = N}} z^{\sum_k n_k} \exp\left(-\beta \left(\sum_k n_k \epsilon_k\right)\right) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_n n_k = N}} \prod_k (z \cdot \exp(-\beta \epsilon_k))^{n_k} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \prod_k (z \exp(-\beta \epsilon_k))^{n_k} = \prod_k \left(\sum_{n_k} (z \exp(-\beta \epsilon_k))^{n_k}\right) \quad . \end{aligned} \quad (12.7)$$

Uwzględniając dopuszczalne zakresy zmienności  $n_k$  uzyskujemy

$$\Xi(T, V, \mu) = \begin{cases} \prod_k (1 - z \cdot \exp(-\beta \epsilon_k))^{-1} & \text{dla statystyki B.-E.} \\ \prod_k (1 + z \exp(-\beta \epsilon_k)) & \text{dla statystyki F.-D.} \end{cases} \quad (12.8)$$

i stąd logarytm naturalny wielkiej kanonicznej sumy statystycznej wynosi odpowiednio

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = \begin{cases} - \sum_k \ln(1 - z \cdot \exp(-\beta \epsilon_k)) & \text{dla B.E.} \\ + \sum_k \ln(1 + z \cdot \exp(-\beta \epsilon_k)) & \text{dla F.D.} \end{cases} \quad (12.9)$$

Zwóćmy uwagę, że uzyskane powyżej wzory dla bozonów mają sens gdy

$$\exp(\beta(\mu - \epsilon_k)) < 1 \quad , \quad (12.10)$$

czyli

$$\mu < \epsilon_k \quad . \quad (12.11)$$

Ponieważ nierówność powyższa musi być spełniona dla wszystkich stanów, w tym dla stanu podstawowego o energii 0 więc

$$\mu < 0 \quad . \quad (12.12)$$

Potencjał chemiczny doskonałego gazu bozonów jest ujemny. Przy okazji zwróćmy uwagę, że potencjał chemiczny doskonałego gazu fermionów może przyjmować dowolne wartości.

Średnia liczba cząsteczek układu w zadanym stanie makroskopowym określonym przez  $T, V, \mu$

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N \cdot z^N Q(T, V, N)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q(T, V, N)} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(T, V, \mu) = \begin{cases} \sum_k (\exp(\beta(\epsilon_k - \mu)) - 1)^{-1} & \text{dla B.-E.} \\ \sum_k (\exp(\beta(\epsilon_k - \mu)) + 1)^{-1} & \text{dla F.-D.} \end{cases} \quad (12.13)$$

Podobnie można obliczyć średnią liczbę cząsteczek w stanie jednocząsteczkowym  $r$

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_k n_k = N}} n_r \exp(-\beta \sum_k n_k \epsilon_k) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \ln \Xi \quad , \quad (12.14)$$

skąd wynikają następujące wzory na średnie liczby obsadzeń

$$\langle n_r \rangle = \begin{cases} (\exp(\beta(\epsilon_r - \mu)) - 1)^{-1} & \text{dla B.-E.} \\ (\exp(\beta(\epsilon_r - \mu)) + 1)^{-1} & \text{dla F.-D.} \end{cases} \quad (12.15)$$

Obecnie rozważymy granicę dużej objętości układu, w której sumowanie po stanach jednocząsteczkowych we wzorach

$$\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle \quad , \quad (12.16)$$

$$\langle E \rangle = \sum_k \epsilon_k \langle n_k \rangle \quad . \quad (12.17)$$

zostaje zastąpione przez całkowanie po pędach i sumowanie po stanach spinowych.

Rozważmy dla uproszczenia gaz zamknięty w prostopadłościennym pudle o krawędziach mających odpowiednio długości  $L_x, L_y, L_z$ . W przypadku okresowych warunków brzegowych wartości własne operatora pędu wyrażają się wzorem

$$\vec{p} = h \left( \frac{n_x}{L_x}, \frac{n_y}{L_y}, \frac{n_z}{L_z} \right) \quad , \quad (12.18)$$

gdzie  $n_x, n_y, n_z$  są liczbami całkowitymi. Zauważmy, że w granicy dużych objętości widmo  $\vec{p}$  staje się ciągłe. Wówczas

$$\frac{1}{L_x L_y L_z} \sum_{\vec{p}} = \frac{1}{L_x L_y L_z} \sum_{p_x} \sum_{p_y} \sum_{p_z} \rightarrow \frac{1}{h^3} \int dp_x \int dp_y \int dp_z = \frac{1}{h^3} \int d\vec{p} \quad (12.19)$$

albo

$$\frac{1}{V} \sum_k = \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} \sum_{s_z=-s}^s \rightarrow \frac{1}{h^3} \sum_{s_z=-s}^s \int d\vec{p} \quad . \quad (12.20)$$

Jeśli funkcja podcałkowa w powyższym wzorze jest niezależna od zmiennej spinowej to można po tej zmiennej wysumować uzyskując

$$\frac{1}{V} \sum_k \rightarrow \frac{g}{h^3} \int d\vec{p} \quad , \quad (12.21)$$

gdzie czynnik  $g = 2s + 1$  określa w tym przypadku degenerację spinową poziomu energii.

W sytuacji, gdy funkcja podcałkowa nie zależy od orientacji wektora pędu (zależy wyłącznie od długości tego wektora) uzyskujemy

$$\frac{1}{V} \sum_k \rightarrow \frac{4\pi g}{h^3} \int dp p^2 \quad (12.22)$$

lub po zamianie zmiennej całkowania  $p^2 = 2m\epsilon$

$$\frac{1}{V} \sum_k \rightarrow 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int d\epsilon \epsilon^{1/2} \quad (12.23)$$

Wielkość  $\Upsilon(\epsilon) = 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$ , która określa liczbę stanów jednocząstkowych przypadających (na jednostkę objętości w granicy dużych objętości) na jednostkowy przedział energii zwana jest gęstością stanów. Tak więc

$$\frac{1}{V} \sum_k \rightarrow \int \Upsilon(\epsilon) d\epsilon \quad (12.24)$$

Średnią liczbę cząsteczek o pędach zawartych w infinytymalnym przedziale między  $\vec{p}$  a  $\vec{p} + d\vec{p}$  można wyrazić wzorem

$$\frac{1}{V} dN_{\vec{p}} = \frac{1}{h^3} g \frac{1}{\exp(\beta\epsilon_{\vec{p}}) \mp 1} d\vec{p} \quad (12.25)$$

Z kolei średnią liczbę cząsteczek o bezwzględnej wartości pędu pomiędzy  $p$  a  $p + dp$  można dzięki powyższemu wzorom zapisać w następujący sposób

$$\frac{1}{V} dN_p = \frac{4\pi g}{h^3} \frac{p^2 dp}{\exp(\beta(\epsilon_p - \mu)) \mp 1} \quad (12.26)$$

Wzór ten jest odpowiednikiem rozkładu Maxwella w klasycznej mechanice statystycznej

$$\frac{1}{V} dN_{p,M} = \frac{4\pi g}{h^3} n \lambda^3 p^2 \exp(-\beta\epsilon_p) dp \quad (12.27)$$

Zauważmy, że w przypadku gdy  $\exp(\beta\mu) \ll 1$

$$\frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_p - \mu)) \mp 1} \approx \exp(\beta\mu) \exp(-\beta\epsilon_p) \quad (12.28)$$

i utożsamiając  $\exp(\beta\mu)$  z  $n\lambda^3$  uzyskujemy ze wzoru kwantowego wzór klasyczny. Zwróćmy uwagę, że w granicy  $\exp(\beta\mu) \ll 1$  otrzymujemy rzeczywiście - dla gazu posiadającego wyłącznie postępowe stopnie swobody -

$$\begin{aligned} N &= \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \exp(\beta\mu) \exp(-\beta\epsilon_k) = \\ &= \exp(\beta\mu) \frac{V}{h^3} \int \exp(-\beta\epsilon_p) d\vec{p} = \exp(\beta\mu) \frac{V}{\lambda^3} \end{aligned} \quad (12.29)$$

i stąd otrzymujemy

$$\exp(\beta\mu) = \lambda^3 \frac{N}{V} = \lambda^3 n \quad (12.30)$$

czyli 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.

