530.13
ΒΕΡ

Ι. Δ. ΒΕΡΓΑΔΟΣ – Η. Σ. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΠΟΥΛΟΣ

Στατιστική Φυσική

3η ΕΚΔΟΣΗ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1999

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

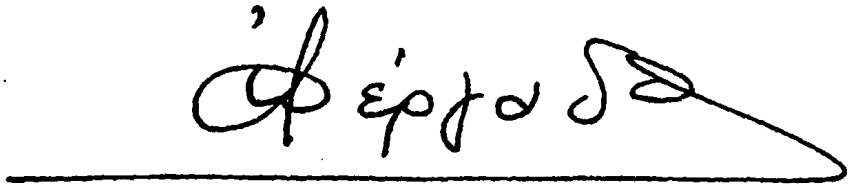
ΠΡΟΛΟΓΟΣ Α΄ ΚΑΙ Η ΕΚΔΟΣΗ
ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΤΗΣ
1.1.
1.2.
1.3.
1.4.
1.5.
1.6.
1.7.
1.8.
1.9.
1.9.1.
1.9.2.
1.10.
1.11.
1.12.
1.13.
Περίληψη
ΑΣΚΗΣΕΙΣ
2.1.
2.2.
2.4.
2.7.
ΑΣΚΗΣΕΙΣ
Ο ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ
3.1.
3.2.

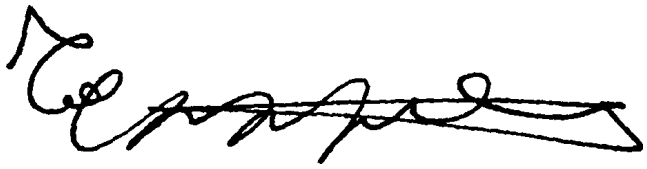
στην Deirdre

στην Τέμη

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Κάθε γνήσιο αντίτυπο έχει την υπογραφή του συγγραφέα





© ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
UNIVERSITY OF IOANNINA

– Το δικαίωμα της έκδοσης του παρόντος βιβλίου ανήκει στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
– Απαγορεύεται η μερική ή ολική ανατύπωση, καθώς και η λήψη φωτοαντιγράφων από το βιβλίο, χωρίς την γραπτή άδεια του Γραφείου Δημοσιευμάτων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και του συγγραφέα.
– Διατίθεται και στο Βιβλιοπωλείο του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τηλ. 97.122.

ISBN 960-233-071-6

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ Α΄ ΚΑΙ Β΄ ΕΚΔΟΣΗΣ 13
ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΚΔΟΣΗΣ 17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

1.1. Από την Θερμοδυναμική στη Στατιστική Φυσική 19
1.2. Ένα κλασικό παράδειγμα: Το ιδανικό αέριο 24
1.3. Ένα κβαντικό παράδειγμα: Ένα παραμαγνητικό στερεό 28
1.4. Ισορροπία φυσικών συστημάτων 30
1.5. Αντιστρεπτότητα-Μη αντιστρεπτότητα 33
1.6. Ιδιότητες της κατάστασης ισορροπίας 36
1.7. Κινητική ερμηνεία της πίεσης ενός ιδανικού αερίου 38
1.8. Βασικές έννοιες πιθανοτήτων 45
1.9. Συνεχής κατανομή πιθανότητας 53
1.9.1. Η διωνυμική κατανομή 53
1.9.2. Η κατανομή Poisson 56
1.10. Συνεχής κατανομή πιθανότητας 58
1.11. Η προσέγγιση Stirling 66
1.12. Η κατανομή Gauss ως οριακή κατανομή της διωνυμικής 68
1.13. Η εύρεση της κατανομής πιθανότητας -
Παράδειγμα η κατανομή Maxwell 72
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 76

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2
Ο ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

2.1. Είδη αλληλεπιδράσεων και τοιχωμάτων 79
2.2. Διατύπωση του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής 81
2.3. Θερμότητα 84
2.4. Έργο ρευστού 87
2.5. Έργο πυκνωτού 90
2.6. Έργο ηλεκτρομαγνήτη 90
2.7. Αδιαβατικές αντιστρεπτές καμπύλες 94
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 96

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3
Ο ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

3.1. Εμπειρική διατύπωση 103
3.2. Η διατύπωση Kelvin-Planck 105

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.3. Διατύπωση του Carnot 106
3.4. Διατύπωση του Clausius 109
3.5. Απόλυτη θερμοδυναμική κλίμακα 110
3.6. Θερμοδυναμικός ορισμός της εντροπίας 117
3.6α. Θεώρημα Clausius 118
3.6β. Η διατύπωση Καραθεοδωρή 125
3.7. Η εντροπία ανάμιξης ιδανικών αερίων-Το παράδοξο Gibbs 128
3.8. Ο συντελεστής απόδοσης των θερμοδυναμικών μηχανών 131
3.9. Κύκλος Carnot 134
3.10. Η εσωτερική ενέργεια ως θερμοδυναμικό δυναμικό 135
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 137

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4
ΤΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

4.1. Μετασχηματισμοί Legendre 143
4.2. Η εσωτερική ενέργεια ως θερμοδυναμικό δυναμικό 144
Παράδειγμα 1: Η εσωτερική ενέργεια ιδανικού αερίου 146
4.3. Η Ελεύθερη ενέργεια Helmohltz 146
Παράδειγμα 2: Η ελεύθερη ενέργεια ιδανικού αερίου 147
Η Φυσική σημασία της ελεύθερης ενέργειας 148
4.4. Η Ενθαλπία 149
Παράδειγμα 3: Η ενθαλπία ιδανικού αερίου 150
Η Φυσική σημασία της ενθαλπίας 151
4.5. Η συνάρτηση Gibbs 152
Παράδειγμα 4: Η συνάρτηση Gibbs ιδανικού αερίου 153
Η Φυσική σημασία της συνάρτησης Gibbs 153
4.6. Θερμοχωρητικότητες 155
Παράδειγμα 1: Υπολογισμός της μεταβολής εντροπίας μέσω του C_p 60
Παράδειγμα 2: Μεταβολή εντροπίας κατά την Τήξη 161
4.7. Αναγωγή σε φυσιολογικές μεταβλητές 162
Παράδειγμα 1: Οι C_P και C_V ως εκφράσεις καταλλήλων δυναμικών ... 162
4.8. Θερμοδυναμικές ταυτότητες. Σχέσεις Maxwell 266
4.9. Η ολοκλήρωση της καταστατικής εξίσωσης 170
4.10. Θερμοδυναμικά κριτήρια ισορροπίας 174
4.11. Η έννοια της διαθεσιμότητας - Η ανισότητα του Clausius 176
Παράδειγμα 1: Η διάσπαση $2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$ 179
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 180

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ ΤΟΥ 2ου ΝΟΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

5.1. Μικροκαταστάσεις και μακροκαταστάσεις 185
5.2. Το αξίωμα της ισοπιθανότητας των μικροκαταστάσεων 191
5.3. Υπολογισμός του στατιστικού βάρους 195
α) Διακρίσιμα σωμάτια 196
β) Μη διακρίσιμα σωμάτια 198
5.4. Στατιστικός ορισμός της εντροπίας 200
5.5. Κατάσταση ισορροπίας απομονωμένου συστήματος 205
α) Διαθερμικό διάφραγμα - Θερμική ισορροπία 205
β) Κινητό διάφραγμα - Μηχανική ισορροπία 208
γ) Διαπερατό διάφραγμα - Χημική ισορροπία 209
5.6. Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής για απομονωμένα συστήματα 210
5.7. Αρνητικές απόλυτες θερμοκρασίες 211
5.8. Μη απομονωμένα συστήματα 214
5.9. Ισορροπία συστήματος σε λουτρό θερμότητας. Κατανομή Boltzmann 215
Παράδειγμα 1: Παραμαγνητικό υλικό 218
Παράδειγμα 2: Γήινη ατμόσφαιρα 219
5.10. Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz 220
5.11. Υπολογισμός της συνάρτησης επιμερισμού 223
Παράδειγμα 3: Παραμαγνητικό δίπολο 225
Παράδειγμα 4: Ν διακρίσιμοι αρνητικοί ταλαντωτές..... 227
5.12. Στατιστικές αποκλίσεις 227
5.13. Παραμαγνητικά υλικά - Η συνάρτηση Brillouin 231
5.14. Η έννοια της συλλογής 237
5.15. Παραγωγή του 2ου νόμου της θερμοδυναμικής μέσω της κανονικής κατανομής 241
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 244

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6
Ο ΔΡΟΜΟΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΑΠΟΛΥΤΟ ΜΗΔΕΝ

6.1. Λίγα λόγια για τα πραγματικά αέρια 253
6.1.1. Η εξίσωση του Clausius 253
6.1.2. Επεκτάσεις ισχυρότητας (virial expansion) 254
6.1.3. Η εξίσωση Van der Waals 255
6.2. Το φαινόμενο (μεταβολή) Joule 259
Περίπτωση 1: Ιδανικό αέριο 260
Περίπτωση 2: Αέριο Van der Walls 260
Περίπτωση 3: Πραγματικό αέριο με ένα μόνο μη μηδενικό συντελεστή ισχυρότητος 261

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

6.3. Το Φαινόμενο Joule-Thomson 262
Περίπτωση 1: Ιδανικό αέριο 265
Περίπτωση 2: Πραγματικό αέριο με πρώτο συντελεστή ισχυρότητας (Virial) μη μηδενικό 265
Περίπτωση 3: Αέριο Van der Waals 269
6.6. Κρυογενική (αδιαβατική απομαγνήτιση) 269
6.7. Πυρηνική κρυογενική 277
Πίνακας 6.1. Ο 100-χρονος μαραθώνιος δρόμος προς το απόλυτο μηδέν 279
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 281

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7
ΑΡΝΗΤΙΚΕΣ ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ
Ο ΤΡΙΤΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

7.1. Αρνητικές απόλυτες θερμοκρασίες 285
Παράδειγμα 1: Μηχανή Carnot που λειτουργεί μεταξύ αρνητικών απολύτων θερμοκρασιών 293
7.2. Ο τρίτος νόμος της Θερμοδυναμικής 294
7.2.1. Η εντροπία στο απόλυτο μηδέν 295
7.2.2. Η θερμοχωρητικότητα στο απόλυτο μηδέν 296
7.2.3. Το θεώρημα του Nerst: Το απόλυτο μηδέν είναι απρόσιτο 298
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 299

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ

8.1. Συστήματα με πολλές φάσεις 303
8.2. Συνθήκες ισορροπίας φάσεων 306
8.3. Φαινομενολογική μελέτη ισορροπίας δύο φάσεων 307
α) Επίπεδο P, T 307
β) Επίπεδο P, V 309
γ) Επίπεδο V, T 311
8.4. Μετατροπές φάσης. Η εξίσωση Clausius-Clareyron 313
Παράδειγμα 1: Εξαέρωση υγρού 316
Παράδειγμα 2: Η τήξη του πάγου 317
8.5 Η συνθήκη ισορροπίας αμφίδρομης χημικής αντίδρασης 318
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 319

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9
ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ

9.1. Εισαγωγή 323

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

9.2. Κβαντικές μικροκαταστάσεις 324
9.3. Η έννοια της συλλογής 325
9.3.1. Η Μικροκανονική συλλογή 325
9.3.2. Η Κανονική συλλογή 327
9.3.3. Η Μεγαλοκανονική συλλογή 328
9.4. Ιδανικά συστήματα 328
9.5. Είδη Στατιστικής 333
1.Στατιστική Maxwell-Boltzmann ή Κλασική Στατιστική 334
2. Κβαντική στατιστική 334
9.6. Μερικά παραδείγματα - Αέριο φωτονίων 335
Παράδειγμα 1: Ν σωμάτια σε δύο ενεργειακές στάθμες 335
Παράδειγμα 2: Αέριο φωτονίων 336
9.7. Κβάντωση σε ένα κουτί 338
9.8. Πυκνότητα καταστάσεων 342
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 346

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10
ΤΟ ΚΛΑΣΙΚΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

10.1. Η συνάρτηση επιμερισμού του κλασικού τελείου αερίου 349
10.2. Η θερμοδυναμική του τελείου αερίου 355
10.3. Κριτήρια της κλασικής προσέγγισης 358
10.4. Η κατανομή Maxwell-Boltzmann 359
Περίπτωση 1: Μη σχετιστικό αέριο 361
Περίπτωση 2: Σχετιστικό αέριο 362
10.5. Η διάχυση κλασσικού αερίου μέσω μικρής οπής 369
10.6. Ο νόμος δράσης των μαζών 370
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 374

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11
ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΙ ΒΑΘΜΟΙ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ
ΘΕΩΡΗΜΑ ΙΣΟΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

11.1. Γενικές παρατηρήσεις 381
11.2. Εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας 381
α) Ηλεκτρονικοί βαθμοί ελευθερίας 382
β) Δονητικοί βαθμοί ελευθερίας 382
γ) Περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας 383
11.3. Το θεώρημα της Ισοκατανομής της ενέργειας 383
α) Μονοατομικά μόρια 383
β) Πολυατομικά μόρια 384

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παράδειγμα 1: Τα κρυσταλλικά στερεά 386
Παράδειγμα 2: Περιστροφική κίνηση 387
Παράδειγμα 3: Δόνηση διατομικού μορίου..... 388
Παράδειγμα 4: Περιστροφική κίνηση διατομικού μορίου 391
ΑΣΚΗΣΕΙΣ..... 394

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12
Η ΜΕΓΑΛΟΚΑΝΟΝΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

12.1. Λουτρό σωματίων 397
12.2. Το μεγάλο δυναμικό 399
Παράδειγμα 1: Η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού κλασικού αερίου 401
Παράδειγμα 2: Το μεγάλο δυναμικό Ν διακρισίμων σωματίων 403
12.3. Το μεγάλο δυναμικό του τέλειου κβαντικού αερίου 406
α) Φερμιόνια 409
β) Μποζόνια 409
12.4. Το κλασικό όριο της κβαντικής στατιστικής 413
12.5. Χρήσιμες εκφράσεις για το μεγάλο δυναμικό κβαντικού αερίου 414
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 420

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13
ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΦΕΡΜΙΟΝΩΝ

13.1. Γενικά 423
13.2. Η κατανομή Fermi - εκφυλισμένα φερμιόνια 423
Πίνακας 13.1. Χρήσιμες παράμετροι ηλεκτρονικού αερίου 427
Παράδειγμα 1: Εκφυλισμένο αέριο ηλεκτρονίων 428
Παράδειγμα 2: Λευκοί νάνοι 430
Παράδειγμα 3: Ο πυρήνας ως αέριο φερμιονίων 423
Πίνακας 13.2. Τιμές του χημικού δυναμικού μ και της απόλυτης δράσης λ ενός αερίου Fermi-Dirac σε διάφορες θερμοκρασίες 434
13.3. Θερμοδυναμική αερίου φερμιονίων 434
13.3.1. Απλή χονδρική περιγραφή 435
13.3.2. Ποσοτική περιγραφή 436
13.3.2.1. Η περίπτωση μ >> kT..... 438
13.3.2.2. Θερμοδυναμική περιγραφή με σχετιστικού ηλεκτρονικού αερίου για μ >> kT 441
13.3.2.3. Η περίπτωση –μ >> kT 444
13.4. Σχετικιστικό αέριο φερμιονίων με χημικό δυναμικό μηδέν 446
13.5. Εφαρμογές στην Αστροφυσική - Λευκοί νάνοι και αστέρες νετρονίων 448

13.5.1. Λευκοί νάνοι - όριο Chandrashekar 448
13.5.2. Αστέρες νετρονίων 460
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 462

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14
ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΜΠΟΖΟΝΙΩΝ

14.1. Εισαγωγή 467
14.2. Στοιχειώδης θεωρητική περιγραφή - εξισώσεις London 467
14.3. Υπέρρευστο $^4_2$He (Ένας μαραθώνιος εκπλήξεων) 471
14.4. Απλοί ποσοτικοί υπολογισμοί 476
14.5. Φωτόνια - Περιστρεφόνια 482
14.6. Κβάντωση των στροβίλων ροής 485
14.7. Υπέρρευστο $^3_2$He (Ναι! Συμπύκνωση φερμιονίων) 489
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 490

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΜΕΛΑΝΟΣ ΣΩΜΑΤΟΣ

15.1. Γενικά 493
15.2. Η θερμοδυναμική του μέλανος σώματος 495
15.3. Ερμηνεία της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος 496
i) Κλασική Θεωρία 496
ii) Κβαντική Θεωρία (Plank 1900) 497
15.4. Το Φωτονικό αέριο 498
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 502

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16
ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΩΜΑΤΩΝ

16.1. Γενικά 503
16.2. Θεωρία Einstein (1907) 504
16.3. Θεωρία Debye (1912) 508
Πίνακας 16.1: Η θερμοκρασία Debye για διάφορα κρυσταλλικά στερεά 513
ΑΣΚΗΣΕΙΣ 515

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 17
ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΚΛΑΣΣΙΚΑ ΑΕΡΙΑ
ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΩΝ

17.1. Γενικά 517
17.2. Η συνάρτηση επιμερισμού του κλασικού αερίου 518
17.3. Επέκταση συμπυκνωμάτων (Cluster expansion) 522

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 18
ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

18.1. Εισαγωγή - Ιστορική αναδρομή 527
18.2. Θερμοδυναμική περιγραφή υπεραγωγών τύπου - I 532
18.3. Υπεραγωγοί τύπου - II 539
18.4. Το ενεργειακό χάσμα -
Ποιοτική εξήγηση του ενεργειακού χάσματος 544
18.5. Κβαντικά και κυματικά φαινόμενα σε υπεραγωγούς -
Φαινόμενο Josephson 547
18.6. Η θεωρία B.C.S. 554

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 19
ΑΠΛΗ ΘΕΩΡΙΑ ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΥ - ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗ

19.1. Αυθόρμητη μαγνήτιση-Περιοχές Weiss-Νόμος των Curie-Weiss 561
19.2. Η θεωρία του τοπικού πεδίου 568
Εφαρμογή 1: Η προσέγγιση μέσω πεδίου 569
Εφαρμογή 2: Το πρότυπο Heisenberg 570

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: ΜΕΛΕΤΕΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΣΩ ΑΠΛΗΣ ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗΣ 573
Π.1. Κατανομές Bose-Einstein, Fermi-Dirac και Boltzmann 573
Π.2. Υπολογισμός της εντροπίας κλασικού ιδανικού αερίου 577

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ 585

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ: ΠΙΝΑΚΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ 587

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ: ΧΡΗΣΙΜΑ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΑΤΑ -
Η ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΓΑΜΑ - Η ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΖΗΤΑ -
Η ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ 589

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 591

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ
Α΄ ΚΑΙ Β΄ ΕΚΔΟΣΗΣ

Η ύλη του βιβλίου αυτού στηρίζεται στις διαλέξεις που έδωσαν οι συγγραφείς στους τεταρτοετείς φοιτητές του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα 1978-1990, και ένας από τους συγγραφείς (Ι.Δ.Β.) στο University of Pennsylvania κατά το διάστημα 1972-1975. Ένα μέρος του βιβλίου έχει ήδη κυκλοφορήσει υπό μορφή σημειώσεων, για βοήθεια των φοιτητών, τις οποίες κράτησαν οι τότε επιστημονικοί συνεργάτες και τώρα μέλη του ΔΕΠ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Γ. Κ. Λεοντάρης και Γ. Θρουμουλόπουλος.

Οι προβληματισμοί μας σε σχέση με την επιλογή της ύλης μπορούν να χωριστούν χονδρικά σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι προβληματισμοί που είναι αναπόφευκτο να εμφανιστούν σ' ένα τέτοιο βιβλίο, ανεξάρτητα από την εθνικότητα των φοιτητών στους οποίους απευθύνεται, και κατά κύριο λόγο αναφέρονται στη σχέση της Στατιστικής Φυσικής και της Θερμοδυναμικής. Παραδοσιακά, η ανάπτυξη της Στατιστικής Φυσικής ακολουθεί έναν από τους δύο δρόμους. Ή προϋποθέτει γνώση της Θερμοδυναμικής ή θεωρεί την Θερμοδυναμική σαν αποπαίδι της Στατιστικής Μηχανικής. Στην περίπτωσή μας δεν είχαμε την πολυτέλεια να μπορούμε να κάνουμε την πρώτη επιλογή λόγω του υπάρχοντος προγράμματος. Από την άλλη μεριά είμαστε της γνώμης πως είναι χρήσιμο για το φοιτητή να εξοικειωθεί με τη λογική της Θερμοδυναμικής που περνάει μέσα από τις μηχανές Carnot και τις διάφορες διατυπώσεις του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου. Γι' αυτό προτιμήθηκε παράλληλη ανάπτυξη και των δυο. Ο αναγνώστης που είναι εξοικειωμένος με τη θερμοδυναμική μπορεί να παρακάμψει όλα ή μερικά από τα κεφάλαια 2, 3, 4 και 8. Η ανάπτυξη των υπολοίπων κεφαλαίων γίνεται ανεξάρτητα των προηγουμένων στο βαθμό που αυτό είναι δυνατό.

Η δεύτερη κατηγορία προβληματισμών αναφέρεται στην επιλογή της ύλης που σχετίζεται με τις ειδικές Ελληνικές συνθήκες. Πρώτα-πρώτα το επίπεδο των φοιτητών στους οποίους απευθύνεται είναι αυτό των προπτυχιακών. Κατά συνέπεια δεν μπορεί παρά να αναπτυχθούν μόνο θέματα Θερμοδυναμικής και Στατιστικής Μηχανικής συστημάτων σε ισορροπία. Έτσι, οι σπουδαίες επιτυχίες της θεωρίας που λάβανε χώρα τα τελευταία χρόνια και επεκτείνονται πέρα από τις καταστάσεις ισορροπίας, βρίσκονται έξω από τους στόχους μας. Επίσης, τουλάχιστον στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, η Στατιστική Φυσική είναι υποχρεωτικό μάθημα, ενώ τα μαθήματα ύλης (Φυσική Στερεού Σώματος, Φυσικοχημεία, Πυρηνική Φυσική, Φυσική Χαμηλών Θερμοκρασιών, Μαγνητισμός) ή είναι μαθήματα κατ' επιλογήν ή δεν διδάσκονται καθόλου. Θεωρήσαμε λοιπόν απαραίτητο να ασχοληθούμε κάπως εκτενώς και με τις εφαρμογές της Θερμοδυναμικής και Στατιστικής Φυσικής στις περισσότερες, αν όχι όλες, από τις περιοχές αυτές.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ο τρόπος αυτός όχι μόνο βοηθάει στην εμπέδωση της θεωρίας αλλά είναι κατά κάποιον τρόπο και πιο οικονομικός. Το αντίστροφο, δηλαδή να είναι το καθένα ή μερικά από τα επιμέρους αυτά μαθήματα υποχρεωτικά και καλύπτουν οι διδάσκοντες επί τροχάδην και αποσπασματικά τα ειδικά εκείνα θέματα της Στατιστικής Φυσικής που απαιτούνται κατά περίπτωση, συνεπάγεται έναν διπλασιασμό της προσπάθειας. Παραπέρα, αυτό δεν οδηγεί στην κατανόηση των βασικών εννοιών, που είναι, νομίζουμε, ο κύριος σκοπός της Πανεπιστημιακής Παιδείας και ειδικά αυτής που αναφέρεται στην Φυσική.

Ικανοποιώντας αυτή την ανάγκη ασχολούμαστε κάπως λεπτομερειακά με θέματα όπως η επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών (αδιαβατική εκτόνωση αερίων ή αδιαβατική απομαγνήτιση). Για τον ίδιο λόγο καταπιανόμαστε με θέματα Φυσικοχημείας, όπως το ωφέλιμο έργο, η εξίσωση Clausius-Clapeyron και η φαινομενολογία των πραγματικών αερίων. Επίσης, ασχολούμαστε με θέματα από την Φυσική του Στερεού Σώματος, όπως η θερμοχωρητικότητα των στερεών (θεωρία Einstein και Debye) και η θεωρία του παραμαγνητισμού, με εφαρμογές στην Κοσμολογία (σχετιστικό αέριο φερμιονίων) και την Αστροφυσική (λευκοί νάνοι, αστέρες νετρονίων). Τέλος αναπτύσσουμε θέματα τεράστιου θεωρητικού αλλά και πρακτικού ενδιαφέροντος, όπως η υπερευστότητα, η υπεραγωγιμότητα κλπ. Καταβλήθηκε προσπάθεια όπως τα διάφορα αυτά θέματα ενσωματωθούν στο πνεύμα του βιβλίου και συσχετισθούν έτσι ώστε να αποτελούν μαζί με τα υπόλοιπα ένα ενιαίο σύνολο.

Τόσο στη παρουσίαση της Θερμοδυναμικής όσο και της Στατιστικής Μηχανικής σκόπιμα αποφεύχθηκε η αξιωματική ανάπτυξη. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου του βιβλίου και είχε ίσως αρνητικές συνέπειες πάνω στην αισθητική δομή. Ελπίζουμε όμως να έχει θετικά αποτελέσματα όχι μόνο στην κατανόηση των βασικών νόμων αλλά και στην εξοικείωση με τις εφαρμογές. Αποφεύγεται επίσης όσο γίνεται η χρήση περιττού φορμαλισμού και καταβάλλεται προσπάθεια να αποκαλυφθεί η φυσική που βρίσκεται πίσω από τις μαθηματικές εξισώσεις. Πιστεύουμε άλλωστε ότι αυτός θα πρέπει να είναι ο απώτερος σκοπός κάθε βιβλίου.

