

Fizyka statystyczna
notatki z wykładu
z roku akademickiego 2002/2003

Bartłomiej Wróbel Tomasz Walczak
całość nadzorował prof. dr hab. Janusz Wolny

11 marca 2006

Prawa autorskie ©2003 – 2006 należą wyłącznie do autorów niniejszego dokumentu, w szczególności do **prof. dr. hab. Janusza Wolnego**¹.

Ten dokument jest rozpowszechniany w nadziei, że będzie użyteczny, ale BEZ ŻADNEJ GWARANCJI.

¹Akademia Górniczo-Hutnicza Kraków, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Zakład Fizyki Fazy Skondensowanej

Spis treści

Wprowadzenie	vi
1 Charakterystyka układu makroskopowego	1
1.1 Układ makroskopowy	1
1.2 Gaz doskonały	2
1.2.1 Przykład, $N=1$	3
1.2.2 Przykład, $N=2$	3
1.2.3 Przykład, $N=4$	4
1.3 Nieodwracalność	7
1.4 Stan równowagi	8
1.4.1 Właściwości układów w stanie równowagi	8
1.4.2 Eksperyment	9
1.5 Ciepło i temperatura	9
1.5.1 Ciepło	9
1.5.2 Ciepło a praca	10
2 Pojęcia z rachunku prawdopodobieństwa	11
2.1 Prawdopodobieństwo	11
2.1.1 Własności prawdopodobieństwa	11
2.2 Rozkłady statystyczne	13
2.2.1 Rozkład Bernoulli'ego (dwumianowy)	13
2.2.2 Rozkład Gaussa (normalny)	14
2.2.3 Rozkład Poissona	14
2.3 Przydatne własności	16
2.3.1 Prawo wielkich liczb	16

2.3.2	Twierdzenie Moivre'a -Laplace'a	16
2.3.3	Twierdzenie Lindberga-Levy'ego	17
2.4	Przydatne 'przejścia'	17
2.4.1	Bernoullie \rightarrow Poisson	17
2.4.2	Bernoullie \rightarrow Gauss	18
2.5	Przykład	19
2.5.1	Rozważania teoretyczne	19
2.5.2	Trochę cyferek	21
3	Równanie stanu gazu	23
3.1	Ogólne równanie stanu gazu doskonałego	23
3.1.1	Przykład 1. Gaz cząsteczek materialnych	23
3.1.2	Przykład 2. Gaz fotonowy	25
3.1.3	Podsumowanie przykładów	25
3.2	Statystyczny opis układu cząsteczek	26
3.2.1	Postulaty statystyczne	26
4	Statystyczny opis układów cząsteczek	28
4.1	Obliczanie prawdopodobieństw	28
4.2	Liczba stanów dozwolonych u.m.	29
4.3	Przykład	31
5	Oddziaływanie układów	33
5.1	Oddziaływanie termiczne (wprowadzenie)	33
5.2	Oddziaływanie adiabatyczne	34
5.3	Praca a ciepło (2)	34
5.4	Przypomnienie z matematyki	35
5.5	Oddziaływanie termiczne (wyprowadzenie)	35
5.6	Entropia	36
6	Zasady termodynamiki	38
6.1	Zasady termodynamiki	38
6.1.1	'0' zasada termodynamiki	38
6.1.2	'I' zasada termodynamiki	39
6.1.3	'II' zasada termodynamiki	39

6.1.4	'III' zasada termodynamiki	39
6.2	Własności temperatur bezwzględnych	39
6.3	Małe przekazy ciepła	40
6.4	Układ w kontakcie termicznym z układem ciepła	41
6.5	Funkcja rozdziału	42
7	Paramagnetyzm i oscylator	43
7.1	Paramagnetyzm	43
7.1.1	Jeden spin	43
7.1.2	Wiele spinów (prawo Curie)	44
7.1.3	Jak mierzy się moment magnetyczny	46
7.2	Oscylator harmoniczny	46
7.2.1	Ciepło właściwe	47
8	Gaz doskonały cząstek materialnych	48
8.1	Energia i ciśnienie	48
8.1.1	Energia	48
8.1.2	Średnie ciśnienie	49
8.2	Twierdzenie o wirale	50
8.3	Przemiany adiabatyczne	51
8.3.1	Entropia gazów doskonałych	52
8.4	Gaz w polu sił ciężkości	53
9	Rozkład kanoniczny - klasycznie	54
9.1	Temperatura bezwzględna	54
9.1.1	Skale temperatur	54
9.1.2	Wzorce temperatury	55
9.1.3	Przykład	55
9.2	Pojemność cieplna	55
9.2.1	Parametry intensywne i ekstensywne	56
9.3	Rozkład kanoniczny w przybliżeniu klasycznym	56
9.3.1	Przestrzeń fazowa	56
9.3.2	Maxwellowski rozkład prędkości	57
9.4	Twierdzenie o ekwipartycji energii	58

9.4.1	Przykłady	59
9.4.2	Granice opisu klasycznego	62
10	Ogólne oddziaływanie termodynamiczne	63
10.1	Silniki	65
10.1.1	Cykl Carnota	66
10.1.2	Pompa ciepła	66
11	Potencjały termodynamiczne	69
11.1	Energia swobodna	69
11.2	Tożsamości termodynamiczne Maxwella	71
11.2.1	Prawo Stefana	71
11.3	Stan równowagi międzyfazowej	72
11.3.1	Ciśnienie pary nasyconej	73
12	Duży zespół kanoniczny, statystyki kwantowe	76
12.1	Duży zespół kanoniczny	76
12.2	Statystyki kwantowe	76
12.2.1	Granica klasyczna	77
12.3	Rozkład Plancka	78
13	Gęstości stanów	80
13.1	Periodyczne warunki brzegowe	80
13.2	Sztywne warunki brzegowe	81
13.2.1	Gęstość stanów w przestrzeni energii.	82
13.3	Prawo Stefana-Boltzmana a gaz fononowy	84

Wprowadzenie

Niniejsze notatki sporządzone zostały na podstawie wykładu z Fizyki Statystycznej prowadzonego na Wydziale Fizyki i Techniki Jądrowej AGH przez prof. Janusza Wolnego w roku akademickim 2002/2003. Sporządzili je Tomasz Walczak i Bartłomiej Wróbel między innymi na potrzeby Studenckiego Serwisu KnUJON². Oczywiście poniższe notatki nie wyczerpują w całości tematu, stanowią jednak pomoc podczas przygotowań do egzaminu.

Jako uzupełnienie i inspirację do dodatkowych rozważań możemy polecić między innymi książki: REIF „Fizyka statystyczna” [2], K. Zalewski i jeszcze wiele innych.

²<http://www.knujon.prv.pl>

Rozdział 1

Cechy charakterystyczne układu makroskopowego

Rozpocznijmy od zdefiniowania najważniejszych pojęć.

1.1 Układ makroskopowy

układ makroskopowy - układ składający się z rzędu 1 mola, czyli liczby Avogadro ($N_A = 6 \cdot 10^{23}$ w przybliżeniu 10^{24} , bo z tego łatwiej obliczyć pierwiastek).

Nawet gdybyśmy założyli, że znamy zachowanie każdego z tych atomów, to jako zbiorowości nie jesteśmy ich w stanie opisać, bo ilość parametrów służąca do opisu takiego układu jest zbyt duża. Poza tym

1. nie potrafimy tego zrobić
2. nie było by to dla nas czytelne (wyobraźmy sobie, że mamy położenia wszystkich atomów zdefiniowane i obliczone. Dostaniemy tyle informacji, że niewiele nam to da. Nawet po wpakowaniu tych danych do wszystkich dostępnych pamięci komputerowych.) Jeszcze musielibyśmy uwzględnić zasadę nieoznaczoności - z tej strony sprawa jest przegrana. Na razie nie ma się co za to zabierać w ten sposób. Może kiedyś...

W tej chwili interesuje nas inne podejście. Spróbujmy dla takiego układu makroskopowego znaleźć kilka istotnych parametrów i za ich pomocą próbować opisać układ. Spośród wszystkich parametrów

dotyczących wszystkich cząsteczek wybieramy tylko istotne dla całego układu i tylko te będziemy śledzić. Najprostszym modelowym układem jest gaz doskonały.

1.2 Gaz doskonały

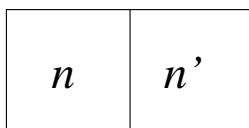
gaz doskonały - układ punktów materialnych, które oddziałują tylko poprzez zderzenia, innymi słowy nie mają energii potencjalnej. Tylko zderzenia determinują ich zachowanie.

Przybliżenie gazu doskonałego możemy stosować, gdy średnie odległości między cząsteczkami są znacznie większe niż średnie długości fali de Broglie'a. Wtedy możemy efekty interferencyjne fal materii zaniedbać. Ten model jest ograniczony, bo wraz z temperaturą rosną pędy. Mimo iż z punktu widzenia matematyki możemy zejść z gęstością do nieskończoności, to jednak musimy uwzględniać interferencję fal materii. Zatem, jeśli ma być bez oddziaływania to te efekty interferencyjne pomijamy.

Wyobraźmy sobie zbiornik gazu doskonałego z 1 molem cząsteczek. Parametry które służą nam do opisu tego gazu: E_{cak} , P , T , V (objętość). Można wyliczyć je na palcach jednej ręki. No, chyba że ktoś weźmie pod uwagę jeszcze momenty magnetyczne. W każdym bądź razie tych parametrów jest tylko kilka. Naszym zadaniem jest próba opisu układu - nie poszczególnych jego części - tylko jako całości, poprzez podanie tych kilku parametrów. Problem jest poważny, bo musimy dokonać istotnej redukcji tych wszystkich zmiennych. Bez podejścia statystycznego-probabilistycznego się nie obejdzie. Będziemy musieli zastosować rachunek prawdopodobieństwa. To mamy już głęboko zakorzenione bo mechanika kwantowa też w dużej mierze jest oparta na prawdopodobieństwie. Widać, że te dwa podejścia, mechanika kwantowa i fizyka statystyczna, mają jakieś wspólne źródło oparte na rachunku prawdopodobieństwa.

Ważną dla nas będzie wartość średnia, tym się będziemy głównie zajmować. Nie możemy jednak zaniedbać fluktuacji. Naszym zadaniem będzie stwierdzenie, czy my możemy zaniedbać te fluktuacje, czy też będą one na tyle istotne, że nie będzie można tego zrobić.

Podczas obserwacji *ruchów Browna* zaobserwowaliśmy, że cząsteczki będące w kontakcie termicznym są w nieustannym ruchu. Czyli wszystko jest w nieustannym ruchu. Mamy, powiedzmy, N cząsteczek będących w nieustannym ruchu. Załóżmy, że interesuje nas naczynie o objętości V . Gdy jest ono podzielona na dwie części, to w każdej z tych części jest odpowiednio n i n' cząsteczek ($n + n' = N$).



Rysunek 1.1: Liczby cząsteczek w pudle po lewej i prawej stronie są w przybliżeniu równe ($n \approx n'$).

Spodziewamy się, że jeśli mamy odpowiednio dużą liczbę cząsteczek, to po usunięciu przegrody liczba cząsteczek w każdej części tej komory będzie taka sama. Czy ma to jakieś uzasadnienie? Żeby ten problem rozwiązać musimy sprecyzować **konfiguracje**. Zróbmy to na konkretnym przykładzie.

1.2.1 Przykład, $N=1$

Weźmy $N = 1$:



Rysunek 1.2: Dla jednej cząsteczki mamy dwie konfiguracje.

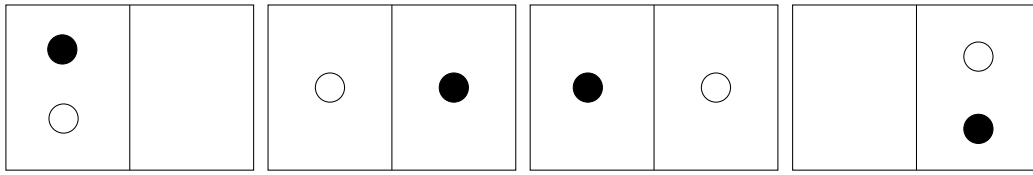
Mamy dwie możliwości (konfiguracje). W żadnym z tych przypadków nie jest tak, że liczba cząsteczek po jednej i drugiej stronie jest taka sama. **Dla małej liczby cząsteczek powiedzenie, że połowa cząsteczek jest po jednej, a reszta po drugiej stronie nie ma sensu.** To jest nieprawda. Bierzymy makroskopowe naczynie, cząsteczka jest mikroskopowa więc zasada nieoznaczoności nie ma znaczenia.

1.2.2 Przykład, $N=2$

Weźmy $N = 2$:

W tym wypadku mamy następujące konfiguracje (jest ich 4):

1. dwie cząsteczki w lewej części



Rysunek 1.3: Dla dwóch cząsteczek mamy już cztery konfiguracje.

2. dwie cząsteczki w prawej części
3. pierwsza w lewej, a druga w prawej
4. druga w lewej, a pierwsza w prawej

Konfiguracja 1 ma prawdopodobieństwo $\frac{1}{4}$, 2 ma prawdopodobieństwo $\frac{1}{4}$ natomiast konfiguracje 3 i 4 (w każdej części jest po jednej cząsteczce) mają w sumie prawdopodobieństwo $\frac{1}{2}$.

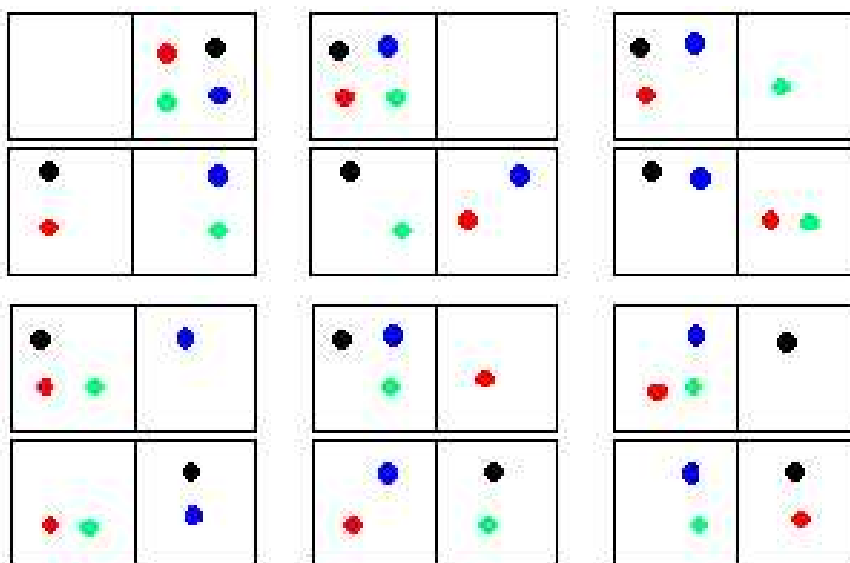
Widać, że tak niewielki wzrost liczby cząsteczek spowodował przewagę konfiguracji po połowie.

1.2.3 Przykład, $N=4$

Weźmy $N=4$:

Mamy następujące konfiguracje:

1. wszystkie cztery w lewej części
2. wszystkie cztery w prawej części
3. pierwsza z prawej, reszta z lewej
4. druga z prawej, reszta z lewej
5. trzecia z prawej, reszta z lewej
6. czwarta z prawej, reszta z lewej
7. pierwsza z lewej, reszta z prawej
8. druga z lewej, reszta z prawej



Rysunek 1.4: Dla czterech cząsteczek mamy już szesnaście konfiguracji .

9. trzecia z lewej, reszta z prawej
10. czwarta z lewej, reszta z prawej
11. pierwsza i druga z prawej, reszta z lewej
12. pierwsza i trzecia z prawej, reszta z lewej
13. pierwsza i czwarta z prawej, reszta z lewej
14. druga i trzecia z prawej, reszta z lewej
15. druga i czwarta z prawej, reszta z lewej
16. trzecia i czwarta z prawej, reszta z lewej

Mamy tych konfiguracji w sumie 16. Prawdopodobieństwo konfiguracji **1** będzie $\frac{1}{16}$, **2** $\frac{1}{16}$, **3-10** - $\frac{1}{4}$, a **11-16** - $\frac{3}{8}$.

Dla 4 cząsteczek wyraźnie widzimy wzrost prawdopodobieństwa po połowie. Coraz bardziej odbiegamy od konfiguracji, które są daleko od przewidywanego przez nas stanu równowagi.

Prawdopodobieństwo, że wszystkie cząsteczki znajdują się w jednej połowce naczynia jest równe $\frac{1}{2^N}$.

$$P_N = \frac{1}{2^N} = P_0 \quad (1.1)$$

i jest równe prawdopodobieństwu że w drugiej nie ma ani jednej. Jeśli jest to liczba rzędu jedności czy dziesiątek, to potrafimy jeszcze to prawdopodobieństwo policzyć. *Ale jeśli $N = N_A$ to prawdopodobieństwo jest niewielkie. Nie jest ono zerowe, zatem jest możliwe, aby kiedyś wszystkie cząstki były po jednej stronie naczynia.* W tym przypadku mówimy, że ta **fluktuacja jest bardzo mało prawdopodobna**.

Dla gazu doskonałego i wszystkich rozrzedzonych gazów (np. powietrze w sali dobrze spełnia prawa gazu doskonałego, czyli jeżeli nie mamy zbyt dużego ciśnienia to możemy potraktować go jako gaz doskonały) takie prawdopodobieństwo jednak istnieje. Mając butlę z gazem doskonałym i czekając aż jedna jej część będzie pusta, raczej się nie doczekamy. To nie jest niemożliwe. Prawdopodobieństwo jest jednak tak małe, że może się to nigdy nie zdarzyć. Wiek wszechświata też może być za krótki: 10^{15} sekundy. A tu mamy liczbę 10^{23} w WYKŁADNIKU. Może zabraknąć wieku wszechświata aby w ogóle myśleć, by coś takiego w ogóle mogło się zdarzyć! Nie zabraniamy istnienia takiemu stanowi, wszystkie stany traktujemy tak samo, ale okazuje się, że te **stany są niesłychanie mało prawdopodobne**.

Naszym zadaniem jest opis stanu średniego, czyli jeżeli będziemy mieli dużą liczbę cząsteczek, powiedzmy 1000000, to powiemy że $\frac{1}{2}$ miliona jest po jednej stronie zbiornika, a $\frac{1}{2}$ miliona jest po drugiej. Będziemy się mylić najwyżej co do fluktuacji (po obu stronach po $\frac{1}{2}$ miliona, ale po jednej stronie np. 500598, a po drugiej 499402. 598 w stosunku do $\frac{1}{2}$ miliona będzie małą fluktuacją. Im więcej cząsteczek będziemy mieli, tym większa będzie ta fluktuacja. Ona rośnie, ale w stosunku do liczby cząsteczek maleje.). **Pokażemy, że fluktuacja rośnie jak pierwiastek z liczby cząsteczek, a wartość średnia rośnie proporcjonalnie do liczby cząsteczek.** Zatem, jeżeli liczba cząsteczek jest rzędu 10^{24} , to fluktuacja będzie pierwiastkiem z tego, czyli 10^{12} . Jest to olbrzymia liczba. Ale w stosunku do biliona bilionów jest to prawie 0. Widać, że fluktuacje rosną, ale są one zaniedbywalnie małe.

Zawsze będziemy mówić o wartości średniej, ale o fluktuacjach nie możemy też zapominać. Jeżeli układ jest mały, to fluktuacje mogą być decydujące, tzn. fluktuacje mogą być większe od wartości średniej.

Dla $N = 1$ wartość średnia wynosi $1/2$, a fluktuacje są rzędu jedności. Nie ma zatem sensu mówić, że coś jest równe 1 z dokładnością 1. Natomiast jeśli mamy 10^{24} cząsteczek, a fluktuacje są rzędu 10^{12} to w *praktyce żaden eksperyment nie wykaże fluktuacji* (bo musiałby to być wynik z dokładnością do 12 cyfr znaczących). Możemy zrobić taki eksperyment i może się okazać, że jedna część zbiornika będzie pusta. Mało prawdopodobne, ale jednak. Nawet gdybyśmy to zaobserwowali, to nikt nam nie uwierzy, mimo że może się to zdarzyć. **To nie jest zabronione.**

Ciągle mówimy o średnich konfiguracjach. **Każdej przypisujemy takie samo prawdopodobieństwo, tylko że pewne konfiguracje występują, a inne nie.**

Naszym zadaniem będzie z tego wszystkiego obliczyć wartość średnią, jej niepewność czy też wariancję lub odchylenie standardowe i powiedzieć, że TAK się będzie układ zachowywał.