Wzór (12.30) pokazuje, że potencjał chemiczny klasycznego gazu doskonałego jest ujemny. Pojawia się pytanie, czy informacje o znaku potencjału chemicznego doskonałego gazu fermionów lub bozonów otrzymane na podstawie analizy średniej liczby obsadzeń można uzupełnić w obszarze niskich temperatur o pewne dodatkowe elementy. Twierdzącą odpowiedź na to pytanie przynosi analiza termodynamicznej definicji (3.20) potencjału chemicznego. Wróćmy do niej w podrozdziałach 11.3 (fermiony) oraz 11.4 (bozony). W przypadku klasycznego gazu doskonałego definicja ta wskazuje na ujemność potencjału chemicznego. Rzeczywiście, dodanie do układu cząstki o dodatniej energii zwiększa liczbę mikrostanów dostępnych dla układu i wobec tego powoduje zwiększenie jego entropii. Aby tego uniknąć i - tak jak tego chce termodynamiczna definicja potencjału chemicznego (3.20) nie zmieniać entropii układu w trakcie dodawania cząstki - należy jednocześnie zmniejszyć energię układu, tj.  $\Delta U < 0$ . Oznacza to, że  $\mu < 0$ .

Wyprowadzimy teraz równania stanu gazów doskonałych bozonów oraz fermionów w granicy dużej objętości układu. W tym celu wraz ze wzorami na średnią liczbę cząsteczek oraz energię układu, którego stan makroskopowy jest określony przez  $T, V, \mu$

$$N = \frac{4\pi gV}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2}{\exp(\beta(\epsilon_p - \mu)) \mp 1} dp = \frac{2^{\frac{5}{2}} \pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) \mp 1} d\epsilon \quad , \quad (12.31)$$

$$U = \int_0^\infty \epsilon dN_\epsilon = \frac{2^{\frac{5}{2}} \pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) \mp 1} d\epsilon \quad , \quad (12.32)$$

rozważymy wyrażenie na potencjał wielki kanoniczny  $\Omega = -k_B T \ln \Xi = -pV$

$$\begin{aligned} \beta pV &= \mp \frac{2^{\frac{5}{2}} \pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 \mp \exp(-\beta(\epsilon - \mu))) d\epsilon = \\ &= \frac{2}{3} \beta \frac{2^{\frac{5}{2}} \pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}} (\mp \exp(-\beta(\epsilon - \mu)))}{1 \mp \exp(-\beta(\epsilon - \mu))} d\epsilon = \\ &= \frac{2}{3} \beta \frac{2^{\frac{5}{2}} \pi g V m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) \mp 1} d\epsilon \quad . \end{aligned} \quad (12.33)$$

Porównując ze wzorem na energię wewnętrzną uzyskujemy

$$pV = \frac{2}{3} U \quad , \quad (12.34)$$

czyli związek energii wewnętrznej z ciśnieniem i objętością jest taki sam jak w przypadku klasycznego gazu doskonałego.

Aby wyprowadzić wzór określający ciśnienie gazu doskonałego bozonów i fermionów w funkcji ich gęstości i temperatury musimy znaleźć jawną postać całki występującej we wzorze (12.31)

$$I = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) \mp 1} d\epsilon \quad (12.35)$$

po to, by wyznaczyć stąd aktywność  $z$  w funkcji gęstości  $n$  i temperatury  $T$  a następnie wstawić ją do wyrażenia na ciśnienie we wzorze (12.33). Po dokonaniu zamiany zmiennych

$$I = \frac{1}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty z \frac{x^{\frac{1}{2}}}{\exp(x) \mp z} dx \quad (12.36)$$

możemy w interesującej nas granicy  $z \ll 1$  rozwinąć wyrażenie podcałkowe w szereg względem potęg  $z$ . Uzyskujemy w ten sposób - z dokładnością do wyrazów kwadratowych w  $z$  -

$$I \approx \frac{z}{\beta^{3/2}} \left( \int_0^\infty x^{1/2} \exp(-x) dx \pm z \int_0^\infty x^{1/2} \exp(-2x) dx \right) = z \left( \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \pm z s^{-3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \right) . \quad (12.37)$$

Po podstawieniu wyrażenia do wzoru na  $N$  uzyskujemy

$$n\lambda^3 = gz \pm \frac{gz^2}{2^{3/2}} . \quad (12.38)$$

W oparciu o ten wzór wyznaczmy postać aktywności w funkcji  $n$  i  $T$ . Zakładamy, że z dokładnością do wyrazów kwadratowych w  $n$

$$z = \frac{n\lambda^3}{g} + \alpha n^2 + O(n^3) , \quad (12.39)$$

gdzie współczynnik  $\alpha$  należy wyznaczyć. Po podstawieniu do wzoru (12.38) uzyskujemy

$$\alpha = \mp \frac{\lambda^6}{2^{3/2} g^2} + O(n) , \quad (12.40)$$

co daje następującą postać rozwinięcia wirialnego aktywności

$$z = \frac{n\lambda^3}{g} \mp \frac{n^2 \lambda^6}{g^2 2^{3/2}} + O(n^3) . \quad (12.41)$$

Analogicznego rozwinięcia jak w (12.37) dokonamy w całce określającej ciśnienie we wzorze (12.33)

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp(\beta\epsilon)z^{-1} \mp 1} d\epsilon = \frac{1}{\beta^{5/2}} z \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}}}{\exp(x) \mp z} dx = \\ &= \frac{z}{\beta^{\frac{5}{2}}} \left( \int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} \exp(-x) dx \pm z \int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} \exp(-2x) dx + O(z^2) \right) = \\ &= \frac{z}{\beta^{\frac{5}{2}}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \left( 1 \pm \frac{z}{2^{\frac{5}{2}}} + O(z^2) \right) . \end{aligned} \quad (12.42)$$

Podstawiając postać aktywności (12.39) uzyskujemy następujący wzór na ciśnienie

$$p = nk_B T \left( 1 \mp \frac{n\lambda^3}{g} \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \right) + O(n^3) , \quad (12.43)$$

gdzie górny znak odnosi się do bozonów a dolny do fermionów. Oznacza to że w granicy  $n\lambda^3 \ll 1$ , w tych samych warunkach makroskopowych określonych przez temperaturę i gęstość ciśnienie gazu fermionów jest większe od ciśnienia klasycznego gazu doskonałego zaś ciśnienie gazu bozonów jest od niego mniejsze. Efekt ten jest konsekwencją statystyk kwantowych, w szczególności zakazu Pauliego.

## 12.2 Promieniowanie ciała doskonale czarnego

Pod pojęciem ciała doskonale czarnego rozumiemy ciało, którego współczynnik absorpcji jest równy jedności dla każdej długości fali. Jako model takiego ciała będziemy traktować wnękę o ściankach

mających maksymalnie duży współczynnik absorpcji oraz posiadającą znikomo mały w stosunku do jej wielkości otwór, który umożliwia obserwację promieniowania wypełniającego wnękę. Ścianki wnęki, pozostające w temperaturze  $T$ , pochłaniają padające promieniowanie elektromagnetyczne, jak również je emitują. Promieniowanie wypełniające wnękę może być traktowane jako gaz fotonów. Ze względu na liniowość równań elektrodynamiki przy dodatkowym założeniu o słabym oddziaływaniu ze ściankami wnęki (jest ono jednak niezbędne do zapewnienia stanu równowagi) możemy przyjąć, iż jest to gaz doskonały. Na skutek tego oddziaływania (absorpcji i emisji) liczba cząstek gazu jest zmienna - musimy znaleźć stan równowagi przy ustalonych temperaturze  $T$  i objętości  $V$ . Wynika stąd żądanie minimalizacji  $F$  przy ustalonych  $T$  i  $V$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0 \Rightarrow \mu = 0 \quad , \quad (12.44)$$

a zatem potencjał chemiczny gazu fotonów wynosi zero. Jest to największa wartość jaką może przyjąć potencjał chemiczny doskonałego gazu bozonów. Pamiętając, że dowolna liczba fotonów może obsadzać stan jednocząsteczkowy  $l = (\vec{k}, \alpha)$ , gdzie  $\vec{k}$  oznacza wektor falowy, zaś  $\alpha$  - kierunek polaryzacji, dochodzimy do wniosku, że średnia liczba fotonów w danym stanie  $l$  dana jest wzorem Bosego-Einsteina

$$\langle n_l \rangle = \frac{1}{\exp(\beta \epsilon_l) - 1} \quad , \quad (12.45)$$

gdzie zgodnie z warunkiem (12.44) potencjał chemiczny położyliśmy równy zero. Uwzględniając wzór na energię fotonu  $\epsilon_l = \hbar \omega_l$  uzyskujemy tzw. rozkład Plancka

$$\langle n_l \rangle = \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega_l) - 1} \quad . \quad (12.46)$$