Ακολουθώντας το παράδειγμα του Gabriel Weinreich, ο οποίος ήταν δάσκαλος ενός από μας (Ι.Δ.Β.), καταβάλαμε προσπάθεια ώστε να πρωτοτυπήσουμε ως προς την όσο γίνεται εκτεταμένη χρήση των θερμοδυναμικών δυναμικών. Δεν περιοριζόμαστε μόνο στο να δείξουμε πως τα θερμοδυναμικά αυτά δυναμικά όταν είναι γνωστά ως συνάρτηση των φυσιολογικών τους μεταβλητών περιγράφουν πλήρως το σύστημα, αλλά τα κατασκευάζουμε για όλα τα συστήματα που μελετάμε. Στην περίπτωση της Θερμοδυναμικής δείχνουμε πως αυτό μπορεί να γίνει, ξεκινώντας από τις εμπειρικές σχέσεις που περιγράφουν τα συστήματα αυτά οι οποίες, αναγκαστικά, είναι περισσότερες από μία. Ελπίζουμε ότι θα πεισθεί ο αναγνώστης για την ανωτερότητα της μεθόδου μας η οποία απαλλάσσει από όλους τους μνημονικούς κανόνες και τα «έξυπνα» τεχνάσματα διαφορίσεων. Ίσως σε ορισμένες σπάνιες περιπτώσεις η μέθοδος

να είναι πιο κοπιαστική όμως αναντίρρητα είναι πιο κομψή και πιο ασφαλής.

Κατά την έκθεση της Θερμοδυναμικής και Στατιστικής Μηχανικής καταβλήθηκε προσπάθεια να επισημανθούν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η κάθε μια μόνη της και υπογραμμίζεται ο βαθμός στον οποίο αλληλοσυμπληρώνονται και αλληλοεπεξηγούνται. Γίνεται επίσης, μεγάλη χρήση παραδειγμάτων και εφαρμογών. Κάθε νέα έννοια που υποψιαζόμαστε πως μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες στον αρχάριο επεξήγεται με παραδείγματα. Κυρίως χρησιμοποιείται ένα πρότυπο κλασικού συστήματος (κλασικό τέλειο αέριο) και ένα πρότυπο κβαντικού συστήματος (το παραμαγνητικό υλικό με σπιν 1/2). Όποιος δεν είναι σε θέση να χειριστεί τα πρότυπα αυτά αναγκαστικά υστερεί στην κατανόηση μερικών από τις βασικές αρχές που αναπτύσσουμε.

Το βιβλίο αυτό, καθώς και το προσφερόμενο στο φοιτητή μάθημα, αντιμετωπίζει όλες τις βασικές αρχές της θερμικής φυσικής. Όμως λόγω του περιορισμένου χρόνου αλλά και για να αποφύγουμε τεχνικά προβλήματα που δεν μπορούν να υπερπηδηθούν σε προπτυχιακό επίπεδο, εφαρμόζουμε τις αρχές αυτές σε ιδανικά συστήματα. Τη μόνη εξαίρεση αποτελούν τα κεφάλαια 17 και 18. Το κεφάλαιο 17 πραγματεύεται τα πραγματικά κλασικά αέρια και στο οποίο, κατά κάποιο τρόπο, δεν αγνοούμε την αλληλεπίδραση των σωματιδίων, η οποία όμως εξακολουθεί να είναι απλή. Το κεφάλαιο 18, πραγματεύεται το ενδιαφέρον και πολύ επίκαιρο θέμα της υπεραγωγιμότητας. Τα δυο αυτά κεφάλαια, καθώς και ολόκληρο το βιβλίο, αναπτυχθήκανε κατά ένα τρόπο που προϋποθέτει ένα ελάχιστο γνώσεων κβαντομηχανικής.

Τέλος, σε σχέση με τη δομή της ύλης, να αναφέρουμε ότι όσοι θέλουν να παρακάμψουν την τεχνικά κάπως πολύπλοκη έννοια της μεγαλοκανονικής κατανομής, που αναπτύσσεται στο Κεφάλαιο 12, χωρίς όμως να χάσουν τα σπουδαία συμπεράσματα της (κατανομές Fermi-Dirac και Bose-Einstein) μπορούν να ανατρέξουν στο παράρτημα που υπάρχει στο τέλος του βιβλίου. Εκεί, οι παραπάνω κατανομές μελετώνται με κανόνες της συνδυαστικής και της μεθόδου των πολλαπλασιαστών του Lagrange, όπως ακριβώς έκανε η παλαιότερη βιβλιογραφία. Μετά απ' αυτό ο αναγνώστης μπορεί να επανέλθει στα κεφάλαια 13 και 14 όπου μελετώνται τα ιδανικά κβαντικά αέρια.

Η διδασκαλία του μαθήματος συμπληρώθηκε με μια σειρά από κατάλληλες ασκήσεις. Μερικές από αυτές συμπεριλήφθηκαν στο τέλος του οικείου κεφαλαίου. Πιστεύουμε ότι η θεωρία που αναπτύσσεται στο βιβλίο μαζί με τα παραδείγματα δίνουν στο φοιτητή όλα εκείνα που απαιτούνται για τη λύση των ασκήσεων αυτών, και επομένως για την καλλίτερη εμπέδωση των όσων έμαθε. Στην αναζήτηση όσο το δυνατόν «παιδαγωγικών» ασκήσεων βοηθηθήκαμε σημαντική εκτός των άλλων και από τη σειρά ασκήσεων που χρησιμοποίησε ο αναπληρωτής καθηγητής του Πανεπιστημίου μας κ. Ε. Μάνεσης την εποχή που ήταν υπεύθυνος για την διδασκαλία του μαθήματος.

Για παραπέρα μελέτη προτάθηκαν στους φοιτητές και μερικά άλλα βιβλία,

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

τα οποία αναφέρονται στην βιβλιογραφία που παραθέτουμε στο τέλος του βιβλίου. Δεν έγινε καμιά προσπάθεια να δοθεί μια πλήρης βιβλιογραφία. Απλώς αναφέραμε τα βιβλία εκείνα που είχαμε υπόψη μας και (νομίζουμε) ότι θα είναι χρήσιμα στους φοιτητές.

Ιωάννινα, Οκτώβρης 1990
Ι.Δ. Βέργαδος
Η. Σ. Τριανταφυλλόπουλος

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ
ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΚΔΟΣΗΣ

Η παρούσα έκδοση ακολουθεί την ίδια στρατηγική των προηγουμένων της. Εκτός από την διόρθωση κάποιων τυπογραφικών λαθών τα οποία υπέπεσαν στην αντίληψή μας, έγιναν και ορισμένες παιδαγωγικού τύπου παρεμβάσεις, αποτέλεσμα της εν τω μεταξύ αποκομισθείσας πείρας μας. Έτσι εισήχθηκαν αρκετά νέα παραδείγματα και εφαρμογές.

Στο κεφάλαιο Ι συζητώνται λίγο πιο συστηματικά οι κατανομές διωνυμική - Poisson - Gauss και ο τρόπος μετάβασης από τη μια στην άλλη. Στο κεφάλαιο 4 γίνεται πιο συστηματικά η κατασκευή των θερμοδυναμικών δυναμικών F και G από την καταστατική εξίσωση και την αντίστοιχη θερμοχωρητικότητα.

Στα κεφάλαια 12, 13 και 14 γίνεται επέκταση ώστε να καλύπτεται και η περίπτωση σχετιστικών φερμιονίων και μποζονίων με ή χωρίς μηδενικό χημικό δυναμικό λόγω του ενδιαφέροντος που παρουσιάζει στην αστροφυσική και κοσμολογία.

Επίσης σε διάφορα εδάφια του βιβλίου εισάγονται επιπλέον παραδείγματα μετατροπής φάσεων, από την φυσικοχημεία, την αστροφυσική κλπ.

Εισήχθηκε τέλος ένα νέο κεφάλαιο (κεφ. 19) στο οποίο γίνεται αντιμετώπιση προβλημάτων όταν η αλληλεπίδραση μπορεί να αντικατασταθεί από ένα **μέσο πεδίο** με εφαρμογή στο μαγνητισμό.

Επίσης τόσο στο κύριο κείμενο του βιβλίου, όσο και στις ασκήσεις, γίνονται συστάσεις να επιδιωχθούν ακριβείς αριθμητικές λύσεις, χρησιμοποιώντας σύγχρονα πακέτα υπολογιστών (Mathematica, Excel κλπ.).

Επίσης με μεγάλη μας ευχαρίστηση διαπιστώσαμε την εμφάνιση στο αναμεταξύ του βιβλίου του καθ. Ε. Ν. Οικονόμου, του Παν/μίου Κρήτης: «Ασκήσεις Στατιστικής Φυσικής και Θερμοδυναμικής», ΠΕΚ 1994. Το βιβλίο αυτό σε πολλά σημεία συμπληρώνει το δικό μας, αλλά και το προϋποθέτει. Παροτρύνεται ο φοιτητής να τα μελετήσει παράλληλα.

Τελειώνοντας ευχαριστούμε την Δέσποινα Καπρινιώτη για την επιμέλεια του βιβλίου και το Τμήμα Δημοσιευμάτων του Παν/μίου Ιωαννίνων για την φροντίδα της έκδοσης.

Ιωάννινα, Οκτώβρης 1999

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

1.1. Από την Θερμοδυναμική στην Στατιστική Φυσική

Ο φυσικός κόσμος που μας περιβάλλει και τον οποίο αντιλαμβανόμαστε με τις αισθήσεις μας, αποτελείται από αντικείμενα τα οποία ονομάζουμε μακροσκοπικά. Τέτοια είναι ο αέρας μέσα σ' ένα δοχείο, ένα δένδρο, ένα αυτοκίνητο, το ηλιακό μας σύστημα κλπ. Είναι δηλαδή αντικείμενα των οποίων οι διαστάσεις είναι πολύ μεγαλύτερες από μια συγκεκριμένη διάσταση, που συνήθως θεωρούμε ότι είναι η διάσταση ενός ατόμου ή ενός μορίου ($\approx 10^{-10}$m). Τα **μακροσκοπικά** συστήματα εμφανίζονται σε μεγάλη ποικιλία και αποτελούν αντικείμενο μελέτης πολλών επιστημών, π.χ. της Φυσικής, της Χημείας, της Βιολογίας, της Αστρονομίας κ.λπ. Τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται από μερικές μετρήσιμες ποσότητες οι οποίες ενδιαφέρουν κυρίως τη Φυσική, όπως ο όγκος, η πίεση, η θερμοκρασία, η ειδική θερμότητα κ.λπ. Για όλες αυτές υπάρχουν κατάλληλα όργανα και μέθοδοι μέτρησής τους. Τις μετρήσιμες αυτές ποσότητες τις ονομάζουμε **μακροσκοπικές μεταβλητές.** Τα μακροσκοπικά συστήματα όμως δεν είναι τα μόνα που ενδιαφέρουν τη Φυσική. Πράγματι, η πρόσφατη ιστορία της Φυσικής έδειξε κάτι που αρκετοί φιλόσοφοι ήδη από την εποχή των αρχαίων Ελλήνων υποψιάζονταν. Ότι, δηλαδή, η ύλη συγκροτείται από στοιχειώδεις δομικές οντότητες (τις οποίες σήμερα ονομάζουμε στοιχειώδη σωματίδια) που δεν μπορούν να διαιρεθούν σε παραπέρα συστατικά. Το ποιές και πόσες είναι οι δομικές αυτές οντότητες παραμένει ένα ανοιχτό θέμα ακόμη και σήμερα, είναι δε η δουλειά του πειράματος να βρει τη λύση του ή της θεωρίας να επινοήσει τη λύση αυτή και στη συνέχεια του πειράματος να την επιβεβαιώσει ή να την απορρίψει. Το τελευταίο αυτό βέβαια συνδέεται άμεσα με τις δυνατότητες είτε της τεχνολογίας να μας δώσει τα κατάλληλα μέσα για κάτι τέτοιο στο εργαστήριο, είτε της εκμετάλλευσης των συνθηκών που επικρατούν σε κάποια περιοχή του σύμπαντος, άγνωστης και «αδιάβαστης» μέχρι σήμερα. Στην περιοχή αυτή δηλαδή οι συνθήκες που θα επικρατούν θα είναι τέτοιες που θα μας δίνουν μια σειρά από απαντήσεις σε σχέση με το ποια είναι τα στοιχειώδη σωματίδια. Τέτοιες είναι π.χ. οι συνθήκες αμέσως μετά την μεγάλη έκρηξη (big bang) που γέννησε το σύμπαν. Είναι προφανές βέβαια ότι οι τελευταίες αυτές συνθήκες υπάρχουν και διαμορφώνονται από μόνες τους χωρίς τη δυνατότητα του ανθρώπου-παρατηρητή να τις ελέγξει. Ένα είναι πάντως σίγουρο. Ότι εφόσον οι πειραματικές συνθήκες αλλάζουν και τα «χρονόμετρα» και «υποδεκάμετρα» που έχουμε στην διάθεσή μας βελτιώνονται συνεχώς και μπορούν να μετράνε ολοένα και πιο μικρές ποσότητες, τότε θα ανακαλύπτονται όλο και πιο καινούρια μυστικά γύρω από τη δομή της ύλης και τα στοιχειώδη συστατικά της.

Σήμερα πάντως ξέρουμε ότι η συνηθισμένη ύλη χτίζεται από άτομα. Για τα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τελευταία αυτά ξέρουμε ότι δεν είναι τα τελικά στοιχειώδη δομικά συστατικά, αλλά αποτελούνται από πυρήνες και ηλεκτρόνια. Οι πυρήνες με τη σειρά τους αποτελούνται από νετρόνια (n) και πρωτόνια (p) και ίσως σε μικρότερο ποσοστό και από άλλα σωμάτια (π.χ. πιόνια π). Αν και τα ηλεκτρόνια πιστεύουμε ότι είναι στοιχειώδη και δεν χτίζονται από άλλα πιο βασικά σωμάτια, το ίδιο δεν ισχύει για τα συστατικά του πυρήνα, πρωτόνια και νετρόνια. Τα τελευταία αυτά υπάρχουν σοβαρές θεωρητικές και πειραματικές ενδείξεις ότι χτίζονται από άλλα πιο στοιχειώδη σωμάτια που φέρουν το παράξενο όνομα κουάρκ (quark). Η πορεία, πάντως, για την ανακάλυψη του τι ακριβώς συμβαίνει στα τελευταία σκαλοπάτια της ύλης συνεχίζεται, και διαρκώς ανακαλύπτονται νέα σωμάτια, στοιχειώδη και μη, σε αριθμούς που αυξάνουν καθημερινά. Τα νέα αυτά σωμάτια αργήσαμε κάπως να τα ανακαλύψουμε γιατί απαντούν σε ιδιόμορφες μορφές της ύλης και αλληλεπιδρούν με τους νόμους της μικροφυσικής, που κι αυτούς καταφέραμε να τους κατανοήσουμε σχετικά πρόσφατα και μετά από μεγάλη πνευματική προσπάθεια.

Η ζούγκλα όλων αυτών των σωματίων κάνει επιτακτική την ανάγκη να βρεθεί μια θεωρία (μια υπερθεωρία(;)) που θα βάζει κάποια τάξη. Η θεωρία αυτή θα πρέπει όχι μόνο να εξηγεί όλα τα φαινόμενα που έχουν παρατηρηθεί μέχρι σήμερα αλλά και να προτείνει νέα πειράματα, κάνοντας συγχρόνως προβλέψεις για την έκβασή τους. Μιας και κάθε θεωρία εξακολουθεί να ισχύει εφόσον δεν έχει παρατηρηθεί έστω και ένα φαινόμενο που να μην συμφωνεί μαζί της, η σύγχρονη εξέλιξη της επιστήμης μας υποχρεώνει να δεχτούμε ότι η βασική θεωρία που ψάχνουμε να βρούμε ορίζεται καλύτερα, κομψότερα και πληρέστερα στο επίπεδο του **μικρόκοσμου**. Όλα δηλαδή τα φαινόμενα που έχουν παρατηρηθεί μέχρι τώρα στον φυσικό κόσμο μπορούν να ερμηνευτούν στα πλαίσια μιας θεωρίας που έχουμε για αυτή την περιοχή της Φυσικής, στα πλαίσια δηλαδή της **κβαντικής δομής** της ύλης. Έτσι, θεωρητικά τουλάχιστον, **η μικροσκοπική θεωρία** θα πρέπει να εξηγεί και όλα τα φαινόμενα του μακρόκοσμου. Είναι τώρα ακριβώς αυτή η δυνατότητα της θεωρίας, και όχι η μικροσκοπική θεωρία αυτή καθ' εαυτή που θα μας απασχολήσει στο μάθημα της Στατιστικής Φυσικής, του οποίου αντικείμενο μελέτης είναι τα *μακροσκοπικά συστήματα* που χτίζονται από ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων όχι κατ' ανάγκη στοιχειωδών.

Παλιότερα, κύριο όργανο για την μελέτη τέτοιων συστημάτων ήταν η *θερμοδυναμική*, που ήταν μάλιστα μια αυτοτελής επιστήμη και κάπως ξεκομμένη από την κυρίως Φυσική. Ο σκοπός της θερμοδυναμικής ήταν να απαντήσει στα παρακάτω ερωτήματα:

i) Ποιες είναι οι πιο κατάλληλες μακροσκοπικές μεταβλητές που περιγράφουν ένα σύστημα. Τέτοιες θα μπορούσαν να είναι π.χ. η πίεση (P), ο όγκος (V), η θερμοκρασία (T), το μαγνητικό πεδίο (B), η μαγνητική επιδεκτικότητα (κ) κ.λπ. Για να έχει νόημα το βήμα αυτό είναι προφανές ότι *θα πρέπει για ένα συγκεκριμένο μακροσκοπικό φυσικό σύστημα ο αριθμός των παραπάνω μεταβλητών να είναι μικρός*. Διαφορετικά θα χαθούμε μέσα σε μια θεωρία που

δεν θα είναι καθόλου απλή, και σαν τέτοια θα είναι κατά πάσα πιθανότητα και λαθεμένη. Από τη μελέτη της θερμοδυναμικής έγινε κατορθωτό να βρεθούν στην πορεία και κάποιες χρήσιμες μακροσκοπικές μεταβλητές πέρα απ' αυτές με τις οποίες ξεκινήσαμε αρχικά (όπως π.χ. η εντροπία), που η χρησιμότητά τους δεν ήταν τόσο προφανής στα πρώτα στάδια.

ii) Να καθορίσει τις σχέσεις που υπάρχουν μεταξύ των μεταβλητών αυτών, σαν απόρροια των βασικών νόμων της φυσικής, όπως είναι οι νόμοι διατήρησης για παράδειγμα. Οι σχέσεις αυτές θα ισχύουν *για όλα* τα συστήματα, θα είναι δηλαδή **θερμοδυναμικές ταυτότητες.** Με βάση τις σχέσεις αυτές μερικές θερμοδυναμικές ποσότητες θα μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες και άλλες εξαρτημένες. Θα πρέπει βέβαια παραπέρα να μας πει η θερμοδυναμική για ένα συγκεκριμένο σύστημα ποιες είναι οι πιο βολικές ανεξάρτητες μεταβλητές του.

iii) Να προσδιορίσει τον τρόπο σύμφωνα με τον οποίο ένα σύστημα, αλληλεπιδρώντας με το περιβάλλον του, μπορεί να πάει από μια κατάσταση Α σε μια άλλη Β και κατά πόσο αυτό μπορεί να γίνει με ορισμένους επιθυμητούς περιορισμούς που έχουν τεχνολογική, οικονομική ή θεωρητική σημασία.

iv) Να βρει πειραματικά ή εμπειρικά τις σχέσεις που υπάρχουν μεταξύ των μακροσκοπικών παραμέτρων οι οποίες ισχύουν για ένα συγκεκριμένο μακροσκοπικό σύστημα που μας ενδιαφέρει, και οι οποίες δεν είναι υποχρεωτικό να ισχύουν για όλα τα μακροσκοπικά συστήματα. Τέτοια είναι, για παράδειγμα, η **καταστατική εξίσωση** των τελείων αερίων $PV = nRT$, που ισχύει μόνο για τα παραπάνω αέρια.

Από τα πιο πάνω γίνεται σαφές ότι η θερμοδυναμική είναι μια ως επί το πλείστον εμπειρική επιστήμη που δεν προϋποθέτει αναγκαστικά γνώση της μικροσκοπικής δομής ενός συστήματος, είτε επειδή αυτή δεν την ενδιαφέρει, είτε επειδή είναι τόσο πολύπλοκη ώστε η γνώση της έχει περιορισμένη χρησιμότητα. Είναι επίσης προφανές ότι η θερμοδυναμική, όπως προσδιορίστηκε παραπάνω, είναι ξεκομμένη από τις σύγχρονες φυσικές θεωρίες, τις οποίες ενδιαφέρει το τι ισχύει για την μικροσκοπική δομή της ύλης. Κατά συνέπεια δεν ικανοποιεί την τάση για ενοποίηση, η οποία είναι από τα κύρια χαρακτηριστικά του ανθρώπινου μυαλού, και η οποία έχει ιστορικά επιβεβαιωθεί. Γι' αυτό το λόγο οι σχέσεις της θερμοδυναμικής εμφανίζονται σαν «μυστηριώδεις» ή ακόμη, παρ' όλο που δουλεύουν, ενδέχεται *να μην είναι πλήρως κατανοητές.*

Παρουσιάζεται λοιπόν η ανάγκη να ερμηνευτούν τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής, ή τουλάχιστον να συμπληρωθούν, από την μικροσκοπική θεωρία της ύλης.

Η ιδέα αυτή σε πρώτη φάση φαίνεται ουτοπιστική. Τα συστήματα που μας ενδιαφέρουν αποτελούνται από ένα αστρονομικά μεγάλο αριθμό δομικών στοιχείων (περίπου 10^{23} άτομα), τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους κατά τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργούν όχι μόνον ωραία σχήματα και χρώματα αλλά και

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

πολύπλοκους οργανισμούς που μπορούν ακόμη και να αναπαράγονται. Μπορεί έστω να ξέρουμε όλους τους νόμους που διέπουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματίων αυτών* , αλλά πόσο ρεαλιστικό είναι να πιστεύουμε ότι μπορούμε να τους εφαρμόσουμε σε συστήματα τόσο πολυπληθή και πολύπλοκα; Το εμπόδιο των 10^{23} (= N_0, αριθμός Avogadro) αλληλεπιδρώντων σωματίων κάνει φρούδες τις ελπίδες μας ότι ακόμα και οι πιο καταπληκτικοί υπολογιστές θα μπορούσαν να λύσουν το παραπάνω πρόβλημα. Ακόμη, όμως, κι αν το έλυναν, τα αποτελέσματα που θα βγάζαν θα κάλυπταν πολλά χιλιόμετρα χαρτιού και θα χρειάζονταν πολύς χρόνος για να διαβαστούν. Ακόμη και τα δεδομένα που θα χρειάζονταν θα κάλυπταν πολλά χιλιόμετρα μαγνητικής ταινίας. Έτσι, ενώ ζητάμε να βρούμε λίγες σχέσεις και να μάθουμε κάποια πράγματα για τη λειτουργία ενός συστήματος, οι ουσιαστικές και ενδιαφέρουσες πληροφορίες θα χαθούν μέσα σ' ένα κυκεώνα ασήμαντων και αδιάφορων απαντήσεων. Κι αυτό γιατί δεν ρωτήσαμε ευθύς εξ' αρχής τις κατάλληλες ερωτήσεις.

Ξεκινώντας, για παράδειγμα, από τη γνώση της ατομικής δομής της ύλης θα υποψιαζόταν ποτέ κανείς πως μερικά άτομα, σχηματίζοντας ορισμένους τύπους μορίων. θα οδηγούσαν σε συστήματα ικανά για βιολογική αναπαραγωγή; Όχι, αν δεν ήξερε ευθύς εξ' αρχής ποιες είναι οι κατάλληλες εκείνες ερωτήσεις που πρέπει να ερωτηθούν, και οι οποίες θα έδιναν τις παραπάνω ενδιαφέρουσες απαντήσεις. Θα είναι ερωτήσεις ποσοτικής λεπτομέρειας ή μήπως θα περικλείουν ποιοτικά χαρακτηριστικά τελείως αναπάντεχα;

Γίνεται έτσι αντιληπτό ότι η κατανόηση των μακροσκοπικών συστημάτων που αποτελούνται από πάρα πολλά σωμάτια απαιτεί πρώτα απ' όλα την κατασκευή νέων εννοιών, οι οποίες θα είναι σε θέση να ανταποκριθούν στις πολυπλοκότητες των συστημάτων αυτών. Οι έννοιες αυτές θα πρέπει να στηρίζονται κατ' αρχάς στη θεωρία της μικροφυσικής, και να πληρούν παραπέρα τους εξής όρους.

i) Να κάνουν προφανείς τις παραμέτρους που χρειάζονται για την πλήρη περιγραφή ενός μακροσκοπικού συστήματος.
ii) Να μας επιτρέψουν να βρούμε τα βασικά χαρακτηριστικά και τις κανονικότητες τέτοιων συστημάτων.
iii) Να μας εφοδιάσουν με σχετικά απλές μεθόδους, ικανές να κάνουν δυνατές κάποιες ποσοτικές προβλέψεις γύρω από την εξέλιξη και τις ιδιότητες ενός συστήματος.

