Termodynamika

Część 11

Układ wielki kanoniczny

Statystyki kwantowe

Gaz fotonowy

Ruchy Browna

Janusz Brzychczyk, Instytut Fizyki UJ

Układ otwarty – rozkład wielki kanoniczny

Rozważamy układ w równowadze termicznej z otoczeniem o temperaturze T, z którym układ może wymieniać cząstki (T, V = const).

Wyrażenie na prawdopodobieństwo, że układ znajduje się w mikrostanie α o energii E_α oraz liczbie cząstek N_α, można wyprowadzić w sposób podobny jak dla rozkładu kanonicznego, korzystając z rozwinięcia logarytmu liczby mikrostanów otoczenia

$$\ln \Omega_o\left(E_C - E_\alpha, N_C - N_\alpha\right) \simeq \ln \Omega_o\left(E_C, N_C\right) - \frac{\partial \ln \Omega_o\left(E_C, N_C\right)}{\partial E_C} E_\alpha - \frac{\partial \ln \Omega_o\left(E_C, N_C\right)}{\partial N_C} N_\alpha =$$
$$= \ln \Omega_o\left(E_C, N_C\right) - \beta E_\alpha + \beta \mu N_\alpha$$

gdzie μ jest potencjałem chemicznym cząstek.

Równość $\beta\mu = -\dfrac{\partial \ln \Omega_0}{\partial N_C}$ wynika z definicji entropii oraz związku $\mu = -T\left(\dfrac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$

W rezultacie otrzymamy

$$\boxed{P_\alpha = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta\left(E_\alpha - \mu N_\alpha\right)}}$$

gdzie $\mathcal{Z}$ jest wielką funkcją rozdziału.

Rozkład wielki kanoniczny

Wielka funkcja rozdziału ma postać

$$\mathcal{Z} = \sum_{\alpha} \mathrm{e}^{-\beta\left(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}\right)}$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich mikrostanach układu.

Z wielkiej funkcji rozdziału możemy wyznaczyć wielkości termodynamiczne układu poprzez związek

$$-\frac{1}{\beta}\ln\mathcal{Z} = F - \mu N = \Omega$$

gdzie Ω oznacza potencjał Ω , nazywany też potencjałem Landaua lub wielkim potencjałem kanonicznym. Potencjał ten można wyrazić wzorami

$$\Omega = F - \mu N = F - G = -pV$$

Ponieważ różniczka zupełna Ω ma postać

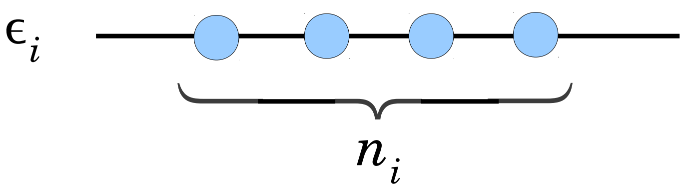
$$d\Omega = -S\,dT - p\,dV - N\,d\mu$$

to w szczególności

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

Statystyki kwantowe

Rozważamy gaz doskonały złożony z cząstek nierozróżnialnych. Nie można śledzić stanu określonej cząstki. Jako podukład wybieramy cząstki zawarte w stanie mikroskopowym *i*.



n_i – liczba cząstek w stanie *i*

ϵ_i – energia cząstki w stanie *i*

Stan całego układu określony przez $\{n_i\}$.

Całkowita liczba cząstek $N = \sum_i n_i$, całkowita energia $E = \sum_i n_i \epsilon_i$.

Wybrany podukład jest otwarty i należy do jego opisu stosować wielki rozkład kanoniczny. Funkcja rozdziału dla cząstek w stanie *i*

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i} \mathrm{e}^{-\beta n_i (\epsilon_i - \mu)}$$

Klasyfikacja cząstek za względu na spin

- **bozony** – spin całkowity (fotony, cząstki alfa, mezony ...)
- **fermiony** – spin połówkowy (elektrony, neutrina, nukleony ...)

$n_i = 0, 1, 2, ...$ dla identycznych bozonów

$n_i = 0, 1$ dla identycznych fermionów (zakaz Pauliego).