Wzór na średnią liczbę fotonów we wnęce otrzymujemy wysumowując po wszystkich możliwych stanach jednocząsteczkowych

$$\sum_l f(\epsilon_l) = \sum_{\vec{k}} \sum_{\epsilon} f(\epsilon_{\vec{k}}) = 2 \sum_{\vec{k}} f(\epsilon_{\vec{k}}) \quad , \quad (12.47)$$

gdzie w przypadku  $f(\epsilon_l) = \langle n_l \rangle$  wykorzystaliśmy fakt, iż energia fotonu nie zależy od polaryzacji. Dla dużego układu sumowanie można zastąpić całkowaniem otrzymując

$$\sum_l f(\epsilon_l) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int f(\epsilon_{\vec{k}}) d\vec{k} \quad . \quad (12.48)$$

Ponieważ energia zależy jedynie od modułu wektora falowego  $\epsilon_l = \hbar \omega_l = \hbar c k$  to po wycalkowaniu po kątach uzyskujemy

$$2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int f(\hbar c k) k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \int f(\hbar c k) k^2 dk \quad . \quad (12.49)$$

Wprowadzając częstość jako zmienną całkowania otrzymujemy wzór na średnią ilość fotonów w przedziale częstości  $\omega$  do  $\omega + d\omega$

$$\frac{dN_\omega}{d\omega} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \quad . \quad (12.50)$$

Całkowitą liczbę fotonów uzyskamy całkując powyższy wzór po wszystkich możliwych wartościach częstości

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} = \frac{V (k_B T)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2}{\exp(x) - 1} dx = \frac{V (k_B T)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \zeta(3) \Gamma(3) \approx 2,4 \frac{V (k_B T)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \quad , \quad (12.51)$$

gdzie posłużyliśmy się funkcją dzeta Riemanna  $\zeta(z) = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-z}$ ,  $z > 0$ .

Mnożąc  $dN_{\omega}$  we wzorze (12.50) przez energię fotonu o częstotliwości  $\omega$  uzyskujemy wzór Plancka określający widmową gęstość energii, tzn. ilość energii gazu fotonów przypadającą na przedział częstotliwości  $d\omega$

$$\frac{d\mathcal{E}_{\omega}}{d\omega} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} . \quad (12.52)$$

Wyznamy położenie maksimum gęstości widmowej. Warunek na ekstremum ma postać

$$0 = \left( \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right)' = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{3\omega^2(\exp(\beta\hbar\omega) - 1) - \beta\hbar^3 \omega^3 \exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} . \quad (12.53)$$

Dwa rozwiązania  $\omega = 0$  i  $\omega = \infty$  odpowiadają położeniom minimów. Pierwsza pochodna zmienia znak w punkcie  $\omega_{max}$  spełniającym warunek

$$3(\exp(\beta\hbar\omega_{max}) - 1) - \beta\hbar\omega_{max} \exp(\beta\hbar\omega_{max}) = 0 \quad (12.54)$$

$$3 - \beta\hbar\omega_{max} = 3 \exp(-\beta\hbar\omega_{max}) .$$

Rozwiązaniem powyższego równania jest

$$\omega_{max} = 2,821 \cdot \frac{k_B T}{\hbar} , \quad (12.55)$$

co oznacza że częstotliwość promieniowania odpowiadającego maksimum gęstości widmowej energii rośnie liniowo z temperaturą. Prawidłowość ta nosi nazwę *prawa przesunięcia Wiena*.

Wzór (12.52) opisuje między innymi widmo promieniowania relikтового, które dociera do Ziemi ze wszystkich kierunków i zostało po raz pierwszy zaobserwowane przez Penziasa i Wilsona w roku 1965. Jest ono interpretowane jako pozostałość po Wielkim Wybuchu. Temperatura odpowiadająca maksimum tego rozkładu wynosi 2.7 K, a długość fali wynosi 1.9 mm.

Rozpatrzmy dwa ważne przypadki graniczne rozkładu Plancka

- $\beta\hbar\omega \ll 1$  - jest to tzw. przypadek małych częstotliwości. W tym przypadku występującą w liczniku funkcję eksponencjalną możemy rozwinąć w szereg Maclaurina z dokładnością do wyrazów liniowych. Uzyskany wzór

$$\frac{d\mathcal{E}_{\omega}}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T , \quad (12.56)$$

który nosi nazwę *wzoru Rayleigha-Jeansa*. Odpowiada on statystyce klasycznej tj. sytuacji gdy na każdy oscylacyjny stopień swobody przypada energia  $k_B T$ . Widzimy, że w granicy  $\omega \rightarrow \infty$  (tzn. tam gdzie wzór powyższy się nie stosuje) widmowa gęstość energii opisywana wzorem Rayleigha-Jeansa staje się rozbieżna. Efekt ten nosi nazwę katastrofy w nadfiolecie.

- $\beta\hbar\omega \gg 1$  - jest to tzw. przypadek dużych częstotliwości. W tym przypadku możemy zaniedbać jedynkę występującą w mianowniku uzyskując tzw. *wzór Wiena*

$$\frac{d\mathcal{E}_{\omega}}{d\omega} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) . \quad (12.57)$$



Wyznamy obecnie różne wielkości termodynamiczne dla gazu fotonów. W tym celu musimy znaleźć postać wielkiego potencjału kanonicznego.

$$\Omega = \frac{1}{\beta} \sum_i \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega_i)) \quad . \quad (12.58)$$

Zamieniamy sumę po  $i$  na całkę analogicznie jak przy wyprowadzaniu wzoru na widmową gęstość energii, po czym zamieniamy zmienną całkowania  $x = \hbar \omega$  i całkujemy przez części

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1}{\beta} \frac{V}{(2\pi)^3} 2 \frac{4\pi}{c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) d\omega = \\ &= \frac{V}{\beta \pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) d\omega = \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - \exp(-x)) dx = \frac{V}{3\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx = \\ &= - \frac{V}{3\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \zeta(4) \Gamma(4) = - \frac{V}{2\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \frac{6\pi^4}{90} = - \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4 \quad , \end{aligned} \quad (12.59)$$

gdzie została wprowadzona stała  $\sigma$

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \quad (12.60)$$

zwana stałą Stefana-Boltzmannna. Ze względu na znikanie potencjału chemicznego potencjał wielki kanoniczny  $\Omega$  jest tożsamy z energią swobodną Helmholtza  $F$

$$F = - \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4 \quad . \quad (12.61)$$

W ten sposób uzyskaliśmy związek podstawowy dla gazu fotonów pozwalający nam wyznaczyć żądane wielkości termodynamiczne. W szczególności

- $S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} VT^3$ ;
- $U = F + T \cdot S = 4 \frac{\sigma}{c} VT^4$ . Zależność energii wewnętrznej gazu fotonów od czwartej potęgi temperatury nosi nazwę prawa Boltzmannna;
- $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = 16 \frac{\sigma}{c} VT^3$ ;
- $p = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4 = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$ . 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  $\epsilon \sim p^2$ ).

## 12.3 Ciepło właściwe ciał stałych

Rozważmy układ  $N$  atomów (jonów) tworzącą pewną trójwymiarową strukturę przestrzenną. W praktyce pod tym pojęciem będziemy rozumieli sieć krystaliczną, choć przedstawiony formalizm może być również użyty np. do szkliv.

Układ taki ma  $3N$  stopni swobody, w tym trzy stopnie swobody ruchu translacyjnego struktury jako całości oraz trzy stopnie swobody ruchu obrotowego struktury jako całości. Pozostałe  $3N - 6$  stopni swobody jest związanych z drganiami atomów tworzących strukturę przestrzenną. Zauważmy, że

pierwsze sześć stopni swobody możemy traktować jako odpowiadające pewnym specyficznym rodzajom drgań o częstości równej zeru. Niezależnie od tego zauważmy, że jeśli  $N$  jest dostatecznie duże to  $3N - 6 \approx 3N$ .