Προφανώς, η κατασκευή τέτοιων βασικών εννοιών αποτελεί μια πολύ μεγάλη πρόκληση για τον επιστήμονα, ακόμα κι όταν έχει λύση πλήρως το πρόβλη-

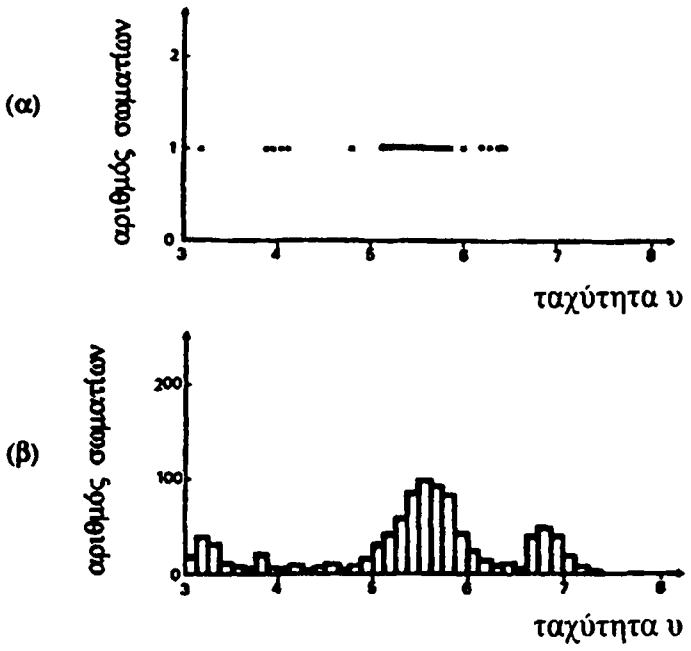
* Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι οι εξής: Ηλεκτρομαγνητικές, βαρυτικές, ασθενείς και ισχυρές. Οι βαρυτικές και ασθενείς μπορούν να χαρακτηριστούν σαν αμελητέες μπροστά στις ηλεκτρομαγνητικές. Οι ισχυρές παίζουν ρόλο μόνο όταν κατά την φυσική μεταβολή μεταβάλλονται οι πυρήνες των ατόμων πράγμα όχι τόσο συνηθισμένο. Συνήθως, λοιπόν, για την περιγραφή που μας ενδιαφέρει αρκούν οι ηλεκτρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, που είναι σήμερα πολύ καλά κατανοητές.

μα της κατανόησης των νόμων της μικροφυσικής. Γι' αυτό το λόγο, πέρα απ' την πρακτική σκοπιμότητα, ο αντίστοιχος κλάδος της Φυσικής εξακολουθεί να είναι και στις μέρες μας πολύ ζωηρός. Η μέθοδος κατασκευής των παραπάνω εννοιών στηρίζεται στους νόμους της μαθηματικής στατιστικής και καλείται *Στατιστική Φυσική ή Στατιστική Μηχανική*. Ένα μέρος της, ασφαλώς το απλούστερο, είναι η Κινητική Θεωρία των Αερίων με την οποία είναι ίσως εξοικειωμένος ο αναγνώστης.

Η μέθοδος της Στατιστικής Φυσικής περιμένουμε ότι:

i) Θα συμπληρώσει την θερμοδυναμική
ii) Θα διαλευκάνει τις έννοιες της θερμοδυναμικής
iii) Θα υπερτερεί της θερμοδυναμικής, όπου μπορεί να δουλέψει. (Δυστυχώς, όμως, θα μπορεί να δουλέψει μόνο σε σχετικά απλά προβλήματα).

Μια βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή της Στατιστικής Μηχανικής είναι το σύστημα που εξετάζουμε να αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό δομικών στοιχείων. Άλλωστε ξέρουμε πολύ καλά ότι η Μαθηματική Στατιστική δουλεύει καλύτερα όσο πιο μεγάλο είναι το στατιστικό δείγμα. Όσο πιο πολλά είναι λοιπόν τα σωματίδια που αποτελούν ένα σύστημα τόσο πιο καλά. Είναι ίσως κάπως περίεργο, όχι όμως και τελείως αναπάντεχο, το ότι οι νόμοι της φυσικής εφαρμόζονται ευκολότερα όταν ο αριθμός των σωματίων ενός συστήματος είναι είτε πολύ μεγάλος είτε πολύ μικρός. Ο λόγος είναι ότι η πιθανή τιμή μιας μεταβλητής που μας ενδιαφέρει, μόνο στις περιπτώσεις αυτές δεν αποκλίνει πολύ από τη μέση τιμή της. Είναι δε η μέση αυτή τιμή που συνδέεται άμεσα με την αντίστοιχη μακροσκοπική μεταβλητή της θερμοδυναμικής.



Σχήμα 1.1 Στο διάγραμμα (α) δείχνουμε τον αριθμό των σωματίων που έχουν ταχύτητα ακριβώς ίση με υ. (Οι μονάδες ταχύτητας είναι αυθαίρετες). Οι τελείες είναι ενδεικτικές. Στο διάγραμμα (β) δείχνουμε τον αριθμό των σωματίων που έχουν ταχύτητα στο διάστημα υ και υ + δυ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το γεγονός ότι στη Στατιστική Φυσική ασχολούμαστε με συστήματα που αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό δομικών στοιχείων, σημαίνει ότι τώρα πια δεν μπορεί να μας ενδιαφέρει η ατομική συμπεριφορά του καθενός δομικού στοιχείου που χτίζει το φυσικό σύστημα, αλλά, αντίθετα, η κοινωνική συμπεριφορά των στοιχείων αυτών. Παραπέρα, και οι ερωτήσεις μας θα πρέπει πια να είναι κατάλληλα διαμορφωμένες. Για παράδειγμα, αν προσπαθούμε κάποια χρονική στιγμή να παραστήσουμε σ' ένα διάγραμμα τον αριθμό των μορίων ενός αερίου που έχουν μια συγκεκριμένη ταχύτητα σα συνάρτηση της ταχύτητας υ, τότε θα παίρναμε ένα διάγραμμα της μορφής του σχήματος 1.1α. Κι αυτό είναι προφανές μιας και κάθε μόριο έχει τη δική του συγκεκριμένη ταχύτητα που είναι φοβερά απίθανο να ταυτίζεται με την ταχύτητα ενός άλλου μορίου, όσο μεγάλος κι αν είναι ο αριθμός τους. Το διάγραμμα του σχήματος 1.1α έχει οπωσδήποτε κάποιες πληροφορίες να μας πει, αλλά αυτές δεν εξάγονται άμεσα. Αντίθετα, αν σχεδιάζαμε τον (μέσο) αριθμό των σωματίων που έχουν ταχύτητα σ' ένα διάστημα υ και υ + δυ σα συνάρτηση της ταχύτητας υ, τότε θα παίρναμε ένα διάγραμμα της μορφής του σχήματος 1.1β. Τώρα, οι πληροφορίες που μας δίνει το σχήμα αυτό είναι πιο άμεσες.

1.2. Ένα κλασικό παράδειγμα: Το ιδανικό αέριο

Σαν ένα απλό παράδειγμα θα θεωρήσουμε ένα τέλειο αέριο, δηλαδή ένα αέριο που αποτελείται από μόρια (π.χ. Αργού (Ar), Αζώτου (N_2) κ.λπ.) τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Κάτι τέτοιο πετυχαίνεται αν το αέριο είναι αραιό οπότε η μέση απόσταση μεταξύ δύο μορίων είναι πάρα πολύ μεγάλη σε σχέση με το μέγεθος των ατόμων του αερίου* . Ένα τέτοιο αέριο είναι λοιπόν πολύ απλό, και λέγεται ιδανικό.

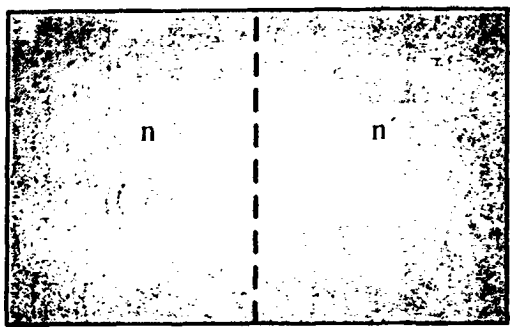
Τα μόρια ενός ιδανικού αερίου κινούνται όπως κινείται και η μπάλα του μπιλιάρδου, δηλαδή σε ευθεία γραμμή, εκτός κι αν υποχρεωθεί με μια ελαστική κρούση να αλλάξει τη διεύθυνσή της. Άλλωστε και τα ίδια τα μόρια συγκρούονται πότε-πότε. Ο χρόνος που διαρκεί η σύγκρουσή τους είναι, πάντως, πολύ μικρός σε σχέση με τον χρόνο που μεσολαβεί ανάμεσα σε δύο διαδοχικές συγκρούσεις. Κατά τη διάρκεια μιας σύγκρουσης λαβαίνουν χώρα πολλά και πολύπλοκα φαινόμενα. Το ένα μόριο ασκεί πάνω στο άλλο πολύπλοκες δυνάμεις, για παράδειγμα. Τελικά πάντως αυτό που έχει σημασία είναι ότι η σύγκρουση είναι ελαστική, δηλαδή έχουμε διατήρηση τόσο της ορμής όσο και της ενέργειας. Τα μόρια του αερίου συγκρούονται επίσης και με τα τοιχώματα του δοχείου μέσα στο οποίο βρίσκονται. Και η σύγκρουση αυτή είναι ελαστική.

Ας υποθέσουμε τώρα ότι χωρίζουμε με ένα διάφραγμα το δοχείο μέσα στο οποίο περιέχεται το αέριο σε *δύο μέρη*, όπως δείχνει το σχήμα 1.2.

---

* Π.χ. υπό κανονικές συνθήκες N_0 μόρια αργού (N_0 = αριθμός Avogadro ~ 6×10^{23}) καταλαμβάνουν όγκο V = 22,4 lt. Δηλαδή $V/N = 3.7 \times 10^{-19}$ cm^3, ενώ ο όγκος ενός μορίου είναι $\upsilon = 4/3\ \pi R^3 = 4/3\ \pi\ (10^{-8}\text{cm})^3 = 4.2 \times 10^{-24}$ cm^3, δηλ. 10.000 φορές μικρότερος.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ



Σχήμα 1.2 Το διάφραγμα χωρίζει το δοχείο που περιέχει το αέριο σε δυο ίσα μέρη.

Έστω ότι έχουμε n μόρια στο δεξιό μέρος και n΄ μόρια στο αριστερό. Προφανώς, αν N είναι ο συνολικός αριθμός των μορίων του αερίου θα πρέπει να έχουμε $n + n' = N$. Αυτό προκύπτει από το νόμο διατήρησης του αριθμού των σωματίων. Θεωρητικά τα n και n΄ μπορούν να πάρουν οποιαδήποτε τιμή μεταξύ 0 και N, δηλ. θα ισχύουν οι σχέσεις

$$0 \le n \le N, \quad 0 \le n' \le N \quad \text{και} \quad n + n' = N$$

Βέβαια, όταν ο αριθμός N είναι πολύ μεγάλος και το δεξιό μέρος του κουτιού είναι ακριβώς ίσο με το αριστερό, εμπειρικά περιμένουμε να έχουμε

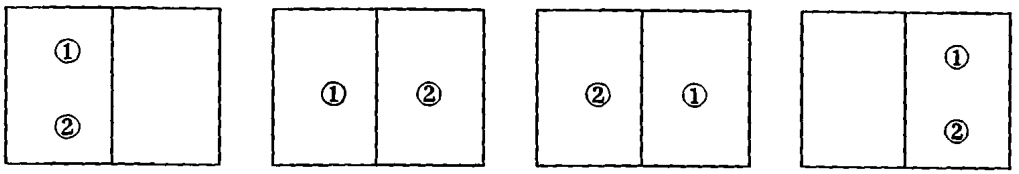
$$n \approx n' \approx \frac{N}{2}$$

Το σημείο ≈ μπαίνει στη θέση του σημείου = γιατί ενστικτωδώς περιμένουμε ότι θα υπάρχουν κάποιες μικρές διακυμάνσεις που θα καταστρέφουν την μαθηματική ισότητα. (Να σημειώσουμε παραπέρα ότι τα παραπάνω ισχύουν όταν το φυσικό μας σύστημα είναι απομονωμένο, δεν βρίσκεται δηλαδή κάτω από την επίδραση ενός εξωτερικού αιτίου που θα το υποχρεώσει να θεωρεί πιο προτιμητέο το ένα ή το άλλο τμήμα του δοχείου. Ένα δοχείο, για παράδειγμα, μεγάλων διαστάσεων διαιρεμένο σε δύο με το ένα μέρος προς τη γη δεν θα ικανοποιούσε την παραπάνω σχέση και μπορούμε εύκολα να καταλάβουμε το γιατί).

Θεωρητικά πάντως δεν μπορούμε ευθύς εξαρχής να αποκλείσουμε καμιά περίπτωση ως προς την κατανομή των μορίων στα δύο μέρη του δοχείου. Ακόμα κι εκείνη όπου όλα τα μόρια βρίσκονται στο ένα μόνον μέρος του δοχείου, δηλαδή έχουμε $n = N$, $n' = 0$, ή $n = 0$, $n' = N$. Όμως πόσο πιθανό είναι να συμβεί κάτι τέτοιο σε σχέση με το να έχουμε $n = n' = N/2$; Ας το δούμε.

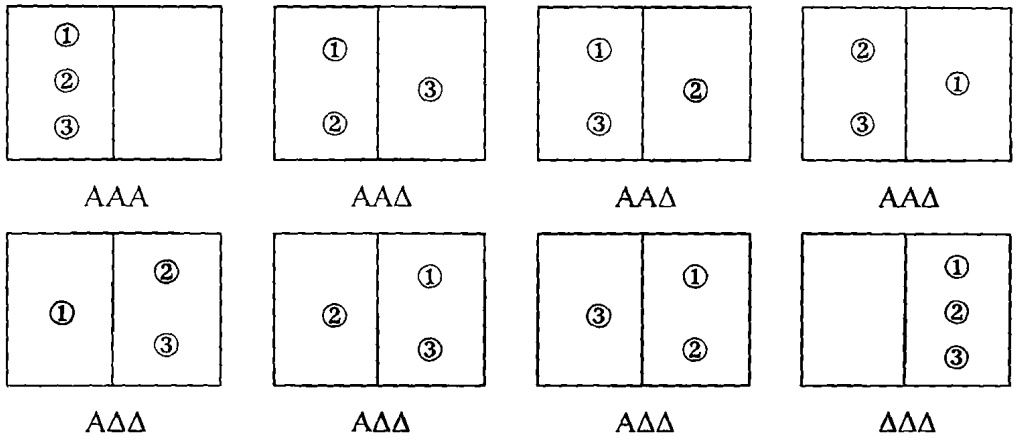
Θα υποθέσουμε ότι τα μόρια είναι διακρίσιμα μεταξύ τους, ότι είναι δηλαδή δυνατό να κολλήσουμε ταμπέλες αρίθμησης σ' αυτά, π.χ. 1, 2, 3 κ.λπ. Στην πράξη αυτό είναι αδύνατο να γίνει, εδώ όμως το θεωρούμε δυνατό γιατί δεν σκοπεύουμε να βγάλουμε τους βασικούς νόμους των ιδανικών αερίων, αλλά απλά να δούμε τον τρόπο λειτουργίας της στατιστικής μηχανικής. Χάριν απλότητας θα θεωρήσουμε στην αρχή ότι έχουμε δύο μόρια, δηλαδή $N = 2$. Τότε παίρνουμε τις εξής δυνατότητες για την κατανομή των μορίων στα δύο μέρη του δοχείου (Α = αριστερά, Δ = δεξιά).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Δηλαδή έχουμε 2×2 = 4 δυνατότητες. Όπως βλέπουμε η πιθανότητα να είναι και τα δύο μόρια στο αριστερό μέρος είναι ίση με $P_{AA} = 1/4 = 25\%$. Το ίδιο έχουμε πιθανότητα $P_{\Delta\Delta} = 1/4 = 25\%$ να είναι και τα δύο μόρια στο δεξιό μέρος. Η πιθανότητα να είναι ένα μόριο στο αριστερό μέρος και ένα στο δεξιό είναι ίση με $P = P_{A\Delta} = P_{\Delta A} = 1/4 + 1/4 = 1/2 = 50\%$ μιας και αυτό γίνεται με δύο τρόπους, που ο καθένας τους έχει πιθανότητα 25% να παρατηρηθεί.

Ας κάνουμε τώρα τα πράγματα λίγο πιο δύσκολα θεωρώντας 3 μόρια 1, 2, 3. Οι δυνατές κατανομές των μορίων αυτών στα δύο μέρη του δοχείου είναι οι εξής:



Όλοι οι δυνατοί τρόποι είναι $2\times2\times2 = 2^3 = 8$. Η πιθανότητα να είναι και τα τρία μόρια στο δεξιό μέρος είναι ίση με $P_{\Delta\Delta\Delta} = 1/8 = 12{,}5\%$. Η πιθανότητα να είναι δύο μόρια στο δεξιό μέρος και ένα στο αριστερό είναι ίση $P_{A\Delta\Delta} = 1/8 + 1/8 + 1/8 = 3/8 = 37{,}5\%$, δηλαδή τριπλάσια από την πρώτη, κ.λπ.

Γενικεύοντας τα παραπάνω βρίσκουμε ότι οι δυνατές κατανομές N μορίων σ' ένα δοχείο που έχει χωριστεί σε 2 μέρη είναι

$$\underbrace{2\times2\times2\times \ldots \times2}_{\text{φορές}} = 2^N$$

Η πιθανότητα να είναι όλα τα μόρια στο δεξιό μέρος είναι ίση με $1/2^N$, κ.λπ. Γενικά η πιθανότητα να έχουμε n μόρια στο αριστερό μέρος και N–n μόρια στο δεξιό είναι ίση με

$$P(n) = \frac{C(n)}{2^N}$$

όπου C(n) είναι ο αριθμός των τρόπων με τους οποίους μπορούμε να πάρουμε n από τα όμοια αλλά διακρίσιμα μεταξύ τους N αντικείμενα. Τα μαθηματικά μας λένε ότι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$C(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad , \quad \text{όπου } x! = 1 \cdot 2 \cdot \ldots \cdot x$$

Διαπιστώνουμε τώρα ότι αν ο αριθμός N είναι πολύ μεγάλος τότε, εφόσον το n είναι κοντά στο μηδέν ή στο N, η πιθανότητα P(n) είναι πάρα πολύ μικρή. Για παράδειγμα, για N = 100 και n = 10 έχουμε C(10) = 100!/10!90! = 6.28×10^{19} και $2^N=2^{100}=1.27\times10^{30}$. Άρα P(10) = 1.36×10^{-17}. Αυτό σημαίνει ότι καθώς τα μόρια κινούνται και συγκρούονται μεταξύ τους, ακόμα κι αν παίρνουμε 1.000.000 φωτογραφίες το δευτερόλεπτο, σε ένα χρόνο θα παίρναμε 3.56×10^{13} φωτογραφίες, δηλαδή θα έπρεπε να τρέχουμε τη φωτογράφηση 6.28×10^{19}: 3.65×10^{13} ~2×10^6y = 2.000.000 χρόνια για να έχουμε ελπίδες να πάρουμε μια φωτογραφία που να δείχνει 10 μόρια να είναι στο ένα μέρος του δοχείου και 90 στο άλλο. Αντίθετα, η πιθανότητα να έχουμε το n κοντά στην τιμή 50 (=100/2) είναι σημαντικά μεγαλύτερη. Πιο συγκεκριμένα

$$P(50) = \frac{100!}{50!\,50!\,2^{100}} \approx 0.08$$

Το ίδιο σημαντική, αν και μικρότερη από την παραπάνω, είναι η πιθανότητα να έχουμε 51 μόρια στο ένα τμήμα και 49 στο άλλο. Πιο συγκεκριμένα

$$\frac{P(50)}{P(51)} = \frac{50+1}{50} \approx 1.02$$

Η P(50) είναι λοιπόν μεγαλύτερη απ' όλες τις άλλες πιθανότητες (κοίταξε άσκηση 1). Όταν μάλιστα το N γίνεται πολύ μεγάλο, της τάξης του αριθμού του Avogadro, τότε τα παραπάνω είναι πολύ πιο προφανή. Οι πιθανότητες δηλαδή να έχουμε το n κοντά στην τιμή N/2 έχουν άθροισμα πολύ πιο μεγάλο από εκείνες που αντιστοιχούν σε σημαντικές αποκλίσεις από την παραπάνω τιμή. Είναι σημαντικό ότι δεν μας πειράζει ότι P (N/2) ≠ 100% μιας και οι μικρές διακυμάνσεις του n γύρω από την τιμή N/2 δεν επηρεάζουν την μακροσκοπική συμπεριφορά του συστήματός μας. Λεπτομερείς υπολογισμοί δείχνουν ότι η πιθανότητα να έχουμε $40 \le n \le 60$ είναι 97% και μένει μόνο 3% πιθανότητα να έχουμε $n < 40$ ή $n > 60$.

Με την ίδια ακριβώς διαδικασία, χωρίζοντας το δοχείο σε K ίσα τμήματα, όπου K << N, είναι εύκολο να δούμε ότι η πιο πιθανή κατανομή των μορίων είναι αυτή στην οποία σε κάθε τμήμα υπάρχουν N/K μόρια. Παίρνουμε δηλαδή μια ομοιόμορφη κατανομή των μορίων στο χώρο του δοχείου.

Η κατάσταση του αερίου στην οποία τα μόριά του είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα σ' ολόκληρο τον διαθέσιμο όγκο λέγεται *χαώδης*. Σαν χαώδη κατάσταση ορίζουμε λοιπόν εκείνη στην οποία τα μόρια έχουν μια τυχαία κατανομή. Αντίθετα, η κατάσταση εκείνη στην οποία δεν υπάρχει τυχαιότητα στην κατανομή των μορίων, όπως π.χ. όταν τα μόρια βρίσκονται στον μικρότερο δυνατό όγκο που μπορούν να καταλάβουν αφήνοντας όλο τον υπόλοιπο διαθέσιμο όγκο κενό, ονομάζεται *τακτική ή μη χαώδης*. Στην κατάσταση αυτή η κα-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τανομή των μορίων δεν είναι πια τυχαία, αλλά αντίθετα είναι πολύ συγκροτημένη. Όπως είναι προφανές, ανάμεσα στην χαώδη και την τακτική κατάσταση υπάρχουν άπειρες άλλες που χαρακτηρίζονται σαν λιγότερο χαώδεις ή λιγότερο τακτικές. Το γεγονός ότι, με κάποιες διακυμάνσεις, η πιθανότητα να παρατηρηθεί η χαώδης κατάσταση είναι κοντά στο 100% για μεγάλο N οφείλεται στο ότι, υποθέτοντας ότι κάθε μικροσκοπική διάταξη των μορίων έχει την ίδια πιθανότητα να παρατηρηθεί (κάτι που θα συζητηθεί με περισσότερες λεπτομέρειες αργότερα), η κατάσταση αυτή μπορεί να προκύψει κατά πολλούς τρόπους. Στην περίπτωση του N=2 αυτό φαίνεται αμέσως. (Δείξτε μόνοι σας ότι συμβαίνει και στις απλές περιπτώσεις όπου N=4 και N=6).

Η (σχεδόν) βεβαιότητα που έχουμε να παρατηρήσουμε την χαώδη κατάσταση στο παραπάνω παράδειγμα αλλά και σε πολλά άλλα μας οδηγεί στο να συνάγουμε ότι:

Όταν ο αριθμός των σωματίων ενός συστήματος είναι αρκετά μεγάλος τότε οι καταστάσεις που αντιστοιχούν σε μια μη χαώδη, δηλαδή μια ομοιόμορφη κατανομή, έχουν αμελητέα πιθανότητα να απαντηθούν.

Μέσα από μερικές απλές μαθηματικές σχέσεις, λοιπόν, η Στατιστική Μηχανική καταλήγει στο παρακάτω βασικό συμπέρασμα.

Συμπέρασμα

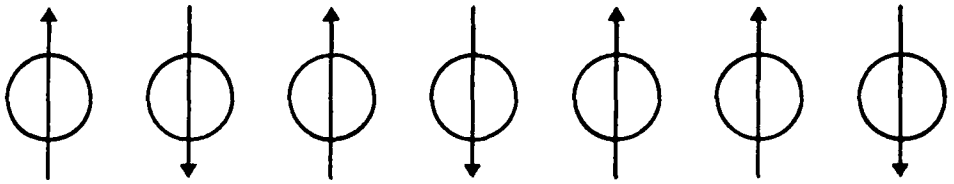
Η μακροσκοπική θεωρία μας λέει ότι αν διαιρέσουμε ένα δοχείο που περιέχει αέριο και στο οποίο δεν εξασκούνται εξωτερικές δυνάμεις σε δύο ίσα μέρη, τότε θα έχουμε από μισά μόρια στο κάθε μέρος. Μικροσκοπικά, βέβαια, κάθε διάταξη των μορίων στα δυο μέρη είναι δυνατή. Η πιθανότητα όμως να αποκλίνει αισθητά ο αριθμός n ή n΄ από την τιμή N/2 είναι τελείως αμελητέα, αν και θεωρητικά δεν μπορεί να αποκλειστεί. Για να βρεθούν, για παράδειγμα, όλα τα μόρια στο ένα μόνο μέρος θα πρέπει να κινηθούν κατά ένα τόσο ειδικό τρόπο (μη χαώδη) ώστε η πιθανότητα να συμβεί αυτό είναι, όπως είπαμε, τελείως αμελητέα. Συνεπώς η μακροσκοπική θεωρία μας λέει ότι θα έχουμε $n \approx n' \approx N/2$. Για τον ίδιο λόγο, και αν ακόμα αρχικά όλα τα μόρια είναι στο ένα μέρος του δοχείου, τελικά μετά από πολλές συγκρούσεις θα κατανεμηθούν ομοιόμορφα στο δοχείο.

1.3. Ένα κβαντικό παράδειγμα: Ένα παραμαγνητικό στερεό

Ας θεωρήσουμε και ένα δεύτερο παράδειγμα, και συγκεκριμένα ένα σύστημα που αποτελείται από σωμάτια (άτομα, μόρια, ιόντα ή πυρήνες) τα οποία έχουν μαγνητική ροπή **μ** και σπιν 1/2. Το βασικό για μας είναι ότι η μικροσκοπική θεωρία μας λέει ότι αν ένα από τα παραπάνω σωμάτια τοποθετηθεί μέσα σ' ένα μαγνητικό πεδίο **B**, μπορεί να βρεθεί σε δυο καταστάσεις: Στην μια κατάσταση η μαγνητική ροπή είναι παράλληλη στο μαγνητικό πεδίο, οπότε η ενέργεια του δίπολου είναι $-\mu B$. Στην άλλη κατάσταση η ροπή είναι αντιπαράλληλη στο μαγνητικό πεδίο, και η ενέργεια του δίπολου είναι μB. Ακριβέστερα η

Κβαντομηχανική μας λέει πως μια μικροσκοπική μέτρηση της μαγνητικής ροπής κατά μήκος μιας οποιασδήποτε διεύθυνσης θα μας δώσει δυο δυνατές τιμές της μαγνητικής ροπής, +μ και –μ, και όχι κάτι μεταξύ των δυο αυτών τιμών. Μάλιστα, αν δεν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τότε και οι δυο τιμές είναι εξίσου πιθανές.