Podczas eksperymentu, nawet jeśli robilibyśmy zdjęcia migawkowe, możemy nie dostrzec zmian konfiguracji. Powodem jest krótkotrwałość tych konfiguracji. Trzeba by wymyślić jakiś „super eksperyment” by uchwycić konfiguracje. Trzeba znaleźć rozkład prędkości i obliczyć prawdopodobieństwo otrzymania takiej konfiguracji i wtedy dopiero wymyślić do tego eksperyment. Oczywiście możemy spreparować taki układ, czyli wziąć zbiornik, umieścić gaz w jednej połowie za przegrodą, a potem usunąć przegrodę. Mierzac stężenie cząsteczek w drugiej części dostajemy szybkość zaniku fluktuacji (stan, w którym wszystkie cząstki są np. z jednej strony nazywamy fluktuacją). Tak fluktuacja szybko zanika.

W statystyce pojawia się bardzo ciekawe zjawisko:

1.3 Nieodwracalność

Jeżeli będziemy mieli sytuację j.w., to po jakimś czasie fluktuacja zniknie. Trzeba zauważyć, że *wszystkie równania ruchu cząsteczek są odwracalne w czasie*. Jednak okazuje się, że cały układ zachowuje się w sposób nieodwracalny. Mimo, że może się zdarzyć że wszystkie cząsteczki będą po jednej stronie zbiornika po usunięciu przegrody, jest to jednak mało prawdopodobne, by znów wróciły do takiego położenia (na jedną stronę zbiornika).

Fizyka statystyczna wprowadza strzałkę czasu = nieodwracalność. Czas ma swój kierunek! Zjawiska są nieodwracalne!

Np. nagrywamy zderzenie kul bilardowych. Jak puścimy film od końca, to zjawisko zachodzi w sposób fizycznie poprawny, proces taki może zaistnieć.

Podobnie jakby 1000 cząsteczek z 1 mola gazu świeciło i nagralibyśmy, co się dzieje po usunięciu przegrody. Nie bylibyśmy w stanie powiedzieć, czy film biegnie do przodu, czy też do tyłu. Ale wiedząc, jak mało prawdopodobna jest taka konfiguracja, moglibyśmy coś podejrzewać. Z punktu widzenia statystyki jest to dozwolone, a z punktu widzenia doświadczenia - mało prawdopodobne. Gdy cząsteczki są w jednej części, to mamy **rozmieszczenie nieprzypadkowe**, a gdy po połowie to rozmieszczenie jest przypadkowe. **Rozmieszczenie przypadkowe jest bardziej prawdopodobne niż nieprzypadkowe** (np. w totolotku nieprzypadkowe=wygrana lub główna wygrana, przypadkowe=brak wygranej).

1.4 Stan równowagi

W stanie równowagi liczba cząsteczek po jednej i po drugiej stronie jest taka sama z dokładnością do fluktuacji. (*Wyniki kolejnych pomiarów są sobie równe z dokładnością do fluktuacji*).

stan równowagi - mamy rozkład stały w czasie z dokładnością do fluktuacji

czas relaksacji - czas dojścia układu do stanu równowagi, jeśli został on z tego stanu wytrącony.

Zależy od układu. Dla jednych - ułamki sekund (10^{-8} , 10^{-9}), kilka sekund, kilka godzin (przy procesach chemicznych np. rozpuszczanie, równowaga promieniotwórcza, wyrównywanie temperatur).

Jeżeli mamy układ gazowy, to cząsteczki mają duże prędkości i szybko relaksują. Jeśli mamy układ w stanie równowagi to pomiaru musimy dokonać po czasie dużo większym, niż czas relaksacji (znajdujemy stan równowagi poprzez maksymalizację prawdopodobieństwa).

1.4.1 Właściwości układów w stanie równowagi

1. niezależny od czasu, z dokładnością do fluktuacji (jeżeli nam jakaś własność z czasem się zmienia, to nie jest to stan równowagi)
2. najbardziej przypadkowy przy danych warunkach początkowych=więzach (stan równowagi jest określony jednoznacznie, nie może zależeć od warunków początkowych: dla układu cząsteczek z przegrodą $\frac{3}{4}$ i $\frac{1}{4}$, oraz $\frac{1}{2}$ i $\frac{1}{2}$, stan równowagi jest taki sam.) Po odpowiednio długim czasie (w stosunku do czasu relaksacji) mamy stan równowagi.

Stan równowagi można opisać przez stosunkowo niewielką liczbę parametrów. Będziemy szukać tych parametrów i równań stanu (np. *Clapeyrona* dla gazu doskonałego, *Stefana-Boltzmana* dla gazu fotonowego)

1.4.2 Eksperyment

Pudło podzielone na 60 kraterów. W każdej jest dwukolorowy krążek, czerwony z jednej i biały z drugiej strony. Na początku wszystkie krążki są ustawione białą stroną do góry. Po potrząśnięciu widać i biały, i czerwony kolor. Im więcej trzęsiemy, tym bliższy jest stan równowagi. Fluktuacje są $\sqrt{60}$, czyli ok. 8, tzn. 20 – 40 krążków w stanie równowagi będzie jednego koloru (będziemy mieli takie rozkłady). Średnio mamy mniej więcej po połowie z dokładnością do fluktuacji.

1.5 Ciepło i temperatura

1.5.1 Ciepło

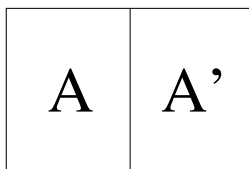
Co to jest ciepło?

Jeżeli weźmiemy całą energię układu cząsteczek gazu doskonałego i policzymy energię na jedną cząsteczkę, to mamy średnią energię na cząsteczkę. To nie musi być energia jednej, konkretnej cząsteczki.

$$\overline{E}_N = \frac{E}{N} \quad (1.2)$$

Zawsze mówimy o wartości średniej, a nie o energii konkretnej cząstki.

Mamy zbiornik podzielony barierą adiabatyczną. W dwóch komorach mamy gazy. Kiedy będą one w stanie równowagi po usunięciu bariery? Wtedy, gdy średnie energie na cząsteczkę będą takie same. Czyli **porównujemy średnie energie na cząsteczkę!**



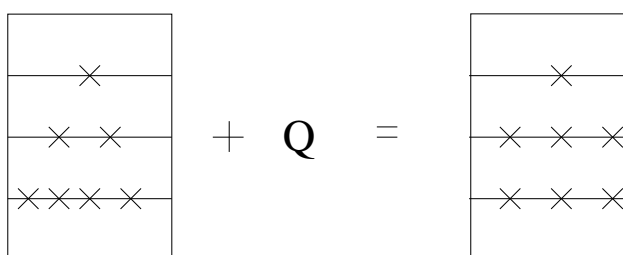
Rysunek 1.5: $A^* = A + A'$. Mamy stan równowagi, gdy $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}'$

Średnia energia na cząsteczkę to tylko jeden parametr. **Miarą średniej energii jest temperatura.**

$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}'$; $T = T' \Leftrightarrow$ To jest stan równowagi, układ jest w równowadze.

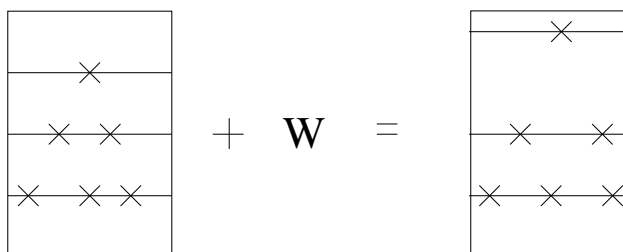
1.5.2 Ciepło a praca

Ciepło - Energia przekazywana w sposób mikroskopowy. Parametry zewnętrzne takie same. Cząstki zmieniają swoje poziomy energetyczne-przeskakują na inne miejsca (obsadzają poziomy energetyczne w inny sposób).



Rysunek 1.6: Ciepło - zmiana obsadzeń poziomów energetycznych.

Praca - Energia przekazywana przy makroskopowej zmianie parametrów, np. V (objętość), tzn. „ruszamy poziomami energetycznymi” (przesuwamy całe poziomy), a ich obsadzenie jest takie samo.



Rysunek 1.7: Praca - zmiana położenia poziomów energetycznych.

Studnia potencjału z poziomami energetycznymi, wielokrotnie zdegenerowanymi, czyli można tu wpakować wiele cząsteczek

Rozdział 2

Podstawowe pojęcia z rachunku prawdopodobieństwa

zespół statystyczny - zbiór N układów do siebie podobnych (zakładamy, że $N \rightarrow \infty$)

2.1 Prawdopodobieństwo

Należy zrobić N układów, np. badając gaz doskonały potrzebujemy fabrykę produkującą identyczne słoiki z gazem (zamknięte). Podstawową rzeczą jest przygotowanie zespołu statystycznego układów (na tym zespole prowadzimy eksperyment). Jeżeli jakaś własność powtarza się N_r razy na N układów (np. $N_r = 50$, $N = 100000$) to piszemy, że prawdopodobieństwo:

$$P_r = \frac{N_r}{N}, \quad N \rightarrow \infty \quad (2.1)$$

P_r - prawdopodobieństwo wystąpienia wyniku N_r

W takim ujęciu stan równowagi mamy wtedy, gdy nasz zespół statystyczny jest niezależny od czasu (poszczególne słoiki mogą się zmieniać, ale cały zespół nie).

2.1.1 Własności prawdopodobieństwa

1. suma prawdopodobieństw:

$$\sum_r P_r = 1 \quad (2.2)$$

2. prawdopodobieństwo zdarzeń niezależnych - nieskorelowanych¹:

$$P_{rs} = P_r P_s \quad (2.3)$$

3. wartość średnia:

$$\bar{u} = \langle u \rangle = \sum_{r=1}^N P_r \cdot u_r \quad (2.4)$$

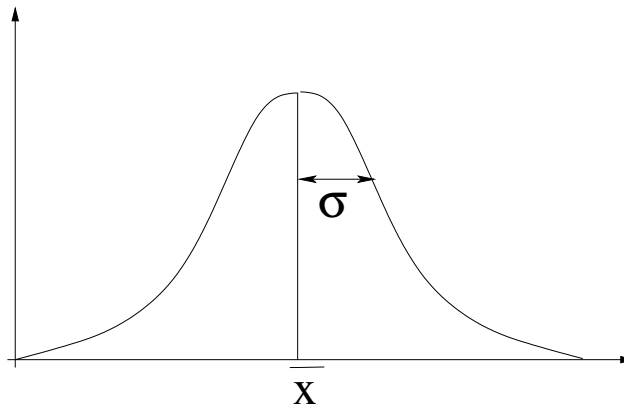
4. wariancja (średnia kwadratowa):

$$\sigma^2 = \overline{(\Delta u)^2} = \sum_{r=1}^N P_r \cdot (u_r - \bar{u})^2 \quad (2.5)$$

5. odchylenie standardowe

$$\underline{\Delta u} = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\overline{(\Delta u)^2}} \quad (2.6)$$

Najczęściej spotykany w zjawiskach rozkład to *rozkład Gaussa*. Dla rozkładu Gaussa podajemy wartość średnią i wartość odchylenia standardowego

$$\approx \exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right)$$


Rysunek 2.1: Rozkład Gaussa

¹prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzenia pierwszego nie wpływa na prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzenia drugiego

2.2 Rozkłady statystyczne

2.2.1 Rozkład Bernoulli'ego (dwumianowy)

Zmienne losowe X_i są wzajemnie niezależne i każda z nich może przyjmować jedną z dwóch wartości. Wartość „1” nazywamy **sukcesem z prawdopodobieństwem** p oraz wartość „0” nazywamy **porażką z prawdopodobieństwem** q .

sukces A	$P(A) = p$
porażka \bar{A}	$P(\bar{A}) = q = 1 - p$

Zmienna losowa $X = \sum_{i=1}^n X_i$ będzie podlegać rozkładowi dwumianowemu.

Prawdopodobieństwo uzyskania k sukcesów przy n próbach:

$$P(S_n^k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} \quad (2.7)$$

Dla każdej ze zmiennych losowych X_i zachodzi:

$$E(X_i) = 1 \cdot p + 0 \cdot q = p \quad \sigma^2(X_i) = E((X_i - p)^2) = pq$$

Stąd dla zmiennej X :

$$E(X) = E\left(\sum_{i=1}^n X_i\right) = \sum_{i=1}^n E(X_i) = np$$

$$\sigma^2(X) = \sigma^2\left(\sum_{i=1}^n X_i\right) = \sum_{i=1}^n \sigma^2(X_i) + \overset{el.}{\underset{kow.}{}} = n\sigma^2(X_i) = npq$$

el. kow. = elementy kowariantne = 0, bo X_i są niezależne

Czyli ostatecznie mamy:

$$E(X) = np$$

$$\sigma^2(X) = npq$$

Rozważmy przykład:

$N = 17$, sukcesem jest posiadanie siostry, zatem pytamy, jakie jest prawdopodobieństwo posiadania n siostr, np. $n = 12$, $p = \frac{1}{2}$.

$$P = \frac{17!}{5!12!} \left(\frac{1}{2}\right)^{17} \approx 4.7\%$$

2.2.2 Rozkład Gaussa (normalny)

Zmienna losowa X podlega rozkładowi Gaussa jeśli jej gęstość prawdopodobieństwa wyraża się wzorem:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2(X)} \exp\left(-\frac{(x - E(X))^2}{2\sigma^2(X)}\right) \quad (2.8)$$

Dla rozkładu Gaussa mamy:

$P(X - E(X) \leq \sigma) \approx 68.2\%$
$P(X - E(X) \leq 2\sigma) \approx 95.4\%$
$P(X - E(X) \leq 3\sigma) \approx 99.8\%$

Mówimy, że **rozkład zmiennej losowej X jest znormalizowany**, jeżeli

$$E(X) = 0$$

oraz

$$\sigma^2(X) = 1$$

Znormalizowany rozkład Gaussa ma postać:

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (2.9)$$

2.2.3 Rozkład Poissona

Jeżeli w doświadczeniu Bernoulliego liczba prób będzie bardzo duża, a prawdopodobieństwo p bardzo małe tak, że spełnione będzie:

$$n \rightarrow \infty, p \rightarrow 0, np = \lambda = \text{const.}$$

to wówczas liczba sukcesów k będzie podlegać rozkładowi Poissona, a prawdopodobieństwo uzyskania k sukcesów można policzyć jako:

$$P_k = \lim_{n \rightarrow \infty} P(S_n^k) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} \quad (2.10)$$

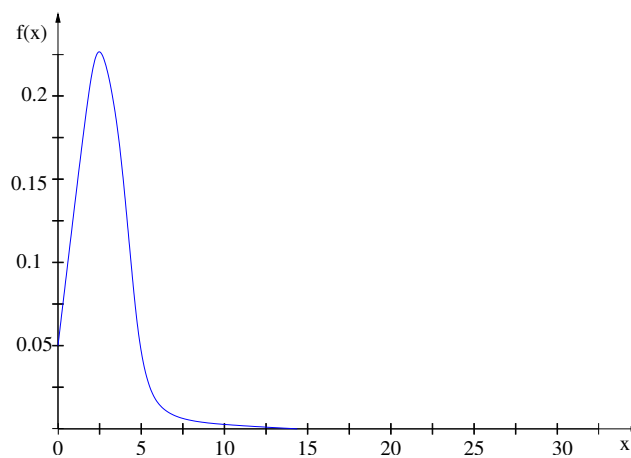
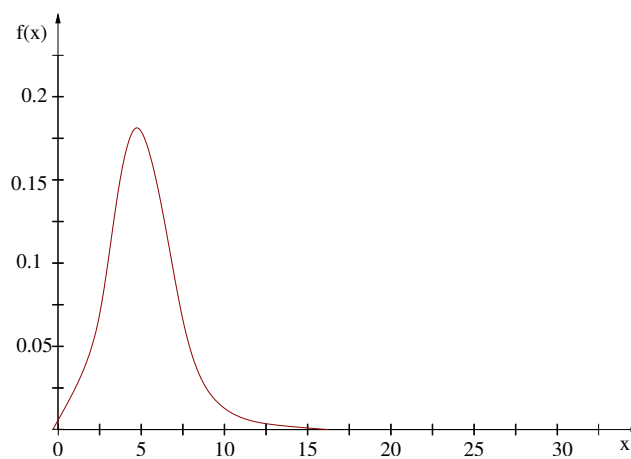
W praktyce z dobrym przybliżeniem wystarcza n rzędu kilkudziesięciu.

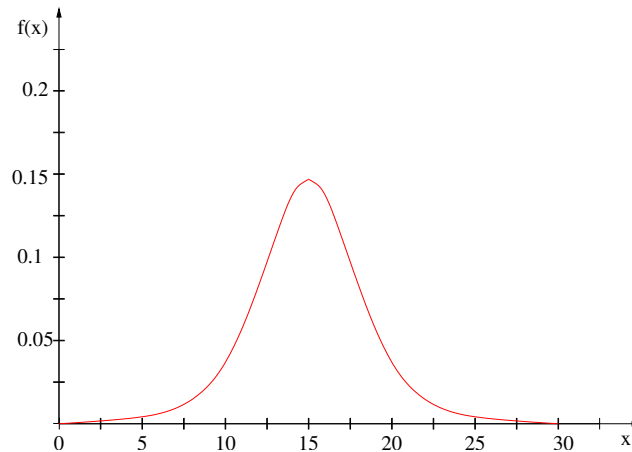
Dla rozkładu Piossona mamy:

$$E(X) = \lambda$$

oraz

$$\sigma^2(X) = \lambda$$

Rysunek 2.2: Rozkład Poissona dla $\lambda = 3$.Rysunek 2.3: Rozkład Poissona dla $\lambda = 5$ jest bardziej „spłaszczony” niż dla $\lambda = 3$.



Rysunek 2.4: Dla $\lambda = 15$ wykres przypomina kształtem rozkład Gaussa (wzór 2.8, str. 14)

2.3 Przydatne własności

2.3.1 Prawo wielkich liczb

Częstość wystąpienia zdarzenia A w n doświadczeniach: $h = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$

$$E(h) = E\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i\right) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E(X_i) = p$$

$$\sigma^2(h) = \sigma^2\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i\right) = \frac{1}{n^2} \sigma^2\left(\sum_{i=1}^n X_i\right) = \frac{1}{n^2} \left(\sum_{i=1}^n \sigma^2(X_i)\right) = \frac{1}{n} p(1-p)$$

$n \rightarrow \infty, E(h) \rightarrow p, \sigma \rightarrow 0$ dla skończonych n : $\sigma \propto 1/\sqrt{n}$

Słowem im więcej elementów tym mniejszy błąd.

2.3.2 Twierdzenie Moivre'a -Laplace'a

Jeżeli $0 < p < 1$ to dla $\alpha < \beta$:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left(\alpha \leq \frac{k - np}{\sqrt{np(1-p)}} \leq \beta\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\alpha}^{\beta} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx \quad (2.11)$$

Co oznacza, że dla dużych wartości n prawdopodobieństwo, że liczba sukcesów k będzie w przedziale $np + \alpha\sqrt{npq}$, $np + \beta\sqrt{npq}$ można policzyć z rozkładu Gaussa.

2.3.3 Twierdzenie Lindberga-Levy'ego (Centralne twierdzenie graniczne)

Jeżeli X_i są niezależnymi zmiennymi podlegającymi rozkładowi o wartości średniej a i wariancji σ^2 , wówczas w granicy $n \rightarrow \infty$ ich suma $\sum_{i=1}^n X_i$ podlega rozkładowi normalnemu z wartością średnią a i wariancją $\frac{\sigma^2}{n}$

Tak więc dla dowolnych $\alpha < \beta$:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left(\alpha \leq \frac{\sum_{i=1}^n X_i - na}{\sigma\sqrt{n}} \leq \beta\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\alpha}^{\beta} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx \quad (2.12)$$

Czyli Poisson przechodzi w Gaussa przy dużej liczbie prób.