Założmy teraz, że warunki termodynamiczne są tak dobrane by ruch atomów można było modelować jako małe drgania wokół ustalonego położenia równowagi. Wówczas hamiltonian mający ogólną postać

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \Phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (12.62)$$

może być zapisany w postaci

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{R}} \frac{p^2(\vec{R})}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{R}} \vec{u}^T(\vec{R}) \hat{D}(\vec{R} - \vec{R}') \vec{u}(\vec{R}') \quad , \quad (12.63)$$

gdzie sumowanie po  $\vec{R}$  i  $\vec{R}'$  jest przeprowadzane po położeniach równowagi poszczególnych atomów, zaś  $u(\vec{R})$  oznacza wychylenie z położenia równowagi zlokalizowanego w  $\vec{R}$ . Struktura hamiltonianu pozwala twierdzić, że równoważnie można rozważać układ  $3N$  jednowymiarowych kwantowych oscylatorów harmonicznym o częstościach własnych odpowiednio  $\{\omega_i\}_{i=1}^{3N}$  - odpowiadających drganiom własnym układu. W sytuacji, gdy rozważamy sieć krystaliczną, częstości własne możemy numerować w alternatywny sposób. Niech baza (komórka elementarna) sieci Bravaisa tworzącej kryształ zawiera  $r$  atomów, a  $N'$  oznacza liczbę komórek elementarnych tworzących rozpatrywany kryształ. Oczywiście zachodzi związek  $rN' = N$ . Wówczas możemy stosować notację  $\omega_j(\vec{k})$ , gdzie  $\vec{k}$  oznacza wektor falowy danego drgania własnego, zaś  $j \in \overline{1; 3r}$  określa gałąź drgań. Z kursu fizyki ciała stałego wiemy, że spośród  $3r$  gałęzi

- trzy gałęzie odpowiadają drganiom akustycznym - charakteryzującym się częstościami dążącymi liniowo do zera w granicy długofalowej,
- $3(r-1)$  gałęzi odpowiada drganiom optycznym - charakteryzującym się częstościami dążącymi do pewnej niezerowej stałej w granicy długofalowej.

Dzięki przekształceniu sieci krystalicznej w układ niezależnych oscylatorów harmonicznym energię rozważanego układu możemy zapisać jako

$$E(\{n_i\}) = \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \quad , \quad (12.64)$$

gdzie  $n_i$  oznacza stopnień wzbudzenia oscylatora (drgania własnego) o częstości własnej  $\omega_i$ . Kwant energii fali sprężystej nosi nazwę *fononu*. Tą samą nazwą określamy kwaziczastkę, którą dzięki dualizmowi korpuskularno-falowemu możemy zastąpić drgania sieci krystalicznej. Falę sprężystą o energii  $\hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2})$  możemy traktować jak układ  $n_i$  fononów o energii  $\hbar\omega_i$ . Zauważmy, że nawet pod nieobecność fononów mamy pewną energię („energię próżni”). Zagadnienie wyznaczenia ciepła właściwego ciała stałego w przybliżeniu harmonicznym jest więc równoważne z wyznaczaniem ciepła właściwego gazu doskonałego fononów.

Wyznamy energię wewnętrzną gazu fononów

$$U = \langle E \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{3N} \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_i \right\rangle = \sum_{i=1}^{3N} \left( \langle n_i \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_i \quad . \quad (12.65)$$

Jak przed chwilą zauważyliśmy w układzie może występować wiele fononów o tej samej częstości, więc fonony są przykładem bozonów i w powyższym wzorze musimy podstawić  $\langle n_i \rangle$  odpowiadające

statystyce Bosego-Einsteina. Przeprowadzając analizę podobną do poprzedzającej wzór (12.44) stwierdzamy, że potencjał chemiczny gazu fononów jest równy zeru i w konsekwencji

$$U = \frac{1}{2} \hbar \sum_{i=1}^{3N} \omega_i + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{\exp(\beta \hbar \omega_i) - 1} \quad . \quad (12.66)$$

Interesuje nas wyznaczenie ciepła właściwego przy stałej objętości

$$c_V = \frac{N_A}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{R}{N} \sum_{i=1}^{3N} \frac{(\beta \hbar \omega_i)^2 \exp(\beta \hbar \omega_i)}{(\exp(\beta \hbar \omega_i) - 1)^2} \quad . \quad (12.67)$$

Dalsze rachunki wymagają znajomości  $\omega_i$ , czyli tzw. widma fononowego. W zależności od przyjętej jego postaci uzyskujemy różne modele ciała stałego. Przytoczmy tu dwa najpowszechniejsze:

- model Einsteina. W modelu tym zakładamy, że wszystkie częstotliwości fononowe są sobie równe, tzn.

$$\forall_i \omega_i = \omega_E \quad , \quad (12.68)$$

gdzie  $\omega_E$  nosi nazwę *częstotliwości Einsteina*. Założenie to dobrze odpowiada fononom z gałęzi optycznej. Przy takim założeniu

$$c_V = 3R \frac{(\beta \hbar \omega_E)^2 \exp(\beta \hbar \omega_E)}{(\exp(\beta \hbar \omega_E) - 1)^2} \quad . \quad (12.69)$$

Definiując funkcję

$$f_E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (12.70)$$

ciepło właściwe możemy zapisać jako

$$c_V = 3R f_E(\beta \hbar \omega_E) = 3R f_E \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \quad , \quad (12.71)$$

gdzie  $\Theta_E$  zdefiniowane wzorem

$$\Theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B} \quad (12.72)$$

nosi nazwę temperatury Einsteina. W wysokich temperaturach argument funkcji  $f_E$  jest mały, zaś

$$f_E(x) \stackrel{x \ll 1}{\approx} 1 \quad , \quad (12.73)$$

czyli

$$c_V \approx 3R \quad . \quad (12.74)$$

W granicy wysokotemperaturowej model Einsteina przewiduje zachowanie zgodne z prawem Dulonga-Petita. W niskich temperaturach argument funkcji  $f_E$  jest duży

$$c_V \approx x^2 e^{-x} \quad , \quad (12.75)$$

czyli w tym modelu ciepło właściwe w zerze bezwzględnym zanika eksponencjalnie.

- model Debye'a. W modelu tym zakładamy, że widmo fononowe jest ciągłe w zakresie częstotliwości od 0 do  $\omega_D$ , przy czym zachodzi liniowy związek dyspersyjny

$$\omega = \bar{u}_s k \quad , \quad (12.76)$$

gdzie  $\bar{u}_s$  oznacza średnią prędkość dźwięku w badanym układzie. Wyznaczenie tej prędkości jest zagadnieniem z zakresu teorii sprężystości. Przykładowo w ośrodku jednorodnym i izotropowym

$$\frac{3}{\bar{u}_s^3} = \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \quad , \quad (12.77)$$

gdzie  $c_L$  oznacza prędkość podłużnych fal dźwiękowych (deformacje równoległe do kierunku rozchodzenia się fali), zaś  $c_T$  - poprzecznych (deformacje prostopadłe do kierunku rozchodzenia się fali). Poczynione założenia sprawiają, że model Debye'a dobrze opisuje fonony z gałęzi akustycznych.

Założmy teraz, że  $N'$  jest na tyle duże by sumowanie po  $\vec{k}$  można było zastąpić całkowaniem. Wówczas do wyznaczenia ciepła właściwego potrzebna będzie gęstość stanów o energii  $\epsilon$ . Mamy

$$\sum_i \rightarrow \sum_s \sum_{\vec{k}} \rightarrow g \sum_{\vec{k}} \rightarrow g \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \rightarrow g \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int dk k^2 \rightarrow \frac{3V}{2\pi^2} \int dk k^2 \quad , \quad (12.78)$$

czyli

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{\bar{u}_s} \omega^2 \quad . \quad (12.79)$$

Częstość Debye'a wyznaczamy z warunku na całkowitą liczbę modów:

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \quad (12.80)$$

co prowadzi do wyniku

$$\omega_D = \left( \frac{6\pi^2 \bar{u}_s N}{V} \right)^{1/3} \quad (12.81)$$

i

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{9N}{(\omega_D)^3} \omega^2 & \text{dla } \omega \leq \omega_D \\ 0 & \text{dla } \omega > \omega_D \end{cases} \quad . \quad (12.82)$$

Pozwala to wyrazić energię wewnętrzną za pomocą wzoru

$$U = \frac{1}{2} \hbar \frac{9N}{(\omega_D)^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega + \frac{9N}{(\omega_D)^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} d\omega \quad (12.83)$$

Wprowadzając funkcję Debye'a

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} \quad . \quad (12.84)$$

uzyskujemy

$$U = N\epsilon_0 + 3Nk_B D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) \quad , \quad (12.85)$$

gdzie  $\Theta_D$  oznacza temperaturę Debye'a definiowaną poprzez wzór

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \quad . \quad (12.86)$$

W konsekwencji ciepło właściwe

$$c_V = 3R \left( D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) - \frac{\Theta_D}{T} D' \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) \right) \quad (12.87)$$

Zgodnie ze wzorem Debye'a ciepło właściwe jest pewną uniwersalną funkcją stosunku  $\frac{\Theta_0}{T}$ .