Fermiony – statystyka Fermiego-Diraca

Funkcja rozdziału dla cząstek w stanie i

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i=0}^{1} e^{-\beta n_i(\epsilon_i-\mu)} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}$$

Potencjał Landaua

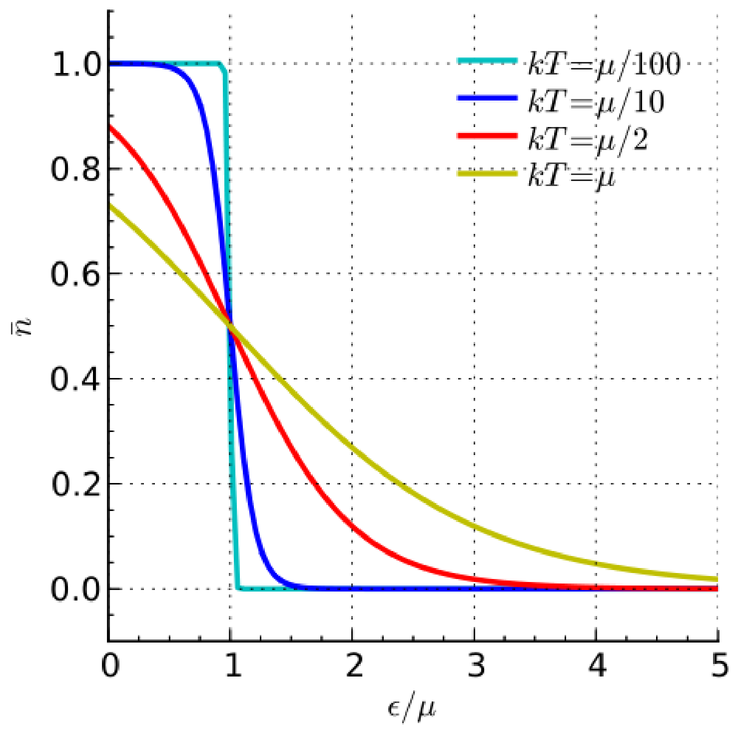
$$\Omega_i = -\frac{1}{\beta}\ln \mathcal{Z}_i = -\frac{1}{\beta}\ln\left[1+e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}\right]$$

Średnia liczba cząstek w stanie i

$$\bar{n}_i = -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}}{1+e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}}$$

$$\boxed{\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i-\mu)}+1}}$$

Rozkład Fermiego-Diraca



Energię dla której rozkład Fermiego-Diraca przyjmuje wartość 1/2 nazywamy energią Fermiego. Energia ta jest równa wartości potencjału chemicznego.

Przykładem gazu Fermiego-Diraca jest gaz „swobodnych” elektronów w metalach, które znajdują się w paśmie przewodnictwa.

Bozony – statystyka Bosego-Einsteina

Funkcja rozdziału dla cząstek w stanie *i* jest szeregiem geometrycznym, zbieżnym gdy $\mu < \epsilon_i$

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \left(\epsilon_i - \mu\right)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\left(\epsilon_i - \mu\right)}}$$

Potencjał Landaua

$$\Omega_i = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_i = \frac{1}{\beta} \ln\left[1 - e^{-\beta\left(\epsilon_i - \mu\right)}\right]$$

Średnia liczba cząstek w stanie *i*

$$\boxed{\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta\left(\epsilon_i - \mu\right)} - 1}}$$

Rozkład Bosego-Einsteina

Średnią liczbę cząstek w stanie *i* można ogólnie zapisać w postaci wzoru

$$\boxed{\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1}}$$

gdzie górny znak odnosi się do fermionów, a dolny do bozonów.

Dla całego układu, złożonego z wszystkich podukładów „*i*”

$$\mathcal{Z} = \prod_i \mathcal{Z}_i$$

$$\Omega = \sum_i \Omega_i$$

Średnia energia całkowita

$$\bar{E}(T, V, \mu) = \sum_i \bar{n}_i \epsilon_i$$

Średnia liczba cząstek w układzie

$$\bar{N}(T, V, \mu) = \sum_i \bar{n}_i$$

$$T, V = const \quad \rightarrow \quad \mu = \mu(\bar{N})$$

Granica klasyczna

Jeżeli średnia liczba obsadzeń stanów jest mała $\bar{n}_i \ll 1$ to $e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \gg 1$