Αν τώρα θεωρήσουμε ένα μαγνητικό στερεό σώμα, δηλαδή αν για απλότητα υποθέσουμε ότι όλα τα παραπάνω μαγνητικά δίπολα είναι καρφωμένα σε καθορισμένες θέσεις (οπότε θα είναι και διακρίσιμα μεταξύ τους). Τότε τα δίπολα είναι δυνατό να έχουν διάφορους προσανατολισμούς. Για παράδειγμα, ένας δυνατός προσανατολισμός τους μπορεί να είναι αυτός που δείχνουμε στο σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3 Ένα δείγμα μαγνητικών διπόλων με σπιν 1/2. Χάρη απλότητας δείχνουμε μόνο τη μια διάσταση.

Ας υποθέσουμε παραπέρα ότι μπορούμε να αγνοήσουμε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διπόλων, ότι έχουμε δηλαδή ένα **ιδανικό** παραμαγνητικό σύστημα. Αυτό συμβαίνει όταν η μέση απόσταση μεταξύ δυο διπόλων είναι τόσο μεγάλη ώστε το ένα να μην αισθάνεται το μαγνητικό πεδίο που δημιουργεί το άλλο.

Εκτός από το γεγονός ότι το παραμαγνητικό υλικό περιγράφεται από τους νόμους της Κβαντικής Μηχανικής, δεν διαφέρει κατά τα άλλα από το προηγούμενο παράδειγμα. Όπως στο αέριο λόγω των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων κάθε μόριο έχει ταχύτητα πότε δεξιά και πότε αριστερά, έτσι και στο παραμαγνητικό υλικό τα δίπολα είναι προσανατολισμένα πότε προς την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου και πότε αντίθετα. Συνεπώς όταν το σύστημα είναι απομονωμένο, δεν υπάρχει δηλαδή εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, κάθε μαγνητική ροπή μπορεί να βρίσκεται με την ίδια πιθανότητα προσανατολισμένη προς την μια διεύθυνση (+) ή προς την άλλη (–).

Έτσι, σε απουσία μαγνητικού πεδίου αν έχουμε n μόρια με μαγνητική ροπή +μ και n′ με μαγνητική ροπή –μ, η πιο πιθανή κατάσταση θα είναι η πιο χαώδης, δηλαδή εκείνη στην οποία $n \approx n' \approx N/2$ (Αποδείξτε το μόνοι σας ξεκινώντας με τις απλές περιπτώσεις όπου N=2, 3). Φυσικά θα ισχύει πάντοτε $n+n'=N$. Εύκολα αποδεικνύεται ότι διακυμάνσεις κατά τις οποίες το n διαφέρει σημαντικά από την τιμή N/2 είναι πολύ απίθανο να παρατηρηθούν. Οι λόγοι είναι, άλλωστε, οι ίδιοι όπως και στο προηγούμενο παράδειγμα.

Γενικά, αν εργαστούμε όπως και στο προηγούμενο παράδειγμα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο ολικός αριθμός των διαφορετικών καταστάσεων που μπορούν να παρατηρηθούν είναι 2^N, όπου N ο αριθμός των διπόλων. Όταν n άτομα (ανεξάρτητα από το ποια είναι αυτά) δείχνουν «επάνω» (πότε N – n′ θα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δείχνουν «κάτω»), τότε $\binom{N}{n}$ καταστάσεις έχουν τα ίδια εξωτερικά χαρακτηριστικά. Η πιθανότητα επομένως P(n) να παρατηρήσουμε μια κατάσταση όπου n δίπολα δείχνουν «επάνω» είναι ίση με

$$P(n) = \binom{N}{n} \frac{1}{2^N}$$

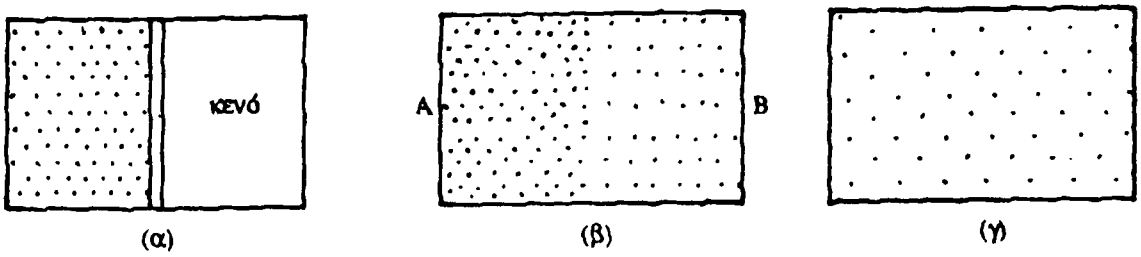
Ένας μικρός σχετικά όγκος ενός συνηθισμένου στερεού, περίπου 100 cm^3, περιέχει 10^{24} δίπολα. Στο μικροσκοπικό επίπεδο το υλικό αυτό μπορεί να περάσει από $2^{10^{24}} \approx 10^{3\times10^{23}}$ καταστάσεις. Για να καταλάβει κανένας πόσο μεγάλος είναι αυτός ο αριθμός αρκεί να αναφέρουμε τα εξής. Αν κάθε κατάσταση στο μικροσκοπικό επίπεδο διαρκεί 10^{-9} s, τότε κατά τη διάρκεια της ηλικίας της γης, που είναι περίπου 10^{10} χρόνια, το παραπάνω υλικό έχει περάσει μόνο από 3.15×10^{26} τέτοιες καταστάσεις, δηλαδή μόνον από ένα απειροελάχιστο ποσοστό του συνολικού αριθμού των καταστάσεων. Υπολογίζεται (κοίταξε το εδάφιο 1.11 για τις προσεγγίσεις) ότι από τις συνολικές καταστάσεις, οι* $0.8\times10^{(3\times10^{23}-12)}$ ανήκουν στην περίπτωση όπου n = N/2. Πράγμα που επικροτεί τους συλλογισμούς που αναφέραμε προηγούμενα. Αλήθεια, αν σας έλεγαν να ποντάρετε ανάμεσα στο να παρατηρηθεί η κατάσταση n=N και στο να καταφέρει ένας πίθηκος πατώντας τυχαία τα πλήκτρα μιας γραφομηχανής να γράψει ένα ωραιότατο διήγημα 200.000 λέξεων, ακόμα και με τα κώματα και τις τελείες του, που θα ποντάρετε τα λεφτά σας; Υποθέτουμε ότι ο πίθηκος πατάει δύο πλήκτρα κάθε δευτερόλεπτο.

Στο παράδειγμα που εξετάσαμε στο εδάφιο αυτό τα δίπολα είναι όπως είπαμε, πέρα από κάθε αμφισβήτηση, διακρίσιμα, επειδή κατέχουν μια συγκεκριμένη θέση. Αντίθετα στο παράδειγμα του προηγούμενου εδάφιου τα μόρια του αερίου τα θεωρήσαμε για απλότητα διακρίσιμα, διευκρινίζοντας όμως ταυτόχρονα ότι αυτό δεν ισχύει στην πραγματικότητα. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να προετοιμάσουμε τον αναγνώστη στο ότι η **διακρισιμότητα** ή μη των δομικών στοιχείων ενός φυσικού συστήματος είναι ένα πάρα πολύ σημαντικό στοιχείο για την εξέταση του συστήματος αυτού μέσα από τις σχέσεις της Στατιστικής Μηχανικής.

1.4. Ισορροπία φυσικών συστημάτων

Ένα φυσικό σύστημα θα λέμε ότι βρίσκεται σε ισορροπία όταν οι μακροσκοπικές του ιδιότητες δεν αλλάζουν εφόσον δεν αλλάζουν και οι συνθήκες του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο αυτό βρίσκεται. Ας θεωρήσουμε, για παράδειγμα, ένα αέριο συμπιεσμένο στο μισό μέρος ενός δοχείου, όπως δείχνει το σχήμα

* Δεν αποτολμούμε να δώσουμε τη διαφορά $3\times10^{23}-12$.



Σχήμα 1.4 Ένα αέριο συμπιεσμένο στο μισό ενός δοχείου (α). καταλήγει μέσω της κατάστασης (β) στην κατάσταση ισορροπίας (γ).

1.4α. Σε μια χρονική στιγμή t_0 αποσύρουμε το διάφραγμα, οπότε τα μόρια μπορούν να κινηθούν σ' ολόκληρο τον όγκο του δοχείου. Η πιθανότητα να παραμείνουν τα μόρια στη θέση που είχαν πριν το χρόνο t_0 είναι, όπως είδαμε πιο πάνω, αμελητέα. Ύστερα από πολύ λίγο χρόνο, αν μπορούσαμε να πάρουμε μια φωτογραφία του αερίου θα είχαμε την εικόνα του σχήματος 1.4β. Τώρα εξακολουθούν να υπάρχουν μεν περισσότερα μόρια στο αριστερό απ' ότι στο δεξιό μέρος, αλλά η κίνηση των μορίων είναι τέτοια που συνέχεια μόρια από το αριστερό μέρος πηγαίνουν προς το δεξιό, έτσι ώστε στο τέλος να επέλθει μια ομοιόμορφη κατανομή μέσα στο δοχείο. Κι αυτό φαίνεται εύκολα αν συνεχίσουμε να τραβάμε φωτογραφίες του δοχείου και τις συγκρίνουμε μεταξύ τους.

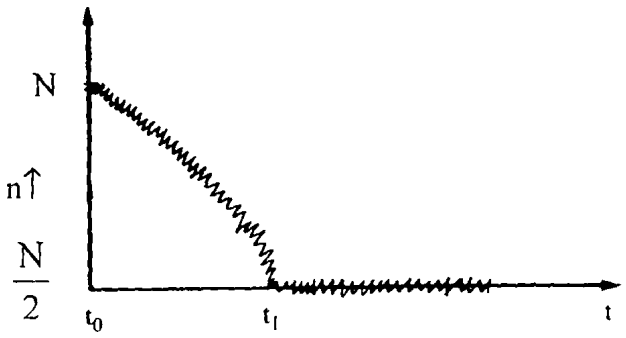
Αν είχαμε βάλει στα σημεία Α και Β του δοχείου μανόμετρα, τότε θα μετρούσαμε μια πίεση στο δεξιό και στο αριστερό μέρος αντίστοιχα που θα άλλαζε όσο περνούσε ο χρόνος. Τη στιγμή που τραβάμε το διάφραγμα, το σύστημα δεν είναι σε ισορροπία. Κι αυτό φαίνεται εύκολα από το ότι τα μανόμετρα Α και Β μεταβάλουν τις ενδείξεις τους την αμέσως επόμενη χρονική στιγμή. Με βάση τα όσα είπαμε στα προηγούμενα, η εξήγηση είναι εύκολη. Τη χρονική στιγμή t_0 η κατανομή των μορίων δεν είναι χαώδης (τυχαία) και έχει προκύψει από μια εξωτερική παρέμβαση (τοποθέτηση του διαφράγματος). Για να διατηρηθεί η κατάσταση αυτή θα πρέπει να υπάρχουν ειδικές συνθήκες κίνησης, που είναι φοβερά δύσκολο να επιτευχθούν. Συνεπώς μετά από κάποιο πεπερασμένο χρόνο το σύστημα είναι επόμενο να καταλήξει στην κατάσταση που αντιστοιχεί στην χαώδη κατανομή των μορίων μέσα στο δοχείο, που είναι αυτή του σχήματος 1.4γ. Από τη στιγμή αυτή, έστω t_1, και πέρα το αέριο βρίσκεται σε ισορροπία. Διαδοχικές φωτογραφίες που τραβάμε δεν θα παρουσιάζουν καμιά διαφορά μεταξύ τους. Ούτε και τα μανόμετρα θα αλλάζουν τις ενδείξεις τους.

Η εξωτερική παρέμβαση με το διάφραγμα δεν είναι φυσικά απαραίτητη. Όπως είπαμε και προηγούμενα η δυνατότητα να έχουμε n' μόρια στο δεξιό μέρος με $n' << N/2$, υπάρχει πάντοτε θεωρητικά. Ας υποθέσουμε δε πράγματι ότι κατά διαβολική σύμπτωση αυτό κάποτε συμβαίνει. Τι θα γίνει από κει και πέρα; Με την ίδια λογική που αναπτύξαμε παραπάνω, για να παραμείνει το σύστημα στην κατάσταση αυτή χρειάζονται πολύ ειδικές συνθήκες, που όμως έχουν αμελητέα πιθανότητα να υπάρχουν επί μακρό χρόνο. (Μπορείτε να περιγράψετε χοντρικά κάποιες τέτοιες συνθήκες;). Κατά συνέπεια το σύστημα θα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

οδεύσει και πάλι προς τη χαώδη κατάσταση, στην οποία n = n΄ = N/2. Με άλλα λόγια, ακόμα και αν το σύστημα βρεθεί για οποιονδήποτε λόγο σε μια μη χαώδη κατάσταση, είτε από εξωτερική παρέμβαση είτε κατά σύμπτωση, τελικά τις μετέπειτα χρονικές στιγμές θα οδεύσει προς τη χαώδη κατάσταση.

Αυτό που συμβαίνει στο συγκεκριμένο παράδειγμα που εξετάζουμε, το δείχνουμε και γραφικά στο σχήμα 1.5. Τη χρονική στιγμή t_0 διώχνουμε το διάφραγμα, ενώ από τη χρονική στιγμή t_1 και πέρα το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία. Για να φθάσει στην κατάσταση ισορροπίας το σύστημα χρειάζεται χρόνο $\tau + t_1 - t_0$. Ο χρόνος αυτός λέγεται «χρόνος χαλάρωσης» (relaxation time) και είναι ένα χαρακτηριστικό στοιχείο του κάθε συστήματος. Εξαρτάται από λεπτομέρειες που αναφέρονται στη δομή και στη σύσταση του συστήματος και μπορεί να κυμαίνεται από μερικά μικροδευτερόλεπτα έως και αιώνες. Στο διάστημα που το σύστημα δεν βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, αλλά τείνει προς αυτή, είναι πολύ δύσκολο να κάνουμε κάποιες προβλέψεις. Οι προβλέψεις αυτές βέβαια θα εξαρτώνται από το χρόνο που γίνονται. Τέτοια θέματα μη ισορροπίας, πάντως, δεν θα μας απασχολήσουν εδώ. Τα συστήματα που θα εξετάσουμε θα βρίσκονται σε ισορροπία.



Σχήμα 1.5 Σχηματική αναπαράσταση του πως αλλάζει σα συνάρτηση του χρόνου ο αριθμός των μορίων στο αριστερό μέρος του δοχείου.

Σημειώστε ότι τη μετάβαση του αέριου στην κατάσταση ισορροπίας αλλά και την κατάστασή του μετά την επίτευξη ισορροπίας, τη σχεδιάσαμε στο σχήμα 1.5 με μια γραμμή ζιγκ-ζαγκ και όχι με ευθύγραμμα τμήματα. Αυτό οφείλεται στο ότι μικρές διακυμάνσεις γύρω από τις αναμενόμενες μέσες τιμές έχουν πάντοτε μη μηδενική πιθανότητα να συμβούν και αν τα όργανά μας ήταν αρκετά ευαίσθητα θα τις μέτραγαν. Αντίθετα μεγάλες διακυμάνσεις ($n >> N/2$) μετά την ισορροπία, έχουν αμελητέα πιθανότητα να συμβούν χωρίς εξωτερική παρέμβαση. Αλλά ακόμα και αν συμβούν οι διακυμάνσεις αυτές έχουν αμελητέα πιθανότητα να παραμείνουν.

Το παραπάνω παράδειγμα μπορεί να μας οδηγήσει τελικά στο παρακάτω γενικό συμπέρασμα.

Συμπέρασμα

Αν ένα απομονωμένο σύστημα βρίσκεται σε μια αισθητά μη χαώδη κατανομή, τότε θ' αλλάζει συνεχώς με την πάροδο του χρόνου ώστε να φτάσει στην

πιο χαώδη δυνατή κατάσταση. Αυτό θα απαιτήσει χρόνο τ. Από κει κι ύστερα είναι τελείως απίθανο να αποκλίνει το σύστημα από τη χαώδη κατάσταση. Τότε θα λέμε ότι το σύστημα **βρίσκεται σε ισορροπία**.

1.5. Αντιστρεπτότητα - Μη αντιστρεπτότητα

Σύμφωνα με αυτά που είπαμε πιο πάνω ένα απομονωμένο σύστημα που δεν είναι σε κατάσταση ισορροπίας, οδεύει πάντοτε προς μια ορισμένη διεύθυνση που οδηγεί προς την πιο χαώδη δυνατή κατάσταση, η οποία είναι και η κατάσταση ισορροπίας. Το αντίστροφο δεν συμβαίνει σχεδόν ποτέ. Αν είχαμε συνεπώς τραβήξει ένα φιλμ που δείχνει τη μετάβαση ενός συστήματος προς την κατάσταση ισορροπίας και το παίζαμε ανάποδα θα βλέπαμε τη *χρονικά ανάστροφη* πορεία. Και φυσικά όλοι μας θα στοιχηματίζαμε, ό,τι έχουμε και δεν έχουμε, ότι η πορεία αυτή δεν είναι η πραγματική. Έτσι, στο παράδειγμα του εδάφιου 1.2 είμαστε σχεδόν βέβαιοι ότι το αέριο ποτέ δεν θα πάει από ολόκληρο το κουτί (σχήμα 1.4γ) στο μισό δοχείο (σχήμα 1.4α). Όταν μια μεταβολή συμβαίνει σ' ένα απομονωμένο σύστημα ενώ η χρονικά ανάστροφη δεν παρατηρείται θα λέμε ότι η μεταβολή είναι *μη αντιστρεπτή*. Έτσι, στο παράδειγμα του εδάφιου 1.2 η μετάβαση του αέριου στην κατάσταση ισορροπίας είναι μια μη αντιστρεπτή μεταβολή.

Αντίθετα, όταν τόσο μια μεταβολή όσο και η χρονικά αναστροφή της μπορούν να συμβούν η μεταβολή αυτή λέγεται *αντιστρεπτή*. Η εμπειρία μας δείχνει ότι τα γνωστά μακροσκοπικά συστήματα προτιμούν να εξελίσσονται προς μια κατεύθυνση που τα φέρνει στην κατάσταση ισορροπίας και όχι προς την αντίθετη, γι' αυτό και οι συνηθισμένες μεταβολές των μακροσκοπικών συστημάτων είναι μη αντιστρεπτές. Αυτό επιβεβαιώνεται από πολλά φαινόμενα της καθημερινής μας ζωής, όπως φαίνεται από τα εξής παραδείγματα:

i) Ένα σώμα μάζας m όταν πέσει από ύψος h μέσα στο βαρυτικό πεδίο της γης χάνει μηχανική ενέργεια, η οποία μετατρέπεται σε θερμότητα. Το αντίστροφο δεν έχει παρατηρηθεί ποτέ από κανέναν. Δίνοντας στο σώμα τη θερμότητα που έχασε προηγούμενα (ακτινοβολώντας την στο περιβάλλον), δεν πρόκειται ποτέ να το δούμε να ξανασηκώνεται ψηλά.

ii) Όταν απομακρύνουμε το διάφραγμα που χωρίζει δυο διαφορετικά αέρια αυτά θα αναμειχθούν τελείως. Ποτέ όμως δεν έχει παρατηρηθεί να ξεχωρίσουν από μόνα τους δυο αέρια που έχουν αναμειχθεί.

Σε ορισμένες ιδανικές περιπτώσεις μπορούμε, πάντως, να πετύχουμε και μεταβολές που πλησιάζουν πολύ στο να είναι αντιστρεπτές. Έτσι, αν και καμιά μεταβολή δεν είναι στην πραγματικότητα ακριβώς αντιστρεπτή, όμως μερικές μεταβολές μπορούν κατά προσέγγιση να χαρακτηριστούν σαν αντιστρεπτές.

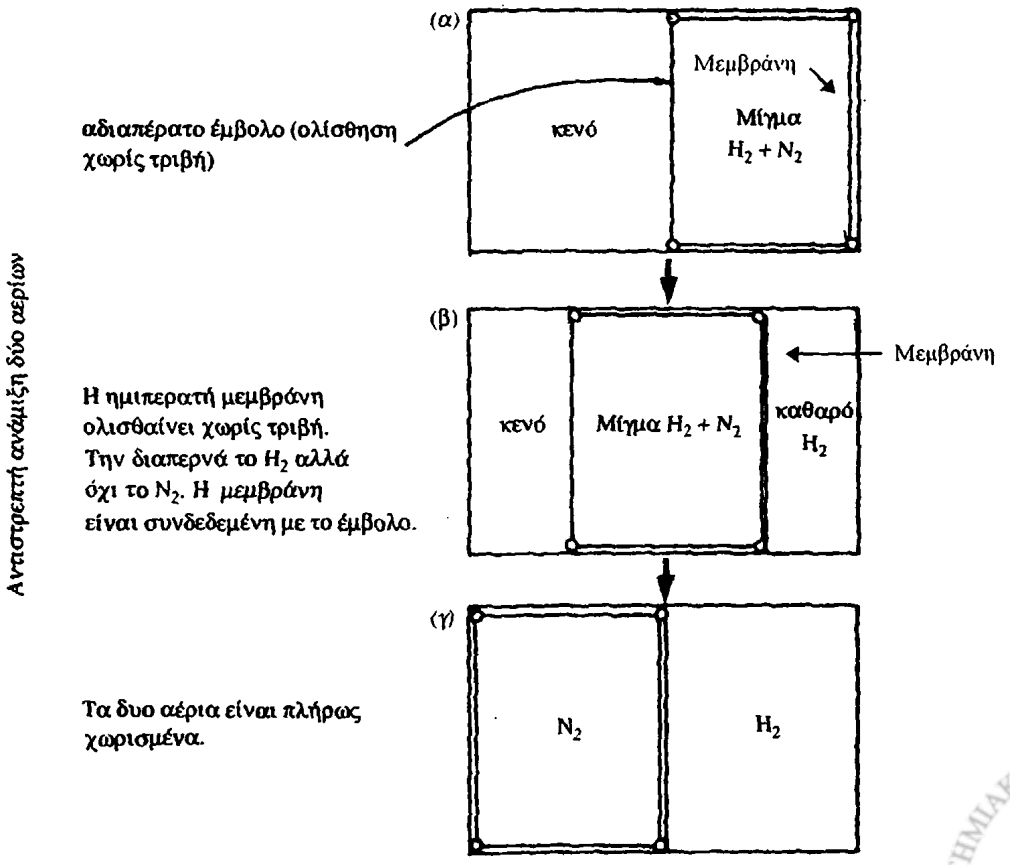
Η αντιστρεπτότητα και η μη αντιστρεπτότητα ενός απομονωμένου συστήματος μπορούν να επεκταθούν και στην περίπτωση συστημάτων που αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον. *Στην περίπτωση αυτή μια μεταβολή είναι αντιστρεπτή όταν η χρονικά αναστροφή της μπορεί να λάβει χώρα κατά τέτοιο όμως τρόπο*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ώστε στο τέλος να μην έχει αλλάξει ούτε και το περιβάλλον. Αλλιώτικα η μεταβολή δεν είναι αντιστρεπτή.

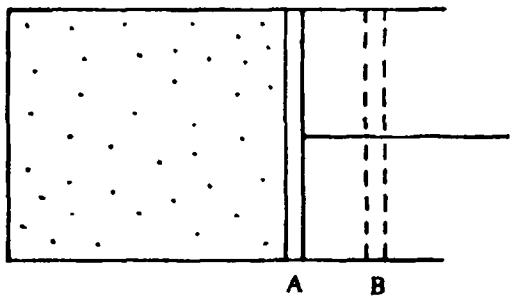
Έτσι, απ' όσα είπαμε παραπάνω φαίνεται ότι, αν δεν λάβουμε ειδική πρόνοια, όλες οι μεταβολές είναι μη αντιστρεπτές. Οι αντιστρεπτές μεταβολές σπάνια λαβαίνουν χώρα και για να συμβεί αυτό χρειάζεται ειδική μέριμνα. Για παράδειγμα δυο διαφορετικά αέρια που έχουν αναμειχθεί μπορούν κατ' αρχή να ξεχωριστούν χωρίς να αλλάξει τίποτα από το περιβάλλον, όπως φαίνεται από τα παρακάτω.

Υπάρχουν στη φύση μερικές επιφάνειες οι οποίες είναι ημιπερατές. Για παράδειγμα το μέταλλο παλλάδιο είναι διαπερατό από το H_2 αλλά όχι από άλλα αέρια. Ας θεωρήσουμε τώρα το σύστημα του σχήματος 1.6. Η ημιπερατή μεμβράνη από παλλάδιο και το έμβολο που κινείται μ' αυτή ολισθαίνουν πολύ σιγά προς τ' αριστερά. Σε κάθε θέση, οι εξωτερικές δυνάμεις που δρουν στο σύστημα μεμβράνη-έμβολο, είναι μηδέν, εφόσον δεν υπάρχουν τριβές. Η πίεση του N_2 στο έμβολο αλληλοαναιρεί την πίεση του ίδιου αέριου στην μεμβράνη. Επίσης, αν υπάρχει διαφορά πίεσης του H_2 στα δυο μέρη της μεμβράνης, αυτή εξισορροπείται με την πίεση του H_2 στο έμβολο. Ακολουθώντας τώρα την πορεία γ → β→ α πετυχαίνουμε μια αντιστρεπτή ανάμειξη των δυο αερίων. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχουν τριβές η παραπάνω συσκευή επιτρέπει την αντιστρεπτή ανάμειξη των δυο αερίων.