Rozważmy granice niskotemperaturową i wysokotemperaturową. W wysokich temperaturach argument funkcji Debye'a jest mały, więc rozwinięcie funkcji podcałkowej i jej odcałkowanie daje

$$D(x) = 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 - \dots \quad (12.88)$$

W najniższym rzędzie

$$c_V \approx 3R \quad , \quad (12.89)$$

więc po raz kolejny otrzymujemy potwierdzenie prawa Dulonga - Petita.

W granicy niskotemperaturowej

$$D(x) = \frac{\pi^4}{5x^3} - 3 \exp(-x) \left( 1 + O\left(\frac{1}{x}\right) \right) \quad , \quad (12.90)$$

więc ciepło właściwe przy zbliżaniu się do temperatury zera bezwzględnej będzie zanikało jak trzecia potęga temperatury. Wynik ten jest zgodny z wynikami doświadczalnymi.

## 12.4 Kondensacja Bosego-Einsteina

Omówimy teraz właściwości doskonałego gazu bozonów w niskich temperaturach. Ponieważ bozonów nie obowiązuje zakaz Pauliego to można się spodziewać, że w niskich temperaturach będą one obsadzały stan o najniższej energii.

Aby przeanalizować ten problem przypomnijmy sobie wielokrotnie już stosowany wzór (12.31) określający średnią liczbę bozonów w układzie o objętości  $V$ , potencjale chemicznym  $\mu$  i temperaturze  $T$

$$N = \int \Upsilon(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon = \frac{2^{5/2} \pi g V m^{3/2}}{\beta^{3/2} h^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\exp(x - \beta\mu) - 1} dx \quad . \quad (12.91)$$

W przypadku  $T \neq 0$  prawa strona powyższego wzoru jest rosnącą funkcją potencjału chemicznego ( $\mu \leq 0$ ), przy czym

- dla  $\mu \rightarrow -\infty$ ,  $N \rightarrow 0$
- dla  $\mu = 0$

$$N(T, \mu = 0, V) = \frac{2^{5/2} \pi g V m^{3/2}}{\beta^{3/2} h^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad . \quad (12.92)$$

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 zatem popełniony został błąd ?

Wzór określający średnią liczbę cząsteczek uzyskany został w wyniku przejścia od sumowania do całkowania. Ponieważ gęstość stanów  $\Upsilon(\epsilon)$  proporcjonalna jest do  $\epsilon^{1/2}$  to pierwszy wyraz sumy (odpowiadający  $\epsilon_k = 0$ ) mnożony jest w granicy ciągłej przez zero co prowadzi do usunięcia go z sumy, podczas gdy w odróżnieniu od wszystkich pozostałych wyrazów ma on w granicy  $\mu \rightarrow 0$  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

$$N = \sum_k \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} = \frac{g}{\exp(-\beta\mu) - 1} + \sum_{\substack{k \\ \epsilon_k \neq 0}} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} =$$

$$\frac{g}{\exp(-\beta\mu) - 1} + \frac{2^{\frac{5}{2}} \pi g m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} d\epsilon \quad . \quad (12.93)$$

Wyznamy teraz wartość całki występującej w powyższym wzorze. W tym celu dokonujemy zamiany zmiennej  $x = \beta\epsilon$  a następnie rozwijamy funkcję podcałkową w szereg

$$I = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} d\epsilon = \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} z}{\exp(x)(1 - \exp(-x)z)} dx =$$

$$\frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \sum_{n=0}^\infty x^{\frac{1}{2}} \exp(-x) z^{n+1} \exp(-nx) dx = \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \sum_{n=0}^\infty x^{\frac{1}{2}} z^{n+1} \exp(-(n+1)x) dx = \quad . \quad (12.94)$$

$$\frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty x^{\frac{1}{2}} z^n \exp(-nx) dx \quad .$$

Dokonyjemy zamiany zmiennych  $y = nx$ , po czym zmieniamy kolejność sumowania i całkowania

$$I = \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty y^{\frac{1}{2}} z^n \exp(-y) n^{-\frac{3}{2}} dy = \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{\frac{3}{2}}} \quad . \quad (12.95)$$

Wprowadzamy oznaczenie

$$g_t(z) = \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^t} \quad , \quad (12.96)$$

co pozwala nam zapisać

$$I = \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) g_{\frac{3}{2}}(z) \quad . \quad (12.97)$$

Ostatecznie średnia gęstość cząsteczek wyraża się wzorem

$$\frac{\lambda^3}{g} n = \frac{\lambda^3}{V} \frac{z}{1-z} + g_{\frac{3}{2}}(z) \quad . \quad (12.98)$$

Wzór powyższy pozwala wyznaczyć aktywność  $z$  jako funkcję temperatury, objętości i średniej liczby cząstek. Ponieważ równanie jest przestępne musimy zastosować przybliżone metody obliczeń. Z własności funkcji  $g_t$  wynika

$$g_{\frac{3}{2}}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2.612 \quad (12.99)$$

oraz

$$\lim_{z \rightarrow 1^-} \frac{dg_{\frac{3}{2}}(z)}{dz} = \infty \quad . \quad (12.100)$$

W zależności od wartości  $\frac{n\lambda^3}{g}$  uzyskujemy zatem

– dla  $\frac{n\lambda^3}{g} < 2.612$  z dokładnością do wyrazów rzędu  $\frac{\lambda^3}{V}$

$$\frac{n\lambda^3}{g} = g_{\frac{3}{2}}(z) \quad , \quad (12.101)$$

czyli

$$z = g_{\frac{3}{2}}^{-1} \left( \frac{n\lambda^3}{g} \right) ; \quad (12.102)$$

– dla  $\frac{n\lambda^3}{g} > 2.612$ , przyjmując

$$z = 1 - \frac{a\lambda^3}{V} + \dots , \quad (12.103)$$

uzyskujemy

$$\frac{n\lambda^3}{g} = \frac{\lambda^3}{V} \frac{1 - \frac{a\lambda^3}{V}}{\frac{a\lambda^3}{V}} + g_{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{a\lambda^3}{V} \right) . \quad (12.104)$$

Wyznaczamy stąd parametr  $a$  :

$$a = \frac{1}{\frac{n\lambda^3}{g} - g_{\frac{3}{2}}(1)} . \quad (12.105)$$

Aktywność wyraża się więc wzorem

$$z = \begin{cases} g_{\frac{3}{2}}^{-1} \left( \frac{n\lambda^3}{g} \right) & \text{dla } T > T_0 \\ 1 - \frac{1}{\frac{n\lambda^3}{g} - g_{\frac{3}{2}}(1)} \frac{\lambda^3}{V} & \text{dla } T < T_0 \end{cases} , \quad (12.106)$$

gdzie graniczną temperaturę wyznaczamy z warunku

$$\frac{n\lambda_0^3}{g} = g_{\frac{3}{2}}(1) . \quad (12.107)$$

Zwróćmy uwagę, że w granicy termodynamicznej  $z = 1$  dla  $T < T_0$ , co jest równoważne  $\mu = 0$ .

Właściwość tę można zrozumieć na podstawie termodynamicznej definicji potencjału chemicznego (3.20). Gdy  $T = 0$  to wszystkie bozony obsadzają stan o najniższej energii  $\epsilon = 0$ . Entropia układu wynosi zero, gdyż tylko jeden mikrokstan jest zgodny z danym makrostanem. Gdy do układu zostanie dodany jeden bozon i to tak by entropia układu nie uległa zmianie to musi on posiadać zerową energię. A zatem  $\Delta U = 0$ , co oznacza  $\mu = 0$ .

Uzyskane wyniki użyjemy do wyznaczenia średniej liczby cząstek obsadzających podstawowy poziom energetyczny. Dla  $T < T_0$

$$\langle n_0 \rangle = g \frac{1 - \frac{a\lambda^3}{V}}{\frac{a\lambda^3}{V}} = g \left[ \frac{V}{a\lambda^3} - 1 \right] \approx g \frac{V}{a} . \quad (12.108)$$

Podstawiamy związek (12.105)

$$\langle n_0 \rangle = \frac{Vg}{\lambda^3} \left( \frac{n\lambda^3}{g} - g_{\frac{3}{2}}(1) \right) = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right] . \quad (12.109)$$

Zarazem liczba cząstek  $N_{wzb}(T)$  obsadzających stany wzbudzone wynosi

$$N_{wzb}(T) = N - \langle n_0 \rangle = N \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (12.110)$$

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 zwrot kondensacja odnosi się do zjawiska zachodzącego w przestrzeni pędów, a nie położeń.