2.4 Przydatne 'przejścia'

Czasami się przydają następujące przejścia pomiędzy różnymi rozkładami statystycznymi:

2.4.1 Bernoullie \rightarrow Poisson

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}$$

$\frac{N!}{n!(N-n)!}$ oznaczamy przez (1)

$(1-p)^{N-n}$ oznaczamy przez (2)

zakładamy, że $p \ll 1$, $n \ll N$

Jeżeli prawdopodobieństwo jest małe, to liczba sukcesów też jest mała. Skoro tak, to:

$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1)(N-2)(N-3) \dots (N-n+1) \approx N^n$, bo $(N-1 \approx N, N-2 \approx N, N-3 \approx N, \dots)$ bo założyliśmy $n \ll N$ Skróciliśmy licznik z mianownikiem. Wynik wstawiamy za (1) (str. 17)

$$Y = (1-p)^{N-n}, \ln Y = (N-n) \ln(1-p), N-n \approx N$$

$\ln(1-p) \approx -p$, ponieważ p było małe mogliśmy rozwinąć logarytm w szereg Taylora.

$Y = e^{-Np} \Leftarrow$ wstawiamy za (2) (str. 17)

$P(n) = \frac{N^n}{n!} p^n e^{-Np}$, $Np = \lambda$, stąd otrzymujemy ($n = k$):

$$P_k = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}$$

czyli rozkład Poissona (wzór 2.10, str. 14)

2.4.2 Bernoullie \rightarrow Gauss

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}, \quad p \neq 0, \quad p \neq 1, \quad n \neq 0, \quad n \neq N$$

N -duże, zatem n też duże. Jeśli n jest duże, $P(n)$ zmienia się stosunkowo mało, gdy n zmienia się o jednostkę:

$$|P(n+1) - P(n)| \ll P(n)$$

Czyli $P(n)$ jest wolno zmieniającą się funkcją n . Jeśli funkcja zmienia się wolno w stosunku do n , zatem jej logarytm będzie się zmieniał jeszcze wolniej:

$$\ln P = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln p + (N-n) \ln q \quad (2.13)$$

Szukamy maksimum tej funkcji:

$$\frac{dP}{dn} = 0, \quad \frac{d \ln P}{dn} = \frac{1}{P} \frac{dP}{dn} = 0$$

ogólnie dla $m \gg 1$: $\frac{d(\ln m!)}{dm} = \ln m$

$$\frac{d \ln P}{dn} = -\ln n + \ln(N-n) + \ln P - \ln q = \ln \left(\frac{N-n}{n} \frac{p}{q} \right)$$

Przyrównujemy do zera: $\ln \left(\frac{N-n}{n} \frac{p}{q} \right) = 0 \Rightarrow \frac{N-n}{n} \frac{p}{q}$, co daje nam:

$$(N-n)p = nq \quad \text{lub} \quad Np = n(p+q)$$

Ponieważ $p+q=1$, więc wartość $n = \tilde{n}$, przy której P ma maksimum, jest wówczas dana wyrażeniem:

$$\tilde{n} = Np \quad \leftarrow \text{w tych okolicach mamy maksimum}$$

Badamy zachowanie się $\ln P$ w sąsiedztwie jego maksimum rozwijając $\ln P$ wokół wartości \tilde{n} w szereg Taylora:

$$\ln P(n) = \ln P(\tilde{n}) + \left. \frac{d \ln p}{dn} \right|_{\tilde{n}} y + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2 \ln p}{dn^2} \right|_{\tilde{n}} y^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3 \ln p}{dn^3} \right|_{\tilde{n}} y^3 + \dots$$

gdzie $y \equiv n - \tilde{n}$

$\left. \frac{d \ln p}{dn} \right|_{\tilde{n}} = 0$, bo tu liczyliśmy ekstremum

$$\left. \frac{d^2 \ln p}{dn^2} \right|_{\tilde{n}} = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n} = -\frac{N}{n(N-n)} = -\frac{1}{Npq}$$

bo: $n = Np$ i $N - n = N(1 - p) = Nq$

$\ln P(n) = \ln P(\tilde{n}) - \frac{y^2}{2Npq} + \dots$ ← wyrazy wyższych rzędów są do pominięcia.

$$P(n) = P(\tilde{n})e^{-\frac{y^2}{2Npq}} \quad (2.14)$$

Jeśli $|y| \gg (Npq)^{1/2}$, to $P(n) \rightarrow 0$, ponieważ wykładnik potęgowy jest znacznie mniejszy od jedności.

Jeśli $|y| \ll (Npq)^{1/2}$:

$P(\tilde{n})$ wyznaczamy z warunku normalizacji:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(n)dn = 1, \text{ skąd otrzymujemy: } P(\tilde{n}) = 1/\sqrt{2\pi Npq}.$$

Po podstawieniu wszystkiego w równaniu 2.14 (str. 19) otrzymujemy:

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-\frac{(n-\tilde{n})^2}{2Npq}}$$

czyli rozkład Gaussa²

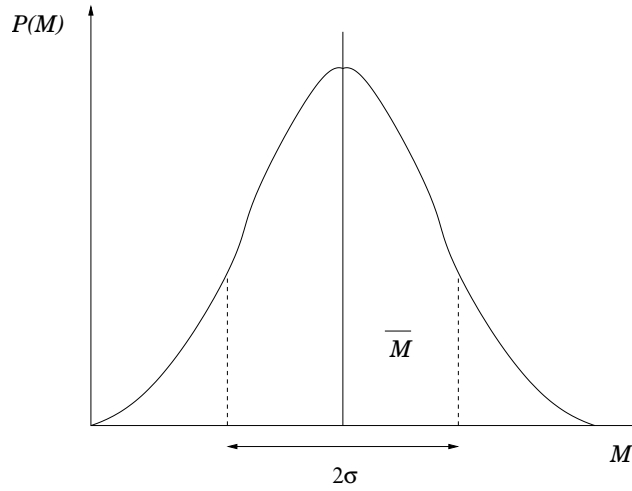
2.5 Przykład

2.5.1 Rozważania teoretyczne

Jeśli mamy $\overline{M} = N\overline{\mu}$, $\sigma_M = \sqrt{N}\sigma_\mu$ pokazać, jak się zachowuje σ , \overline{M} i ich stosunek w zależności od ilości spinów. ($\frac{\sigma_M}{\overline{M}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma_\mu}{\mu}$)

Rozważmy układ spinów w polu magnetycznym, które wyróżnia kierunek „do góry” z prawdopodobieństwem $p = 0.51$, więc $q = 0.49$. Oznaczamy momenty ustawione „w górę” $\mu_i = \mu_0$, a $\mu_i = -\mu_0$ „w dół”. Zatem średni moment magnetyczny względem kierunku do góry wynosić będzie $\overline{\mu} = p\mu_0 + q(-\mu_0) = (p - q)\mu_0 = (2p - 1)\mu_0$.

²równanie: 2.8, str. 14

Rysunek 2.5: Wartość średnia i rozrzut możliwych wartości M dla małej ilości spinów

Wariancja momentu magnetycznego cząstki wynosi $\overline{(\Delta\mu)^2} = \overline{\mu - \bar{\mu}^2} = p(\mu_0 - \bar{\mu}) + q(-\mu_0 - \bar{\mu})$. Jednak $\mu_0 - \bar{\mu} = \mu_0 - (2p - 1)\mu_0 = 2\mu_0(1 - p) = 2\mu_0q$, a także $\mu_0 + \bar{\mu} = \mu_0 + (2p - 1)\mu_0 = 2\mu_0p$.

A zatem otrzymamy

$$\overline{(\Delta\mu)^2} = p(2\mu_0q)^2 + q(2\mu_0p)^2 = 4\mu_0^2pq(q + p)$$

Ze względu na to, że $p + q = 1$, otrzymujemy $\overline{(\Delta\mu)^2} = 4\mu_0^2pq$.

Ostatecznie

$$\bar{M} = N\bar{\mu} = N(p - q)\mu_0$$

oraz

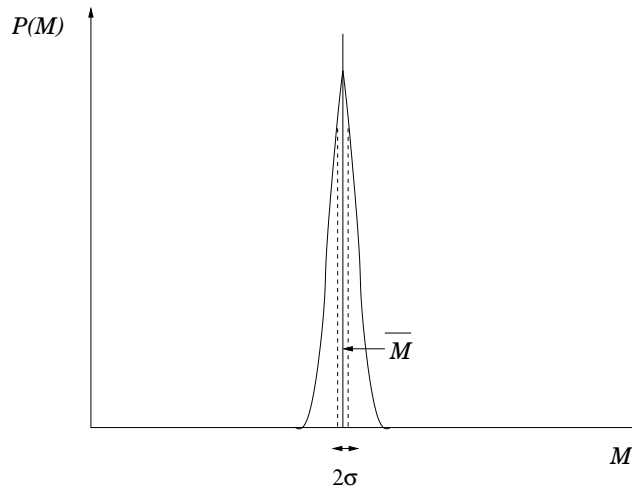
$$\overline{(\Delta M)^2} = 4Npq\mu_0^2$$

Natomiast odchylenie standardowe wielkości M wynosi:

$$\underline{\Delta M} = 2\sqrt{Npq}\mu_0$$

Pole magnetyczne, w którym znajduje się układ, jest słabe (np. pole ziemskie), odpowiadające wartościom prawdopodobieństw $p = 0.51$ i $q = 0.49$. Podstawiając wartości p i q otrzymamy średni całkowity moment magnetyczny układu N cząsteczek $\bar{M} = 0.02N\mu_0$, a odchylenie standardowe $\underline{\Delta M} = 2\sqrt{Npq}\mu_0 \approx \sqrt{N}\mu_0$.

A zatem

Rysunek 2.6: Wartość średnia i rozrzut możliwych wartości M dla dużej ilości spinów

$$\frac{\Delta M}{\overline{M}} = \frac{\sqrt{N}\mu_0}{0.02N\mu_0} = \frac{50}{\sqrt{N}} \quad (2.15)$$

2.5.2 Trochę cyferek

Rozważmy najpierw przypadek, w którym całkowita liczba cząsteczek jest stosunkowo niewielka, np. $N = 100$, co daje

$$\frac{\Delta M}{\overline{M}} = 5$$

czyli $\Delta M > \overline{M}$. Rozrzut możliwych wartości M jest w takim przypadku bardzo duży (rys. 2.5). Jeżeli natomiast rozważymy układ o rozmiarach makroskopowych, w którym liczba cząstek jest rzędu liczby Avogadro $N = 10^{24}$, to

$$\frac{\Delta M}{\overline{M}} = 5 \cdot 10^{-11}$$

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

Rozrzut możliwych wartości M jest wówczas bardzo mały w stosunku do wielkości średniego całkowitego momentu magnetycznego układu \overline{M} (rys. 2.6). Gdybyśmy zrobili pomiary wielkości M , to otrzymalibyśmy niemal zawsze wartości bardzo bliskie \overline{M} . Dopóki stosowana przez nas metoda pomiaru nie byłaby wystarczająco dokładna, aby wykryć różnice momentu magnetycznego mniejsze

niż $10^{-8}\%$, otrzymywalibyśmy właściwie zawsze wartość równą \overline{M} , nie zdając sobie sprawy z istnienia fluktuacji wokół tej wartości.

Rozdział 3

Równanie stanu gazu

Zajmiemy się dowolnym gazem doskonałym. Może być to zarówno gaz cząsteczek materialnych jak i znany z mechaniki kwantowej gaz fotonowy.

3.1 Ogólne równanie stanu gazu doskonałego

Zagadnienie omówimy korzystając z 2 przykładów.

3.1.1 Przykład 1. Gaz cząsteczek materialnych

Żeby nie komplikować, zajmiemy się na razie gazem cząsteczek materialnych. Aby się zabrać za to na poważnie należy naszą cząsteczkę wsadzić w pudło, rozwiązać równanie Schroedingera, znaleźć poziomy energetyczne. Mając równanie dotyczące jednej cząsteczki możemy następnie wyśredniować po rozkładzie statystycznym.

Dla gazu doskonałego cząsteczek materialnych (nierelatywistycznych):

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$$

Z równania Schroedingera dla cząsteczki w pudle:

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L_x}, \quad k_y = \frac{n_y \pi}{L_y}, \quad k_z = \frac{n_z \pi}{L_z}$$
$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\left(\frac{n_x \pi}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right)$$

Liczmy siłę wywieraną na ścianki zewnętrzne naszego "pudła":

$$F_x = -\frac{\delta E}{\delta L_x}$$

i tak dalej dla poszczególnych współrzędnych. Są to siły chwilowe przy danej konfiguracji skwantowanego wektora falowego k .

$$F_x = 2 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n_x^2 \pi^2}{L_x^2} = \frac{\hbar^2}{2m} 2 \frac{k_x^2}{L_x^2}$$

analogicznie dla pozostałych dwóch kierunków.

Ciśnienie wywierane na zadaną ściankę:

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

I tak sumując ciśnienia:

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

Mamy także zależność:

$$\overline{p_x + p_y + p_z} = \overline{p_x} + \overline{p_y} + \overline{p_z} = 3\overline{p}$$

W tym miejscu wykorzystujemy Prawo Pascala ($\overline{p_x} = \overline{p_y} = \overline{p_z} = \overline{p}$).

Ostateczne równanie:

$$\overline{p} = \frac{2}{3} \frac{\overline{E}}{V} \quad (3.1)$$

Liczbę 2 w liczniku bierze się z wykładnika związku dyspersyjnego, natomiast 3 to liczba stopni swobody (wymiar przestrzeni). Otrzymaliśmy równanie stanu dla gazów doskonałych opisywanych kwadratowym związkiem dyspersyjnym w 3D.

Z zasady ekwipartycji energii, mamy:

$$\overline{E} = \frac{3}{2} NkT$$

Podstawmy do górnego równania:

$$\overline{p} = \frac{3}{2} \frac{2}{3} \frac{NkT}{V}$$

$$pV = NkT = nRT \quad (3.2)$$

Dostaliśmy *równanie stanu gazu doskonałego*, zwane **równaniem Clapeyrona**.

3.1.2 Przykład 2. Gaz fotonowy

Dla gazu fotonowego (cząsteczek bezmasowych) piszemy niezmiennik relatywistyczny:

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad \Rightarrow \quad E = pc; \quad p = \hbar k$$

Zatem:

$$E = \hbar ck, \quad k_x = \frac{n_x \pi}{L_x}, \quad k_y = \frac{n_y \pi}{L_y}, \quad k_z = \frac{n_z \pi}{L_z}$$

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

Analogicznie jak poprzednio :

$$F_x = -\frac{\delta E}{\delta L_x} \quad F_x = -\hbar c \frac{1}{2\sqrt{k^2}} \left(\frac{n_x \pi}{L_x}\right)^2 \frac{n_x \pi}{L_x}$$

$$F_x = \frac{\hbar c}{k} k_x^2 \frac{1}{L_x}$$

$$F_y = \frac{\hbar c}{k} k_y^2 \frac{1}{L_y}$$

$$F_z = \frac{\hbar c}{k} k_z^2 \frac{1}{L_z}$$

$$p_x = \frac{\hbar c}{k} \frac{k_x^2}{V}; \quad p_x + p_y + p_z = \frac{\hbar c}{k} \frac{1}{V} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar ck}{V} = \frac{E}{V}$$

$$\bar{p} = \frac{1}{3} \bar{E} \quad (3.3)$$

Jest to równanie stanu dla gazu fotonowego.

3.1.3 Podsumowanie przykładów

Na podstawie tych przykładów przekonujemy się, że do statystycznego opisu układu potrzebujemy odpowiedzi na dwa podstawowe pytania:

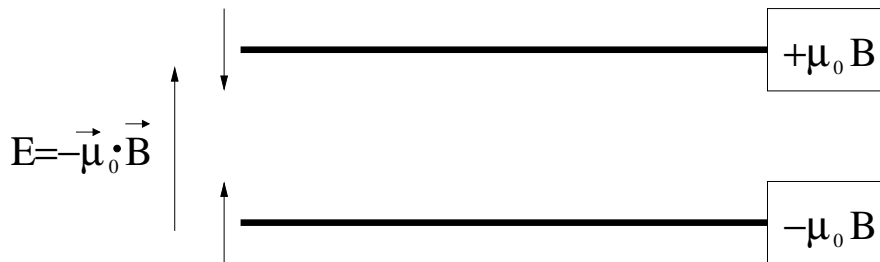
1. jaki jest wykładnik związku dyspersyjnego?
2. jaki jest wymiar przestrzeni?

Ważne: Nie wolno średniować podczas gdy występują związki nieliniowe pomiędzy np. ciśnieniem a energią!

3.2 Statystyczny opis układu cząsteczek

Opis ten polega na dokonaniu specyfikacji stanu układu. Jeżeli jest to układ kwantowy trzeba znaleźć wszystkie możliwe poziomy energetyczne. Niestety, poziomy te mogą być zdegenerowane. Należy więc także podać stopień degeneracji. Weźmy cząsteczkę o spinie $1/2$. Spinowy moment magnetyczny cząsteczki to μ_0

Energia: $E = -\vec{\mu}_0 \cdot \vec{B}$



Rysunek 3.1: Rozważany układ spinowy.

Układ spinowy – istnieją dwa stany kwantowe. Dla cząsteczki materialnej w pudle o wymiarach L_x, L_y, L_z funkcja falowa ma postać:

$$\varphi = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

Pudło zaczyna się w środku układu współrzędnych

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L_x}; \quad k_y = \frac{n_y \pi}{L_y}; \quad k_z = \frac{n_z \pi}{L_z}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Mamy wyspecyfikowane stany układu. Będziemy musieli zrobić to dla każdego układu.

3.2.1 Postulaty statystyczne

Postulaty statystyczne:

1. Jeżeli układ izolowany znajduje się w stanie równowagi, to każdy z jego stanów dozwolonych jest jednakowo prawdopodobny (postulat *równych prawdopodobieństw a priori*).

2. Jeżeli prawdopodobieństwo znalezienia się układu w takich samych stanach są równe to układ jest w stanie równowagi.

Uwaga: Na naszym wykładzie **nie będziemy** się zajmować termodynamiką nierównowagową.

Rozdział 4

Statystyczny opis układów cząsteczek

Procesy quasistatyczne opisuje termodynamika równowagowa.

Proces quasistatyczny to taki, dla którego szybkość zachodzących zmian jest dużo mniejsza niż szybkości dojścia układu do stanu równowagi¹.

4.1 Obliczanie prawdopodobieństw

$\Omega(E)$ – liczba wszystkich dozwolonych stanów, dla których energia znajduje się w przedziale pomiędzy E i $E + \delta E$ ⁽²⁾. δE – przedział energii mały w skali makroskopowej ($\delta E \ll E$), ale duży w skali mikroskopowej. Można tak zrobić, bo między skalą makro i mikro są aż **24** rzędy wielkości.

$\Phi(E)$ – całkowita liczba stanów, których energie są mniejsze niż E .