Σχήμα 1.6 Αντιστρεπτή ανάμιξη δυο αερίων.

Ένα δεύτερο παράδειγμα αντιστρεπτής μεταβολής είναι και αυτό που δείχνουμε στο σχήμα 1.7. Εάν το έμβολο του κυλινδρικού δοχείου κινείται χωρίς τριβή, τότε μπορούμε κινώντας το αργά να πάμε από μια κατάσταση Α σε μια άλλη Β, και να ξαναγυρίσουμε πάλι στην Α. Η κίνηση του εμβόλου πρέπει να είναι αργή ώστε όλες οι ενδιάμεσες καταστάσεις να είναι καταστάσεις ισορροπίας. Μπορούμε δηλαδή κάθε φορά να τοποθετούμε (ή να αφαιρούμε) ένα πολύ μικρό βάρος στο έμβολο.



Σχήμα 1.7 Εάν η μετακίνηση του εμβόλου είναι αργή και χωρίς τριβή η μεταβολή είναι αντιστρεπτή.

Πόσο ρεαλιστική είναι η πραγματοποίηση της προϋπόθεσης «εφόσον δεν υπάρχει τριβή», που τη συναντήσαμε στο παραπάνω παράδειγμα, και θα την συναντάμε αρκετά συχνά στα επόμενα; Σε κάθε πραγματικό πείραμα βέβαια θα υπάρχουν πάντα τριβές, πλην όμως δεν υπάρχει κανένας λόγος που να αποκλείει τη δυνατότητα να γίνεται η τριβή μικρότερη και μικρότερη. *Κατ' αρχήν* λοιπόν το πιο πάνω πείραμα όπως κι αυτό του σχήματος 1.6 είναι πραγματοποιήσιμο. Υπό την έννοια αυτή μπορούμε λοιπόν να μιλάμε για αντιστρεπτές μεταβολές. Η κατ' αρχήν ύπαρξη των μεταβολών αυτών παίζει πολύ μεγάλο ρόλο τόσο στη Θερμοδυναμική όσο και στη Στατιστική Φυσική, έστω κι αν στην πράξη καμιά ίσως μεταβολή δεν είναι ακριβώς αντιστρεπτή, όπως είπαμε και προηγούμενα.

Να αναφέρουμε τώρα και κάποια άλλα γενικά χαρακτηριστικά μιας αντιστρεπτής μεταβολής, που βγαίνουν λογικά απ' όσα είπαμε παραπάνω. Αυτά είναι τα εξής:

i) Κατ' αυτήν δεν παρουσιάζονται φαινόμενα υστέρησης (π.χ. μαγνητική υστέρηση σιδηρομαγνητικού υλικού μέσα σε μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο).

ii) Είναι ημιστατική. Με τον όρο ημιστατική εννοούμε εκείνη τη μεταβολή κατά την οποία όλες οι ενδιάμεσες καταστάσεις από τις οποίες διέρχεται το σύστημα είναι καταστάσεις ισορροπίας. Για παράδειγμα, κατά την αργή κίνηση του συστήματος έμβολο-μεμβράνη του σχήματος 1.6, το σύστημα του σχήματος αυτού βρίσκεται σε διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας. Η μεταβολή είναι λοιπόν ημιστατική. (Για μια εξαίρεση κοίταξε το εδάφιο 7.1).

Πριν κλείσουμε το εδάφιο αυτό, αξίζει να τονίσουμε πως η αντιστρεπτότητα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

με την οποία ασχοληθήκαμε είναι μακροσκοπική. Η μη αντιστρεπτότητα των μακροσκοπικών συστημάτων δεν συνεπάγεται πως οι θεμελιώδεις νόμοι της φυσικής περικλείουν μη αντιστρεπτότητα. Το αντίθετο. Σύμφωνα με όσα ξέρουμε μέχρι σήμερα, τόσο οι νόμοι της κλασικής φυσικής (νόμος Newton κλπ.) όσο και οι νόμοι της κβαντομηχανικής είναι αναλλοίωτοι ως προς την αναστροφή του χρόνου. Δεν αλλάζουν δηλαδή αν όπου t βάλουμε –t. Με άλλα λόγια χαρακτηρίζονται από πλήρη συμμετρία κίνησης του χρόνου τόσο προς τα μπρος όσο και προς τα πίσω. Παρόλα αυτά όμως κανένας δεν είδε ποτέ, όπως είπαμε, μια πέτρα ν' απορροφά θερμότητα και να ανυψώνεται μέσα στο γήινο πεδίο βαρύτητας ή ένα γέρο να ξανανιώνει. Τι σημαίνει αυτό; Απλούστατα σημαίνει ότι η μη αντιστρεπτότητα των συνηθισμένων μακροσκοπικών μεταβολών (πτώση στο πεδίο βαρύτητας, γήρανση, κλπ.) δεν αντίκειται, απ' όσα ξέρουμε μέχρι σήμερα, σε κάποιο βασικό νόμο της φυσικής. Η ανάστροφη διαδικασία δεν απαγορεύεται, αλλά απλούστατα έχει τόσο μικρή πιθανότητα να συμβεί ώστε να μπορούμε να στοιχηματίσουμε ότι έχουμε και δεν έχουμε ότι *δεν θα συμβεί ποτέ.*

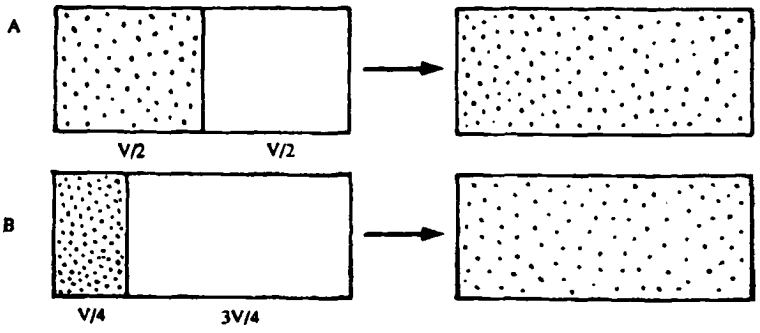
Ένα άλλο παράδειγμα είναι το παράλληλο παρκάρισμα αυτοκινήτου. Είναι γνωστό πως μπορούμε να βγούμε από τη θέση του παρκαρίσματος πολύ πιο εύκολα από το να μπούμε. Και, όμως, όλα λειτουργούν συμμετρικά. Το τιμόνι είναι συμμετρικό. Οι τροχοί κινούνται συμμετρικά προς τα δεξιά και τα αριστερά κ.ο.κ. Πώς συμβαίνει αυτό; Οι **διαθέσιμες καταστάσεις** κατά την είσοδο είναι πολύ περιορισμένες. Για να τις επιτύχουμε πρέπει όλα να γίνουν στην εντέλεια. Αντίθετα οι διαθέσιμες καταστάσεις κατά την έξοδο είναι πιο πολλές. Κάποιες από αυτές θα πετύχουμε έστω και αν δεν γίνουν όλα στην εντέλεια!

1.6. Ιδιότητες της κατάστασης ισορροπίας

Όπως είπαμε και παραπάνω, στο βιβλίο αυτό θα εξετάσουμε φυσικά συστήματα που βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας. Από τα προηγούμενα προκύπτει ότι η κατάσταση ισορροπίας ενός μακροσκοπικού συστήματος είναι η απλούστερη δυνατή στην οποία αυτό μπορεί να βρεθεί. Οι λόγοι είναι οι εξής:

i) Στην κατάσταση ισορροπίας η μακροκατάσταση του συστήματος (η μακροσκοπικά δηλαδή παρατηρήσιμη κατάστασή του) είναι ανεξάρτητη από το χρόνο, εκτός από μερικές συνήθως ανεπαίσθητες διακυμάνσεις. Συνεπώς η μακροκατάσταση χαρακτηρίζεται από μερικές μακροσκοπικές παράμετρες, οι οποίες όταν το σύστημα είναι σε ισορροπία δεν αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου, εκτός από κάποιες διακυμάνσεις γύρω από την μέση τιμή τους, οι οποίες είναι συνήθως ασήμαντες. Αντίθετα, όταν το σύστημα δεν είναι σε ισορροπία η κατάστασή του είναι πολύ πιο πολύπλοκη, μιας και τότε οι μακροσκοπικές παράμετρες που το περιγράφουν μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου.

ii) Στην κατάσταση ισορροπίας η μακροκατάσταση του συστήματος αντιστοιχεί στην πιο χαώδη κατάσταση. Αυτό έχει τις εξής δυο συνέπειες:



Σχήμα 1.8 Το διάφραγμα σπάει, το αέριο εκτονώνεται και φθάνει στην κατάσταση ισορροπίας. Τότε τα συστήματα Α και Β είναι ακριβώς τα ίδια.

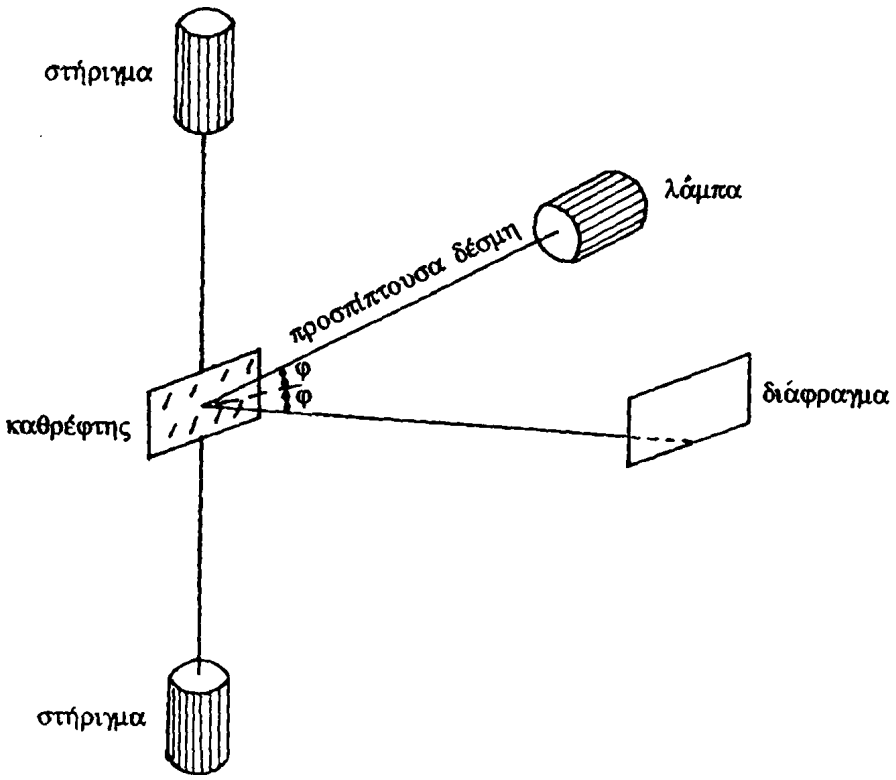
α) Η μακροκατάσταση του συστήματος στην κατάσταση ισορροπίας είναι ανεξάρτητη από την προηγούμενη ιστορία του συστήματος. Πράγματι, ας υποθέσουμε ότι είχαμε κάποτε δυο όμοια δοχεία Α και Β όγκου V που αρχικά περιείχαν την ίδια ποσότητα από ένα αέριο σε όγκο V/2 και V/4 αντίστοιχα, όπως δείχνει το σχήμα (1.8 α, β). Αν σπάσουμε τα διαφράγματα που χωρίζουν το αέριο από το υπόλοιπο τμήμα του δοχείου και περιμένουμε αρκετά ώστε να φθάσουμε στην κατάσταση ισορροπίας, θα πάρουμε κατά τα γνωστά τις εικόνες του σχήματος (1.8γ και 1.8δ). Κοιτώντας τις δυο αυτές εικόνες είναι τελείως αδύνατο να πούμε ποιο από τα αέρια ξεκίνησε από όγκο V/2 και ποιο από όγκο V/4. Η προηγούμενη ιστορία των αερίων δεν παίζει συνεπώς κανένα ρόλο.

β) Η μακροκατάσταση του συστήματος στην κατάσταση ισορροπίας περιγράφεται από μικρό αριθμό παραμέτρων.

iii) Όταν το σύστημα είναι σε ισορροπία, οι διακυμάνσεις μιας οποιασδήποτε μακροσκοπικής μεταβλητής γύρω από τη μέση τιμή της είναι μικρές. (Απαραίτητη προϋπόθεση βέβαια είναι το σύστημα να είναι μακροσκοπικό, δηλαδή ο αριθμός των σωματίων που το συγκροτούν να είναι πολύ μεγάλος, της τάξης του αριθμού του Avogadro). Συνεπώς είμαστε συνήθως ανυποψίαστοι για την ύπαρξη κάποιων διακυμάνσεων. Για παράδειγμα, όταν η θερμοκρασία ενός αερίου και ο όγκος του παραμένουν σταθερά παρατηρούνται πολύ μικρές διακυμάνσεις στην πίεσή του.

Τις μικρές αυτές διακυμάνσεις μπορούμε να τις διαπιστώσουμε με ένα κατάλληλο πείραμα που θα είναι ευαίσθητο σ' αυτές. Έτσι, η συσκευή του σχήματος 1.9 μπορεί να πιστοποιεί πολύ μικρές μεταβολές της ταχύτητας ενός αερίου (και άρα) και της πίεσής του με τις διακυμάνσεις ενός ευαίσθητου εκκρεμούς. Οι διακυμάνσεις αυτές οδηγούν σε κίνηση ένα κάτοπτρο και έτσι έχουμε αλλαγή της διεύθυνσης της ανακλώμενης δέσμης που δίνει μια λάμπα. Η αλλαγή αυτή καταγράφεται εύκολα πάνω σ' ένα διάφραγμα. Ανάλογα μπορούμε να

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 1.9 Η δέσμη της ανακλωμένης ακτίνας δείχνει τη γωνία στροφής του κατόπτρου λόγω των διακυμάνσεων της πίεσης.

δούμε στην οθόνη ενός παλμογράφου τις διακυμάνσεις της τάσης στα άκρα μιας αντίστασης. Όπως ξέρουμε, όταν η ένταση του ρεύματος που διαρρέει μια σταθερή αντίσταση είναι σταθερή, τότε η διαφορά της τάσης στα άκρα της αντίστασης είναι κι αυτή σταθερή, πέρα από κάποιες πολύ μικρές διακυμάνσεις.

1.7. Κινητική ερμηνεία της πίεσης ενός ιδανικού αέριου

Στο εδάφιο αυτό θα χρησιμοποιήσουμε το τέλειο ιδανικό αέριο σαν ένα «εργαστηριακό πείραμα», για να δείξουμε πως, ξεκινώντας από μερικές βασικές υποθέσεις, μπορούμε να υπολογίσουμε με μεθόδους Στατιστικής Φυσικής κάποιες μακροσκοπικές ποσότητες. Εδώ θα διαλέξουμε να μετρήσουμε την πίεση του αέριου.

Είδαμε στα προηγούμενα ότι ιδανικό λέγεται ένα αέριο όταν η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μόρια που το συγκροτούν είναι αμελητέα. Όταν δηλαδή η δυναμική ενέργεια της παραπάνω αλληλεπίδρασης είναι πολύ μικρή σε σχέση με τη μέση κινητική ενέργεια κάθε μορίου. Όπως θα δούμε αργότερα, αυτό πετυχαίνεται όταν η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή ή όταν το αέριο είναι αραιό.

Ας θεωρήσουμε ένα τέτοιο αέριο στην κατάσταση ισορροπίας. Τότε σύμφωνα με τα προηγούμενα περιμένουμε ότι:

i) Η κατάσταση του αέριου θα περιγράφεται με τη βοήθεια λίγων μακροσκοπικών μεταβλητών, π.χ. του όγκου, της πίεσης, του αριθμού των μορίων κλπ.

ii) Το αέριο θα βρίσκεται στην πιο χαώδη δυνατή κατάσταση. Στην κατάσταση αυτή η κατανομή του αερίου στο διαθέσιμο όγκο θα είναι ομοιόμορφη και άρα η πυκνότητά του σταθερή. (Ακόμα και αν το αέριο κινείται μέσα στο πεδίο βαρύτητας, εάν το δοχείο είναι μικρό, οι διακυμάνσεις της πυκνότητάς του λόγω του πεδίου αυτού θα είναι ανεπαίσθητες).

iii) Οι μεταβλητές που περιγράφουν το σύστημα θα κυμαίνονται ελάχιστα γύρω από την πιο πιθανή τιμή τους, η οποία θα είναι μια μέση τιμή. Δηλαδή αν μπορούσαμε να παρακολουθήσουμε ένα μόριο του αέριου για αρκετό χρονικό διάστημα ώστε μέσα σ' αυτό το διάστημα το μόριο να υποστεί πολλές συγκρούσεις η μέση κινητική του ενέργεια και, κατά συνέπεια, η μέση ταχύτητά του θα κυμαίνονται ελάχιστα γύρω από μια τιμή η οποία καθορίζεται πλήρως από τις μακροσκοπικές μεταβλητές που αναφέραμε παραπάνω. Σε μια δεδομένη στιγμή βέβαια είναι δυνατόν η κινητική ενέργεια να πάρει και τις πιο απίθανες τιμές, να γίνει τρομερά μεγάλη για παράδειγμα. Η μέση όμως τιμή της κινητικής ενέργειας θα είναι σχεδόν σταθερή.

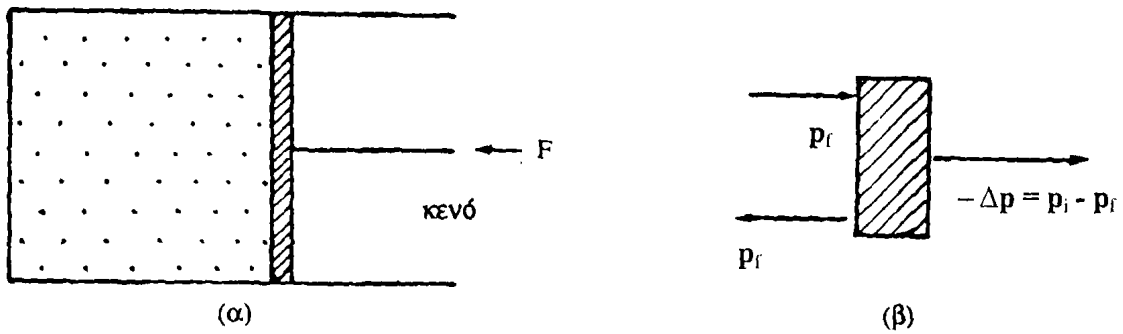
Από τη Γενική Φυσική ξέρουμε ότι οι μακροσκοπικές μεταβλητές πίεση (P) και όγκος (V) των τέλειων αερίων υπακούουν στο νόμο

$$PV = n\,R\,T \qquad (1.1)$$

όπου n ο αριθμός των γραμμομορίων του αέριου, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (ίση με 8.31×10^7 erg mol^{-1} $grad^{-1}$ = 8.314 J mol^{-1} $°K^{-1}$) και T η απόλυτη θερμοκρασία του αέριου (Ο νόμος των τέλειων αερίων ήταν εμπειρικά γνωστός από τον 16ο αιώνα).

Θα προσπαθήσουμε τώρα μέσ' από κάποιες πολύ απλές υποθέσεις να φτάσουμε στη σχέση (1.1). Θα ξεκινήσουμε θεωρώντας ένα τέλειο αέριο το οποίο βρίσκεται μέσα σ' ένα κυλινδρικό σωλήνα το ένα άκρο του οποίου βρίσκεται φραγμένο μ' ένα έμβολο, όπως δείχνει το σχήμα 1.10α. Στην άλλη μεριά του εμβόλου υπάρχει υψηλό κενό. Για να ισορροπήσει το έμβολο σε μια θέση θα πρέπει προφανώς ν' ασκηθεί μια πίεση πάνω του από την πλευρά του υψηλού κενού, η οποία εφόσον δεν υπάρχουν τριβές είναι ίση, εξ ορισμού, με την πίεση που ασκεί από την άλλη μεριά το αέριο. Έστω ότι το αέριο αποτελείται από N μόρια και καταλαμβάνει όγκο V. Από τη στοιχειώδη Φυσική ξέρουμε ότι όταν μια μπάλα πέφτει και ανακλάται από μια επιφάνεια, τότε ασκεί μια πίεση πάνω στην επιφάνεια αυτή. Υποψιαζόμαστε, λοιπόν ότι η πίεση που ασκείται πάνω στο έμβολο (ή πάνω στα τοιχώματα του δοχείου στο οποίο περιέχεται ένα αέριο) οφείλεται στις συγκρούσεις των μορίων του αέριου με το έμβολο (ή με τα τοιχώματα του δοχείου). Την ποιοτική αυτή διαπίστωση θα προσπαθήσουμε να την κάνουμε τώρα και ποσοτική.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 1.10 Ανάκλαση σωματίου ενός αερίου κάθετα στην επιφάνεια ενός τοιχώματος (β). Το αέριο περιέχεται σε ένα κυλινδρικό δοχείο (α).

Έστω ένα μόριο που κινείται με ταχύτητα **υ** κάθετα σε μια επίπεδη επιφάνεια, που θεωρούμε ότι είναι η επιφάνεια του εμβόλου, όπως δείχνει το σχήμα 1.10β.

Έστω $\mathbf{p}_i$ η ορμή του μορίου πριν τη σύγκρουσή του με το έμβολο και $\mathbf{p}_f$ η ορμή του μετά τη σύγκρουση αυτή. Η μεταβολή $\Delta\mathbf{p}$ στην ορμή του μορίου θα είναι ίση με

$$\Delta\mathbf{p} = \mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i \qquad (1.2)$$

Όταν η σύγκρουση είναι ελαστική, όταν δηλαδή το μόριο δεν χάνει καθόλου ενέργεια, τότε θα έχουμε

$$|\mathbf{p}_i| = |\mathbf{p}_f| = p\,, \quad |\Delta\mathbf{p}| = p - (-p) = 2p$$

Εφόσον όμως στο σύστημα μόριο-έμβολο δεν επενεργούν εξωτερικές δυνάμεις η ολική ορμή που διατηρείται. Συνεπώς το έμβολο θα κινηθεί με ορμή $-\Delta\mathbf{p}$, αποκτώντας μια ταχύτητα ίση με $\upsilon' = -\Delta\mathbf{p}/M$, όπου M η μάζα του εμβόλου. Επειδή βέβαια η ορμή που μπορεί να δώσει ένα μικρό σωμάτιο σ' ένα έμβολο είναι μικρή, μιας και η μάζα του εμβόλου είναι τεράστια σε σχέση μ' αυτή του μορίου, η ταχύτητα του εμβόλου μετά τη σύγκρουση θα είναι πολύ μικρή.

Ας υποθέσουμε τώρα ότι σε χρόνο Δt πέφτουν πάνω σ' ένα τμήμα ΔA της επιφάνειας A του εμβόλου ΔN σωμάτια, όλα με την ίδια ορμή **p**. Το μέτρο $\Delta p_{ολ}$ της ολικής ορμής που θα πάρει το έμβολο θα είναι τότε ίσο με

$$\Delta p_{ολ} = \Delta N\, \Delta p = 2p\Delta N \qquad (1.3)$$

Σύμφωνα με το βασικό νόμο της Νευτώνειας μηχανικής η δύναμη που θα ασκηθεί πάνω στο έμβολο θα είναι ίση με

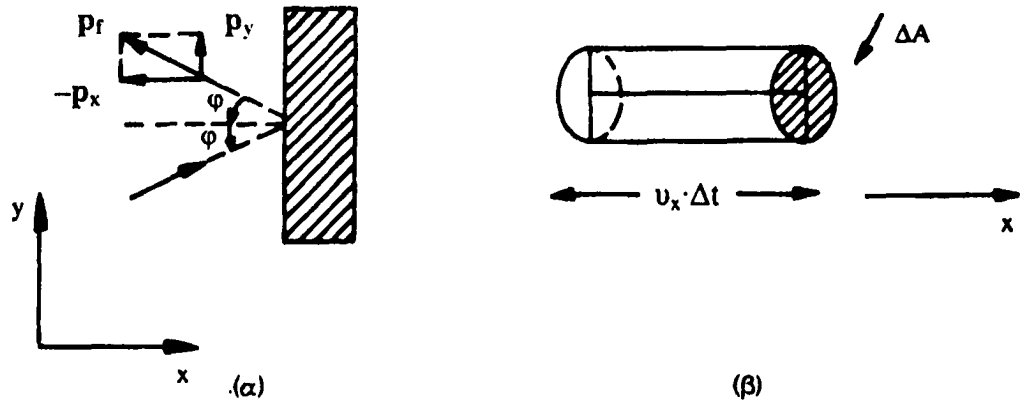
$$\Delta F = \frac{\Delta p_{ολ}}{\Delta t} = 2p\,\frac{\Delta N}{\Delta t} \qquad (1.4)$$

Η δύναμη αυτή θα έχει διεύθυνση προς τα δεξιά. Άρα η πίεση πάνω στην επιφάνεια ΔA θα είναι ίση με

$$P = \frac{\Delta F}{\Delta A} = 2p\,\frac{\Delta N}{\Delta A \Delta t} \qquad (1.5a)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Δηλαδή η πίεση θα είναι ανάλογη του ρυθμού ΔN/Δt με τον οποίο πέφτουν τα μόρια πάνω στη μονάδα της επιφάνειας του εμβόλου. Ποιος είναι ο αριθμός ΔN στην περίπτωση αυτή; Σε χρόνο Δt μόνον τα μόρια που βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη $\upsilon_\chi \cdot \Delta t$ θα χτυπήσουν πάνω στην επιφάνεια του εμβόλου. Συνεπώς μόνον εκείνα που βρίσκονται στο μικρό κύλινδρο του σχήματος 1.11β ο



Σχήμα 1.11 Ελαστική ανάκλαση σωματίου που πέφτει στην επιφάνεια υπό γωνία φ.

$$\Delta p = p_x - (-p_x) = 2p_x$$

p_x = συνιστώσα της ορμής κατά τον άξονα x, κάθετο πάνω στην επιφάνεια.