Analogiczne rozumowanie jak przy obliczaniu średniej liczby cząsteczek należy przeprowadzić w trakcie wyznaczania potencjału wielkiego kanonicznego. Otrzymujemy w ten sposób

$$\frac{pV}{k_B T} = - \sum_k \ln(1 - z \exp(-\beta\epsilon)) = -g \ln(1 - z) - \int \Upsilon(\epsilon) \ln(1 - z \exp(-\beta\epsilon)) d\epsilon \quad (12.111)$$

skąd po przekształceniu dostajemy

$$\frac{\beta\lambda^3}{g} p = -\frac{\lambda^3}{V} \ln(1 - z) + g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (12.112)$$

i podstawiając wyznaczoną postać aktywności uzyskujemy zależność

$$p = p(n, T) \quad . \quad (12.113)$$

Poprzednio pokazaliśmy, że dla doskonałych gazów kwantowych zachodzi związek  $pV = 2/3U$ . W związku z tym energia wewnętrzna na jedną cząsteczkę w granicy termodynamicznej dana jest wzorem

$$\frac{U}{N} = \begin{cases} \frac{3}{2} k_B T \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(1) & \text{dla } T < T_0 \\ \frac{3}{2} k_B T \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(z) & \text{dla } T > T_0 \end{cases} \quad , \quad (12.114)$$

zaś ciepło właściwe

$$c_V = \begin{cases} \frac{15}{4} k_B \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(1) & \text{dla } T < T_0 \\ \frac{15}{4} k_B \frac{g}{n\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(z) - \frac{9}{4} k_B \frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g_{\frac{5}{2}}(z)} & \text{dla } T > T_0 \end{cases} \quad . \quad (12.115)$$

Zauważmy, że w  $T = T_0$  ciepło właściwe  $c_V$  jest ciągłe, oraz że jego pochodna po temperaturze w tym punkcie doznaje skoku. Oznacza to, że mamy do czynienia z przemianą fazową trzeciego rodzaju wg klasyfikacji Ehrenfesta.

## 12.5 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 tym przypadku zaniedbujemy wzajemne oddziaływanie elektronów a także ich oddziaływanie z jonami znajdującymi się w węzłach sieci.

Na początek rozważmy temperaturę zera bezwzględnego. Wówczas 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 kwaziklasycznie. Ilość stanów kwantowych ruchu postępowego elektronu o module pędu zawartym między  $p$  i  $dp$  wynosi

$$dN_p = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} \quad . \quad (12.116)$$

Całkowitą liczbę elektronów znajdziemy całkując po pędach od 0 do wartości  $p_0$  odpowiadającej energii najwyższego obsadzonego stanu

$$N = \frac{4\pi g V}{h^3} \int_0^{p_0} p^2 dp = \frac{4\pi V g}{3h^3} p_0^3 \quad . \quad (12.117)$$



Możemy stąd wyznaczyć pęd graniczny

$$p_0 = \left( \frac{3}{4\pi g} \frac{N}{V} \right)^{1/3} h \quad (12.118)$$

i graniczną energię

$$\epsilon_0 = \frac{p_0^2}{2m} = \left( \frac{3}{4\pi g} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \quad (12.119)$$

Zauważmy że jeśli  $\mu_0$  oznacza graniczną wartość potencjału chemicznego w  $T = 0$ , to

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle n_k \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_k - \mu)) + 1} = \begin{cases} 1 & \text{dla } \epsilon_k < \mu_0 \\ 0 & \text{dla } \epsilon_k > \mu_0 \end{cases} \quad (12.120)$$

Oznacza to, że potencjał chemiczny gazu fermionów w temperaturze zera bezwzględnej jest równy granicznej wartości energii elektronu  $\epsilon_0$ . Wartość tę nazywa się umownie *energiją Fermiego* lub *poziomem Fermiego*.

Fakt, iż w granicy  $T \rightarrow 0$  potencjał chemiczny  $\mu$  dąży do  $\epsilon_0$  można zrozumieć posługując się termodynamiczną definicją potencjału chemicznego. Rzeczywiście, w  $T = 0$  - zgodnie z zakazem Pauliego - fermiony obsadzają wszystkie stany aż do stanu o energii  $\epsilon_0$ . Stany o energiach powyżej poziomu Fermiego są nieobsadzone. Tylko jeden mikrostan pozostaje dostępny dla układu i entropia układu wynosi zero. Jeżeli teraz chcemy dodać do układu jeden fermion nie zmieniając entropii układu to fermion ten musi obsadzić stan o energii tuż nad poziomem Fermiego. Wtedy energia układu wzrośnie o  $\Delta U = \epsilon_0$  i wobec tego  $\mu = \epsilon_0$ .

Po pomnożeniu (12.116) przez energię elektronu i wycalkowaniu po wszystkich dopuszczalnych wartościach modułu pędu otrzymujemy energię wewnętrzną w  $T = 0$ .

$$U = \frac{2\pi g V}{h^3 m} \int_0^{p_0} p^4 dp = \frac{2}{5} \frac{\pi g V}{m h^3} p_0^5 = \frac{3}{5} N \epsilon_0 \quad (12.121)$$

Ciśnienia gazu fermionów znajdziemy korzystając w  $T = 0$  ze wzoru (12.34). Wtedy

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_0 = \frac{1}{5} \left( \frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3} \frac{h^2}{m} \quad (12.122)$$

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

$$k_B T \ll \epsilon_0 \quad (12.123)$$

Po podstawieniu wyrażenia na energię Fermiego uzyskujemy

$$\frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{k_B T m} \right)^{3/2} \gg 1 \quad (12.124)$$

Jest to warunek przeciwny do warunku stosowalności statystyki Maxwella- Boltzmannna. Przypadek ten nazywamy przypadkiem silnej degeneracji. Temperaturę  $T_0$  taką że

$$k_B T_0 = \epsilon_0 \quad (12.125)$$

nazywamy *temperaturą zwyrodnienia*.

Chcemy wyznaczyć całkowitą energię układu

$$U = \frac{2^{5/2} g V \pi m^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) + 1} d\epsilon \quad . \quad (12.126)$$

W tym celu zajmiemy się analizą bardziej ogólnej całki

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\epsilon)}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) + 1} d\epsilon \quad (12.127)$$

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 :

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\beta\mu}^\infty \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} k_B T dx = \\ &k_B T \left( \int_{-\beta\mu}^0 \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx + \int_0^\infty \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \right) = \\ &k_B T \left( \int_0^{\beta\mu} \frac{f(\mu - k_B T x)}{\exp(-x) + 1} dx + \int_0^\infty \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \right) \quad . \end{aligned} \quad (12.128)$$

Funkcję podcałkową w pierwszej całce przekształcamy wg wzoru

$$\frac{1}{\exp(-x) + 1} = 1 - \frac{1}{\exp(x) + 1} \quad , \quad (12.129)$$

uzyskując

$$I = k_B T \left( \int_0^{\beta\mu} f(\mu - k_B T x) dx - \int_0^{\beta\mu} \frac{f(\mu - k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx + \int_0^\infty \frac{f(\mu + k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \right) \quad . \quad (12.130)$$

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 (12.123) możemy poprzestać na kilku pierwszych wyrazach, np. dwóch :

$$I \approx \int_0^\mu f(y) dy + 2(k_B T)^2 f'(\mu) \int_0^\infty \frac{x}{\exp(x) + 1} dx + \frac{1}{3} (k_B T)^4 f'''(\mu) \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) + 1} dx \quad . \quad (12.131)$$

Widzimy, że aby obliczyć współczynniki rozwinięcia musimy znaleźć jawny wzór na całkę

$$I_{pom} = \int_0^\infty \frac{x^{t-1}}{\exp(x) + 1} dx = \int_0^\infty x^{t-1} \frac{\exp(-x)}{1 + \exp(-x)} dx \quad . \quad (12.132)$$

Licznik funkcji podcałkowej rozpisujemy jako sumę szeregu geometrycznego

$$\begin{aligned} I_{pom} &= \int_0^\infty x^{t-1} \exp(-x) \sum_{k=0}^\infty (-1)^k \exp(-kx) dx = \\ &\sum_{k=0}^\infty (-1)^k \int_0^\infty x^{t-1} \exp(-(k+1)x) dx = \sum_{l=1}^\infty (-1)^{l-1} \int_0^\infty x^{t-1} \exp(-lx) dx \quad . \end{aligned} \quad (12.133)$$