Ω_i – liczba stanów sprzyjających, dla których parametr y_i przyjmuje wartość y .

$$p_i \equiv \frac{\Omega_i}{\Omega}$$

Wartość średnia:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n y_i p_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^n \Omega_i y_i$$

Przykład: Weźmy cztery spiny o całkowitej energii równej $-2\mu_i B$

¹opisywana czasem relaksacji

²dla układów makroskopowych niesłychanie duża liczba

$$E = - \sum_{i=1}^n \mu_i B$$

Spiny mogą przyjmować różne konfiguracje np.:

$$+++; \quad ++-; \quad +-++; \quad -+++$$

$$P_+ = 3/4, \quad P_- = 1/4$$

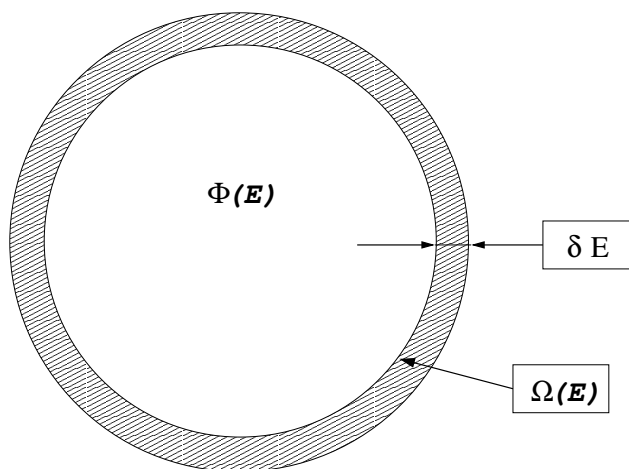
Średni moment magnetyczny:

$$\bar{\mu} = P_+ \mu_+ + P_- \mu_-$$

Widać, że średni moment magnetyczny wynosi $\frac{\mu_0}{2}$.

4.2 Liczba stanów dozwolonych dla układu mikroskopowego

E – energia całkowita układu, δE – przedział energii taki, że $\delta E \ll E$ ⁽³⁾.



Rysunek 4.1: Rozważany układ z zaznaczonymi odpowiednimi przedziałami.

$$\Omega(E) = \rho(E) \delta E$$

³dostatecznie mały w skali makro a duży w skali makroskopowej

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

Wynika to z rozwinięcia funkcji Φ w szereg Taylora.

Rozważmy przykład: cząstka gazu doskonałego zamknięta w jednowymiarowym 'pudle'

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2$$

obliczmy stąd n :

$$n = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{2mE} = \Phi(E)$$

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} \delta E$$

$$\Omega(E) \cong E^{-1/2}$$

Przykład trójwymiarowy:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{R^2}$$

$$R = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{2mE}$$

Liczba stanów będzie równa 1/8 objętości kuli o promieniu R ...

$$\Phi(E) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3 (2mE)^{3/2}$$

Po obliczeniu pochodnej $d\Phi/dE$ widzimy, że

$$\Omega(E) \cong E^{1/2} \tag{4.1}$$

Rozważaliśmy cząstkę w pudle i dostaliśmy odpowiednie wzory⁴:

⁴w 3D; energia oznacza nadwyżkę energii ponad stan podstawowy

- dla pojedynczej cząsteczki o energii ϵ :

$$\phi(\epsilon) \sim \epsilon^{3/2}$$

- dla całego układu o f stopniach swobody i energii E :

$$E \sim f\epsilon$$

$$\Phi(E) = [\varphi(\epsilon)]^f$$

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E \sim f \varphi^{f-1} \frac{d\varphi}{dE} \delta E = \varphi^{f-1} \frac{d\Phi}{d\epsilon} \delta E$$

$$\frac{d\varphi}{dE} = \frac{1}{f} \frac{d\varphi}{d\epsilon} \quad \text{gdzie } f \text{ jest rzędu liczby Avogadro}$$

Liczba stanów dozwolonych $\Omega(E)$ dla każdego zwyczajnego układu makroskopowego jest niezwykle szybko rosnącą funkcją jego energii E ($\Omega(E) \sim (E - E_0)^f$)

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

Jeżeli tylko $E \neq E_0$ to $\ln(\varphi) \neq 0$. Zatem pierwszy składnik powyższej sumy jest rzędu liczby Avogadro. Z kolei drugi składnik jest zaniedbywalnie mały, tj. $\ll f$.

Ostatecznie:

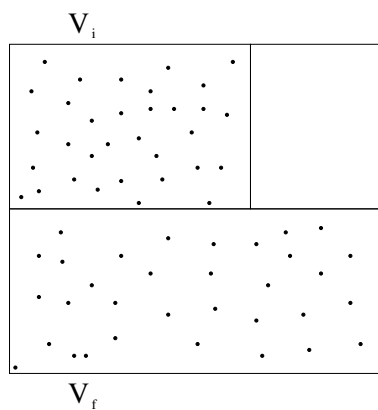
$$\begin{aligned} &\text{jeżeli } E \neq E_0 \text{ to } \ln[\Omega(E)] \text{ nie zależy od } \delta E \\ &\text{oraz } \ln[\Omega(E)] \sim f \end{aligned}$$

4.3 Przykład

Rozważmy pudło z gazem:

$$\begin{aligned} \Omega(E) &\cong V^f \\ \frac{\Omega_f}{\Omega_i} &= \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^f \xrightarrow{V_f > V_i} \infty \\ p_i &\xrightarrow{f=10^{23}} 0 \end{aligned}$$

Dowiedliśmy, że gdy cząsteczek w pudle jest około mola to wtedy prawdopodobieństwo, że wrócą one do położenia pierwotnego jest bliskie zeru.



Rysunek 4.2: Rozważane pudło z cząstkami.

Rozdział 5

Oddziaływanie układów

Załóżmy, że mamy dwa układy: A i A' , które tworzą układ izolowany A^*

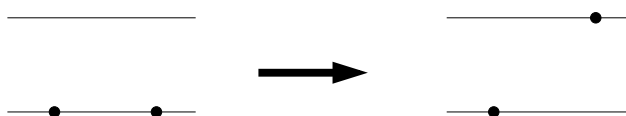
$$\Delta E + \Delta E' = \Delta E^* = 0$$

Jakie są możliwe sposoby oddziaływania?

5.1 Oddziaływanie termiczne (wprowadzenie)

Oddziaływanie termiczne:

- wszystkie parametry zewnętrzne mamy ustalone; przede wszystkim objętość jest stała,
- można zmieniać energię poprzez obsadzenie poziomów¹.



Rysunek 5.1: Zmiana obsadzeń poziomów w oddziaływaniu termicznym.

$$\overline{\Delta E} = Q \quad \overline{\Delta E'} = Q'$$

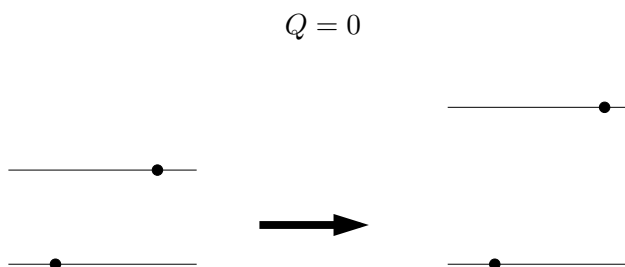
¹położenia samych poziomów energetycznych **nie wolno** zmieniać

$$Q = -Q'$$

Tak to wygląda z punktu widzenia mikroskopowego.

5.2 Oddziaływanie adiabatyczne

Oddziaływanie adiabatyczne (bez wymiany ciepła):



Rysunek 5.2: Zmiana poziomów energetycznych w oddziaływaniu adiabatycznym.

Zmieniają się parametry zewnętrzne, ulegają zmianie poziomy energetyczne, natomiast obsadzenie poziomów pozostaje bez zmiany.

5.3 Praca a ciepło (2)

$$W + W' = 0$$

Oddziaływanie ogólne (łącznie obydwa oddziaływania przez nas poznane)²

$$dE = \delta W + \delta Q \tag{5.1}$$

Jest to treść pierwszej zasady termodynamiki.

dE - różniczka zupełna.

δW , δQ – formy różniczkowe, różniczki niezupełne.

²Uwaga! W niniejszych notatkach zamiast d kreślonego, podobnego do \hbar piszemy δ .

5.4 Przypomnienie z matematyki

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

$$df = A dx + B dy$$

Podstawowy warunek by df było różniczką zupełną:

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

A wynika to z twierdzenia Schwartza dla różniczek wyższych rzędów.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Jeżeli f jest różniczką zupełną to całka po drodze zamkniętej z tej różniczki równa jest 0.

$$\bar{E} = \sum_r E_r p_r$$

$$d\bar{E} = \sum_r (p_r dE_r + dp_r E_r) = \sum_r p_r dE_r + \sum_r E_r dp_r = \mathcal{d}W + \mathcal{d}Q$$

Energia wewnętrzna nie zależy od drogi całkowania. Będzie zależała tylko od parametrów (p, V, T) .

5.5 Oddziaływanie termiczne (wyprowadzenie)

Założmy, że mamy dane dwa układy A i A' takie jak poprzednio. $\Omega^* = \Omega(E) \times \Omega'(E')$

Szukamy $p(E)$ – prawdopodobieństwa, że układ A ma energię z przedziału energii $(E, E + dE)$.

$$p(E) = \frac{\Omega^*(E)}{\Omega_{ca}^*} = C \Omega^*(E)$$

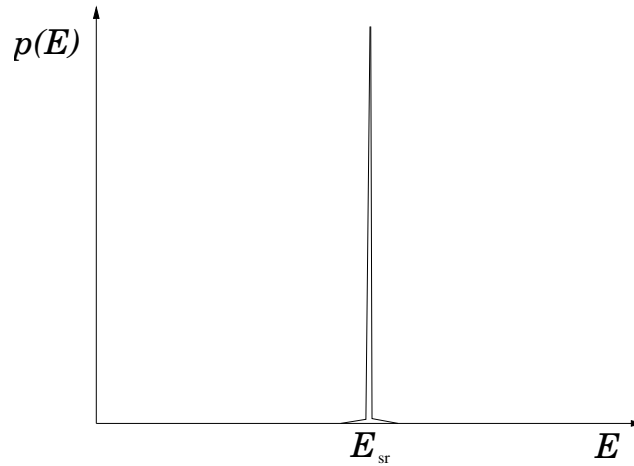
gdzie C jest stałą normalizującą.

$$p(E) = \Omega(E) \Omega'(E')$$

$$p(E) = \Omega(E) \Omega'(E^* - E)$$

$\Omega(E)$ jest silnie rosnącą funkcją energii (w wykładniku liczba Avogadro). Podobnie $\Omega'(E')$.

Natomiast $\Omega'(E^* - E)$ jest funkcją silnie malejącą.



Rysunek 5.3: Złożenie funkcji jest prawie deltą Diraca.

Stan równowagi będzie miał miejsce dla maksimum tego rozkładu. Dla łatwości obliczeń przyjmijmy skalę logarytmiczną (nie zmieni to nam lokalizacji maksimum).

$$\ln p(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E')$$

$$\frac{\partial \ln P(E)}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E}$$

Wykres czerwony przedstawia zależność całkowitą, pozostałe odpowiednio $\Omega'(E)$ i $\Omega'(E^* - E)$ w skali logarytmicznej. Widać, że

$$\underbrace{\frac{\partial \ln \Omega E}{\partial E}}_{\beta} - \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega E'}{\partial E'}}_{\beta'} = 0$$

$$\beta(E) = \beta'(E') \quad (5.2)$$

Układy są w stanie równowagi wtedy, gdy mają identyczne temperatury! Wystarczy zdefiniować:

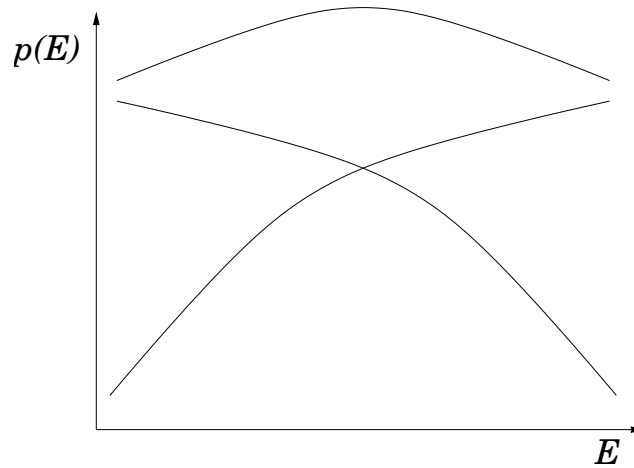
$$\frac{1}{\beta} \equiv kT \quad (5.3)$$

gdzie k jest stałą Boltzmann.

5.6 Entropia

Definicja entropii:

$$S \equiv k \ln \Omega \quad (5.4)$$



Rysunek 5.4: Wykres czerwony przedstawia zależność całkowitą a pozostałe odpowiednio $\Omega'(E)$ i $\Omega'(E^* - E)$ w skali logarytmicznej.

Entropia jest miarą logarytmu liczby stanów dozwolonych przy danej energii.

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

$$\frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

Odwrotność temperatury zależy jest proporcjonalna do pochodnej entropii po energii.

Jeżeli $T = T'$ prawdopodobieństwo jest maksymalne. Także entropia wtedy jest maksymalna.

Stwierdzenie: Entropia układu izolowanego w stanie równowagi jest maksymalna. Entropia w każdym stanie nierównowagi rośnie (układ dąży do równowagi cieplnej).

$$S(E_{koc}) + S'(E'_{koc}) \geq S(E_{pocz}) + S'(E'_{pocz})$$

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0 \tag{5.5}$$

Jest to treścią drugiej zasady termodynamiki (jedno z wielu sformułowań).

Rozdział 6

Zasady termodynamiki, temperatura i ciepło

6.1 Zasady termodynamiki

6.1.1 '0' zasada termodynamiki

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

Dzięki tej zasadzie można wprowadzić pojęcie termometru.

Termometr to mały układ mogący oddziaływać z układem, którego temperatura jest mierzona. Termometr nie zachwieje stanu równowagi. Termometr ma zazwyczaj jeden parametr termometryczny – czyli jeden parametr, który się zmienia z temperaturą. Przykładem może być termometr gazowy. W warunkach normalnych powietrze można przybliżyć równaniem Clapeyrona – stanu gazu doskonałego. Innym przykładem termometrów są na przykład termometry dylatacyjne, bimetale czyli dwie warstwy metalu które mają różne współczynniki rozszerzalności cieplnej. Doskonałym przykładem, że rozszerzalność temperaturowa odgrywa znaczącą rolę w naszym życiu są: szyny kolejowe, które muszą mieć odstępy, co około 40 metrów oraz sieć trakcyjna, do naciągania której wykorzystuje się żeliwne ciężarki popularnie zwane przez kolejarzy dropsami. Dobrymi termometrami są termopary, termometry oporowe i półprzewodnikowe.

Rozważmy przykład: jak zmierzyć temperaturę rzędu temperatury ciekłego helu?

Ani termopara nie zadziała odpowiednio ani zastosowanie termometru oporowego nie przyniesie

zamierzonych skutków. Okazuje się, że dobrym przyrządem pomiarowym jest termometr półprzewodnikowy.

A badając takie temperatury możemy również posłużyć się efektem Zeemana. Natężenie linii zależy od obsadzenia i pośrednio od temperatury. Metoda mierzenia temperatury efektem Zeemana ma również jeszcze jeden walor – jest bezkontaktowa. Wysyłamy po prostu fale elektromagnetyczne. Pomiary niskich temperatur nie są ogólnie łatwe. Dla wysokich temperatur doskonałymi przyrządami służącymi do ich mierzenia są pirometry.

6.1.2 'I' zasada termodynamiki

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (6.1)$$

Zmiana energii wewnętrznej w układzie może być tylko spowodowana pracą wykonaną przez/nad układem lub ciepłem pobranym/oddanym.

6.1.3 'II' zasada termodynamiki

W układzie izolowanym entropia rośnie.

$$\Delta S \geq 0 \quad (6.2)$$

6.1.4 'III' zasada termodynamiki

Gdy temperatura zmierza do zera bezwzględnego, to dla faz czystych i uporządkowanych pojemność cieplna (również ciepło właściwe) także zdąża do zera.

6.2 Własności temperatur bezwzględnych

Temperatura wyraża się wzorem:

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

gdzie k to stała Boltzmanna.

$$\beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (6.3)$$

Zauważmy, że gdy Ω jest rosnącą funkcją E to wtedy β jest większe od zera i, co za tym idzie, T również jest większe od zera.

$\Omega(E)$ jest proporcjonalne do $(E - E_0)^f$ oraz $\ln \Omega(E) \sim f \ln(E - E_0)$

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0} \quad (6.4)$$

Ważna jest zależność:

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} < 0 \quad (6.5)$$

Druga pochodna jest mniejsza od zera, wynika to z maksimum prawdopodobieństwa.

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

Temperatura rośnie z energią. Własność ta jest dość naturalna.

Układ o wyższej temperaturze oddaje a o niższej pobiera ciepło.

6.3 Małe przekazy ciepła

Wyobraźmy sobie, że mamy układ A, który pobiera ciepło Q.

$$|Q| \ll (\bar{E} - E_p)$$

Pytanie: Jak się zmieni entropia?

$$\begin{aligned} d\beta &= \frac{\partial \beta}{\partial Q} Q \cong -\frac{f}{E - E_0} \ll \beta \\ \beta &\cong \frac{f}{E - E_0}, \quad \frac{dT}{T} = -\frac{d\beta}{\beta} \\ &|\partial T| \ll T \end{aligned}$$

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

Wynika to z rozwinięcia wzoru w szereg Taylora w punkcie E , wyrazy powyżej drugiej potęgi są mało istotne.

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \beta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta}{\partial E} Q^2 \\ d \ln \Omega &= \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} Q = \beta Q \end{aligned}$$

Pomnóżmy obie strony przez stałą Boltzmanna:

$$k \cdot d \ln \Omega = k \cdot \frac{1}{kT} Q = \frac{1}{T}$$

Dostaliśmy zależność:

$$dS = \frac{DQ}{T} \quad (6.6)$$

oznaczenie D oznacza małą zmianę podobnie jak d .

Możemy teraz 'zapomnieć' o mikroskopowej definicji entropii. Entropię zmieniamy zasadniczo przez ciepło. Pomiarami entropii zajmuje się kalorymetria.

6.4 Układ w kontakcie termicznym z układem ciepła

Założmy, że mamy dwa układy: A i A' . Całość jest układem izolowanym.

p_r – prawdopodobieństwo, że układ znajdzie się w stanie energetycznym E_r .

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

$$E + E' = E^* = \text{const.}$$

Entropia całości ma osiągnąć maksimum.

$$p_r \cong \Omega(E_r) \underbrace{\Omega'(E^* - E_r)}_{\Omega(E')}$$

Założmy, że $\Omega(E_r) = 1$

Stany zatem są **niezdegenerowane**.

$$p_r \cong \Omega'(E^* - E_r)$$

$$\ln \Omega'(E^* - E_r) = \ln \Omega'(E^*) - \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} E_r}_{\beta' E_r} + \dots = \ln \Omega'(E^*) - \beta E_r + \dots$$

Kolejne wyrazy są jednak zanedbywalnie małe.

$$\Omega'(E^* - E_r) = \underbrace{\Omega'(E^*)}_C e^{-\beta E_r} = C e^{-\beta E_r}$$

$$p_r = C e^{-\beta E_r} \quad (6.7)$$

$e^{-\beta E_r}$ – czynnik Boltzmann.

Dostaliśmy **rozkład (zespół) kanoniczny**. Znajomość funkcji C pozwala na zbadanie całej niemal termodynamiki.

$$\begin{aligned} \sum_r p_r &= 1 \\ C \sum_r e^{-\beta E_r} &= 1 \\ C &= \frac{1}{\sum e^{-\beta E_r}} \\ p_r &= \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum e^{-\beta E_r}} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Wartość średnia:

$$\bar{y} = \sum p_r y_r = \frac{\sum y_r e^{-\beta E_r}}{\sum e^{-\beta E_r}}$$

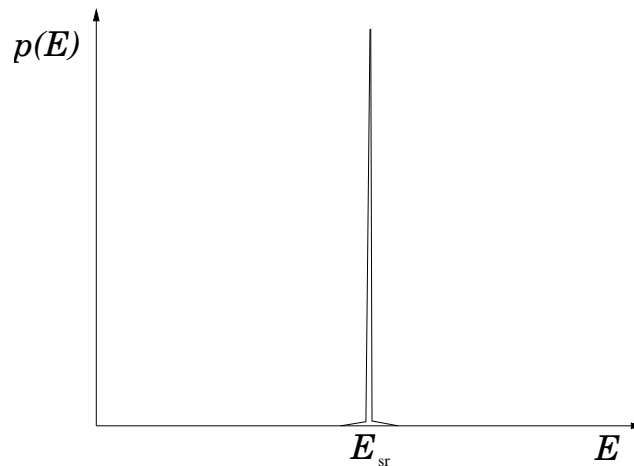
Interesuje nas jeszcze to, że stany mogą być zdegenerowane, Czyli:

$$\Omega(E_r) \neq 1$$

Rozważmy przedział energii $(E, E + dE)$. Chcemy obliczyć prawdopodobieństwo, że energia znajduje się właśnie w tym przedziale.

$$p(E) = C\Omega(E)e^{-\beta E} \quad (6.9)$$

Jak widać fluktuacje od średniej wartości są bardzo małe, wykres jest niemal deltą Diraca.