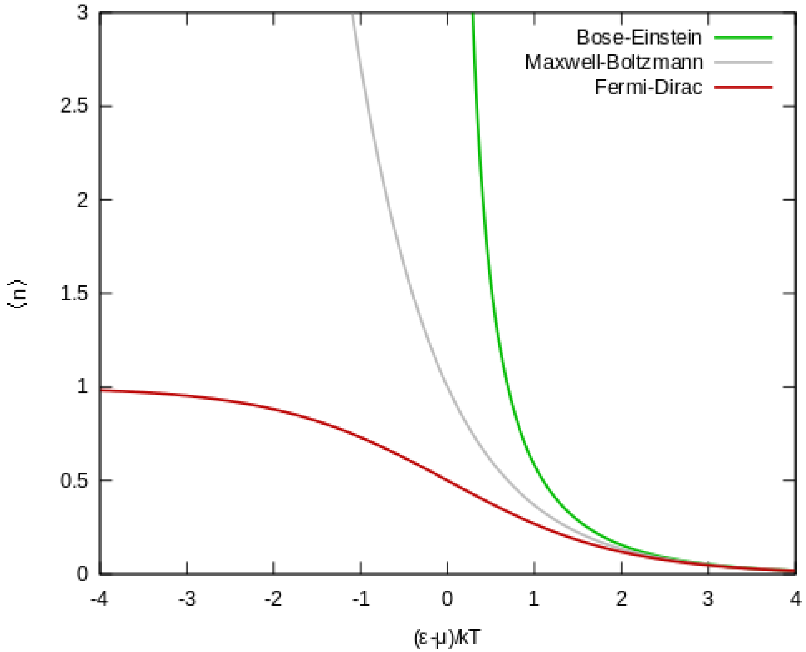
i obydwa rozkłady przechodzą w klasyczny rozkład Maxwella- Boltzmanna

$$n_i = \xi\, e^{-\beta\epsilon_i}$$

gdzie ξ oznacza parametr zwyrodnienia dany wzorem

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

Jeżeli powyższe warunki są spełnione dla wszystkich stanów, czyli gdy parametr zwyrodnienia jest mały, to mówimy, że gaz jest niezwyrodniały.



Gaz fotonowy – prawo promieniowania Plancka

Rozważamy zrównoważone promieniowanie elektromagnetyczne, zawarte w zamkniętej wnęce o objetości V, której ścianki utrzymywane są w stałej temperaturze T. Z elektrodynamiki kwantowej wynika, że płaska fala elektromagnetyczna jest równoważna zbiorowi fotonów o energii

$$\epsilon = \hbar\omega$$

gdzie ω jest częstością kołową fali, oraz $\hbar = h/2\pi$.
Pęd fotonu

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

gdzie $\vec{k}$ jest wektorem falowym o kierunku rozchodzenia się fali i wartości

$$k = \omega/c = 2\pi/\lambda$$

gdzie c jest prędkością światła w próżni, a λ oznacza długość fali.
Związek między energią i pędem fotonu

$$\epsilon = pc$$

Zamknięte we wnęce promieniowanie stanowi gaz fotonów. W gazie tym liczba fotonów nie jest zachowana, z czego wynika, że ich potencjał chemiczny $\mu = 0$.

Spin fotonu jest równy jedności, zatem fotony podlegają statystyce Bosego-Einsteina.

Gaz fotonowy – prawo promieniowania Plancka

Rozkład Bosego-Einsteina dla fotonów we wnęce ma postać

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

Liczba stanów kwantowych fotonu w objętości V, którego pęd ma wartość z przedziału $[p, p+dp]$ wynosi

$$g(p)dp = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} V\, 4\pi p^2 dp$$

gdzie czynnik dwa uwzględnia dwa mozliwe kierunki polaryzacji drgań poprzecznych fali elektromagnetycznej. Przechodząc do częstości

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

Zatem średnia liczba fotonów o częstościach w przedziale $[\omega, \omega+d\omega]$

$$N(\omega)d\omega = g(\omega)\bar{n}(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}d\omega$$

Gaz fotonowy – prawo promieniowania Plancka

Średnia energia fotonów, odpowiadająca przedziałowi częstości $[\omega, \omega + d\omega]$

$$E(\omega)d\omega = \hbar\omega N(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}d\omega$$