Dokonyjemy zamiany zmiennych  $y = lx$

$$I_{pom} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{1}{l^t} \int_0^{\infty} y^{t-1} \exp(-y) dy \quad . \quad (12.134)$$

Występująca we wzorze całka jest równa z definicji funkcji gamma Eulera. Przekształcamy szereg

$$\begin{aligned} I_{pom} &= \Gamma(t) \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^t} = \\ &= \Gamma(t) \sum_{l=1}^{\infty} \left( \frac{1}{l^t} - \frac{2}{(2l)^t} \right) = \Gamma(t) \sum_{l=1}^{\infty} \left( \frac{1}{l^t} - \frac{2}{2^t} \frac{1}{l^t} \right) = \\ &= \Gamma(t) (1 - 2^{1-t}) \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^t} \quad . \end{aligned} \quad (12.135)$$

Szereg jest rozwinięciem funkcji dzeta Riemanna od argumentu  $t$  więc ostatecznie

$$I_{pom} = (1 - 2^{1-t}) \Gamma(t) \zeta(t) \quad (12.136)$$

Wprowadzony wzór pozwala nam znaleźć jawną postać wzoru (12.131)

$$I = k_B T \int_0^{\mu} f(y) dy + (k_B T)^2 f'(\mu) \Gamma(2) \zeta(2) + \frac{7}{24} (k_B T)^4 f'''(\mu) \Gamma(4) \zeta(4) \quad . \quad (12.137)$$

Dla energii wewnętrznej uzyskujemy z dokładnością do drugiego wyrazu rozwinięcia

$$\begin{aligned} U &\approx \frac{2^{5/2} \pi g V m^{3/2}}{h^3} \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left( 1 + \frac{15}{4} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \zeta(2) \right) = \\ &= \frac{2}{5} \frac{\pi g V}{m h^3} (2m\mu)^{5/2} \left( 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right) \quad . \end{aligned} \quad (12.138)$$

Wyznamy teraz rozwinięcie wirialne dla  $\frac{U}{N}$ . W tym celu wykorzystamy wzór na  $N$

$$N = \frac{4\pi g V}{3h^3} (2m\mu)^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right) \quad (12.139)$$

Dzieląc obustronnie przez wzór (12.117) uzyskujemy

$$1 = \left( \frac{\mu}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right) \quad , \quad (12.140)$$

co możemy zapisać w postaci równoważnej

$$\left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^{3/2} = \left( \frac{k_B T}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right) \quad . \quad (12.141)$$

Poszukamy  $\frac{k_B T}{\mu}$  w postaci rozwinięcia względem  $\frac{k_B T}{\epsilon_0}$

$$\frac{k_B T}{\mu} = \frac{k_B T}{\epsilon_0} \left( 1 + a \left( \frac{k_B T}{\epsilon_0} \right) + b \left( \frac{k_B T}{\epsilon_0} \right)^2 + \dots \right) \quad . \quad (12.142)$$

Współczynniki  $a$  i  $b$  wyznaczmy podstawiając do wzoru (12.141)

$$\left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^{3/2} \left(1 + a \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right) + b \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2 + \dots\right)^{3/2} = \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2 + \dots\right) . \quad (12.143)$$

Widać zatem, że  $a = 0$ ,  $b = \frac{\pi^2}{12}$  i stąd wykorzystując otrzymane rozwinięcie  $\frac{k_B T}{\mu}$  oraz wzory (12.138) i (12.139) uzyskujemy z dokładnością do wyrazów kwadratowych w  $\frac{k_B T}{\epsilon_0}$

$$\begin{aligned} \frac{U}{N} &= \frac{3}{5} \mu \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2} \approx \\ &= \frac{3}{5} \epsilon_0 \left(1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2\right)^{-1} \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2} \approx \\ &= \frac{3}{5} \epsilon_0 \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_0}\right)^2\right) \end{aligned} \quad (12.144)$$

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.

Na zakończenie tego rozdziału zwróćmy uwagę na następującą właściwość potencjału chemicznego doskonałego fazy fermionów. Wiemy, że  $\mu(T = 0) = \epsilon_0 > 0$ . Z kolei w granicy niskich temperatur ( $n\lambda^3 \ll 1$ )  $\mu < 0$ . Istnieje zatem temperatura, w której potencjał chemiczny zmienia znak. Rzeczywiście, jeżeli wzór (12.141) (wyprowadzony przy założeniu  $k_B T/\epsilon_0 \ll 1$ ) zastosować także w obszarze temperatur rzędu  $\epsilon_0/k_B$  to otrzymamy

$$\mu \approx \epsilon_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + \dots\right) . \quad (12.145)$$

A zatem w temperaturze rzędu  $\epsilon_0/k_B$  potencjał chemiczny doskonałego gazu fermionów zmienia znak.

## 12.6 Własności magnetyczne atomów

Rozważmy magnetyzację układu  $N$  wzajemnie nieoddziałujących kwantowych cząsteczek obdarzonych momentem magnetycznym  $\vec{\mu}$  umieszczonych w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji  $\vec{B}$ .

Przypominamy, że operator momentu magnetycznego atomu jest związany z operatorami orbitalnego momentu pędu  $\hat{L}$  i całkowitego spinu (elektronowego)  $\hat{\Sigma}$  ( $\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\Sigma}$ ) poprzez wzór

$$\hat{\mu} = -\mu_B (\hat{L} + \hat{\Sigma}) , \quad (12.146)$$

gdzie  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$  - magneton Bohra. W konsekwencji operator rzutu momentu magnetycznego atomu na kierunek pola magnetycznego (przyjęty jako równoległy do osi  $z$ ) wynosi

$$\hat{\mu}_z = -\mu_B(\hat{L}_z + \hat{S}_z) \quad . \quad (12.147)$$

Jeśli teraz interesuje nas wartość rzutu momentu magnetycznego na kierunek pola magnetycznego to zgodnie ze wzorem (10.146) może być wyliczone ze wzoru

$$\langle \mathcal{M}_z \rangle = N \langle \hat{\mu}_{1,z} \rangle \quad . \quad (12.148)$$

Do określenia średniej wartości rzutu momentu magnetycznego określonej cząsteczki musimy wyznaczyć zbiór stanów jednocząstkowych. Z mechaniki kwantowej wiemy, że dla cząstki o spinie  $\frac{\hbar}{2}\sigma = \hbar s$  mamy  $2s + 1$  stanów różniących się wartością rzutu momentu magnetycznego na kierunek pola magnetycznego. Wiemy przy tym, że stan o wartości rzutu momentu magnetycznego

$$\mu_{1,z} = rg\mu_B \quad , \quad r = -s, \dots, s \quad , \quad (12.149)$$

ma energię

$$\epsilon_r = -rg\mu_B B \quad , \quad (12.150)$$

gdzie  $g$  jest *współczynnikiem Landego* (*współczynnikiem giromagnetycznym*). W rozważanym przez nas przypadku  $g = 2$ . Mamy więc

$$\langle \hat{\mu}_{1,z} \rangle = \frac{\sum_{r=-s}^s rg\mu_B \exp(\beta rg\mu_B B)}{\sum_{r=-s}^s \exp(\beta rg\mu_B B)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln \left( \sum_{r=-s}^s \exp(\beta rg\mu_B B) \right) \quad . \quad (12.151)$$

Po wykonaniu rachunków uzyskujemy

$$\langle \hat{\mu}_{1,z} \rangle = g\mu_B \left( \frac{2s+1}{2} \operatorname{ctgh} \left( \frac{2s+1}{2} \beta g\mu_B B \right) - \frac{1}{2} \operatorname{ctgh} \left( \frac{1}{2} \beta g\mu_B B \right) \right) \quad . \quad (12.152)$$

Wprowadzając funkcję

$$B_s(x) = \frac{2s+1}{2s} \operatorname{ctgh}((2s+1)x) - \frac{1}{2s} \operatorname{ctgh} x \quad (12.153)$$

zwaną  $s$ -tą funkcją Brillouina uzyskany wynik możemy zapisać w postaci

$$M_z = \frac{N}{V} g\mu_B s B_s \left( \frac{1}{2} \beta g\mu_B B \right) \quad . \quad (12.154)$$

Zbadajmy granicę klasyczną powyższego wzoru. Przypominamy, że granica klasyczna odpowiada przejściu granicznemu  $\hbar \rightarrow 0$  (czyli  $\mu_B \rightarrow 0$ ) i  $s \rightarrow \infty$ , w ten sposób by  $sg\mu_B = \mu = \text{const}$ . Mamy

$$\begin{aligned} B_s \left( \frac{1}{2} \beta g\mu_B B \right) &= B_s \left( \frac{1}{2s} \beta \mu B \right) = \\ &= \frac{2s+1}{2s} \operatorname{ctgh} \left( \frac{2s+1}{2s} \beta \mu B \right) - \frac{1}{2s} \operatorname{ctgh} \left( \frac{1}{2s} \beta \mu B \right) \longrightarrow \\ &= \operatorname{ctgh}(\beta \mu B) - \frac{1}{\beta \mu B} = L(\beta \mu B) \quad , \end{aligned} \quad (12.155)$$

czyli

$$M_z = \frac{N}{V} \mu L(\beta \mu B) \quad . \quad (12.156)$$

Porównanie ze wzorem (10.160) pokazuje, że opis paramagnetyka kwantowego w granicy klasycznej przechodzi w opis paramagnetyka Langevina.