Rysunek 6.1: Wykres $\Omega(E)\exp(-\beta E)$

6.5 Funkcja rozdziału

Funkcja rozdziału – suma stanów statystycznych.

$$Z \equiv \sum e^{-\beta E_r}$$

$$\bar{E} = \sum p_r E_r = \frac{1}{z} \sum E_r e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (6.10)$$

Dostaliśmy jedną z zasadniczych funkcji termodynamicznych.

Rozdział 7

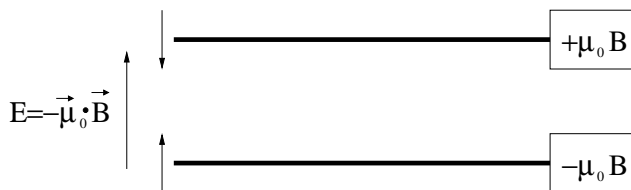
Paramagnetyzm i oscylator

Z punktu widzenia makroskopowego poziomy energetyczne są niesłychanie gęsto – tak więc funkcja Ω ma olbrzymią wartość.

7.1 Paramagnetyzm

Wyobraźmy sobie, że mamy spin $1/2$, a z nim związany moment magnetyczny. Może przyjmować on wartości μ_0 oraz $-\mu_0$. Dozwolone są tylko 2 orientacje spinu. Niech taki spin będzie oddziaływał termicznie z otoczeniem. Najbardziej interesuje nas namagnesowanie oraz podatność magnetyczna. Jak zwykle na początku skupimy się na przybliżeniu gazu doskonałego¹.

7.1.1 Jeden spin



Rysunek 7.1: Rozważany układ spinowy.

Szczególnie interesuje nas funkcja rozdziału:

$$z = e^{-\beta\mu_0 B} + e^{\beta\mu_0 B}$$

¹Spiny są niezależne, a każdy z nich jest w równowadze termodynamicznej z otoczeniem

Wstawimy to do doskonale znanej nam zależności na średnią energię:

$$\overline{E} = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$$

Rozważmy z drugiej strony wartość średnią momentu magnetycznego:

$$\begin{aligned}\overline{\mu} &\equiv P_+\mu_+ + P_-\mu_- \\ \overline{\mu} &= \mu_0 \frac{e^{-\beta\mu_0 B} - e^{\beta\mu_0 B}}{e^{-\beta\mu_0 B} + e^{\beta\mu_0 B}}\end{aligned}$$

Gdy $\omega = \beta\mu_0 B$:

$$\begin{aligned}\omega &= \frac{\text{energia magnetyczna}}{\text{energia termiczna}} \\ \overline{\mu} &= \mu_0 \operatorname{tgh} \omega\end{aligned}\tag{7.1}$$

Wartość średnia jest funkcją zarówno temperatury jak i pola B .

$$\overline{\mu} = \mu_0 \operatorname{tgh} \frac{\mu_0 B}{kT}\tag{7.2}$$

Dla małych ω funkcję tangens hiperboliczny można rozwinąć w szereg²:

$$\operatorname{tgh} \omega = \frac{1 + \omega - (1 - \omega)}{1 + \omega + 1 - \omega} = \frac{2\omega}{2} = \omega$$

Czyli tangens hiperboliczny dla małych ω można traktować jak funkcję liniową $y = \omega$.

7.1.2 Wiele spinów (prawo Curie)

A jeżeli mamy N spinów to:

$$M = \mu N = N \mu_0 \operatorname{tgh} \frac{\mu_0 B}{kT}$$

Dla słabych pól (rzędu 1 Tesli)

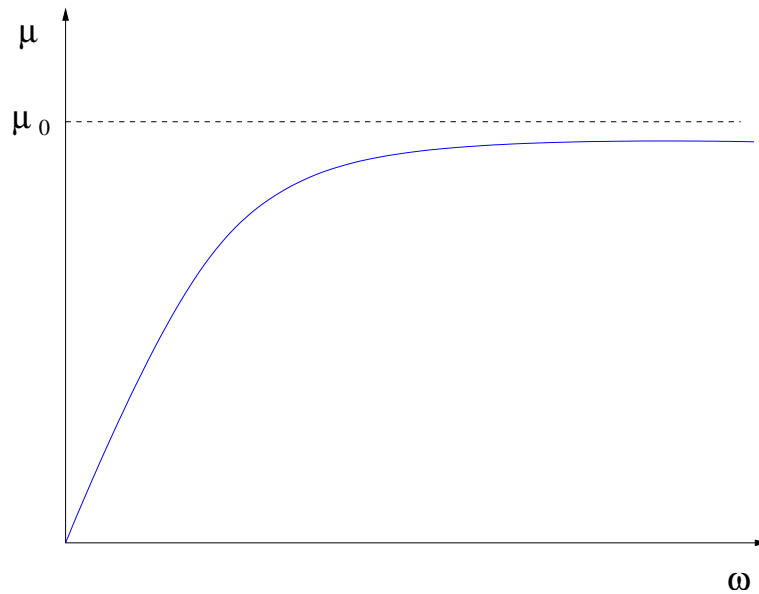
$$\operatorname{tgh}(\omega) \approx \omega$$

$$M = \mu N = N \mu_0 \omega = N \frac{\mu_0^2 B}{kT}$$

Policzmy podatność magnetyczną:

$$\chi = \frac{\overline{\mu}}{B} = N \frac{\mu_0^2}{kT} \sim \frac{1}{T}$$

²Taylora :)

Rysunek 7.2: Wykres $\mu(\omega)$

Wyrowadziliśmy zależność zwaną **prawem Curie**. Jest to bardzo ważna jak i ciekawa zależność. Pola muszą być słabe a energia termiczna duża. Zależność tą możemy zaobserwować tylko dla paramagnetyka. Domeny magnetyczne w ferromagnetyku są makroskopowe. W paramagnetyku wypadkowy moment magnetyczny równy jest 0 (bo wektory spinów ułożone są losowo dla zerowego pola magnetycznego).

Prawo Curie potwierdzone zostało eksperymentalnie. Prawo to wykorzystuje się np. do określenia niskich temperatur. Rozmagnesowanie paramagnetyka pozwala nam na osiągnięcie bardzo niskich temperatur (poniżej $1K$). Eksperyment polegał na namagnesowaniu ciała i ochładzaniu go do niskiej temperatury, następnie po wypompowaniu gazu, wyłączeniu pola – stwierdzono, że układ się oziębł. Stało się tak, gdyż entropia układu wzrosła i układ obniżył swoją temperaturę.

Dla spinu większego od $1/2$ mamy do czynienia większą liczbą stanów kwantowych $(2s + 1)$. Analogiczne obliczenia jak poprzednio prowadzą wtedy do zależności:

$$\bar{\mu} = \frac{N}{V} g \mu_B J B_J(\beta g \mu_B B)$$

μ_B – magneton Bohra

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

$$J = S + L$$

$$\chi = \frac{N (g\mu_B)^2 J(J+1)}{V 3 kT} = \frac{const.}{T}$$

7.1.3 Jak mierzy się moment magnetyczny

Jak mierzy się moment magnetyczny?

- próbkę wprowadzamy w gradient pola a nie w pole,
- diamagnetyk jest wypychany z pola,
- ferro-, paramagnetyki są wciągane do pola.

Paramagnetyk ma własny moment magnetyczny.

7.2 Oscylator harmoniczny

Jak pamiętamy z wykładu z mechaniki kwantowej:

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$$

Nieskończenie wiele równoodległych poziomów energetycznych. Spróbujemy policzyć funkcję rozdziału:

$$z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_0^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n$$

Pod znakiem sumy występuje ciąg geometryczny. Będziemy go rozwijać przy pomocy wzoru:

$$S = \frac{a_1}{1-q}, \quad a_1 = 1$$

$$z = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right)$$

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

gdzie $\hbar\omega/2$ jest to tak zwana energia drgań zerowych.

7.2.1 Ciepło właściwe

Ciepło właściwe:

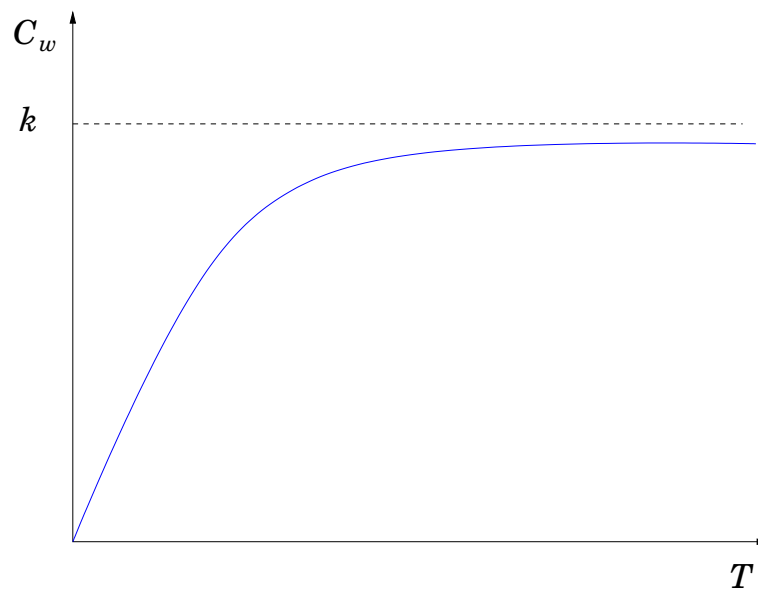
$$c_w = \frac{\partial E}{\partial T} = 0 + \frac{\hbar\omega e^{\beta\hbar\omega} \hbar\omega (1/kT^2)}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

Gdy odpowiednio:

$$T \rightarrow \infty$$

$$\beta \rightarrow 0$$

$$c_w = \frac{(\hbar\omega)^2}{kT^2} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1 + \frac{\hbar\omega}{kT}}{(\hbar\omega/kT)^2} = k \quad (7.3)$$



Rysunek 7.3: Wykres $C_w(T)$

c_w w niskiej temperaturze bliskie jest 0, a w wysokiej zbliża się do stałej Boltzmana.

Korzystając z zasady ekwipartycji energii:

$$E = E_k + E_p = \frac{mv^2}{2} + \frac{\alpha x^2}{2} \rightarrow E = kT \rightarrow c_w = k \quad (7.4)$$

Wniosek: W rozwinięciu wysokotemperaturowym gubimy właściwości kwantowe!

Rozdział 8

Gaz doskonały cząstek materialnych

8.1 Energia i ciśnienie

Rozważamy w dalszym ciągu gaz doskonały cząsteczek materialnych. Możemy robić przybliżenie gazu doskonałego tylko wtedy, kiedy energia oddziaływania międzycząstkowego jest o wiele rzędów wielkości mniejsza od energii kinetycznej cząsteczek.

8.1.1 Energia

Cząsteczki gazu niezdegenerowanego są rozróżnialne. Z równania Schroedingera dla pojedynczej cząsteczki takiego gazu, zamkniętej w pudle o wymiarach L_x , L_y , L_z otrzymujemy:

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

Równanie to zawiera warunek na kwantyzację wektora falowego. Jak zwykle postaramy się obliczyć funkcję rozdziału z :

$$z = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp \left[- \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right]$$
$$z = \underbrace{\sum_{n_x} \exp \left[- \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 \right]}_{z_x} \underbrace{\sum_{n_y} \exp \left[- \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 \right]}_{z_y} \underbrace{\sum_{n_z} \exp \left[- \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right]}_{z_z}$$

Rozważymy tylko jeden z tych czynników:

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

$$z_x = \int_0^\infty \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2 \pi^2 n_x^2}{2m L_x^2} \right] dn_x$$

Podstawienie jest następujące:

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

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

Po podstawieniu:

$$z_x = \sqrt{\frac{2m L_x}{\beta} \frac{L_x}{\pi \hbar}} \underbrace{\int_0^\infty e^{-u^2} du}_{\sqrt{\pi}/2}$$

Wprowadźmy pewną stałą pomocniczą b :

$$z_x = b \frac{L_x}{\beta^{1/2}}$$

Funkcja rozdziału:

$$z = z_x z_y z_z$$

$$z = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}} \quad (8.1)$$

Interesuje nas także energia:

$$\ln z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + 3 \ln b$$

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta}$$

$$\bar{E} = N \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} N k T \quad (8.2)$$

Wynik ten jest zgodny z zasadą ekwipartycji energii.

8.1.2 Średnie ciśnienie

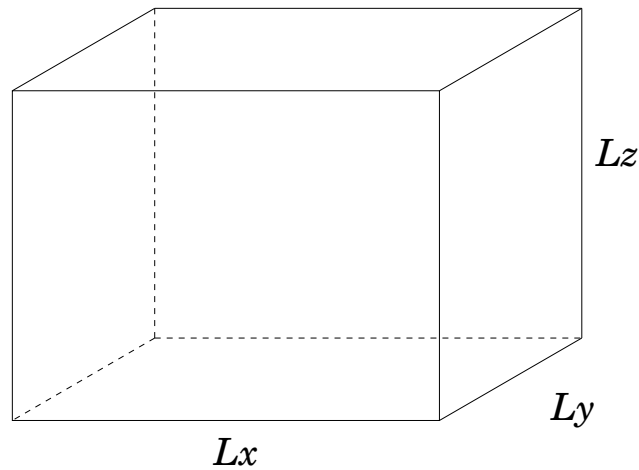
$$F_r = -\frac{\delta \varepsilon_r}{\delta L_x} \quad (8.3)$$

$$F_r = \sum p_r F_r = \frac{\sum e^{-\beta \varepsilon_r} \left(-\frac{\delta \varepsilon_r}{\delta L_x} \right)}{\sum e^{-\beta \varepsilon_r}}$$

Liczmy średnią:

$$\frac{1}{z} = \sum \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} e^{-\beta \varepsilon_r} = \frac{1}{z \beta} \frac{\partial}{\partial L_x} \underbrace{\sum e^{-\beta \varepsilon_r}}_z$$

$$\bar{F} = \frac{1}{z \beta} \frac{\partial z}{\partial L_x}$$



Rysunek 8.1: Rozważane 'pudełko'

$$\begin{aligned}\overline{F_x} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln L_x L_y L_z}{\partial L_x} \\ \overline{F_x} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln L_x}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{L_x} \\ \overline{F_x} &= \frac{kT}{L_x}\end{aligned}\tag{8.4}$$

Tyle wynosi średnia siła działająca na x -ową ściankę.

$$p_x = \frac{\overline{F_x}}{L_y L_z} = \frac{kT}{L_x L_y L_z} = \frac{kT}{V}$$

Tak więc:

$pV = kT$	dla jednej cząstki
$pV = NkT$	dla N cząstek

Znowu doszliśmy do równania Clapeyrona.

$$\overline{p}V = \frac{2}{3}\overline{E}\tag{8.5}$$

8.2 Twierdzenie o wiriale

Wyjdziemy z drugiej zasady dynamiki Newtona i pożąglujemy nią trochę:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}$$

$$\begin{aligned}
m \frac{d\vec{v}}{dt} \cdot \vec{r} &= \vec{F} \cdot \vec{r} \\
\frac{d}{dt}(\vec{v} \cdot \vec{r}) &= \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{v} + \vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} \\
m \frac{d}{dt}(\vec{v} \cdot \vec{r}) + m\vec{v}^2 &= \vec{F} \cdot \vec{r} \\
m \frac{d}{dt}(\vec{v} \cdot \vec{r}) &= \vec{F} \cdot \vec{r} + 2E_k
\end{aligned}$$

Średnimy dla cząstek poruszających się w obszarze zamkniętym; średnia lewej strony powyższego równania jest równa zeru. Zatem:

$$\langle E_k \rangle = -\frac{1}{2} \langle \vec{F} \cdot \vec{r} \rangle \quad (8.6)$$

Doszliśmy do **twierdzenia o wiriale**.

Dla naszego pudła:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{F} \cdot \vec{r} \rangle &= -3Fa = -3pa^2 \\
\langle E_k \rangle &= \frac{3}{2}pV \\
\bar{E} &= \frac{3}{2}pV \quad (8.7)
\end{aligned}$$

Doszliśmy do takiego równania stanu gazu doskonałego już trzecim sposobem, tym razem za pomocą twierdzenia o wiriale.

8.3 Przemiany adiabatyczne

I zasada termodynamiki:

$$dE = dW + dQ$$

$$dQ = 0$$

$$dE = nc_v dT$$

Rozważmy gaz jednocząsteczkowy:

$$c_v = \frac{3}{2}kN_A = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2}\frac{R}{\mu}$$

$$nc_v dT = -pdV$$

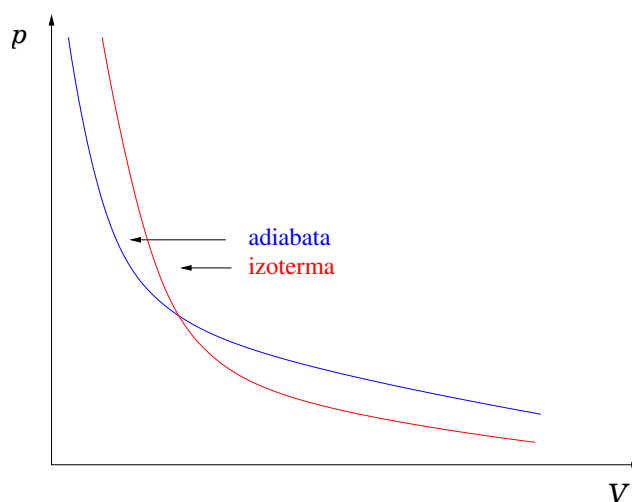
$$\frac{pV}{T} = nR \quad \rightarrow \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$\frac{\mu c_v}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

$$T^{\frac{c_v \mu}{R}} V = \text{const.}$$

$$\text{const.} = pV^{1+\frac{R}{\mu c_v}} = pV^{\frac{c_p}{c_v}} = pV^\kappa$$

Znane nam równanie adiabaty.