οποίος έχει βάση ΔA και ύψος $\upsilon_\chi \cdot \Delta t$ θα χτυπήσουν την επιφάνεια του εμβόλου. Άρα ο αριθμός ΔN θα δίνεται από τη σχέση

$$\Delta N = \frac{N}{V}\, \upsilon_\chi \Delta t \cdot \Delta A \qquad (1.6)$$

Ας υποθέσουμε τώρα ότι τα μόρια πέφτουν πάνω στην επιφάνεια του εμβόλου υπό τυχούσα διεύθυνση, η οποία σχηματίζει γωνία φ με την επιφάνεια αυτή, όπως δείχνει το σχήμα 1.11α. Τότε, στην περίπτωση όπου η σύγκρουση είναι και πάλι ελαστική, η μόνη συνιστώσα της ορμής των μορίων που αλλάζει είναι αυτή που είναι κάθετη στην επιφάνεια του εμβόλου, όπως άλλωστε φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Άρα, στην περίπτωση αυτή, η σχέση (1.5α) τροποποιείται ως εξής:

$$P = 2p_x \frac{\Delta N}{\Delta A \Delta t}, \quad \text{με } p_x > 0 \qquad (1.5\beta)$$

Η ποσότητα ΔN/(ΔA Δt) λέγεται **ροή των σωματίων** δια μέσω της επιφάνειας ΔA.

Ας θεωρήσουμε τώρα ότι τα N μόρια του αέριου που έχουμε κλεισμένο στο σωλήνα με το έμβολο κινούνται, για απλότητα, με την ίδια συνιστώσα υ_x της ταχύτητάς τους προς τα δεξιά. Μπορούμε τώρα να δείξουμε ότι ο αριθμός ΔN δίνεται και στην περίπτωση αυτή από τη σχέση (1.6). Αντικαθιστώντας στην (1.5β) παίρνουμε επομένως

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$P = 2p_x \frac{N}{V} \upsilon_x \quad (p_x , \upsilon_x > 0) \qquad (1.7\alpha)$$

Η πιο πάνω σχέση μπορεί να γραφεί χωρίς τον περιορισμό $\upsilon_\chi > 0$ παρατηρώντας ότι, εφόσον τα μόρια του αέριου κινούνται (σύμφωνα με την υπόθεσή μας) ομοιόμορφα, μόνον τα μισά απ' αυτά θα κινούνται προς τα δεξιά. τα άλλα μισά θα κινούνται προς τ' αριστερά. Συνεπώς μόνον τα μισά συνεισφέρουν πάνω στην πίεση που ασκείται στο έμβολο. Έτσι η σχέση (1.7α) γίνεται, χωρίς τον περιορισμό $\upsilon_\chi > 0$,

$$P = p_x \upsilon_x \frac{N}{V} = m \frac{N}{V} \upsilon_x^2 \qquad (1.7\beta)$$

όπου m η μάζα του κάθε μόριου.

Η υπόθεση βέβαια που κάναμε ότι όλα τα μόρια του αέριου έχουν την ίδια συνιστώσα ταχύτητας υ_χ ξέρουμε ότι δεν είναι καθόλου ρεαλιστική. Πιο σωστό είναι ότι υπάρχει μια διασπορά στην ταχύτητα των μορίων. Έτσι, ας υποθέσουμε ότι υπάρχουν

N_1 μόρια με ταχύτητα υ_x (1)
N_2 μόρια με ταχύτητα υ_x (2)
.....
N_K μόρια με ταχύτητα υ_x (K)
.....

όπου $N_1 + N_2 + ... + N_K + ... = N$ (Στην πραγματικότητα βέβαια η ταχύτητα δεν παίρνει διακρίσιμες αλλά συνεχείς τιμές. Πάνω σ' αυτό όμως θα ακριβολογήσουμε περισσότερο αργότερα, εδ. 1.10).

Η ολική πίεση θα είναι τότε

$$P = P_1 + P_2 + ... + P_K + ... = \frac{m}{V} (N_1 \upsilon_x^2(1) + N_2 \upsilon_x^2(2) + ... + N_K \upsilon_x^2(K) + ...)$$

Η παράσταση μέσα στην παρένθεση σχετίζεται με τη μέση τιμή του τετραγώνου της ταχύτητας (συμβολικά $\langle \upsilon_x^2 \rangle$ ή $\overline{\upsilon_x^2}$). Πράγματι η ποσότητα αυτή ορίζεται από τη σχέση

$$\langle \upsilon_x^2 \rangle = \frac{N_1 \upsilon_x^2(1) + N_2 \upsilon_x^2(2) + ... + N_K \upsilon_x^2(K)) + ...}{N_1 + N_2 + ... + N_K + ...} = \frac{\sum_i N_i \upsilon_x^2(i)}{N} \qquad (1.8)$$

Θα έχουμε επομένως για την ολική πίεση

$$P = \frac{Nm}{V} \langle \upsilon_x^2 \rangle \qquad (1.9\alpha)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για να συνδέσουμε τώρα τη x συνιστώσα της ταχύτητας υ_x με την ολική ταχύτητα υ παρατηρούμε ότι ισχύει

$$\langle \upsilon^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i N_i \upsilon^2 (i) = \frac{1}{N} \sum_i \{N_i \upsilon_x^2 (i) + N_i \upsilon_y^2 (i) + N_i \upsilon_z^2 (i)\}$$

$$= \langle \upsilon_x^2 \rangle + \langle \upsilon_y^2 \rangle + \langle \upsilon_z^2 \rangle$$

Το σύστημά μας είναι, όμως, ισότροπο, δεν υπάρχει δηλαδή προτιμητέα διεύθυνση στο χώρο. Σε μια τέτοια περίπτωση θα έχουμε

$$\langle \upsilon_x^2 \rangle = \langle \upsilon_y^2 \rangle = \langle \upsilon_z^2 \rangle$$

Οπότε

$$\langle \upsilon^2 \rangle = 3 \langle \upsilon_x^2 \rangle = 3 \langle \upsilon_y^2 \rangle = 3 \langle \upsilon_z^2 \rangle \Rightarrow \langle \upsilon_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \upsilon^2 \rangle$$

Έτσι η σχέση (1.9α) γράφεται

$$p = \frac{Nm}{3V} \langle \upsilon^2 \rangle \qquad (1.9\beta)$$

Η ποσότητα $1/2\ m \langle \upsilon^2 \rangle$ αντιπροσωπεύει, μια και το αέριο είναι ιδανικό, τη μέση κινητική ενέργεια ε ενός μορίου του αερίου, δηλαδή

$$\langle \varepsilon \rangle = 1/2\ m \langle \upsilon^2 \rangle$$

Οπότε η εξίσωση (1.9β) γράφεται:

$$PV = 2/3\ N \langle \varepsilon \rangle \qquad (1.10)$$

Η ποσότητα $N \langle \varepsilon \rangle = E$ αντιπροσωπεύει την ολική κινητική ενέργεια των μορίων του αερίου, υποθέτοντας ότι τα μόρια έχουν μόνο μεταφορική κίνηση. Συνεπώς η σχέση (1.10) γράφεται

$$PV = 2/3\ E \qquad (1.11)$$

Παρατηρούμε επίσης ότι $N \cdot m = M$ = ολική μάζα του αερίου. Συνεπώς η εξίσωση (1.9β) μπορεί να γραφεί και ως εξής:

$$P = 1/3\ \rho \langle \upsilon^2 \rangle \qquad (1.12)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου ρ η πυκνότητα του αερίου, ίση με M/V. Από την εξίσωση (1.12) βλέπουμε ότι η ποσότητα $\langle \upsilon^2 \rangle$ μπορεί να υπολογιστεί αν ξέρουμε τις δυο καθαρά μακροσκοπικές ποσότητες P και ρ.
Αν τώρα ορίσουμε την απόλυτη θερμοκρασία T από την σχέση*

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle \upsilon^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \qquad (1.13\alpha)$$

(όπου k η σταθερά του Boltzam $= 1.38054 \times 10^{-16}$ erg/deg $= 0.86 \times 10^{-4}$ eV/°K) έχουμε

$$\langle \upsilon^2 \rangle = \frac{3kT}{m} \quad \text{ή} \quad \langle \upsilon_x^2 \rangle = \langle \upsilon_y^2 \rangle = \langle \upsilon_y^2 \rangle = 1/3 \langle \upsilon^2 \rangle = \frac{kT}{m} \qquad (1.13\beta)$$

Η εξίσωση (1.10) γίνεται τότε

$$PV = NkT \qquad (1.14)$$

Αν N_0 είναι ο αριθμός Avogadro η (1.14) γίνεται

$$PV = \frac{N}{N_0} N_0 kT$$

Αλλά $N/N_0 = n$ ο αριθμός των moles του αερίου. Θέτοντας $N_0 k = R$ (παγκόσμια σταθερά των αερίων)** παίρνουμε

$$PV = nRT \qquad (1.15)$$

Δηλαδή αποδείξαμε μικροσκοπικά την καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων.

Μια ποσότητα που παίζει σημαντικό ρόλο στην Στατιστική Φυσική είναι η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου που ορίζεται από τη σχέση

$$\upsilon_{rms} = \sqrt{\langle \upsilon^2 \rangle}$$

rms = root mean square ρίζα του μέσου τετραγώνου. Σημαντικό επίσης ρόλο

---

* Ο ορισμός αυτός δεν είναι ο πιο γενικός. Σε αυτό θα επανέλθουμε αργότερα. Γενικά πάντως η απόλυτη θερμοκρασία T είναι ανάλογη της μέσης κινητικής ενέργειας του σωματίου. Ο συντελεστής αναλογίας εξαρτάται από την φύση του συστήματος.

** Επειδή k = R/N, R, N_0 = παγκόσμιες σταθερές, διαπιστώνουμε ότι η σταθερά του Boltzmann είναι κι αυτή μια παγκόσμια. Η σταθερά k παίζει στη στατιστική φυσική πολύ μεγαλύτερο ρόλο από τη σταθερά R. Έχουμε

$$N_0 = 6.06 \times 10^{23} \quad , \quad k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/°K}$$
$$R = N_0 k = 6.06 \times 10^{23}\ 1.38 \times 10^{-23} \text{J} = 8.36 \text{ J/°K}$$

παίζει και η διασπορά ή τυπική απόκλιση των ταχυτήτων σ, που ορίζεται από τη σχέση

$$\sigma = \sqrt{\langle \upsilon^2 \rangle - \langle \upsilon \rangle^2}$$

Περισσότερα για την ποσότητα αυτή θα πούμε στο επόμενο εδάφιο.

Παρατηρούμε τώρα από την εξίσωση (1.13β) ότι η ποσότητα $\langle \upsilon^2 \rangle$, όπως και η υ_{rms}, εξαρτάται από τη μάζα των μορίων του αερίου και την απόλυτη θερμοκρασία Τ. Μπορεί δε πειραματικά να προσδιοριστεί από τη σχέση (1.12). Στον πίνακα 1.1 δίνουμε τις τιμές διαφόρων χρήσιμων ποσοτήτων του τέλειου αερίου για διάφορες θερμοκρασίες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1. Μέσες τιμές διαφόρων ποσοτήτων τελείου αερίου σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες.

MB	σωμάτια	$\sqrt{\langle \upsilon^2 \rangle}$ 10^4cm/s	$\langle \upsilon \rangle$ 10^4cm/s	σ 10^4cm/s	$\langle \varepsilon \rangle$ 10^{-13}erg	$\langle \varepsilon \rangle$ 10^{-2}eV	υ_{rms} 10^4cm/s	$\sqrt{\langle \upsilon^2 \rangle}$ 10^4cm/s	σ 10^4cm/s	$\langle \varepsilon \rangle$ 10^{-12}erg	$\langle \varepsilon \rangle$ 10^{-2}eV
2	H_2	18.4	17.0	7.27	0.565	3.527	36.2	32.4	13.7	2.070	12.92
4	He	13.1	12.1	5.09	»	»	25.1	23.1	9.76	»	»
18	H_2O	6.20	5.71	2.41	»	»	11.9	11.0	4.63	»	»
20	Ne	5.80	6.34	2.26	»	»	11.1	10.2	4.32	»	»
28	N_2	4.90	4.51	1.91	»	»	9.38	8.64	3.65	»	»
32	O_2	4.60	4.24	1.79	»	»	8.80	8.11	3.42	»	»
		T = 273 °K					T = 1000 °K				

1.8. Βασικές έννοιες πιθανοτήτων*

Στο εδάφιο αυτό θα ασχοληθούμε με ορισμένα βασικά στοιχεία από τη θεωρία των πιθανοτήτων.

Ας υποθέσουμε ότι κάνουμε ένα πείραμα που μετράει την ποσότητα x και ότι τα πιθανά αποτελέσματα που μπορούμε να πάρουμε είναι τα

$$x_i,\ i = 1, 2, ..., n$$

Ας υποθέσουμε επίσης ότι κάναμε το πείραμα N φορές και βρίσκουμε ότι το αποτέλεσμα x_1 συμβαίνει N_1 φορές το αποτέλεσμα x_2 συμβαίνει N_2 φορές, ..., το αποτέλεσμα x_i συμβαίνει N_i φορές... Τότε, στην περίπτωση που τα πειράματα $x_1, x_2, ..., x_n$ είναι αμοιβαία αποκλειστικά (δεν επηρεάζει δηλαδή το ένα το άλλο), η πιθανότητα P_i να καταγραφεί στο παραπάνω πείραμα το αποτέλεσμα x_i ορίζεται από τη σχέση

* Ο πεπειραμένος αναγνώστης μπορεί να αντιπαρέλθει το εδάφιο αυτό. Επίσης ο φιλότιμος αναγνώστης παραπέμπεται σε πιο ειδικά βιβλία πιθανοτήτων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$P_i = \lim_{N\to\infty} \frac{N_i}{N} \qquad (1.16)$$

Προφανώς, επειδή

$$\sum_{i=1}^{n} N_i = N$$

η πιθανότητα P_i ικανοποιεί την εξής σχέση

$$\sum_{i=1}^{n} P_i = 1 \qquad (1.17)$$

(συνθήκη κανονικοποίησης της πιθανότητας)

Σαν παράδειγμα ας αναφέρουμε την ρίψη ενός νομίσματος. Τότε x_1 = «κορώνα», x_2 = «γράμματα». Αν το πείραμα γίνει N φορές και έχουμε N_1 αποτελέσματα «κορώνα» και $N_2 = N - N_1$ αποτελέσματα «γράμματα» τότε

$$P_1 = \text{πιθανότητα για «κορώνα»} = (N_1/N)$$

$$P_2 = \text{πιθανότητα για «γράμματα»} = (N_2/N) = 1 - P_1$$

Αν το πείραμα γίνει πάρα πολλές φορές και δεν υπάρχει καμία προκατάληψη τόσο ως προς το νόμισμα όσο και ως προς τον πειραματιστή περιμένουμε ότι (κοίταξε σχήμα 1.12)

$$P_i = \lim_{N\to\infty} \frac{N_1}{N} = \frac{1}{2}, \quad P_2 = 1 - P_1 = \frac{1}{2}$$

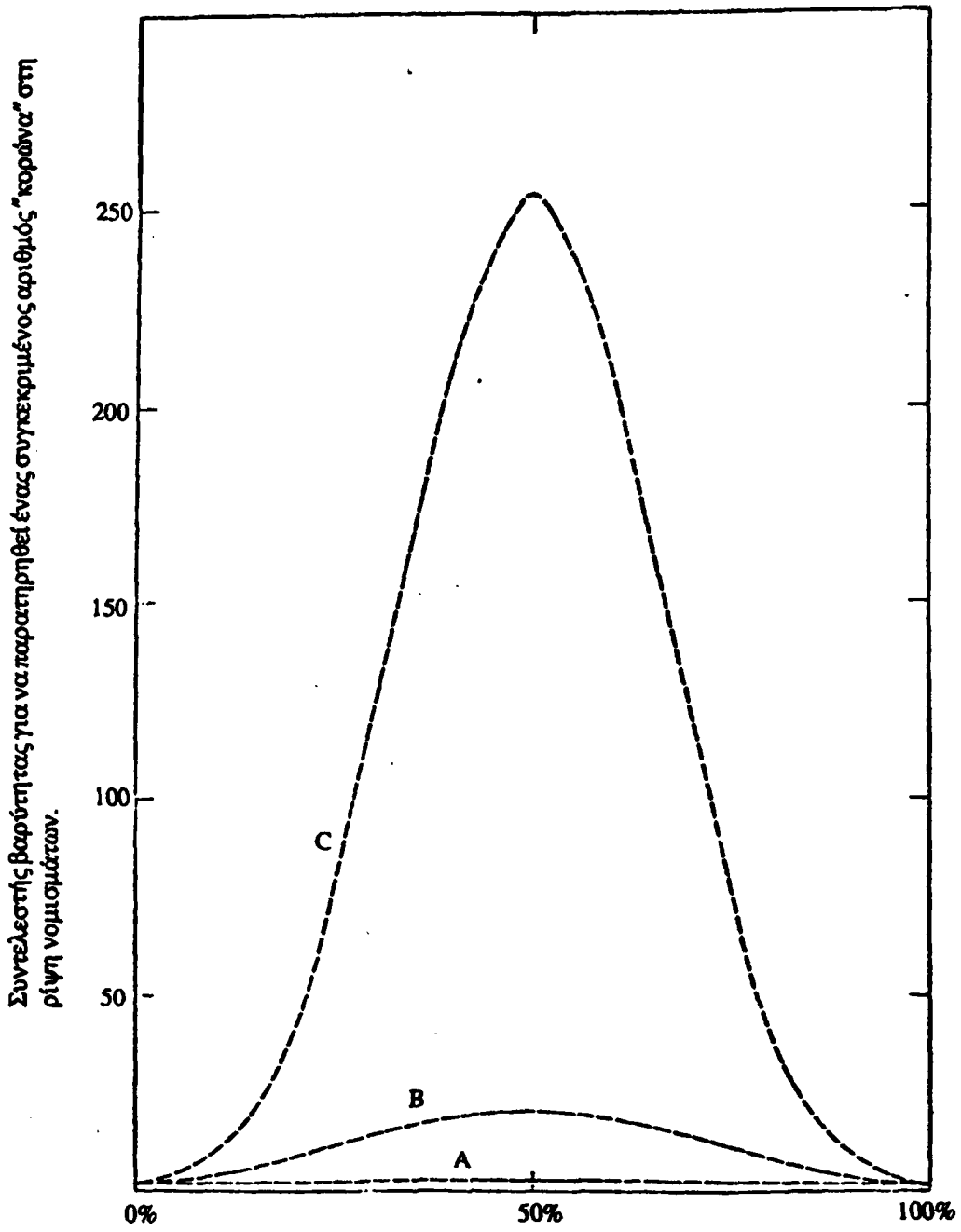
Έχοντας εισάγει την πιθανότητα P_i να πάρουμε το αποτέλεσμα x_i, η μέση τιμή της μεταβλητής x ορίζεται ως εξής:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i N_i = \sum_{i=1}^{N} x_i P_i \qquad (1.18)$$

Όμοια, η μέση τιμή μιας τυχούσας συνάρτησης F(x) της μεταβλητής x ορίζεται από τη σχέση

$$\langle F(x) \rangle = \sum_{i=1}^{N} F(x_i) P_i \qquad (1.19)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 1.12 Στο σχήμα δείχνουμε την σχέση «συντελεστής βαρύτητας» για να παρατηρηθεί ένας συγκεκριμένος αριθμός «κορώνα» στη ρίψη Ν νομισμάτων σε σχέση με το ποσοστό των νομισμάτων που φέρνουν «κορώνα».
A: N = 2
B: N = 6
C: N = 10
Όταν $N \to \infty$ τότε η καμπύλη αποκτά μια πολύ λεπτή και απότομη κορυφή στο 50%.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Δεν είναι τώρα δύσκολο να αποδείξουμε ότι ισχύουν οι εξής ιδιότητες:

i) $$\langle F(x) + G(x)\rangle = \langle F(x)\rangle + \langle G(x)\rangle \qquad (1.20)$$

ii) $$\langle c\,F(x)\rangle = c\,\langle F(x)\rangle\,, \qquad c = \text{σταθερά} \qquad (1.21)$$

Καμιά φορά μας ενδιαφέρει να ξέρουμε την πιθανότητα όχι αποκλειστικά για ένα μόνο αποτέλεσμα, έστω το x_i, αλλά την πιθανότητα να έχουμε είτε το αποτέλεσμα αυτό είτε ένα άλλο, έστω το x_j. Τότε θα έχουμε

$$P(x_i \text{ ή } x_j) = P(x_i \cup x_j) = \frac{N_i + N_j}{N} = P_i + P_j \qquad (1.22)$$

Προφανώς, βέβαια, η σχέση αυτή ισχύει όταν τα γεγονότα x_i και x_j είναι αμοιβαία αποκλειστικά ή στατιστικά ανεξάρτητα, όπως λέγονται. Για παράδειγμα αν ρίξουμε ένα ζάρι που είναι τέλειος και ομοιόμορφος κύβος η πιθανότητα να φέρουμε είτε 2 είτε 5 είναι ίση με $P(2 \text{ ή } 5) = (1/6) + (1/6) = (1/3)$.

Γενικά ας υποθέσουμε ότι σ' ένα σύστημα μπορούμε να κάνουμε δυο είδη πειραμάτων x και y, με πιθανά αποτελέσματα τα $x_1, x_2, \ldots, x_n$ και $y_1, y_2, \ldots, y_m$ αντίστοιχα. Έστω ότι η πιθανότητα να συμβεί μόνο το αποτέλεσμα x_i είναι P_i και η πιθανότητα να συμβεί μόνο το αποτέλεσμα y_j είναι Q_j. Ποια είναι η πιθανότητα να συμβεί συγχρόνως το αποτέλεσμα x_i του πειράματος x και το αποτέλεσμα y_j του πειράματος y;

Για να απαντήσουμε στην ερώτηση αυτή εργαζόμαστε ως εξής: Έστω ότι ο αριθμός των ευνοϊκών περιπτώσεων (των περιπτώσεων δηλαδή που εμφανίζεται τόσο το αποτέλεσμα x_i στο πείραμα x όσο και το αποτέλεσμα y_j στο πείραμα y) είναι ίσος με N_{ij}. Τότε η πιθανότητα που ζητάμε θα είναι ίση με

$$P_{ij} = (N_{ij}/L) \qquad (1.23)$$

όπου L είναι ο συνολικός αριθμός όλων των δυνατών συμβάντων. Ο υπολογισμός της P_{ij} είναι συνήθως πολύπλοκος.

Ιδιαίτερα απλή και χρήσιμη είναι η περίπτωση όπου τα γεγονότα x_i και y_j είναι ασυσχέτιστα μεταξύ τους ή στατιστικά ανεξάρτητα με την έννοια ότι η εμφάνιση του αποτελέσματος x_i δεν επηρεάζει την εμφάνιση του αποτελέσματος y_j. Για παράδειγμα ρίψη ενός νομίσματος (πείραμα x) και μέτρηση του ύψους των ανθρώπων (πείραμα y) από έναν πληθυσμό. Τότε αν N είναι ο ολικός αριθμός εκτέλεσης του πειράματος x και M ο ολικός αριθμός εκτέλεσης του πειράματος y, ο ολικός αριθμός όλων των δυνατών συμβάντων θα είναι*

$$L = NM$$

* Πράγματι για κάθε εκτέλεση του πειράματος x αντιστοιχούν M εκτελέσεις του πειράματος y ανεξάρτητα από το αποτέλεσμα του x.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΠΑΤΡΩΝ

Όμοια

$$N_{ij} = N_i M_j$$

Συνεπώς:

$$P_{ij} = \frac{N_i M_j}{NM} = \left(\frac{N_i}{N}\right)\left(\frac{M_j}{M}\right) = P_i Q_j$$

Δηλαδή τότε η πιθανότητα P_{ij} είναι το γινόμενο του P_i και Q_j,

$$P_{ij} = P_i Q_j \qquad (1.24)$$

Μπορούμε να δείξουμε στη συνέχεια ότι όταν τα γεγονότα είναι ασυσχέτιστα, η μέση τιμή μιας οποιασδήποτε συνάρτησης της μορφής $f(x)\, g(y)$ δίνεται από τη σχέση

$$\langle f(x)\, g(y)\rangle = \langle f(x)\rangle \langle g(y)\rangle \qquad (1.25)$$

Πράγματι θα έχουμε

$$\langle f(x)\, g(y)\rangle = \sum_{ij} f(x_i)\; g(y_i)\, P_{ij} = \sum_{ij} f(x_i)\; g(y_i)\, P_i\, Q_j =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} f(x_i)\, P_i \sum_{j=1}^{m} g(y_i)\; Q_j = \langle f(x)\rangle \langle g(y)\rangle$$

Εκτός από τη μέση τιμή, που ορίστηκε πιο πάνω, χρήσιμο είναι να γνωρίζουμε και την **διασπορά** ή **τυπική απόκλιση** («άπλωμα») των δυνατών αποτελεσμάτων από τη μέση τιμή, που την γνωρίσαμε και στο παράδειγμα του ιδανικού αερίου. Η τυπική απόκλιση $\sigma = \Delta x$ ορίζεται μέσω της μέσης τιμής της παράστασης $(x - \langle x\rangle)^2$, δηλαδή από τη σχέση:

$$\sigma^2 = (\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x\rangle)^2\rangle \qquad (1.26)$$

Θα έχουμε όμως

$$(\Delta x)^2 = \sum_{i=1}^{n} (x_i - \langle x\rangle)^2\; P_i =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} (x_i^2\, P_i - 2\langle x\rangle\, x_i\, P_i + \langle x\rangle^2\, P_i) =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} x_i^2\, P_i - 2\langle x\rangle \sum_{i=1}^{n} x_i\, P_i + \langle x\rangle^2 \sum_{i=1}^{n} P_i =$$

$$= \langle x^2\rangle - 2\langle x\rangle\langle x\rangle + \langle x\rangle^2 = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα

$$\sigma^2 = (\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Η ποσότητα σ^2 λέγεται και **διακύμανση**. Άρα για την τυπική απόκλιση σ θα πάρουμε

$$\sigma = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \qquad (1.27)$$

Η τυπική απόκλιση μας δίνει ένα μέτρο για το κατά πόσο αποκλίνουν οι τιμές x_i από τη μέση τιμή. Προφανώς

$$\langle x^2 \rangle \geq \langle x \rangle^2 \qquad (1.28)$$

μιας και στο δεξιό μέρος της σχέσης αυτής πιθανές αρνητικές και θετικές τιμές αλληλοαναιρούνται. Τέλος η **σχετική διακύμανση** $\sigma_{\sigma\chi}$ ορίζεται από τη σχέση

$$\sigma_{\sigma\chi} = \sigma/N \qquad (1.29)$$

όπου N το πλήθος των δομικών στοιχείων του συστήματος.
Τα παραπάνω θα γίνουν πιο κατανοητά μέσα από τα παρακάτω παραδείγματα.