## 12.7 Własności magnetyczne doskonałego gazu Fermiego

W poprzednim podrozdziale rozważaliśmy w punktu widzenia kwantowej mechaniki statystycznej własności magnetyczne związane ze spinem atomów (cząsteczek) tworzących układ. W niniejszym podrozdziale rozważymy własności magnetyczne doskonałego gazu Fermiego. W praktyce oznacza to badanie własności gazu elektronowego w metalach. Rozważymy tutaj paramagnetyzm Pauliego i diamagnetyzm Landaua.

Układ  $N$  swobodnych fermionów o spinie  $\frac{\hbar}{2}$  (mogą to być np. elektrony) w zewnętrznym polu magnetycznym jest opisywany hamiltonianem postaci

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (\vec{p}_i - q\vec{A}_i)^2 - \vec{\mu}_i \vec{B} \quad , \quad (12.157)$$

gdzie  $\vec{\mu}_i$  jest operatorem momentu magnetycznego

$$\vec{\mu}_i = \mu \hat{\sigma}_i \quad . \quad (12.158)$$

Jak się okaże pierwszy składnik odpowiada za własności diamagnetyczne, zaś drugi - paramagnetyczne swobodnego gazu fermionów. Rozważmy osobno te dwa efekty. Zauważmy, że wobec doskonałości gazu możemy ograniczyć swoją analizę do hamiltonianów jednocząsteczkowych.

W pierwszej kolejności zbadajmy hamiltonian jednocząsteczkowy postaci

$$\mathcal{H}_i = \frac{1}{2m} (\vec{p}_i - q\vec{A}_i)^2 \quad . \quad (12.159)$$

Załóżmy, że pole magnetyczne jest skierowane wzdłuż osi  $z$ . W tym przypadku wygodnie jest przyjąć cechowanie, w którym potencjał wektorowy wyraża się wzorem

$$\vec{A} = -Hy\hat{e}_x \quad . \quad (12.160)$$

Wówczas

$$\mathcal{H}_i = \frac{1}{2m} ((\hat{p}_x + qHy)^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \quad . \quad (12.161)$$

Rozwiązując równanie Schrödingera z powyższym hamiltonianem uzyskujemy wzór na energie stanów jednocząsteczkowych

$$\epsilon_{p_z, n} = \frac{p_z^2}{2m} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c \quad , \quad (12.162)$$

gdzie  $\omega_c = \frac{qB}{m}$  nosi nazwę częstości cyklotronowej. Degeneracja poziomu  $\epsilon(p_z, n)$  nie zależy od rozpatrywanego poziomu i wynosi  $g = L^2|q|B/h$ , gdzie  $L$  oznacza liniowy rozmiar układu o objętości  $V = L^3$ .

Możemy obecnie obliczyć potencjał wielkiego zespołu kanonicznego

$$\Omega(T, V, \mu) = -\frac{gLk_B T}{h} \int dp_z \sum_{n=0}^{\infty} \ln [1 + z \exp(-\epsilon(p_z, n)/k_B T)] \quad , \quad (12.163)$$

gdzie sumowanie po stanach pędowych zostało zastąpione całkowaniem. Analiza powyższego wyrażenia znacznie się upraszcza w granicy wysokich temperatur gdy  $z = n\lambda^3 \ll 1$ . Wówczas

$$\Omega \approx -\frac{2gLzk_B T}{h} \int dp_z \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\epsilon(p_z, n)/k_B T) = \quad (12.164)$$

$$\frac{\pi z V m (k_B T)^2}{\lambda h^2} \frac{w}{\sinh(w/2)} \quad . \quad (12.165)$$

Parametr  $w = \hbar\omega_c/k_B T$  określa stosunek energii charakterystycznej dla ruchu elektronu w polu magnetycznym do energii termicznej. W granicy  $w \ll 1$  wzory się ponownie upraszczają i otrzymujemy następujące wyrażenie na moment magnetyczny układu  $M = -(\partial\Omega/\partial B)_{T,z}$  przypadający na jednostkę objętości

$$M/V = -\frac{n\mu_0^2\mu_B^2}{3k_B T} H \quad , \quad (12.166)$$

gdzie  $\mu_B = \hbar|q|/2m$  jest magnetonem Bohra. A zatem w granicy wysokich temperatur rzeczywiście obserwujemy ujemną podatność magnetyczną świadczącą o zjawisku diamagnetyzmu.

Przejdźmy teraz do analizy hamiltonianu jednocząsteczkowego postaci

$$\hat{\mathcal{H}}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \hat{\mu}_i \vec{B} \quad . \quad (12.167)$$

Jak łatwo sprawdzić energie stanów jednocząsteczkowych takiego hamiltonianu wyrażają się wzorem

$$\epsilon_k = \frac{p^2}{2m} - s\mu_B \quad . \quad (12.168)$$

Wyznamy magnetyzację w temperaturze zera bezwzględnego. W tym celu musimy wyznaczyć średni rzut momentu magnetycznego na kierunek pola magnetycznego

$$\langle \mathcal{M}_z \rangle = \sum_k \frac{s\mu_B}{\exp(\beta(\epsilon_k - \mu)) + 1} \quad . \quad (12.169)$$

Dokonując zgodnie z regułą (12.20) zamiany sumowania po wektorach falowych na całkowanie po wartościach pędu, a następnie wykorzystując zależność wyrażenia sumowanego wyłącznie od długości pędu uzyskujemy

$$\langle \mathcal{M}_z \rangle = \frac{1}{N} \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} \int \sum_{s \in \{-1,1\}} s\mu_B f\left(\frac{p^2}{2m} - s\mu_B B\right) p^2 dp \quad , \quad (12.170)$$

gdzie

$$f(x) = \frac{1}{\exp(\beta(x - \mu)) + 1} \quad . \quad (12.171)$$

Po przeprowadzeniu zamiany zmiennych  $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$  uzyskujemy

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M}_z \rangle &= \frac{V}{N} \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_B \int_0^\infty \sum_{s \in \{-1,1\}} s f(\epsilon - s\mu_B B) \epsilon^{1/2} d\epsilon = \\ &= \frac{V}{N} \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_B \int_0^\infty (f(\epsilon - \mu_B B) - f(\epsilon + \mu_B B)) \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad . \end{aligned} \quad (12.172)$$

W temperaturze zera bezwzględnego funkcja rozkładu  $f(x)$  ma charakter funkcji schodkowej

$$f(\epsilon) = \Theta(\epsilon_F - \epsilon) \quad , \quad (12.173)$$

gdzie  $\epsilon_F$  - energia Fermiego. W ten sposób uzyskujemy

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M}_z \rangle &= \frac{V}{N} \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_B \int_{\epsilon_F - \mu_B B}^{\epsilon_F + \mu_B B} \epsilon^{1/2} d\epsilon \\ &= \frac{V}{N} \frac{1}{6\pi^2} ((\epsilon_F + \mu_B B)^{3/2} - (\epsilon_F - \mu_B B)^{3/2}) \quad . \end{aligned} \quad (12.174)$$

Do wyznaczenia pozostaje energia Fermiego. Wyznaczamy ją z warunku

$$N = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad , \quad (12.175)$$

czyli

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi N}{V} \right)^{2/3} \quad . \quad (12.176)$$

Stąd ostatecznie

$$\langle \mathcal{M}_z \rangle = \left( 1 + \frac{\mu_B B}{\epsilon_F} \right)^{3/2} - \left( 1 - \frac{\mu_B B}{\epsilon_F} \right)^{3/2} \quad . \quad (12.177)$$