Stąd rozkład gęstości energii promieniowania we wnęce

$$\boxed{w(\omega) = \frac{E(\omega)}{V} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}}$$

Wzór Plancka (1900)

Promieniowanie ciała doskonale czarnego

Promieniowanie wychodzące z wnęki przez bardzo mały otwór odpowiada promieniowaniu ciała doskonale czarnego. Spektralny rozkład gęstości mocy promieniowania na jednostkę powierzchni

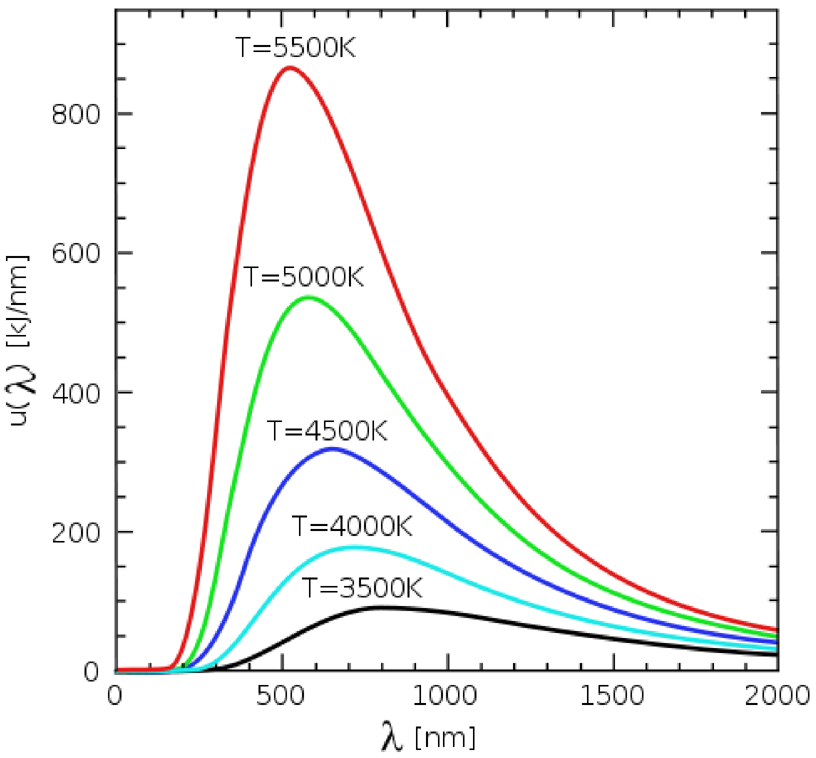
$$P(\omega) = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}$$

Maksimum mocy przy

$$\omega_{max} = 2.822 \frac{kT}{\hbar}$$

$$\lambda_{max} T = 2898 \left[\mu m\, K\right]$$

Prawo Wiena



Całkowita moc promieniowania wyemitowanego przez ciało doskonale czarne z jednostki powierzchni