Παράδειγμα 1.

Να βρεθεί η τυπική απόκλιση του προσανατολισμού για το απομονωμένο παραμαγνητικό υλικό του εδάφιου 1.3.

Το αποτέλεσμα της μέτρησης του σπιν του i διπόλου προς μια τυχαία κατεύθυνση που επιλέγουμε μπορεί να πάρει δυο τιμές $x_{i1} = (1/2)$, $x_{i2} = (-1/2)$, όπου i = 1, 2, ..., N. Επειδή το υλικό είναι απομονωμένο, η πιθανότητα να παρατηρηθεί κάθε μια από τις τιμές αυτές είναι $P_{i1} = P_{i2} = (1/2)$. Η μέση τιμή της μεταβλητής x_i είναι λοιπόν

$$\langle x_i \rangle = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) = 0$$

Για N δίπολα το αποτέλεσμα της μέτρησης θα είναι η μεταβλητή x, όπου

$$x = \sum_{i=1}^{N} x_i$$

Γενικεύοντας την σχέση (1.20) θα έχουμε για την μέση τιμή της x

$$\langle x \rangle = \langle x_1 + x_2 + \ldots + x_N \rangle = \langle x_1 \rangle + \langle x_2 \rangle + \ldots + \langle x_N \rangle = N \langle x_1 \rangle = 0$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΠΑΤΡΩΝ

Άρα

$$\langle x \rangle^2 = 0$$

Για το i δίπολο στη συνέχεια θα έχουμε

$$\left\langle x_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

Άρα, χρησιμοποιώντας και πάλι τη σχέση (1.20)

$$\langle x^2 \rangle = \langle (x_1 + x_2 + \ldots + x_N)^2 \rangle$$

$$= \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} x_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \left\langle x_i^2 \right\rangle + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} \langle x_i x_j \rangle$$

Το πρώτο άθροισμα στο δεξιό μέλος της παραπάνω σχέσης είναι ίσο με N/4. Για τον υπολογισμό του δεύτερου αθροίσματος χρησιμοποιούμε την (1.25), μιας και το κάθε ένα δίπολο είναι τελείως ανεξάρτητο από τα άλλα. Θα έχουμε τότε

$$\sum_{i,j=1,\, i \neq j}^{N} \langle x_i x_j \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle x_i \rangle \sum_{j=1}^{N} \langle x_j \rangle = 0$$

Έτσι για την τυπική απόκλιση παίρνουμε

$$\sigma = \sqrt{N/4}$$

π.χ. για N = 100 έχουμε σ = 5. Για τη σχετική απόκλιση τέλος παίρνουμε

$$\sigma_{\sigma\chi\varepsilon\tau.} = \sqrt{\frac{1}{4N}} = \frac{1}{20} = 0.05$$

Παράδειγμα 2

Θα ζητήσουμε τώρα να βρούμε την τυπική απόκλιση σε ένα πείραμα που συνίσταται στην ρίψη N ανεξάρτητων μεταξύ τους ζαριών.

Στην ρίψη ενός ζαριού, έστω του j, το αποτέλεσμα του πειράματος είναι η ένδειξη $x_j = i$, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Στην ρίψη των N ζαριών το αποτέλεσμα του πειράματος είναι το άθροισμα X των ενδείξεων όλων των ζαριών

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$X = \sum_{j=1}^{N} x_j$$

Η μέση τιμή της ένδειξης του j ζαριού, j = 1, 2, ..., N, θα είναι

$$\langle x_j \rangle = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{6} i = 7/2$$

Άρα η μέση τιμή της ένδειξης X είναι

$$\langle X \rangle = (7/2)\, N$$

και

$$\langle X \rangle^2 = (49/4)\, N^2$$

Για να βρούμε την ποσότητα $\langle X^2 \rangle$ εργαζόμαστε όπως και προηγούμενα. Έτσι θα έχουμε

$$\langle X^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{j=1}^{N} x_j \right)^2 \right\rangle =$$

$$= \left\langle \sum_{j=1}^{N} x_j^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{\ell, j=1, \ell \neq j}^{N} x_\ell x_j \right\rangle =$$

$$= \sum_{j=1}^{N} \langle x_j^2 \rangle + \sum_{\ell, j=1, \ell \neq j}^{N} \langle x_j \rangle \langle x_\ell \rangle$$

όπου χρησιμοποιήσαμε και πάλι την ανεξαρτησία της ένδειξης ενός ζαριού σε σχέση με τις ενδείξεις των άλλων. Το δεύτερο άθροισμα στο δεξιό μέλος της παραπάνω σχέσης περιέχει N (N–1) όρους, και δεδομένου ότι $\langle x_j \rangle = \langle x_\ell \rangle = 7/2$ για κάθε j, ℓ θα έχουμε

$$\langle X^2 \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle x_i^2 \rangle + (N - 1)\, N \langle x_1 \rangle^2 = N \langle x_i^2 \rangle + N (N-1) \langle x_1 \rangle^2$$

Θα είναι όμως

$$\langle x_1^2 \rangle = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{6} i^2 = \frac{91}{6}$$

Έτσι τελικά παίρνουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΚΡΗΤΗΣ

$$(\Delta X)=\{(91/6)\,N+N\,(N-1)\cdot(49/4)-(49/4)\,N^2\}^{1/2}=(\sqrt{105}/6)\,\sqrt{N}\;=\;\sqrt{N}\,(\Delta x)$$

όπου $(\Delta x) = (\sqrt{105}/6) \approx 1.70$ η τυπική απόκλιση του ενός ζαριού. Για τη σχετική απόκλιση θα έχουμε

$$\sigma_{\sigma\chi.} = \frac{(\Delta X)}{N} = \frac{1.7}{\sqrt{N}}$$

1.9. Η Διωνυμική κατανομή και η κατανομή Poisson

Δύο πολύ εύχρηστες διακριτές κατανομές είναι η διωνυμική και η κατανομή Poisson.

1.9.1. Η διωνυμική κατανομή

Η **διωνυμική κατανομή** W (n, N) ορίζεται από την σχέση

$$W(n, N) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} = \binom{N}{n} \qquad (1.39)$$

όπου το σύμβολο $\binom{N}{n}$ σημαίνει τους συνδυασμούς των N πραγμάτων ανά n. Η έκφραση αυτή παρουσιάζεται σαν συντελεστής στην ανάπτυξη του διωνύμου

$$(\alpha+\beta)^N = \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} \alpha^n \beta^{N-n} \qquad (1.40)$$

Η κατανομή πιθανότητας προκύπτει για $\alpha = p$, $\beta = 1-p$ και είναι

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

όντως

$$\sum_{n=0}^{N} P(n,N) = \sum_{n=0}^{N} \binom{n}{N} p^n (1-p)^{N-n} = 1$$

Έτσι

$$\langle n\rangle = \sum_{n=0}^{N} n\,P(n, N) = \sum_{n=0}^{N} n \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} \qquad (1.41)$$

Για τον υπολογισμό του αθροίσματος παρατηρούμε το εξής:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\langle n\rangle = \left\{\sum_{n=0}^{N} n \binom{N}{n} x^n p^n (1-p)^{N-n}\right\}_{x=1} = \left\{\frac{\partial}{\partial x}\sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n} x^n p^n (1-p)^{N-n}\right\}_{x=1} \quad (1.42)$$

$$\langle n\rangle = \left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(px + (1-p)\right)^N\right\}_{x=1}$$

ή

$$\langle n\rangle = \left\{Np\left(px + (1-p)\right)^{N-1}\right\}_{x=1} = Np$$

Όμοια

$$\left\langle n^2 - n\right\rangle = \left\{\frac{\partial^2}{\partial x^2}\sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n}(xp)^n (1-p)^{N-n}\right\}_{x=1}$$

$$= \left\{\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(xp + (1-p)\right)^N\right\}_{x=1}$$

οπότε
$$\langle n^2 - n\rangle = N(N-1)p^2\left(xp + (1-p)\right)^{N-2}\Big|_{x=1} \quad (1.44)$$

ή
$$\langle n^2\rangle = \langle n\rangle + N(N-1)p^2$$

ή
$$\langle n^2\rangle = pN + N(N-1)p^2 = Np(1-p+Np) \quad (1.45)$$

$$\sigma^2 = \langle n^2\rangle - \langle n\rangle^2 = N(N-1)p^2 + Np - N^2p^2$$

Έτσι τελικά προκύπτει η κομψή έκφραση

$$\sigma^2 = Np(1-p) \quad (1.46)$$

Η πιο συχνή περίπτωση διωνυμικής κατανομής εμφανίζεται στο λεγόμενο «τυχαίο βάδισμα». Το πρόβλημα αυτό θα το γνωρίσουμε μέσα από το παρακάτω παράδειγμα.

Παράδειγμα 3. Τυχαίο Βάδισμα

Έστω ένας μεθυσμένος ο οποίος κινείται στη μια διάσταση έτσι ώστε να έχει πιθανότητα p = 2/3 να κάνει ένα βήμα εμπρός και πιθανότητα q = 1 – p = 1/3 να κάνει ένα βήμα πίσω. Έστω παραπέρα ότι κάθε βήμα του ανθρώπου αυτού (είτε μπρος είτε πίσω) είναι ίσο με ℓ_0. Ο μεθυσμένος αρχικά βρίσκεται σε μια κολώνα Α και θέλει να πάει σε μια κολώνα Β, που απέχει από την Α απόσταση L = 10 ℓ_0. Τι πιθανότητα έχει να το πετύχει μετά από 20 βήματα; Υποθέτουμε ότι κάθε βήμα είναι τελείως ανεξάρτητο τόσο από το προηγούμενο όσο και από το επόμενο.

Έστω ότι ο μεθυσμένος κάνει n βήματα μπρος και n′ βήματα πίσω. Τότε θα έχουμε, στην περίπτωση που φτάσει στην κολώνα Β

$$n + n' = 20$$

$$n - n' = 10$$

απ' όπου παίρνουμε n = 15, και n′ = 5. Τα 15 βήματα προς τα μπρος έχουν πιθανότητα p^{15} να γίνουν και τα 5 βήματα πίσω έχουν πιθανότητα q^5 να γίνουν. Όμως από τα 20 βήματα που γίνονται συνολικά υπάρχουν $\binom{20}{15}$ τρόποι με τους οποίους μπορούν να γίνουν 15 βήματα μπρος και 5 βήματα πίσω. Άρα η πιθανότητα να βρεθεί ο μεθυσμένος στην κολώνα Β είναι ίση με

$$P(A \to B) = \binom{20}{15}\left(\frac{2}{3}\right)^{15}\left(\frac{1}{3}\right)^{5} = \frac{20!}{15!\,5!}\,\frac{2^{15}}{3^{20}} = 0.146$$

Έχει λοιπόν 14.6% πιθανότητα να πετύχει το σκοπό του.

Ας δούμε όμως κι ένα δεύτερο παράδειγμα.

Παράδειγμα 4

Ένα ρομπότ έχει προγραμματιστεί να μοιράζει τα 52 χαρτιά μιας τράπουλας σε 4 παίκτες bridge. Όμως ο προγραμματισμός δεν ήταν και πολύ καλός και το ρομπότ, αντί να μοιράζει με τη σειρά τα χαρτιά στους τέσσερις παίκτες, τα μοιράζει κατά έναν εντελώς τυχαίο τρόπο. Έτσι ο κάθε παίκτης έχει την ίδια πιθανότητα 25% να πάρει κάθε χαρτί που μοιράζει το ρομπότ. Τι πιθανότητα έχουμε ώστε μετά το τέλος της μοιρασιάς ο Α παίκτης να βρεθεί με 10 χαρτιά, ο Β με 15 χαρτιά, ο Γ με 20 και ο Δ με 7 χαρτιά; (Προσοχή δεν μας ενδιαφέρει ποια χαρτιά πήρε ο κάθε παίκτης αλλά μόνον ο αριθμός τους).

Εύκολα προκύπτει ότι όλοι οι δυνατοί τρόποι Ω με τους οποίους οι τέσσερις παίκτες μπορούν να βρεθούν με την παραπάνω κατανομή είναι οι δυνατοί τρόποι με τους οποίους ο πρώτος παίκτης μπορεί να πάρει 10 χαρτιά από τα 52, επί τους δυνατούς τρόπους με τους οποίους ο δεύτερος παίκτης μπορεί να πάρει 15 χαρτιά από τα εναπομείναντα 52 – 10 = 42, επί τους δυνατούς τρόπους με τους οποίους ο τρίτος παίκτης μπορεί να πάρει 20 χαρτιά από τα εναπομείναντα 42 – 15 = 27, επί τους δυνατούς τρόπους με τους οποίους ο τέταρτος παίκτης μπορεί να πάρει 7 χαρτιά από τα εναπομείναντα 27 – 20 = 7 χαρτιά. Ο τελευταίος τρόπος βέβαια είναι ένας και μοναδικός. Θα έχουμε επομένως για το Ω

$$\Omega = \binom{52}{10}\binom{52-10}{15}\binom{52-10-15}{20}\binom{52-10-15-20}{7}$$

$$= \frac{52!}{10!\,15!\,20!\,7!} = 139.56 \times 10^{25}$$

Άρα επειδή ο κάθε παίκτης έχει πιθανότητα 1/4 να πάρει ένα χαρτί η πιθανότητα να παρατηρηθεί η παραπάνω κατανομή είναι ίση με

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$P(10, 15, 20, 7) = \left(\frac{1}{4}\right)^{10}\left(\frac{1}{4}\right)^{15}\left(\frac{1}{4}\right)^{20}\left(\frac{1}{4}\right)^{7} \times 139.56 \times 10^{25} = 6.875 \times 10^{-5}$$

Εύκολα προκύπτει ότι η κατανομή που έχει την μεγαλύτερη πιθανότητα να παρατηρηθεί είναι αυτή στην οποία ο κάθε παίκτης βρίσκεται στο τέλος με 13 χαρτιά στο χέρι του. Συγκεκριμένα βρίσκεται ότι η πιθανότητα γι' αυτή την κατανομή είναι ίση με

$$P(13, 13, 13, 13) = \frac{52!}{13!\,13!\,13!\,13!} \times \left(\frac{1}{4}\right)^{52} = 2.65 \times 10^{-3}$$

(Μπορείτε να απαντήσετε στο ερώτημα γιατί αυτή η κατανομή έχει την μεγαλύτερη πιθανότητα να παρατηρηθεί, με βάση όσα είπαμε στο εδάφιο 1.2;).

1.9.2. Η κατανομή Poisson

Ως μια οριακή περίπτωση της διωνυμικής κατανομής που είναι αρκετά χρήσιμη είναι **η κατανομή Poisson**. Αυτή προκύπτει αν $N \to \infty$ και $p \to 0$ έτσι ώστε $Np \to \lambda = \text{σταθ.}$ Έτσι:

$$\begin{aligned} P(n, \lambda) &= \lim_{N\to\infty} \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{\lambda}{N}\right)^{n}\left(1-\frac{\lambda}{N}\right)^{N-n} \\ &= \frac{\lambda^n}{n!}\lim_{N\to\infty}\frac{N(N-1)\ldots(N-n+1)}{N\,N\ldots N}\left(1-\frac{\lambda}{N}\right)^{N-n} \\ &= \frac{\lambda^n}{n!}\lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{\lambda}{N}\right)^{N}\left(1-\frac{\lambda}{N}\right)^{-n} \\ &= \frac{\lambda^n}{n!}\lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{\lambda}{N}\right)^{N} = \frac{\lambda^n e^{-\lambda}}{n!} \end{aligned}$$

Εφ' όσον

$$\lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{\lambda}{N}\right)^{-n} = 1 \quad , \quad \lim_{N\to\infty}\frac{N(N-1)\ldots(N-n+1)}{N\,N\ldots N} = 1$$

βρίσκουμε

$$P(n, \lambda) = \frac{\lambda^n}{n!}\,e^{-\lambda} \text{ (κατανομή Poisson) } n = 0, 1, \ldots \lambda > 0 \qquad (1.47)$$

Τότε

$$\langle n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{n\,\lambda^n e^{-\lambda}}{n!} = e^{-\lambda}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda^n}{(n-1)!} = e^{-\lambda}\,\lambda\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\lambda^k}{k!} = \lambda$$

$$\langle n^2\rangle = e^{-\lambda}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{n^2\,\lambda^n}{n!}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

$$= e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{\lambda^n}{(n-1)!} \qquad = e^{-\lambda} \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) \frac{\lambda^{k+1}}{k!} \qquad = e^{-\lambda} \lambda \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) \frac{\lambda^k}{k!}$$

$$= e^{-\lambda} \lambda \frac{d}{d\lambda} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^{k+1}}{k!} \qquad = e^{-\lambda} \lambda \frac{d}{d\lambda} \lambda \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} \qquad = e^{-\lambda} \lambda \frac{d}{d\lambda} \lambda e^{\lambda}$$

$$= e^{-\lambda} \lambda \left[e^{\lambda} + \lambda e^{\lambda}\right] = \lambda (\lambda+1)$$

άρα

$$\sigma^2 = \lambda (\lambda+1) - \lambda = \lambda^2 \quad \Rightarrow \quad \sigma^2 = \lambda \tag{1.48}$$

οπότε η κατανομή Poisson μπορεί να γραφεί

$$P(n, \sigma) = \frac{\sigma^{2n} e^{-\sigma^2}}{n!}, \quad n = 0, 1 \ldots., \quad \sigma \geq 0 \tag{1.49}$$

Η κατανομή Poisson υπεισέρχεται σε πολλά προβλήματα της φυσικής. Ας υποθέσουμε ότι κάνουμε ένα πείραμα N φορές (N πολύ μεγάλο) και κάθε φορά βρίσκουμε το αποτέλεσμα n_i, $i = 1, 2 \ldots N$. Προφανώς η μέση τιμή του αποτελέσματος γράφεται

$$\langle n \rangle = \sum_i \frac{n_i}{N}$$

Το ερώτημα είναι: δοθέντος του $\langle n \rangle$ ποια είναι η πιθανότητα να πάρουμε το αποτέλεσμα n σε ένα τέτοιο πείραμα;

Η κατανομή Poisson f (x, λ) δίνει την πιθανότητα να βρεθούν ακριβώς x γεγονότα σε κάποιο διάστημα (π.χ. χρονικό) όταν τα γεγονότα συμβαίνουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και από το x με μέσο ρυθμό λ στο δοθέν διάστημα.

Χαρακτηριστική ιδιότητα της κατανομής είναι: Αν δυο διαδικασίες Poisson A και B με γεγονότα X_A και X_B (π.χ. σήμα και υπόβαθρο) δίνουν ένα αποτέλεσμα $X = X_A + X_B$, το x ακολουθεί επίσης κατανομή Poisson με $\lambda = \lambda_A + \lambda_B$.

Κλασσικό παράδειγμα είναι η πυρηνική διάσπαση, ραδιενεργών πυρήνων, όπου ο κάθε πυρήνας καταστρέφεται ανεξάρτητα από τους άλλους. Ας θεωρήσουμε τον αριθμό των διασπάσεων σε χρόνο τ. Χωρίζουμε το τ σε N ίσα διαστήματα, ώστε κάθε διάστημα να έχει μια το πολύ διάσπαση. Προφανώς η πιθανότητα να συμβεί αυτό τείνει σε μηδέν καθώς $N - \infty$ έτσι ώστε p N = λ = πεπερασμένο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1.10. Συνεχής κατανομή πιθανότητας

Μέχρι στιγμής έχουμε ασχοληθεί με πειράματα στα οποία ένα αποτέλεσμα παίρνει διακρίσιμες τιμές. Αυτό όμως δεν συμβαίνει πάντοτε. Για να κατανοήσουμε τι συμβαίνει όταν το αποτέλεσμα του πειράματος παίρνει συνεχείς και όχι διακρίσιμες τιμές θα εξετάσουμε μια ειδική περίπτωση. Τα αποτελέσματα όμως που θα εξάγουμε θα είναι γενικά. Θα θεωρήσουμε λοιπόν, όπως και σε προηγούμενο εδάφιο, το τέλειο αέριο όπου η μεταβλητή (μετρούμενο μέγεθος) αντιστοιχεί στην ταχύτητα **υ** ενός σωματίου.

Στο εδάφιο 1.7 ήταν απαραίτητη η έννοια της μέσης ταχύτητας την οποία βγάλαμε ως εξής. Υποθέσαμε ότι N_1 σωμάτια έχουν ταχύτητα υ_x (1) (κατά μήκος του άξονα των x), N_2 σωμάτια έχουν ταχύτητα υ_x (2) κλπ. όπως δείχνουμε στο σχήμα 1.13α. Η υπόθεση αυτή, όμως, δεν είναι τελείως σωστή. Από την Κλασική Μηχανική ξέρουμε ότι η ταχύτητα ενός σωματίου παίρνει συνεχείς τιμές και όχι διακρίσιμες, δηλ. στο πιο πάνω παράδειγμα θα υπάρχει και σωμάτιο με ταχύτητες μεταξύ υ_x (1) και υ_x (2), όπως δείχνουμε το σχήμα 1.13β.

Συνεπώς δεν έχει νόημα να ρωτήσουμε πόσα σωμάτια έχουν ταχύτητα ακριβώς υ_x γιατί τότε η απάντηση θα είναι μηδέν. Το ίδιο συμβαίνει αν ρωτήσουμε τι πιθανότητα έχει ένα κινητό που κινείται πάνω σ' ένα ευθύγραμμο τμήμα AB να βρεθεί σε κάποιο συγκεκριμένο σημείο ανάμεσα στα A και B. Μιας και τα σημεία τα οποία περιέχει ένα ευθύγραμμο τμήμα είναι πυκνά, η απάντηση είναι και πάλι μηδέν. Εκείνο που μπορούμε να ρωτήσουμε είναι, λοιπόν, πόσα σωμάτια έχουν ταχύτητες μεταξύ υ_x και $\upsilon_x + d\upsilon_x$. Η απάντηση είναι ότι ο αριθμός των σωματίων αυτών θα είναι ανάλογος του $d\upsilon_x$ δηλ. θα έχουμε

$$dN(\upsilon_x) = \rho_1(\upsilon_x)\, d\upsilon_x \qquad (1.50)$$

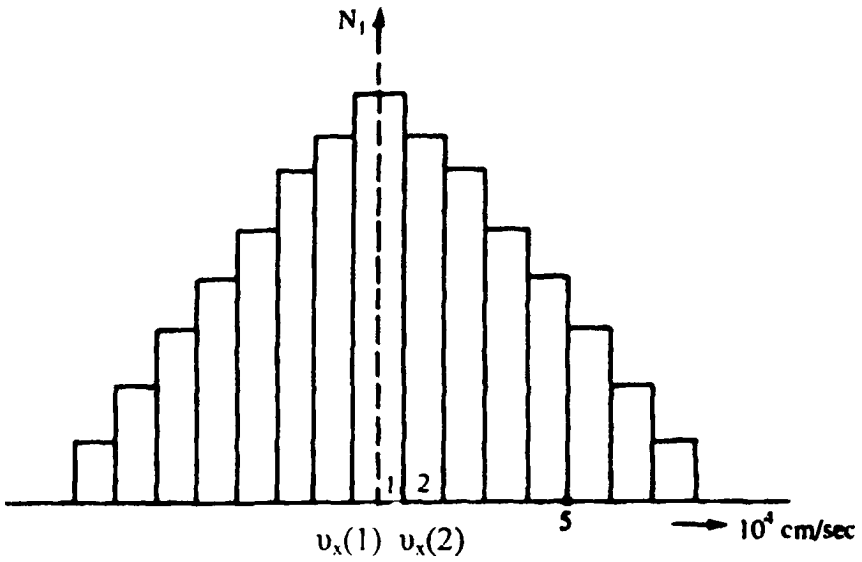
όπου $\rho_1(\upsilon_x)$ είναι μια συνάρτηση που είναι ανεξάρτητη του πάχους $d\upsilon_x$ με την προϋπόθεση βέβαια ότι το πάχος $d\upsilon_x$ είναι αρκετά λεπτό*. Η συνάρτηση $\rho_1(\upsilon_x)$, όπου

$$\rho_1(\upsilon_x) = \frac{dN(\upsilon_x)}{d\upsilon_x}$$

μας δίνει την πυκνότητα κατανομής ή απλά την κατανομή των ταχυτήτων των σωματίων. Η συνάρτηση $\rho_1(\upsilon_x)$ θα πρέπει, πέρα από άλλους περιορισμούς που

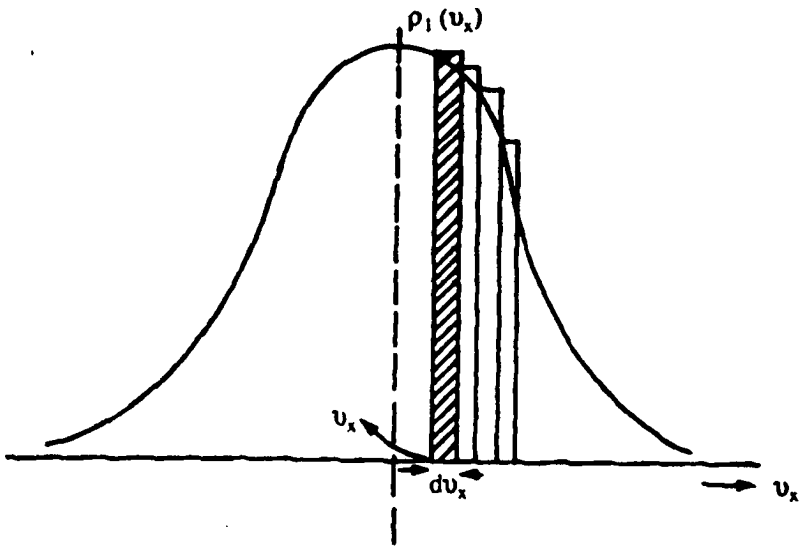
* Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι η έννοια του μικρού και μεγάλου στη φυσική είναι σχετική. Στην αστρονομία, π.χ., ο ήλιος θεωρείται υλικό σημείο. Έτσι το πάχος $d\upsilon_x$ είναι αρκετά λεπτό πλην όμως αρκετά παχύ ώστε να περιέχει ένα μακροσκοπικό αριθμό σωματίων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



(α) Έστω ότι N_1 μόρια του αερίου βρίσκονται μεταξύ 0 και 1 του οριζόντιου άξονα (δηλ. έχουν ταχύτητες μεταξύ 0 και 1×10^4 cm/s). Αυτά έχουν μέση συνιστώσα ταχύτητας υ_x (1) και ο αριθμός τους δίνεται από το ύψος του κατακόρυφου κουτιού (1). Έστω ότι N_2 μόρια του αερίου βρίσκονται μεταξύ 1 και 2 (δηλαδή έχουν ταχύτητες μεταξύ 1×10^4 cm/s και 2×10^4 cm/s) τα οποία παριστάνονται από το κουτί (2) με μέση x συνιστώσα ταχύτητας υ_x (2) κ.ο.κ. Τότε: $N_1 + N_2 + ... + N_K = N$ (εμβαδόν όλων των κουτιών) και

$$\left\langle \upsilon_x^2 \right\rangle = \frac{\upsilon_x^2(1)\, N_1 + \upsilon_x^2(2)\, N_2 + \ldots}{N}$$



(β) Η κατανομή των ταχυτήτων είναι συνεχής. Το γραμμοσκιασμένο τμήμα μας δίνει τον αριθμό των σωματίων N που έχουν ταχύτητα μεταξύ υ_x και $\upsilon_x + d\upsilon_x$ δηλαδή $dN(\upsilon_x) = \rho_1(\upsilon_x)\, d\upsilon_x$ (εφόσον το $d\upsilon_x$ είναι αρκετά λεπτό).