Rysunek 8.2: Wykres izotermy i adiabaty

8.3.1 Entropia gazów doskonałych

Entropia gazów doskonałych:

$$\delta Q = T dS$$

$$\delta W = -p dV$$

$$dU = m c_v dT$$

$$m c_v \frac{dT}{T} = dS - \frac{p}{T} dV$$

$$\frac{p}{T} = \frac{m R}{\mu V}$$

$$dS = m c_v \frac{dT}{T} + \frac{m R}{\mu} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = m c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m R}{\mu} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (8.8)$$

8.4 Gaz w polu sił ciężkości

$$T = \text{const.}$$

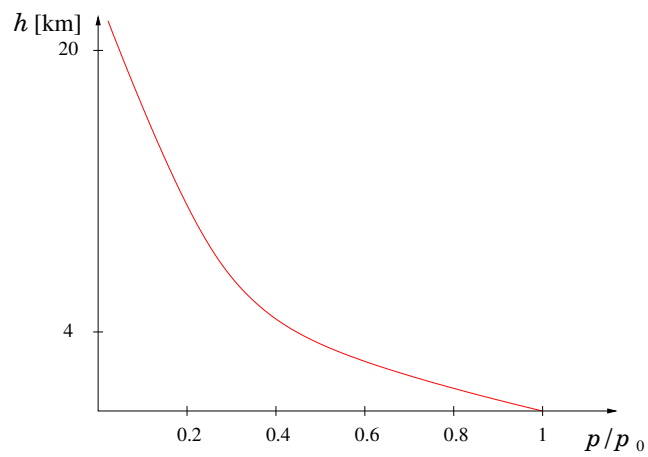
$$\frac{p}{\rho} = \text{const.}$$

$$dp = -\rho g dh$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\rho_0}{p_0} g dh$$

$$p = p_0 e^{-\frac{\rho_0 g h}{p_0}} \quad (8.9)$$

Jest to tzw. **wzór barometryczny**



Rysunek 8.3: Wykres ciśnienia p/p_0 w zależności od wysokości

Rozdział 9

Rozkład kanoniczny w przybliżeniu klasycznym

9.1 Temperatura bezwzględna

9.1.1 Skale temperatur

Aby zbudować jakikolwiek termometr trzeba mieć zdefiniowane jednostki określające temperatury. W roku 1954 postanowiono na międzynarodowej konferencji miar i wag, że będziemy używać skali temperatur Kelvina. $T_t = 273.16\text{K}$ – punkt potrójny dla wody. W skali Celsjusza punkt potrójny dla wody wynosi ok. 0.01°C . Zdefiniujmy skalę temperatur Celsjusza: $\Theta = (T - 273.15)^\circ\text{C}$. Dwie skale, Celsjusza i Kelvina, różnią się tylko przesunięciem. Skala Celsjusza opiera się na prostej zasadzie, gdyż punktami charakterystycznymi dla tej skali są temperatury charakterystyczne dla wody: temperatura wrzenia i topnienia lodu. Na świecie istnieje jeszcze kilka skal temperatur ale ważną z nich jest jedynie skala Fahrenheita: używana w krajach anglosaskich. W tej skali stopień:

$$1^\circ\text{F} = \frac{5}{9}^\circ\text{C}$$

A także kilka przeliczników:

$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{F}$
-40	-40
-17.8	0
0	32
100	212

9.1.2 Wzorce temperatury

W niskich temperaturach termometry cechuje się najczęściej w temperaturze wrzenia helu. Jest to jeden z najczęściej używanych punktów odniesienia. Inny np. temperatura topniejącej siarki, temperatury charakterystyczne dla wolframu (3650K topnienie, 5800K wrzenie). Dla porównania temperatura korony słonecznej (mierzona pirometrami) wynosi ok. 5500K, choć wewnątrz jest o wiele cieplejsze¹.

Przypomnijmy sobie z poprzednich wykładów:

Jeżeli energia $E \rightarrow E_0$ wtedy $S \rightarrow 0$

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \simeq \frac{f}{E - E_0} \xrightarrow{E \rightarrow E_0} \infty \Rightarrow T \rightarrow 0$$

Gdy temperatura zmierza do zera, to entropia również dąży do zera:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (9.1)$$

dla faz czystych i skondensowanych. Jest to III zasada termodynamiki. Ale często tak nie jest - pojawia się tzw. **entropia resztkowa**.

9.1.3 Przykład

Mamy kryształ tlenku węgla, którego cząsteczka przyjmuje dwie orientacje $C - -O$ lub $O - -C$. Gdy cząsteczek jest N mamy wtedy 2^N możliwych kombinacji. $S(0) = k \ln 2^N = R \ln 2$, gdy mamy 1 mol tlenku węgla! Niezerowa wartość entropii, tak zwana entropia resztkowa. Układ nie dochodzi do zera entropii tylko do entropii resztkowej. Gdyby zmiany zachodziły nieskończenie wolno, to węgiel nie zmieniłby konfiguracji.

9.2 Pojemność cieplna

Definicja pojemności cieplnej przy stałym y :

$$C_y = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (9.2)$$

Najczęściej spotykane są procesy przy stałym V lub p , ale niekiedy w zadaniach spotyka się procesy trochę bardziej wydumane. Jeżeli zewnętrzne parametry x są ustalone:

$$C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_x$$

¹ Zainteresowanych ciekawymi zjawiskami występującymi w obszarze temperatur bliskich zera bezwzględemu polecamy książkę: Dziunikowski „Wstęp do fizyki niskich temperatur”, skrypt AGH nr 1203 (1990.)

Temperatura jest niemalejącą funkcją energii $c_x > 0$.

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_x}{T} dT$$

$$S_B - S_A = \int_{T_A}^{T_B} C_x \frac{dT}{T} = C_x \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Czyli wyszedł nam wynik dla gazu doskonałego. Dzieje się tak wtedy, gdy ciepło właściwe nie zależy od temperatury. Jeżeli $T \rightarrow 0$ to i $C_x \rightarrow 0$

9.2.1 Parametry intensywne i ekstensywne

Parametry intensywne to takie, które nie zależą od wielkości układu (w stanie równowagi są wszędzie takie same, np.: T, p).

Parametry ekstensywne to takie, które są proporcjonalne do wielkości układu (np. masa, objętość, liczba moli). Stosunek dwóch parametrów ekstensywnych jest parametrem intensywnym.

9.3 Rozkład kanoniczny w przybliżeniu klasycznym

Przybliżenie klasyczne polega na tym, że energia termiczna jest o wiele większa niż poziomy energetyczne – rozmazuje się na tych poziomach. Jeżeli $kT < E$ nie da się wykonać opisu klasycznego, jeżeli $kT \gg E$ owszem. Drugim sposobem zbadania czy dane zjawisko można przybliżyć klasycznie to porównanie długości fali de Broglie'a z odległością międzyatomową. Jeżeli odległość $S_0 \gg \lambda$ to opis klasyczny może być stosowany.

9.3.1 Przestrzeń fazowa

Przestrzeń fazowa – przestrzeń rozpięta na współrzędnych (kątach) i pędach (momentach pędu). Niezależnych par musi być f – nazwanych liczbą stopni swobody. Dla układów makroskopowych liczba stopni swobody jest bardzo duża i kształtuje się w granicach liczby Avogadro.

Rozkład prawdopodobieństwa:

$$P(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) dp_1 \dots dp_f = C e^{-\beta E(q_1 \dots p_f)} dq_1 \dots dp_f$$

Warunek normalizacji:

$$\int P dq_1 \dots dp_f = 1$$

9.3.2 Maxwellowski rozkład prędkości

Na wykładzie prezentowany był stochastyczny układ kulek prezentowany przez urządzenie, żartobliwie nazwane hałaśnicą. Kulki mają różne prędkości, zdarzają się takie o dużej, średniej jak i małej prędkości. Choć jest ich mało to niektóre potrafiły dolecieć nawet do przeciwnej urzędzeniu napędzającemu balustrady.

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

Można napisać:

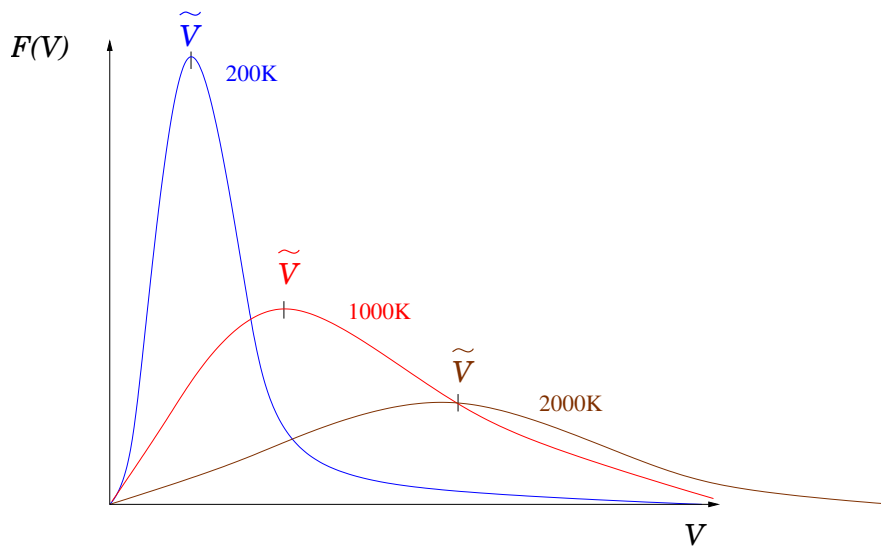
$$P(\vec{r}, \vec{V})d^3rd^3V \cong e^{-\beta mV^2} d^3rd^3V$$

Zgodnie z naszym podejściem prawdopodobieństwo, że kulka znajdzie się w określonej komórce przestrzeni fazowej. Jest to **maxwellowski rozkład prędkości**, do którego Maxwell doszedł w roku 1859. Prawdę powiedziawszy całkuje się go po przestrzeni.

$$f(\vec{V})d^3V = Ce^{-\beta \frac{mV^2}{2}} d^3V (\text{na jednostk objtoci})$$

Przejdźmy teraz do maxwellowskiego rozkładu szybkości

$$F(V) \equiv 4\pi V^2 f(V)dV = 4\pi V^2 C \exp\left(-\frac{1}{2}\beta mV^2\right)dV$$



Rysunek 9.1: Rozkład Maxwella dla różnych temperatur

Rozkład szybkości cząstek

$$\int_0^\infty F(V)dV = 1 \quad \Rightarrow \quad C = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Ważne całki:

$$\int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

$$\int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}$$

Średnia energia cząstek:

$$\overline{E_k} = \int_0^\infty 4\pi V^2 C e^{-\frac{1}{2}\beta m V^2} \frac{mV^2}{2} dV = 4\pi C \frac{m}{2} \int_0^\infty V^4 e^{-\beta m V^2/2}$$

Dokonyjemy podstawienia:

$$x = \sqrt{\frac{1}{2}\beta m V^2} \quad dx = \sqrt{\frac{1}{2}\beta m} dV$$

$$\overline{E_k} = 4\pi C \frac{m}{2} \left(\frac{2}{m\beta}\right)^{\frac{5}{2}} \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx$$

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} \frac{2}{m\beta} \frac{m}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (9.3)$$

Cząstki poruszają się w bardzo różny sposób: wszystkie poruszają się po swojemu, ale energia średnia i tak jest równa $3/2kT$.

Maksimum rozkładu Maxwella:

$$\frac{dF(V)}{dV} = 0 \Rightarrow V = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (9.4)$$

Np. obliczmy prędkość najbardziej prawdopodobną dla cząsteczki azotu w temperaturze pokojowej. Okazuje, że wynosi ona 420 m/s i jest bliska prędkości kuli karabinowej. Do pomiaru prędkości małych cząsteczek stosuje się tzw. selektor prędkości, bardzo popularny w neutronografii. Mierzone prędkości są bardzo duże.

9.4 Twierdzenie o ekwipartycji energii

$$E(q_1, \dots, p_f) = \varepsilon(p_i) + E'(q_1, \dots, p_f) \quad (9.5)$$

Możemy wyseparować z energii 1 składnik. Energia średnia:

$$\overline{\varepsilon_i} = \frac{\int e^{-\beta E} \varepsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E} dq_1 \dots dp_f} =$$

Możemy skorzystać z tego, że ε_i jest wydzielone:

$$= \frac{\int e^{-\beta E'} e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta \varepsilon_i} e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f} = \frac{\int e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i}{\int e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \right)$$

Założmy, że $\varepsilon = bp_i^2$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy_i$$

$$\ln \int = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta + const. \right) = \frac{kT}{2}$$

Jeżeli tylko w energii „siedzą” kwadratowe składniki w pędzie lub współrzędnych to na każdy taki składnik przypada średnia energia $\frac{kT}{2}$. Dla układu klasycznego każdy wyraz niezależny zawierający kwadrat pędu lub współrzędnej ma tę samą średnią wartość $\frac{kT}{2}$.

9.4.1 Przykłady

Weźmy gaz doskonały punktów materialnych:

Gaz jednoatomowy

Dla gazu jednoatomowego:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (9.6)$$

Widzimy, że taki gaz ma 3 składniki kwadratowe w pędzie (mówimy też o trzech stopniach swobody ruchu postępowego).

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (9.7)$$

$$\overline{E_{mol}} = \frac{3}{2} RT \quad (9.8)$$

$$c_v^{mol} = \frac{3}{2} R \quad (9.9)$$

$$c_p^{mol} = \frac{5}{2} R \quad (9.10)$$

$$\kappa = \frac{5}{3} = 1.67 \quad (9.11)$$



Rysunek 9.2: Ruch obrotowy względem osi symetrii cząstki nie wpływa na energię

Gaz dwuatomowy

Natomiast dla gazu dwuatomowego poza ruchem postępowym są trzy obroty, ale jeden z nich (pokazany na rysunku 9.2 nie liczy się, gdyż moment bezwładności z nim związany bliski jest 0, a co za tym idzie, przyczynek do energii od takiego ruchu jest również zerowy).

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2} \quad (9.12)$$

$$c_v^{mol} = \frac{5}{2}R \quad (9.13)$$

$$c_p^{mol} = \frac{7}{2}R \quad (9.14)$$

$$\kappa = 1.4 \quad (9.15)$$

Dla gazów wieloatomowych

:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2} + \frac{L_3^2}{2I_3} \quad (9.16)$$

$$\bar{\varepsilon} = 3kT \quad (9.17)$$

$$c_v^{mol} = 3R \quad (9.18)$$

$$c_p^{mol} = 4R \quad (9.19)$$

$$\kappa = 1.33 \quad (9.20)$$

Nawet na pierwszej pracowni fizycznej jest doświadczenie z wyznaczeniem κ , gdyż jest to naprawdę proste doświadczenie.

Ruchy Browna – jeżeli mamy temperaturę różną od zera bezwzględnego to energia również różna jest od zera.

$$\frac{m\overline{V_x^2}}{2} = \frac{1}{2}kT$$

$$\overline{V_x^2} = \frac{kT}{m}, \quad \overline{V_x} = 0$$

Najprostsze doświadczenie pokazujące ruchy Browna: cząsteczka białka zanurzona w wodzie - cząsteczka porusza się beładnie, ale średnia jej prędkość równa jest 0.

Oscylator harmoniczny

Dla oscylatora harmonicznego:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}\alpha x^2$$

gdzie $F = -\alpha x$ — siła harmoniczna.

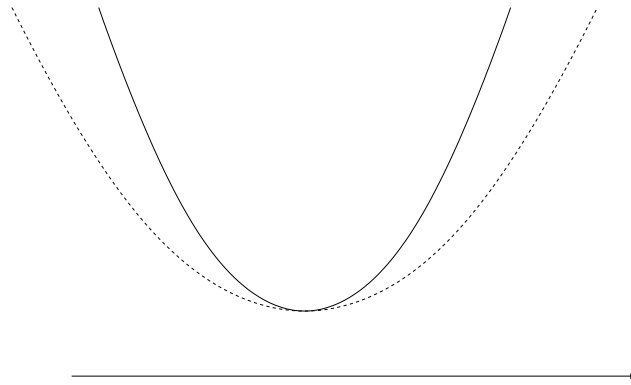
Mamy zatem dwa składniki kwadratowe we wzorze na energię:

$$\bar{\varepsilon} = 2 \cdot \frac{1}{2}kT = kT, \quad \text{dla 3D: } \bar{\varepsilon} = 3kT$$

Tak więc jeżeli takich niezależnych oscylatorów będziemy mieli jeden mol to:

$$c_v^{mol} = 3R \tag{9.21}$$

Jeżeli umieścimy niezależne oscylatory harmoniczne (drżące atomy) w węzłach sieci krystalicznej, to ciepło właściwe w przybliżeniu klasycznym nie zależy od rodzaju substancji. Doszliśmy do prawa **Dulonga–Petita**. Ale czy tak w rzeczywistości jest? Tak, ale są wyjątki (krzem, diament). Wyjątki istnieją dlatego, że stosujemy przybliżenie klasyczne (wysokotemperaturowe).



Rysunek 9.3: Oscylator

W wyższych temperaturach wychylenia atomów są coraz większe i nie można już pominąć poprawek anharmonicznych. Niekiedy to one dominują – wtedy przestaje być to oscylator harmoniczny.

Podsumowanie

Zasada ekwipartycji jest bardzo ważna, ale trzeba umieć ją stosować, a słuszna jest tylko w wysokich temperaturach (bo jest to opis klasyczny)

9.4.2 Granice opisu klasycznego

Zasada nieoznaczoności:

$$\frac{1}{2m}\overline{p_x^2} = \frac{1}{2}kT$$

$$p_0 = \sqrt{\overline{p_x^2}} \approx \sqrt{mkT} \quad (9.22)$$

Z kolei dla oscylatora:

$$\frac{1}{2}\alpha\overline{x^2} = \frac{1}{2}kT$$

$$s_0 = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{kT}{\alpha}} \quad (9.23)$$

$$s_0 p_0 = kT \underbrace{\sqrt{\frac{m}{\alpha}}}_{1/\omega} \gg \hbar \quad (9.24)$$

Wtedy można stosować przybliżenie klasyczne.

$$kT \gg \omega\hbar \quad (9.25)$$

Temperatura Einsteina

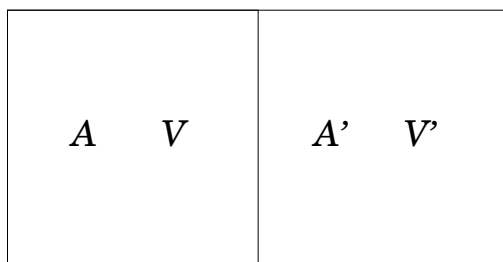
$$\Theta = \frac{\hbar\omega}{k} \quad (9.26)$$

Gdy temperatura T jest dużo większa od temperatury Einsteina możemy zastosować przybliżenie klasyczne.

Na przykład dla miedzi $\Theta = 230\text{K}$. Czyli w temperaturze pokojowej możemy w tym przypadku spokojnie zastosować przybliżenie klasyczne.

Rozdział 10

Ogólne oddziaływanie termodynamiczne



Rysunek 10.1: Rozważany układ

Układ nie tylko wymienia ciepło ale także wykonuje pracę.

$$E + E' = \text{const.}$$

$$V + V' = \text{const.}$$

$$\Omega^* = \Omega(E, V)\Omega(E', V')$$

$$\ln \Omega^* = \ln \Omega(E, V) + \ln \Omega(E', V')$$

$$s^* = s + s'$$

$$d(\ln \Omega^*) = d \ln \Omega(E, V) + d \ln \Omega(E', V')$$

Chcemy, aby $s^* = \max$

$$d(\ln \Omega^*) = \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}}_{\beta} dE + \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}}_{p\beta} dV$$

Ogólny dowód w Reifie[2], ale:

$$\left(\frac{\Delta \ln \Omega}{\Delta V}\right)_E = \frac{1}{k} \left(\frac{\Delta s}{\Delta V}\right)_E = \frac{1}{kT} \frac{T \Delta S}{\Delta V} = \beta \left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_E$$

$$\beta \left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_E = -\beta \frac{\Delta W}{\Delta V} = \beta \frac{p \Delta V}{\Delta V} = \beta p$$

$$d \ln \Omega' = \beta' dE' + \beta' p' dV'$$

$$dE' = -dE, \quad dV' = -dV$$

Po dodaniu stronami otrzymujemy:

$$d \ln \Omega^* = (\beta - \beta') dE + (\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}') dV = 0$$

$$\beta = \beta'$$

$$\bar{p} = \bar{p}'$$

Układ znajduje się w stanie równowagi!

Gaz wieloatomowy

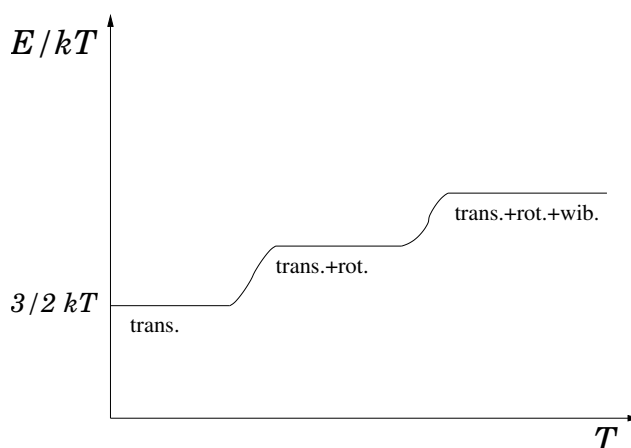
$$E = E_{tr} + E_{rot} + E_{wib}$$

$$E_{tr} = \frac{3}{2} kT \tag{10.1}$$

Dla molekuł dwuatomowych i jednowymiarowego oscylatora:

$$E_{rotr} = E_{wibr} = kT \tag{10.2}$$

Jak widać z rysunku 10.2 średnia energia cząsteczek, i co za tym idzie ciepło właściwe zmienia się z temperaturą.