$$P(T) = \int_0^\infty P(\omega) d\omega = a T^4$$

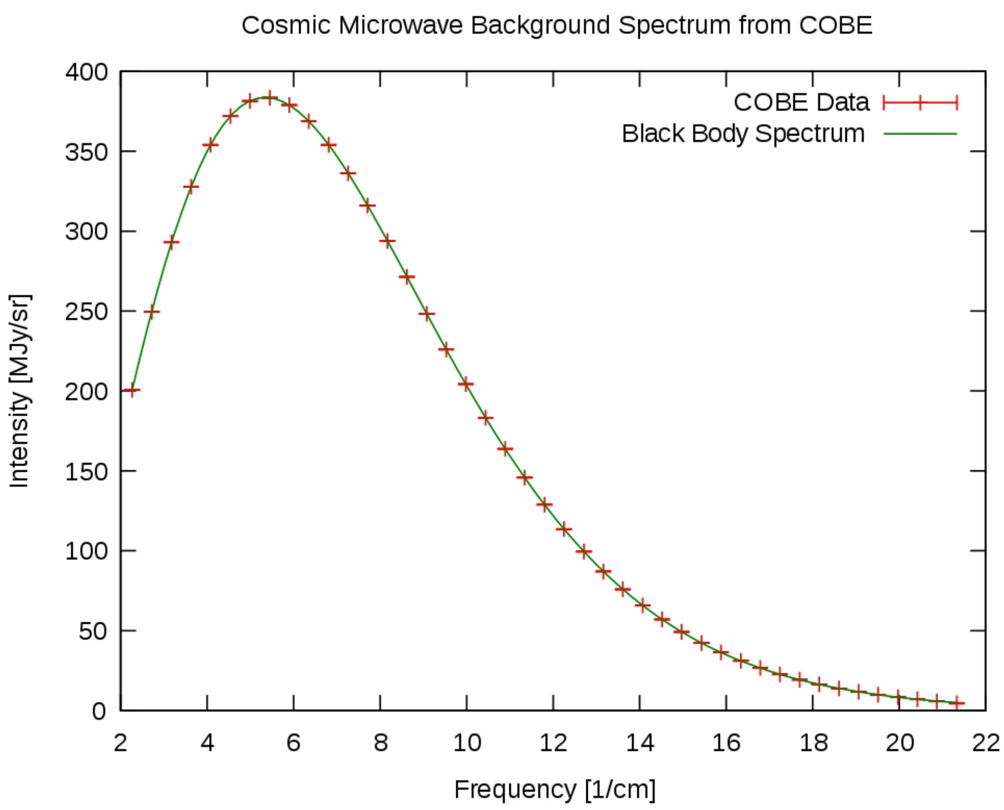
Prawo Stefana-Boltzmanna

gdzie

$$a = 5.67 \cdot 10^{-8} \left[W m^{-2} K^{-4}\right].$$

Promieniowanie mikrofalowe tła

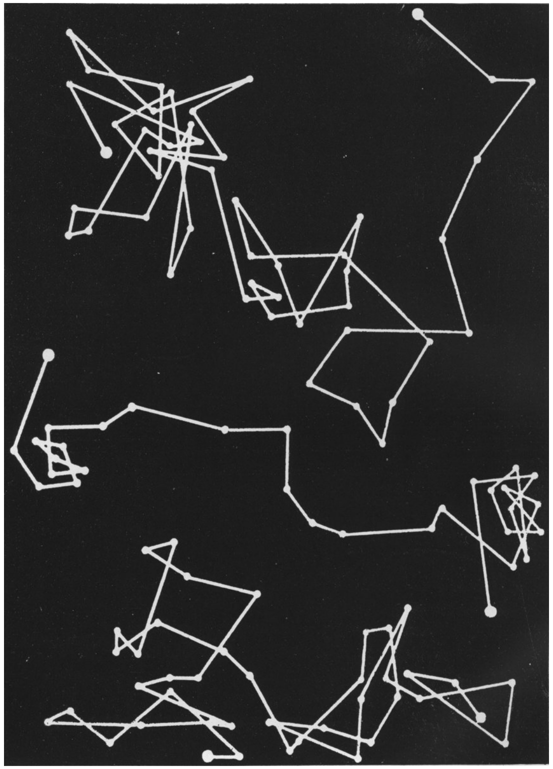
Promieniowanie mikrofalowe tła (promieniowanie reliktowe) jest pozostałością po wczesnych etapach ewolucji Wszechświata. Odkryte zostało w 1965 roku przez A.A. Penziasa i R.W. Wilsona. Ma ono widmo odpowiadające promieniowaniu ciała doskonale czarnego o temperaturze $T = 2.725$ K.



(Wikipedia)

Ruchy Browna

Drobne cząstki zawieszone w cieczy są w nieustannym chaotycznym ruchu. Zjawisko to jest nazywane ruchami Browna. Odkryte zostałe w 1827 roku przez angielskiego botanika Roberta Browna.



Teoria ruchów Browna:

- Albert Einstein – 1905
- Marian Smoluchowski – 1906

Doświadczalna weryfikacja przewidywań teoretycznych:
Jean Baptiste Perrin – 1908 (Nobel - 1926).

Cząstki zawiesiny razem z czasteczkami cieczy tworzą jeden układ statystyczny. Zgodnie z zasadą ekwipartycji energii, na trzy stopnie swobody ruchu postępowego środka masy cząstki Browna przypada średnia energia równa $3kT/2$.

Opis ruchu cząstki Browna

Błądzenie przypadkowe

Rozważamy położenie cząstki Browna w ciągu pewnych ustalonych odstępów czasu. Przemieszczenie cząstki względem położenia początkowego po *n* obserwacjach (krokach) jest sumą wektorów przemieszczeń w poszczególnych krokach

$$\vec{r}_n = \sum_{i=1}^{n} \vec{q}_i$$

Średni kwadrat przemieszczenia cząstki po *n* krokach

$$\left\langle r_n^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j} \vec{q}_i \vec{q}_j \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \left\langle q_i^2 \right\rangle + \sum_{i \neq j} \left\langle \vec{q}_i \vec{q}_j \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \left\langle q_i^2 \right\rangle = a^2 n$$

gdzie a^2 jest pewną dodatnią wielkością.

$$\left\langle r_n^2 \right\rangle = a^2 n = \frac{a^2}{\Delta t} t = \alpha t = \left\langle r_t^2 \right\rangle$$

gdzie t jest całkowitym czasem obserwacji, a Δt jest odstępem czasu pomiędzy kolejnymi obserwacjami.

W celu opisania ruchów Browna należy wyznaczyć α.

Opis ruchu cząstki Browna

Równanie ruchu cząstki w kierunku osi *x*

$$m\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -b\frac{\partial x}{\partial t} + F_x$$

gdzie m – jest masą cząstki, F_x – składową *x* losowej siły działającej na cząstkę, bedącej rezultatem bezładnych uderzeń cząsteczek cieczy, b – jest współczynnikiem tarcia cząstki w cieczy.

Mnożąc obie strony powyższego równania przez *x* otrzymujemy

$$mx\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -bx\frac{\partial x}{\partial t} + F_x x$$

Łatwo wykazać, że

$$x\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{\partial^2\left(x^2/2\right)}{\partial t^2} - \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2, \qquad x\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial\left(x^2/2\right)}{\partial t}.$$

Uwzględniając powyższe związki otrzymujemy równanie ruchu w postaci

$$\frac{m}{2}\frac{\partial^2 x^2}{\partial t^2} - m\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 = -\frac{b}{2}\frac{\partial x^2}{\partial t} + F_x x$$

Opis ruchu cząstki Browna

Otrzymane równanie uśredniamy po zespole identycznych cząstek Browna, uwzględniając fakt, że średnia pochodnej po czasie jest równa pochodnej średniej

$$\frac{m}{2}\frac{\partial^2\langle x^2\rangle}{\partial t^2} - m\left\langle\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2\right\rangle = -\frac{b}{2}\frac{\partial\langle x^2\rangle}{\partial t} + \langle F_x x\rangle$$

Ponieważ $\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle = \frac{1}{3}\langle r^2\rangle$ oraz $\langle r^2\rangle = \alpha t$

zatem $\langle x^2\rangle = \frac{1}{3}\alpha t,\quad \frac{\partial\langle x^2\rangle}{\partial t} = \frac{1}{3}\alpha,\quad \frac{\partial^2\langle x^2\rangle}{\partial t^2} = 0.$

Siła F_x ma charakter losowy i jest niezależna od współrzędnej x, a więc $\langle F_x x\rangle = 0.$

W rezultacie

$$m\left\langle\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2\right\rangle = m\langle v_x^2\rangle = \frac{1}{6}\alpha b$$

Wielkość ta, zgodnie z zasadą ekwipartycji energii, jest równa kT, zatem

$$\alpha = 6kT/b$$

$$\boxed{\langle r^2\rangle = \frac{6kTt}{b}}$$

Opis ruchu cząstki Browna

Jeżeli przyjmiemy, że cząstka Browna jest zanurzoną w cieczy kulą o promieniu r_0, to współczynnik tarcia b możemy określić na podstawie prawa Stokesa

$$b = 6\pi\eta r_0$$

gdzie η jest lepkością cieczy.

Po podstawieniu otrzymujemy

$$\boxed{\langle r^2 \rangle = \frac{kT}{\pi\eta r_0} t = \frac{RT}{\pi\eta N_A r_0} t}$$

Średni kwadrat przemieszczenia cząstki jest proporcjonalny do czasu i nie zależy od jej masy.