Rysunek 10.2: Średnia energia cząsteczek i ciepło właściwe zmienia się z temperaturą

10.1 Silniki

Aby skutecznie zamienić ciepło na pracę należy zbudować silnik. Spróbujmy zrobić następujący model:

$$W = Q$$

Musi być spełniony warunek:

$$\Delta S^* \geq 0$$

tymczasem:

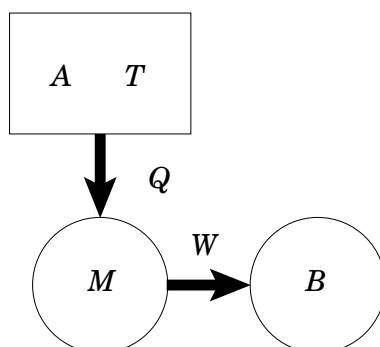
$$\Delta S^* = -\frac{Q}{T} < 0$$

Taki silnik nie ma prawa istnieć w przyrodzie, gdyż entropia w całości by malała. Jest to tak zwane **perpetuum mobile II rodzaju** (nie istnieje silnik, który w całości zamieniałby ciepło na pracę) — jest to inne sformułowanie II zasady termodynamiki.

Rozważmy silnik pracujący w następującym otoczeniu:

$$\text{I: } W = Q - Q'$$

$$\text{II: } \Delta S^* = -\frac{Q}{T} + \frac{Q'}{T'} \geq 0$$



Rysunek 10.3: Taki silnik nie może działać

Sprawność silnika:

$$\eta \equiv \frac{W}{Q} \leq \frac{T - T'}{T} = 1 - \frac{T'}{T} \quad (10.3)$$

Znak równości występuje tylko dla silnika idealnego.

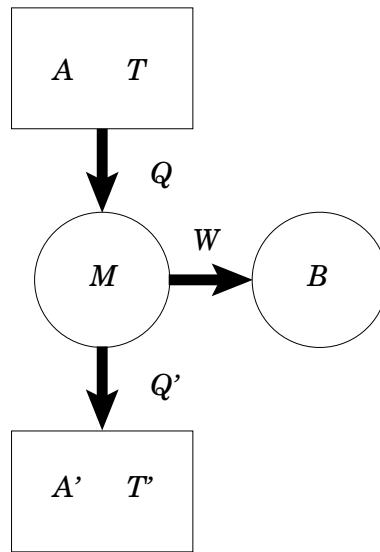
Sprawność silnika z założenia musi być mniejsza od jedności. Silnik idealny (Sadi Carnot 1796–1932)

10.1.1 Cykl Carnota

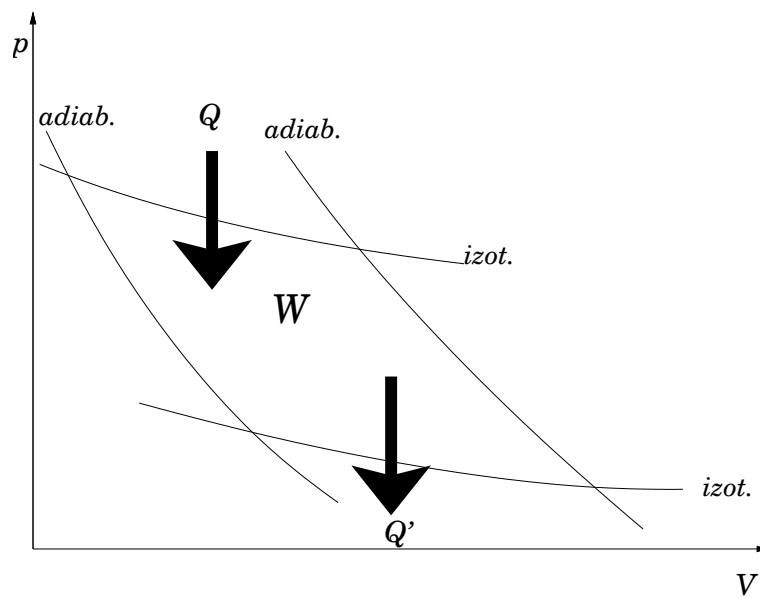
$$\eta = 1 - \frac{Q'}{Q} = 1 - \frac{T'(S - S')}{T(S - S')} = 1 - \frac{T'}{T} \quad (10.4)$$

10.1.2 Pompa ciepła

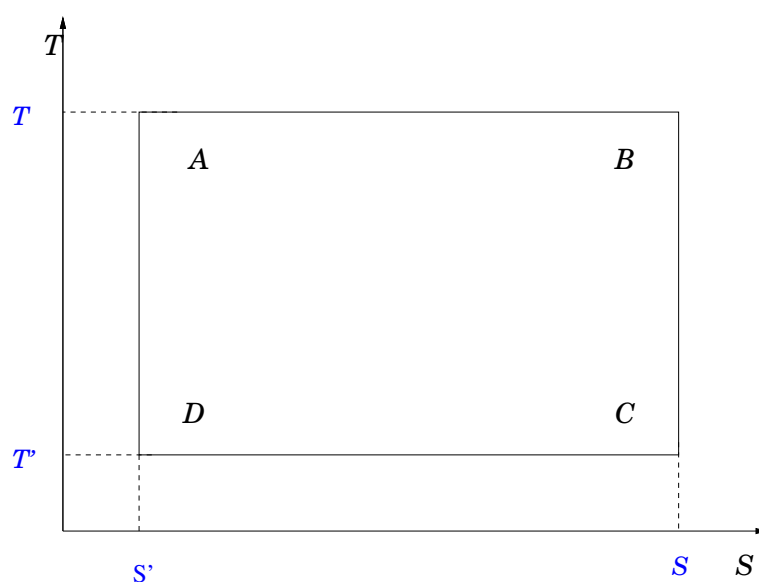
Pierwszą pompę ciepłą stworzył pewien Szkot, który pompował ciepło do domu z sieci wodociągowej. Jest to efekt ciekawy, lecz gdyby chętnych do zyskania energii w taki sposób było więcej, temperatura w sieci wodociągowej znacznie by zmalała.



Rysunek 10.4: Taki silnik może działać



Rysunek 10.5: Cykl Carnota

Rysunek 10.6: Cykl Carnota w układzie S, T

Rozdział 11

Potencjały termodynamiczne

11.1 Energia swobodna

Mamy pewien układ A , który oddziałuje termicznie z układem A' , tak że:

$$A^* = A + A' \leftarrow \text{układ izolowany}$$

$$\Omega^* = \Omega\Omega'$$

$$S^* = S + S'$$

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S'$$

$$E^* = E + E' = \text{const.}$$

$$\delta W = 0$$

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

Zmiana entropii:

$$\begin{aligned} \Delta S^* &= \Delta S + \Delta S' = \Delta S + \frac{Q'}{T} = \\ \Delta S - \frac{\Delta U}{T'} &= \frac{\Delta S T' - \Delta U}{T'} = \frac{-(\Delta U - \Delta S T')}{T'} \Rightarrow \Delta S^* = -\frac{\Delta F}{T'} \\ S^* &= -\frac{\Delta F}{T'} \\ F &= U - T' S \rightarrow \Delta F = \Delta U - T' \Delta S \end{aligned} \tag{11.1}$$

Funkcja F nazywana jest **energią swobodną**, gdy całkowita entropia przyjmuje maksimum energia swobodna musi przyjmować minimum.

$$dF = dU - d(TS) = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (11.2)$$

Jeżeli $T, V = \text{const.} \rightarrow dF = 0 \rightarrow F = \text{min.}$ Można dowiedzieć, że $F = -kT \ln z$.

Gibbsowska energia swobodna (układ oddziałujący, $p = \text{const.}, T = \text{const.}$)

$$P \sim \Omega(E) = e^{S/k}$$

$$P = \frac{e^{-\beta E}}{Z}$$

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

Układ może wykonywać pracę i wymieniać ciepło:

$$S^* = S + S'$$

$$V^* = V + V' = \text{const.}$$

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

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

$$\Delta S^* = -\frac{\Delta E - \Delta S T' + p' \Delta V}{T'} \quad (11.3)$$

$G = U - T'S + p'V$ funkcja ta nazwana jest gibbsowską energią swobodną lub entalpią swobodną. Jeżeli $\Delta S^* \geq 0 \Rightarrow \Delta G \leq 0$, G — osiąga minimum. Jest to dobry potencjał termodynamiczny dla układu oddziałującego poprzez pracę i ciepło.

$$G = U - TS + pV = F + pV$$

$$dG = dU - d(TS) + d(pV) = -SdT - pdV + pdV + Vdp$$

$$dG = -SdT + VdT \quad (11.4)$$

Funkcja Gibbsa jest różniczką zupełną.

Gdy $p, T = \text{const.}$ to $dG = 0$.

Gdy $p, S = \text{const.}$

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

$$dH = TdS + Vdp$$

Mamy już cztery potencjały termodynamiczne.

11.2 Tożsamości termodynamiczne Maxwella

$$dU = TdS - pdV \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (11.5)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (11.6)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (11.7)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (11.8)$$

Gdy układ jest izolowany dobrym potencjałem jest energia, lecz gdy układ nie jest całkowicie izolowany potencjałem jest funkcja termodynamiczna, która minimalizuje się w stanie równowagi.

11.2.1 Prawo Stefana

- rozpatrzmy fotony — liniowy związek dyspersyjny $\bar{p} = \bar{E}/(3V)$,
- nie jest zachowana liczba cząstek,
- ciśnienie nie zależy od objętości,

I tak:

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

$$p = f(T)$$

$$E = 3pV$$

$$dE = 3pdV$$

$$dE = TdS - pdV$$

$$dE = 3pdV = TdS - pdV$$

$$TdS = 4pdV$$

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

(z tożsamości Maxwella)

$$\frac{dp}{p} = 4\frac{dT}{T}$$

$$\ln p = 4 \ln T + C$$

$$p = CT^4$$

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

$$\frac{E}{V} = \sigma T^4 \quad (11.9)$$

Związek ten jest słuszny również dla fononów (w modelu Debye'a dla fononów — liniowy związek dyspersyjny) $c_v \sim T^3$.

11.3 Stan równowagi międzyfazowej

Założmy, że mamy układy o różnych fazach: 1 i 2.

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

Wyrażmy wzór na entalpię swobodną:

$$G = U - TS + pV = \text{min.}$$

$$G = G_1 + G_2 = N_1g_1 + N_2g_2$$

$$g_1(T, p) = \frac{G_1}{N_1} \quad (11.10)$$

$$dG = g_1dN_1 + g_2dN_2 = (g_1 - g_2)dN_2$$

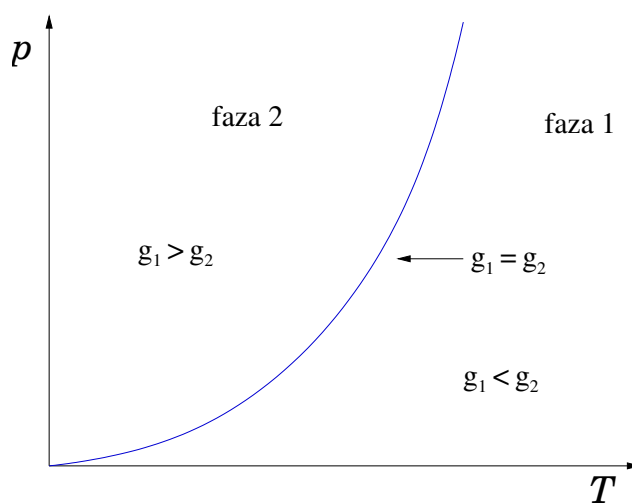
$$g_1(T, p) = g_2(T, p) \quad (11.11)$$

Jest to stan równowagi dla układu dwufazowego.

$$dg = d\varepsilon - TdS - SdT + pdV + VdP = -SdT + VdP$$

$$dg_1 = dg_2$$

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP$$



Rysunek 11.1: Stan równowagi dla układu dwufazowego

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (11.12)$$

Doszliliśmy do równania **Clausiusa—Clapeyrona**. Równanie powyższe określa krzywą równowagi faz.

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{L_{12}}{T} \quad (11.13)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T\Delta V} \approx \frac{L_{12}}{TV} \quad (11.14)$$

11.3.1 Ciśnienie pary nasyconej

Ciśnienie pary nasyconej:

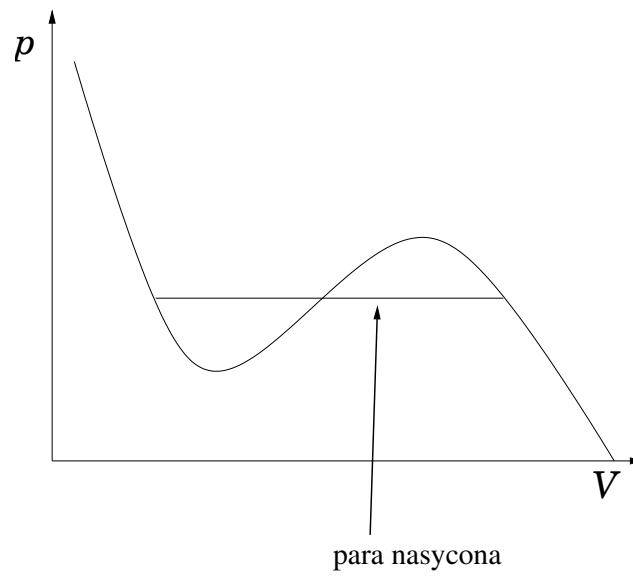
$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 \approx V_2 = \frac{RT}{p} \quad (\text{dla gazu doskonałego})$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}$$

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + C$$

$$p = p_0 e^{-L/RT} \quad (11.15)$$

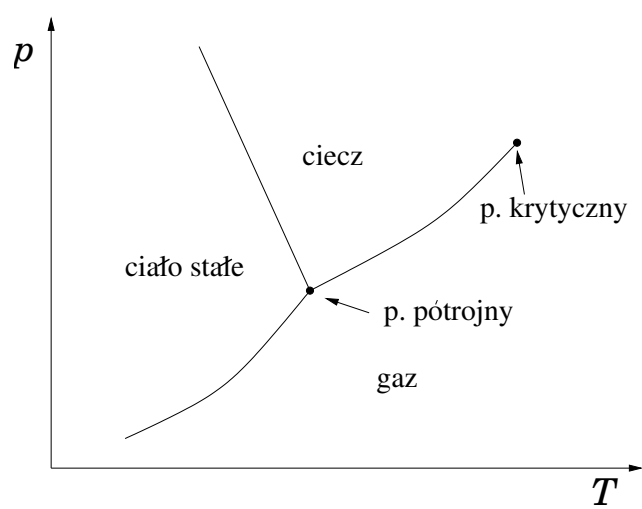


Rysunek 11.2: Para nasycona

Ciśnienie pary nasyconej w zależności od temperatury.

Równanie van der Waalsa:

$$\left[p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - V_b) = NkT \quad (11.16)$$



Rysunek 11.3: Punkt potrójny

Rozdział 12

Duży zespół kanoniczny, statystyki kwantowe

12.1 Duży zespół kanoniczny

Mamy dwa układy:

pierwszy o liczbie cząstek N_r i energii E_r

drugi o energii $E_0 - E_r$ i liczbie cząstek $N_0 - N_r$

$$S_0(E_0 - E_r, N_0 - N_r) = S_0(E_0, N_0) - \underbrace{\left(\frac{\partial S_0}{\partial E}\right)_N}_{1/T} E_r - \underbrace{\left(\frac{\partial S_0}{\partial N}\right)_E}_{-\mu/T} N_r$$

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

$$P_{r,N} \cong e^{S_0/k} = \frac{1}{z_d} e^{-\beta(E - \mu N)}$$

$$\Omega = F - \mu N = -kT \ln Z_d$$

12.2 Statystyki kwantowe

Cząstki są nierozróżnialne. Stosujemy przybliżenie gazu doskonałego.

$$E_r = n_r \varepsilon_r$$

$$Z_d = \sum e^{-\beta(n_r \varepsilon_r - \mu n_r)} = \sum_{n_x} \left[\exp\left(-\beta(\varepsilon_r - \mu)\right) \right]^{n_r}$$

Ale mamy dwa rodzaje cząstek:

fermiony (o spinie połówkowym): np. elektrony. $n_r = 0, 1$ (obowiązuje zakaz Pauliego)

bozony (o spinie całkowitym): np. fotony, fonony. $n_r = 0, 1, \dots, \infty$

Podstawiając do powyższego wzoru otrzymamy:

$$Z_d^F = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}$$

$$Z_d^B = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)}}$$

$$\Omega_r^F = -kT \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} \right)$$

$$\Omega_r^B = -kT \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} \right)$$

$$\bar{n} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$$

$$\bar{n}_r^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1} \quad (12.1)$$

$$\bar{n}_r^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} - 1} \quad (12.2)$$

Są to tak zwane **statystyki kwantowe**.

$$z_d = \prod_r z_d(r)$$

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

12.2.1 Granica klasyczna

$n_r \ll 1, n_r = \xi e^{-\beta\varepsilon}$ Parametr ξ to parametr zwyrodnienia. Jeżeli parametr ten jest dużo mniejszy od jeden \Rightarrow gaz jest niezwyrodniały i można stosować przybliżenie klasyczne.

$$\xi = e^{\beta\mu}$$

$$N = \sum_r n_r = \xi \sum_r e^{-\beta E_r} = \xi \cdot z_1$$

$$\xi = \frac{N}{z_1}$$

$$n_r = N \frac{1}{z_1} e^{-\beta\varepsilon_r} \quad (12.3)$$

Doszliśmy do równania Maxwella— Boltzmanna

N –liczba cząstek.

$$z_{kals} = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}}; \quad b = \frac{\sqrt{2m}}{\pi \hbar} = const.^1 \quad (12.4)$$

Zbadajmy dla przykładu parametry zwyrodnienia dla paru układów i odpowiedzmy sobie na pytanie: czy układ można przybliżyć klasycznie?

- elektrony $V/N = 10^{-23} cm^3$, $T = 273K \Rightarrow \xi_{klas} = 4000$. Nie można!
- ciekły hel V/N jak wyżej, $T = 5K \Rightarrow \xi_{klas} = 7$. Również nie można!
- fotony, $\mu = 0 \Rightarrow \xi_{klas} = 1$. Także jeszcze nie!
- gaz w warunkach normalnych $\Rightarrow \xi_{klas} = 0.0000004 \ll 1$. Tu już można.

12.3 Rozkład Plancka

Rozważymy rozkład Bosego-Einsteina dla gazu fotonowego i obliczymy energię. Spróbujemy dostać to, co nie powiodło się w mechanice klasycznej – wyprowadzimy rozkład Plancka.

$$E = \int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \varepsilon(k) n(k) \omega(k) d^3k \quad (12.5)$$

Gęstość stanu dla 1 wymiaru jest prosto obliczyć: zauważamy, że mając przedział od 0 do L między brzegami musi powstać fala stojąca i tak:

$$\begin{aligned} kl &= n\pi \\ k &= 0, \frac{\pi}{l}, \dots, \frac{n\pi}{l} \\ \omega(k) &= \frac{2l}{\pi} \end{aligned} \quad (12.6)$$

To było w jednym wymiarze, a teraz trzeba wynik uogólnić na trzy wymiary:

$$\omega(k) = 2 \left(\frac{l}{\pi} \right)^3 = \frac{2V}{\pi^3} \quad (12.7)$$

$$\int \omega(k) d^3k = \int \omega(k) \frac{4\pi k^2}{8} dk = \int \frac{2V}{\pi^3} \frac{4\pi}{8} \frac{8\pi^3 \nu^2}{c^3} d\nu = \underbrace{\int \frac{8\pi V \nu^2}{c^3} d\nu}_{g(\nu)}$$

¹vide: str.49, wzór 8.1

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

$$\rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (12.8)$$

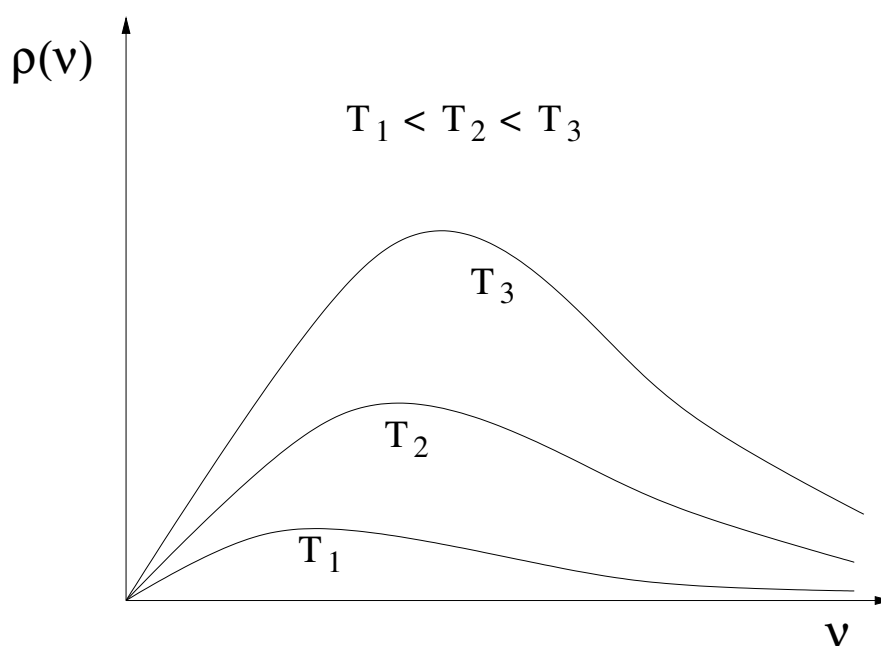
Otrzymaliśmy **rozkład Plancka**.

Aby otrzymać prawo:

Wiena należy zamienić ν na λ a następnie zróżniczkować. $\lambda_{max} \sim 1/T$.

Stefana należy scałkować rozkład Plancka w granicach od 0 do nieskończoności i otrzymamy, że:

$$E = CT^4.$$



Rysunek 12.1: Rozkład Plancka dla różnych temperatur

Rysunek (12.1) przedstawia rozkład Plancka dla różnych temperatur.

Rozdział 13

Gęstości stanów

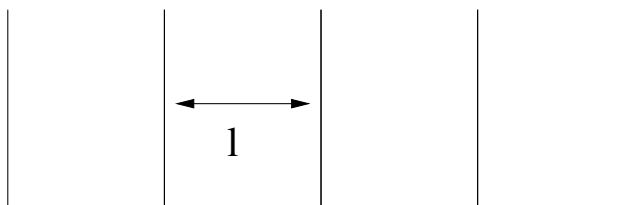
Użyjemy dwóch rodzajów podejść:

13.1 Periodyczne warunki brzegowe

$$k \in (-\infty, \infty)$$

Równanie Schroedingera dla cząstki w pudle:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E_x \psi(x)$$



Rysunek 13.1: Pudło jest periodyczne

Mamy też odpowiednie warunki brzegowe:

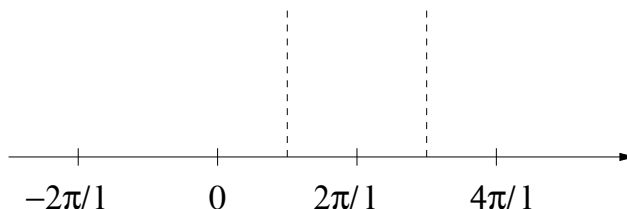
$$\psi(x + l) = \psi(x)$$

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$kl = 2\pi n$$

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{l}, \dots$$



Rysunek 13.2: Stany kwantowe dla cząstki w pudle

Każdy obszar ma szerokość $2\pi/l$. Na każdy przypadają 2 stany kwantowe ze względu na to, że rozróżnia się spiny.

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

W dwóch wymiarach robi się to tak, że rozwiązaniami funkcji falowej jest siatka punktów w kształcie kwadratu. Na każdy taki kwadrat przypadają również dwa stany (także ze względu na spin)

$$(\Delta k)^2 = \left(\frac{2\pi}{l}\right)^2$$

$$\omega(k) = 2 \frac{1}{(\Delta k)^2} = 2 \left(\frac{l}{2\pi}\right)^2$$

$$\omega(k) = 2 \left(\frac{l}{2\pi}\right)^3 = \frac{2V}{(2\pi)^3}, \quad \text{dla trzech wymiarów...} \quad (13.1)$$

13.2 Sztywne warunki brzegowe

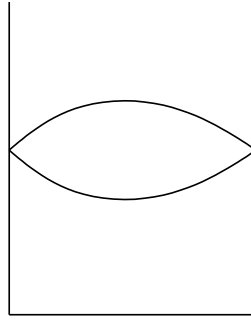
Aby rozpatrzeć sztywne warunki brzegowe trzeba założyć, że wewnątrz naszego pudła stworzy się fala stojąca.

$$\psi(0) = \psi(l) = 0$$

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

$$kl = n\pi$$

$$k = \frac{n\pi}{l}$$



Rysunek 13.3: Sztywne warunki brzegowe

Ale ważne, że n musi być większe od 0. Zatem:

$$\omega'(k) = 2\frac{l}{\pi} \quad \Leftarrow \text{dla } 1D \quad (13.2)$$

$$\omega'(k) = 2\left(\frac{l}{\pi}\right)^3 \quad \Leftarrow \text{dla } 3D \quad (13.3)$$

Mamy dwa na pierwszy rzut oka wykluczające się wyniki. Pytanie: czy my popełniliśmy gdzieś błąd?

$$\omega'(k) = 8\omega(k) \quad (13.4)$$

Nie, otóż błędu nie popełniliśmy — są to dwie całkiem równoważne odpowiedzi. Zgadza się liczba stanów.

13.2.1 Gęstość stanów w przestrzeni energii.

Tutaj należy sprecyzować związek dyspersyjny – interesują nas cząstki materialne – związek dyspersyjny jest kwadratowy.

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (13.5)$$

$$2\omega(k)dk = g(E)dE$$

$$g(E)dE = 2\omega(k)\frac{1}{|dE/dk|} = \frac{2l}{\pi\hbar}\sqrt{\frac{m}{2E}}dE$$

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

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

Gęstość stanów w przestrzeni energii dla 1 wymiaru jest proporcjonalna do odwrotności pierwiastka energii.

Gęstość w dwóch wymiarach:

$$\int_k^{k+dk} \omega(k) d^2 k = \int_E^{E+dE} g(E) dE \quad (13.6)$$

$$g(E) dE = \int_k^{k+dk} \omega(k) d^2 k = \dots = 2\pi \left(\frac{l}{2\pi}\right)^2 \frac{2m}{\hbar^2} dE$$

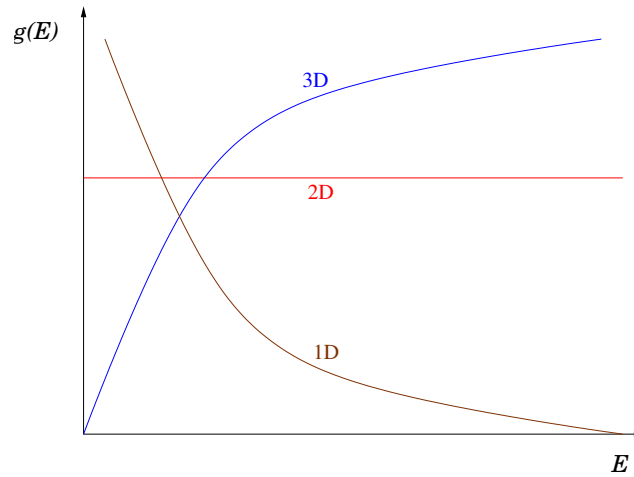
Lub inaczej:

$$g(E) dE = 2 \left(\frac{l}{2\pi}\right)^2 2\pi k dk = \frac{l^2 m}{\pi \hbar^2} dE = \text{const.} dE \quad (13.7)$$

Dla trzech wymiarów:

$$g(E) dE = \int_E^{E+dE} \omega(k) d^3 k = \dots = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2mE} dE \quad (13.8)$$

$$g(E) dE = 2 \left(\frac{l}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk = \frac{l^3 2m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\frac{mE}{2}} dE \cong \sqrt{E} dE \quad (13.9)$$



Rysunek 13.4: Gęstości stanów dla różnych wymiarów

Zazwyczaj interesują nas właśnie 3 wymiary.

Ogólnie dla gęstości stanów:

$$g(E) dE = D(\omega) = \int_{\chi} \omega(\vec{k}) d^3 k = \int \left(\frac{l}{2\pi}\right)^3 d^3 k = \left(\frac{l}{2\pi}\right)^3 \int dk_{\perp} dS_{\omega} \quad (13.10)$$

χ — powłoka

$$d\omega = |\vec{d}\vec{k} \circ \nabla_k \omega| = dk_{\perp} |\nabla_k \omega| \Rightarrow dk_{\perp} = \frac{d\omega}{|\nabla_k \omega|}$$

$$g(E) = \omega(k) \int_E \frac{dS}{|\nabla_k \omega|} \quad (13.11)$$

Jest to ogólny wzór na gęstość stanów w przestrzeni energii. Tam gdzie będziemy mieli zera z gradientu pojawią się nam osobliwości.

13.3 Prawo Stefana-Boltzmann'a a gaz fononowy

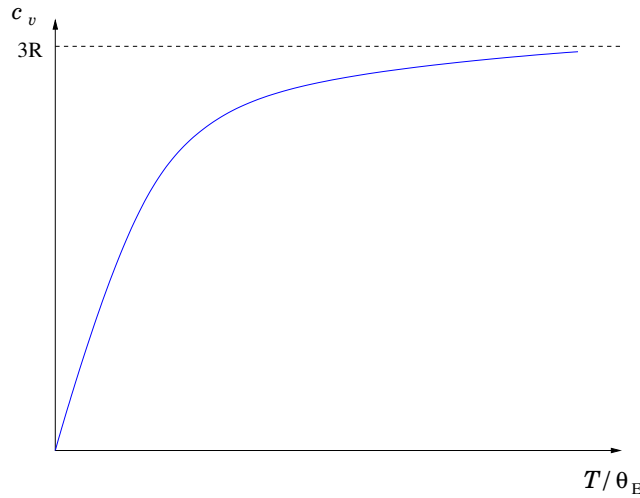
Rozpatrzmy model Einsteina, przez co zakładamy, że każdy, niezależny oscylator drga z tą samą częstotliwością.

Energia oscylatora:

$$E_n = n\hbar\omega + \frac{1}{2}\hbar\omega$$

$$\bar{E} = N\bar{n}\hbar\omega = \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (13.12)$$

$$c_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = Nk(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (13.13)$$

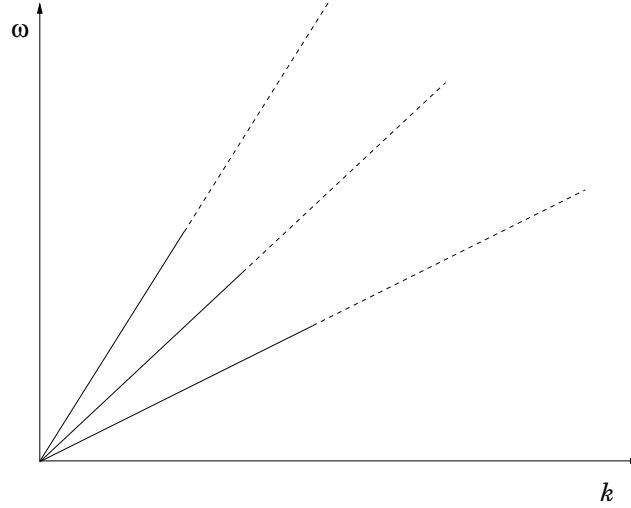


Rysunek 13.5: Wykres zależności c_v od T/θ_E

Zdefiniujmy użytą w wykresie temperaturę Einsteina:

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega}{k} \quad (13.14)$$

Teraz podejźmy do sprawy inaczej — rozpatrzmy przybliżenie Debye'a:



Rysunek 13.6: Pojawiają się trzy gałęzie akustyczne

Zauważamy na wykresie $\omega(k)$ trzy gałęzie akustyczne. Ich obecność spowodowana jest trzema możliwościami polaryzacji drgań: dwoma poprzecznymi i 1 podłużną.

V - prędkość dźwięku; $\omega = Vk$;

$$\int \frac{dS}{V} = \frac{1}{V} \int dS = \frac{4\pi k^2}{V} = \frac{4\pi\omega^2}{V^3} \quad (13.15)$$

$$D(\omega) = \frac{\omega^2 l^3}{2\pi^2 V^3} \quad (13.16)$$

Maksymalna i ograniczająca ilość fononów to $3N$.

$$E = \int D(\omega) \overline{n(\omega)} \hbar \omega d\omega$$

$$E = \int_{\omega}^{\omega_D} \frac{\omega^2 l^3}{2\pi^2 V^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \quad (13.17)$$

$$c_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 9Nk \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (13.18)$$

gdy T dąży to zera to x_D dąży do ∞ i całka przyjmuje stałą wartość, c_v dąży do $(T/\theta)^3$.

Spis rysunków

1.1	Prawie równa ilość cząsteczek	3
1.2	Jedna cząstka w pudle	3
1.3	Dwie cząsteczki w pudle	4
1.4	Cztery cząstki w pudle	5
1.5	Wiele cząsteczek w pudle	9
1.6	Ciepło - zmiana obsadzeń poziomów energetycznych.	10
1.7	Praca - zmiana położenia poziomów energetycznych	10
2.1	Rozkład Gaussa	12
2.2	Rozkład Poissona, lambda=3	15
2.3	Rozkład Poissona, lambda=5	15
2.4	Rozkład Poissona, lambda=15	16
2.5	Średnia dla niewielu spinów	20
2.6	Średnia dla dużej ilości spinów	21
3.1	Układ Spinowy	26
4.1	Rozważany układ i przedziały	29
4.2	Rozważane pudło	32
5.1	Oddziaływanie termiczne	33
5.2	Oddziaływanie adiabatyczne	34
5.3	Delta Diraca	36
5.4	Wykres logarytmiczny	37
6.1	Wykres $\Omega(E)exp(-\beta E)$	42

7.1	Układ Spinowy	43
7.2	Wykres $\mu(\omega)$	45
7.3	Wykres $C_w(T)$	47
8.1	Rozważane 'pudełko'	50
8.2	Wykres izotermy i adiabaty	52
8.3	Wykres ciśnienia p/p_0 w zależności od wysokości	53
9.1	Rozkład Maxwella dla różnych temperatur	57
9.2	Ruch obrotowy względem osi symetrii cząstki nie wpływa na energię	60
9.3	Oscylator	61
10.1	Rozważany układ	63
10.2	Średnia energia cząsteczek i ciepło właściwe	65
10.3	Taki silnik nie może działać	66
10.4	Taki silnik może działać	67
10.5	Cykl Carnota	67
10.6	Cykl Carnota w układzie S, T	68
11.1	Stan równowagi dla układu dwufazowego	73
11.2	Para nasycona	74
11.3	Punkt potrójny	75
12.1	Rozkład Plancka dla różnych temperatur	79
13.1	Pudło jest periodyczne	80
13.2	Stany kwantowe dla cząstki w pudle	81
13.3	Sztywne warunki brzegowe	82
13.4	Gęstości stanów dla różnych wymiarów	83
13.5	Wykres zależności c_v od T/θ_E	84
13.6	Pojawiają się trzy gałęzie akustyczne	85

Indeks

- średnia
 - kwadratowa, 12
 - wartość, 12
- bimetal, 38
- Bohr
 - magneton, 45
- Boltzman
 - stała, 47
- Carnot
 - cykl, 66
 - Sadi, 66
- ciśnienie pary nasyconej, 73
- ciepło
 - właściwe, 47
- dropsy, 38
- efekt
 - Zeemana, 39
- energia
 - drgań zerowych, 46
 - swobodna, 70
- entalpia swobodna
 - gibbsowska, 70, 72
- entropia, 45
 - definicja, 36
 - resztkowa, 55
 - zasada zachowania, 37
 - zmiana, 69
- ferromagnetyk, 45
- gęstość stanów
 - w przestrzeni energii, 82
- gaz
 - jednocząsteczkowy, 51
- gibbsowska entalpia swobodna, 70
- hałaśnica, 57
- liczba
 - stopni swobody, 56
- magneton
 - Bohra, 45
- międzynarodowa konferencja miar i wag, 54
- model
 - Debye'a, 72
- odchylenie standardowe
 - definicja, 12
- oscylator harmoniczny, 61
- paramagnetyk, 45
- parametry
 - ekstensywne, 56
 - intensywne, 56
- perpetum mobile

- II rodzaju, 65
- pirometr, 39, 55
- podatność magnetyczna, 44
- pojemność
 - cieplna
 - definicja, 55
- pompa ciepła, 66
- porażka, 13
- potencjał
 - termodynamiczny, 70, 71
- prawdopodobieństwo
 - suma, 11
 - zdarzeń
 - nieskorelowanych, 12
 - niezależnych, 12
- prawo
 - Curie, 45
 - Dulonga–Petita, 61
 - Stefana, 71, 79
 - Stefana-Boltzmana
 - a gaz fononowy, 84
 - wielkich liczb, 16
 - Wiena, 79
- przejście
 - Bernoullie → Gauss, 18
 - Bernoullie → Poisson, 17
- przestrzeń
 - fazowa, 56
- przybliżenie
 - Debye’a, 85
 - Einsteina, 84
 - klasyczne, 61, 62, 77
- równanie
 - adiabaty, 52
 - Clapeyrona, 50, 51
 - Clausiusa—Clapeyrona, 73
 - Maxwella— Boltzmana, 78
- równowaga
 - międzyfazowa, 72
- równowaga układu
 - dwufazowego, 72
- rozkład
 - Bernoulli’ego, 13
 - przykład, 13
 - dwumianowy, 13
 - definicja, 13
 - Gaussa, 12, 14
 - kanoniczny
 - przybliżenie klasyczne, 56
 - Maxwella
 - prędkości, 57
 - szybkości, 57
 - Plancka, 78
 - Poissona, 14
 - prawdopodobieństwa, 56
- ruchy Browna, 60
- selektor prędkości, 58
- silnik
 - idealny, 66
 - sprawność, 66
- skala temperatur
 - Celsjusza, 54
 - Fahrenheita, 54
 - Kelvina, 54
- stała
 - Boltzmana, 47

- statystyki kwantowe, 77
- sukces, 13
- temperatura
 - Einsteina, 62, 84
 - korony słonecznej, 55
 - określanie, 45
 - przeliczniki, 54
 - skale, 54
 - topnienia, 54
 - wrzenia, 54
 - wzorce, 55
- termometr, 54
 - cechowanie, 55
 - definicja, 38
 - dylatacyjny, 38
 - gazowy, 38
 - oporowy, 38
 - półprzewodnikowy, 38
- termopara, 38
- tlenek
 - węgla, 55
- twierdzenie
 - centralne graniczne, 17
 - Moivre'a -Laplace'a, 16
 - o ekwipartycji energii, 58
 - o wiriale, 51
- warunki brzegowe
 - periodyczne, 80
- wektor falowy
 - warunek na kwantowanie, 48
- wzór
 - barometryczny, 53
- zasada
 - 0 termodynamiki, 38
 - ekwipartycji energii, 49
 - I termodynamiki, 39, 51
 - II termodynamiki, 39, 65
 - III termodynamiki, 39, 55
- Zeeman, 39
- zespół statystyczny, 11

Bibliografia

[1] prof. dr hab. Janusz Wolny, Bartłomiej Wróbel, Tomasz Walczak

Fizyka statystyczna notatki z wykładu

Oryginalna wersja tego dokumentu znajduje się pod adresem:

<http://www.ftj.agh.edu.pl/~wolny>

[2] F. Reif

Statistical Physics

Berkley Physics Course — Volume 5

McGraw-Hill Book, New York 1967