Σχήμα 1.13

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

απορρέουν από την φυσική, να ικανοποιεί και την συνθήκη ότι ο ολικός αριθμός των σωματίων είναι N. Ο ολικός αριθμός των σωματίων δίνεται από το εμβαδόν που βρίσκεται κάτω από την καμπύλη του σχήματος (1.13β), το οποίο βρίσκεται διαιρώντας την επιφάνεια σε μικρά ορθογώνια (γραμμοσκιασμένα τμήματα του σχήματος) και προσθέτοντας το εμβαδόν του καθενός. Μαθηματικά αυτό γράφεται ως εξής

$$N = \int_{\alpha}^{\beta} \rho_1 (\upsilon_x)\, d\upsilon_x \,, \qquad \begin{matrix} \alpha = (\upsilon_x)_{min} \\ \beta = (\upsilon_x)_{max} \end{matrix} \qquad (1.51\alpha)$$

Πρακτικά $(\upsilon_x)_{min} = -\infty$ και $(\upsilon_x)_{max} = +\infty$

Το ποσοστό $d\Gamma(\upsilon_x)$ των σωματίων τα οποία βρίσκονται μεταξύ υ_x και $\upsilon_x + d\upsilon_x$ θα είναι:

$$d\Gamma(\upsilon_x) = \frac{dN(\upsilon_x)}{N} = \frac{\rho_1(\upsilon_x)}{N} d\upsilon_x = f(\upsilon_x)\, d\upsilon_x \qquad (1.51\beta)$$

όπου η $f(\upsilon_x)\, d\upsilon_x$ μας δίνει την πιθανότητα να βρούμε ένα σωμάτιο του αερίου κάπου στον όγκο V, το οποίο να έχει ταχύτητα μεταξύ υ_x και $\upsilon_x + d\upsilon_x$. Συνεπώς η σχέση (1.30) γράφεται

$$d\,N(\upsilon_x) = N\, f(\upsilon_x)\, d\upsilon_x \qquad (1.51\gamma)$$

Το ανάλογο της εξίσωσης (1.51α) τώρα γίνεται

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(\upsilon_x)\, d\upsilon_x = 1 \qquad (1.51\delta)$$

Επειδή υποθέτουμε ότι το σύστημά μας είναι ισότροπο, δεν έχει δηλαδή προτιμητέα διεύθυνση στο χώρο, θα ισχύουν ανάλογες σχέσεις για τις συνιστώσες της ταχύτητας κατά μήκος των αξόνων υ_y και υ_z δηλ.

$$d\,N(\upsilon_y) = N\, f(\upsilon_y)\, d\upsilon_y \,, \quad d\,\Gamma(\upsilon_y) = f(\upsilon_y)\, d\upsilon_y \qquad (1.52a)$$

$$d\,N(\upsilon_z) = N\, f(\upsilon_z)\, d\upsilon_z \,, \quad d\,\Gamma(\upsilon_z) = f(\upsilon_z)\, d\upsilon_z \qquad (1.52\beta)$$

Δηλαδή η ισοτροπία συνεπάγεται ότι η κατανομή της πιθανότητας είναι $f(\upsilon_y)$ ίδια με την κατανομή της πιθανότητας $f(\upsilon_x)$ κλπ. Συνεπώς πληρούν και οι $f(\upsilon_y)$ και $f(\upsilon_z)$ τη συνθήκη (1.51δ).

Πολλές φορές δεν μας ενδιαφέρει η διεύθυνση της ταχύτητας (ιδίως εφόσον το σύστημα είναι ισοτροπικό). Συνεπώς μπορούμε να ρωτήσουμε: Πόσα σωμάτια του αερίου έχουν μέτρο ταχύτητας μεταξύ υ και υ + dυ (ανεξάρτητα από την διεύθυνση του υ); Προχωρώντας όπως πιο πάνω μπορούμε να γράψουμε

$$dN(\upsilon) = \rho(\upsilon)\, d\upsilon\,, \quad \rho(\upsilon) = \frac{dN(\upsilon)}{d\upsilon} \qquad (1.52\gamma)$$

με τη συνθήκη

$$\int_0^\infty \rho(\upsilon)\, d\upsilon = N \qquad (1.52\delta)$$

Ένα ερώτημα που λογικά γεννιέται είναι το εξής: Τι χρησιμεύουν οι $f(\upsilon_x)$, $f(\upsilon_y)$, $f(\upsilon_z)$, $\rho(\upsilon)$; (όταν είναι γνωστές)*.
Για να απαντήσουμε στο ερώτημα αυτό ας ξαναγυρίσουμε στην εξίσωση (1.51β). Τα μόρια του αερίου μπορεί να έχουν προβολή της ταχύτητας πάνω στον άξονα των x η οποία παίρνει κάθε δυνατή τιμή,

$$-\infty < \upsilon_x < \infty$$

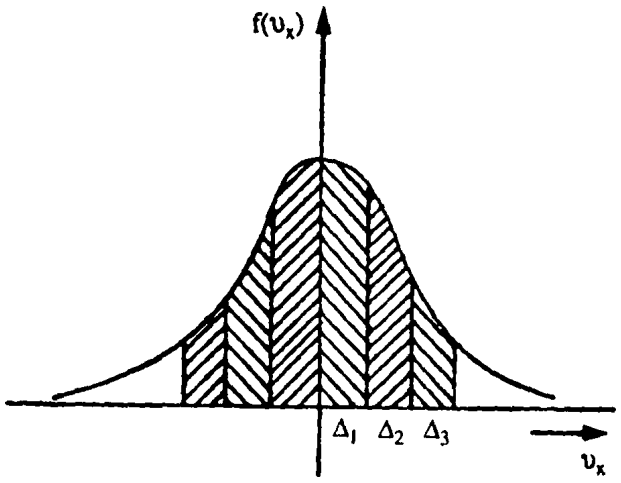
Όμως οι ταχύτητες αυτές δεν είναι όλες εξίσου πιθανές. Αν η συνάρτηση $f(\upsilon_x)$ μοιάζει όπως στο σχήμα (1.13β) παρατηρούμε ότι είναι πολύ πιο πιθανό να απαντήσουμε την τιμή $\upsilon_x = 0$ από οποιαδήποτε άλλη τιμή. Η πιθανότητα μειώνεται δηλαδή όσο απομακρυνόμαστε δεξιά και αριστερά από το $\upsilon_x = 0$. Για ένα αέριο (ή για οποιοδήποτε σύστημα της στατιστικής φυσικής) θα ήτανε αρκετό να γνώριζε κανείς την συνάρτηση που δίνει την κατανομή (πυκνότητα) της πιθανότητας (f, ρ κλπ.) με την οποία απαντιέται η μεταβολή που μας ενδιαφέρει. Όταν οι κατανομές αυτές είναι γνωστές μπορεί κανείς να βρει τη μέση τιμή της μεταβλητής που τον ενδιαφέρει καθώς και την διασπορά της από τη μέση τιμή (π.χ. την τυπική απόκλιση). Θα πρέπει λοιπόν να γενικεύσουμε την εξίσωση (1.18)**.

Ας υποθέσουμε λοιπόν ότι έχουμε διαιρέσει τον άξονα των ταχυτήτων υ_x σε πολύ μικρές λουρίδες πάχους Δ_1, Δ_2, Δ_3 ... (κοίταξε σχήμα 1.14). Τότε ο αριθμός των σωματίων που έχουν ταχύτητες που βρίσκονται μέσα στις γραμμοσκιασμένες ζώνες με βάσεις Δ_1, Δ_2, Δ_3 ... θα είναι αντίστοιχα ίσος με

$$\Delta N_1 = f_1(\upsilon_x(1))\,\Delta_1\,, \quad \Delta N_2 = f_2(\upsilon_x(2))\,\Delta_2\,, \quad \Delta N_3 = f_3(\upsilon_x(3))\,\Delta_3\,, \ldots$$

* Για τον υπολογισμό των f και ρ κοίταξε εδ. 10.4.
** Ο εξοικειωμένος με τα μαθηματικά αναγνώστης μπορεί να πάει απ' ευθείας στο παράδειγμα 5.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 1.14 *Υπολογισμός των σωματίων που έχουν ταχύτητες μέσα σ' ένα διάστημα ταχυτήτων.*

Το σημείο υ_x (1) είναι κάπου στην περιοχή Δ_1 (η ακριβής θέση του δεν έχει σημασία όταν το Δ_1 γίνεται αρκετά μικρό. Θα μπορούσε π.χ. να διαλεχτεί στο μέσο του τμήματος Δ_1). Το ίδιο ισχύει και για τα σημεία υ_x (2), υ_x (3), ... Άρα η μέση τιμή $\langle \upsilon_x^2 \rangle$ της ποσότητας υ_x^2 ορίζεται κατ' αναλογία με την εξίσωση (1.8) δηλαδή

$$\langle \upsilon_x^2 \rangle = \frac{\upsilon_x^2(1)\,\Delta N_1 + \upsilon_x^2(2)\,\Delta N_2 + \ldots + \upsilon_x^2(i)\,\Delta N_i + \ldots}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \ldots + \Delta N_i + \ldots}$$

ή συμβολικά

$$\langle \upsilon_x^2 \rangle = \frac{\sum_i \upsilon_x^2(i)\,\Delta N_i}{\sum_i \Delta N_i} = \frac{1}{N}\sum_i \upsilon_x^2(i)\,\Delta N_i$$

Η πιο πάνω σχέση γράφεται

$$\langle \upsilon_x^2 \rangle = \frac{1}{N}\sum_i \upsilon_x^2(i)\,\rho_1\left(\upsilon_x(i)\right)\,\Delta\upsilon_x(i)$$

Χρησιμοποιώντας την (1.32α) βρίσκουμε:

$$\langle \upsilon_x^2 \rangle = \sum_i \upsilon_x^2(i)\,f\left(\upsilon_x(i)\right)\,\Delta\upsilon_x(i)$$

Για τον υπολογισμό του αθροίσματος αυτού το διάστημα ορισμού της $f(\upsilon_x)$ χωρίζεται σε λουρίδες το πάχος των οποίων τείνει στο μηδέν. Με άλλα λόγια ο υπολογισμός του ανάγεται σε ένα ολοκλήρωμα κατά Rieman, δηλαδή:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΠΑΤΡΩΝ

$$\left\langle \upsilon_x^2 \right\rangle = \int_{\alpha}^{\beta} \upsilon_x^2 \, f(\upsilon_x)\, d\upsilon_x \qquad (1.53\alpha)$$

Θα πρέπει να μην ξεχνάμε ότι η $f(\upsilon_x)$ ικανοποιεί την:

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(\upsilon_x)\, d\upsilon_x = 1 \qquad (1.53\beta)$$

Η σχέση (1.53α) αποτελεί ορισμό της ποσότητας $\left\langle \upsilon_x^2 \right\rangle$ όταν δίνεται η κατανομή πιθανότητας $f(\upsilon_x)$, η οποία υπακούει στην (1.53β). Το διάστημα [α, β] είναι το διάστημα ορισμού της συνάρτησης $f(\upsilon_x)$ στο παράδειγμα του ιδανικού αερίου αυτό είναι όλη η πραγματική ευθεία από το $-\infty$ έως το $+\infty$).

Η πιο πάνω σχέση μπορεί εύκολα να γενικευτεί. Έτσι έστω μια συνάρτηση f(x) η οποία είναι μία κατανομή πιθανότητας σε ένα διάστημα [α, β] δηλ. ισχύει:

$$f(x) \geq 0 \quad , \quad \int_{\alpha}^{\beta} f(x)\, dx = 1 \qquad (1.54\alpha)$$

Έστω τώρα και μια ποσότητα A η οποία εξαρτάται από την μεταβλητή x, δηλαδή έστω A = A (x). Τότε η μέση τιμή της ποσότητας A ορίζεται ως εξής:

$$\langle A \rangle = \int_{\alpha}^{\beta} A(x) f(x)\, dx \qquad (1.54\beta)$$

Εύκολα συνάγεται ότι οι σχέσεις (1.20) και (1.21), που ίσχυαν στην περίπτωση που η μεταβλητή x έπαιρνε διακριτές τιμές, ισχύουν και στην περίπτωση της συνεχούς κατανομής πιθανοτήτων.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι η σχέση (1.54α) δεν είναι απαραίτητη. Αυτό που πρέπει να ισχύει είναι ότι

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(x)\, dx < \infty \qquad (1.54\gamma)$$

Μπορούμε να γράψουμε τότε στη θέση της (1.54β) την

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\alpha}^{\beta} A(x) f(x)\, dx}{\int_{\alpha}^{\beta} f(x)\, dx} \qquad (1.54\delta)$$

Στις εφαρμογές πολλές φορές η (1.54δ) προτιμιέται από την (1.54β). Επίσης

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\langle A^2 \rangle = \int_{\alpha}^{\beta} A^2(x)\, f(x)\, dx \;/\; \left(\int_{\alpha}^{\beta} f(x)\, dx \right) \qquad (1.54\varepsilon)$$

$$\sigma^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \qquad (1.55)$$

Καταλήγουμε λοιπόν στο παρακάτω συμπέρασμα.

Συμπέρασμα

Εφόσον η κατανομή πιθανότητας f(x) είναι γνωστή, εφόσον δηλαδή ξέρουμε ποια είναι η πιθανότητα να προκύψει ένα συγκεκριμένο αποτέλεσμα πειράματος x, η στατιστική περιγραφή του συστήματος είναι πλήρως γνωστή. Μέσες τιμές μιας οποιασδήποτε παραμέτρου η οποία εξαρτάται από την μεταβλητή x μπορεί να υπολογιστούν μέσω της εξίσωσης (1.54δ) ή ισοδύναμα από την (1.54β) εφόσον πληρούται η (1.54α). Επίσης οι αντίστοιχες αποκλίσεις μπορούν να υπολογιστούν από την (1.55α). Συγκεκριμένα, η περιγραφή του τέλειου αερίου είναι γνωστή εφόσον είναι γνωστές οι συναρτήσεις $f(\upsilon_x)$, $f(\upsilon_y)$, $f(\upsilon_z)$ ή όταν υπάρχει σφαιρική συμμετρία, η συνάρτηση $\rho(\upsilon)$ (κοίταξε εδ. 10.4).

Ας δώσουμε τώρα ένα παράδειγμα εφαρμογής των παραπάνω.

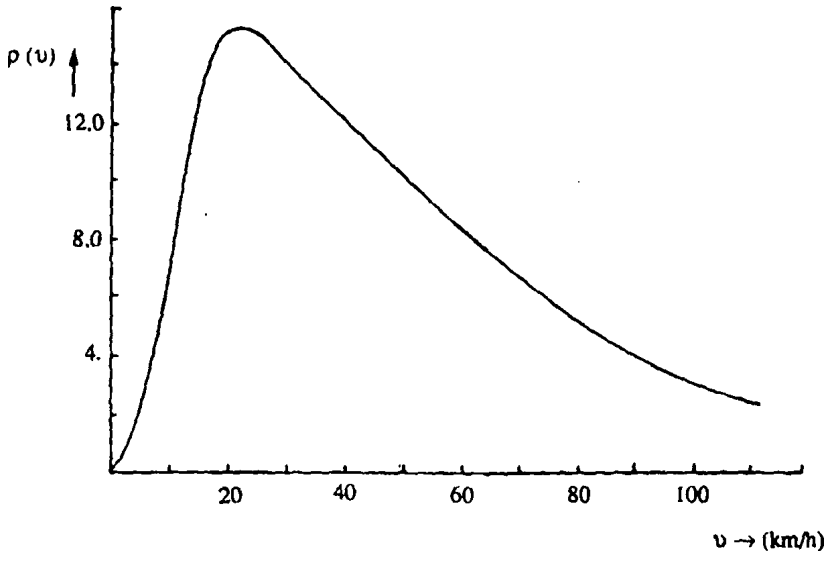
Παράδειγμα 5

Έχει υπολογιστεί ότι η πυκνότητα κατανομής των ταχυτήτων υ ενός δείγματος N = 1000 αυτοκινήτων που κινούνται σ' ένα δρόμο μιας κατεύθυνσης δίνεται από τη σχέση

$$\rho(\upsilon) = C\upsilon\, e^{-\upsilon/\upsilon_0} \quad (\upsilon_0 = 25 \text{ Km/s})$$

όπου C = σταθερά. Από τη σχέση αυτή μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε την μέση ταχύτητα $\langle \upsilon \rangle$ των αυτοκινήτων και, αν η μάζα κάθε αυτοκινήτου είναι γνωστή, π.χ. m = 2000 kg, την μέση κινητική τους ενέργεια $\langle E \rangle$.

Κατ' αρχάς παρατηρούμε ότι αν η μέγιστη ταχύτητα είναι σχετικά μεγάλη π.χ. 10 υ_0, μπορούμε να εκλάβουμε το άνω όριο πρακτικά ∞.



Σχήμα 1.15 Η πυκνότητα κατανομής ενός δείγματος αυτοκινήτων που κινούνται προς μια κατεύθυνση.

Θα πρέπει

$$\int_0^\infty \rho(\upsilon)\,d\upsilon = N$$

απ' όπου βρίσκουμε $C = N / \upsilon_0^2$. Η μορφή της $\rho(\upsilon)$ δείχνεται στο σχήμα 1.15. Η πυκνότητα πιθανότητας θα είναι ίση με

$$f(\upsilon) = \frac{\rho(\upsilon)}{N} \quad \text{ή} \quad f(\upsilon) = \frac{1}{\upsilon_0^2}\,\upsilon\, e^{-\upsilon/\upsilon_0}$$

Η $f(\upsilon)$ είναι τώρα κανονικοποιημένη, δηλ.

$$\int_0^\infty f(\upsilon)\, d(\upsilon) = 1$$

Η μέση ταχύτητα $\langle\upsilon\rangle$ θα υπολογιστεί από τη σχέση

$$\langle\upsilon\rangle = \frac{1}{\upsilon_0^2} \int_0^\infty \upsilon^2\, e^{-\upsilon/\upsilon_0}\, d\upsilon$$

απ' όπου βρίσκουμε

$$\langle\upsilon\rangle = 2\,\upsilon_0 = 50 \text{ km/h}$$

επίσης

$$\langle\upsilon^2\rangle = 3!\,\upsilon_0^2 \Rightarrow \sigma = \sqrt{6\upsilon_0^2 - 4\upsilon_0^2} = \upsilon_0\sqrt{2} \approx 35 \text{ km/h}$$

Όμοια για τη μέση κινητική ενέργεια θα έχουμε

$$\langle E\rangle = \frac{1}{2}\, m \left\langle \upsilon^2 \right\rangle = 3\, m\upsilon_0^2$$

ή

$$\langle E\rangle = 2.9 \times 10^5 \text{ J}$$

Η πιο πιθανή ταχύτητα είναι αυτή για την οποία η $\rho(\upsilon)$ έχει μέγιστο. Από τη σχέση

$$\frac{d\rho(\upsilon)}{d\upsilon} = 0$$

αμέσως βρίσκουμε ότι η ταχύτητα αυτή είναι ίση με $\upsilon = \upsilon_0 = 25$ km/h. Εύκολα επίσης υπολογίζουμε ότι το ποσοστό των αυτοκινήτων που έχουν ταχύτητες ανάμεσα στα 5 και 10 km/h, 40 και 45 km/h, και 80 και 85 km/h είναι αντίστοιχα 4.4%, 6.2%, 2.4%. Όπως περιμένουμε πάντως το μεγαλύτερο ποσοστό είναι αυτό των αυτοκινήτων που έχουν ταχύτητες ανάμεσα στα 23 και 28 km/h. Τέτοιες ταχύτητες έχει το 7.5% των αυτοκινήτων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

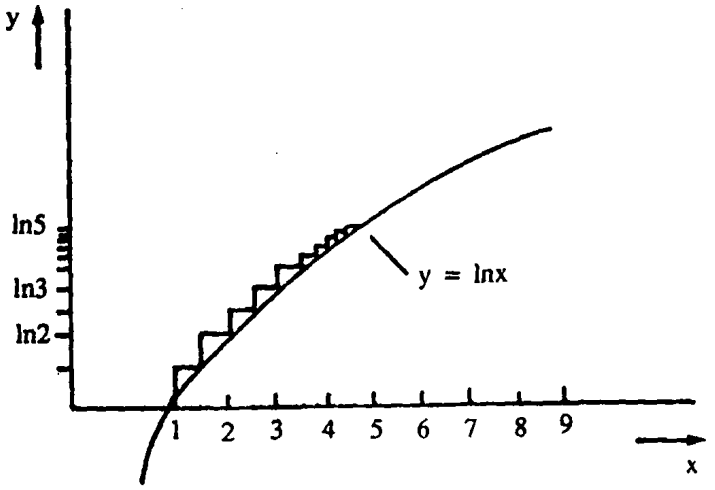
1.11. Η προσέγγιση Stirling

Στη διωνυμική κατανομή είδαμε ότι εμφανίζονται πολύ μεγάλοι αριθμοί, λόγω της χρήσης του συμβόλου N!. Γενικά το σύμβολο αυτό εμφανίζεται πολύ συχνά στη Στατιστική Φυσική, όπου το ίδιο το N είναι ήδη ένας πάρα πολύ μεγάλος αριθμός, της τάξης του 10^{23}. Επειδή ο υπολογισμός του N! είναι στην περιοχή αυτή αρκετά πολύπλοκος θα αναζητήσουμε μια αρκετά καλή προσέγγισή του.

Προς τούτο παρατηρούμε ότι

$$\ln (N!) = \ln (1 \cdot 2 \ldots \cdot N) = \ln 1 + \ln 2 + \ldots + \ln N = \sum_{i=1}^{N} \ln i \, (i - (i-1)) = \sum_{i=1}^{N} \ln i \, (\Delta i)$$

Αν παραστήσουμε γραφικά τη συνάρτηση y = lnx, τότε το πιο πάνω άθροισμα είναι ακριβώς ίσο με την επιφάνεια που βρίσκεται κάτω από την διακεκομμένη (βηματική) γραμμή του σχήματος 1.16.



Σχήμα 1.16 Γραφική παράσταση της συνάρτησης y = lnx.

Για αρκετά μεγάλο N η επιφάνεια κάτω από την βηματική γραμμή είναι με αρκετά μεγάλη προσέγγιση ίση με την επιφάνεια κάτω από την γραμμή y=ln x. Άρα

$$\ln N! \approx \int_1^N \ln x \, dx = x \ln x \Big|_1^N - \int_1^N x \, d(\ln x) = x(\ln x - 1) \Big|_1^N$$

ή

$$\ln N! = N (\ln N - 1)$$

δηλαδή

$$N! = e^{N(\ln N - 1)} = e^{-N} N^N = \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Γράφουμε λοιπόν τελικά

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad \text{ή} \quad \ln N! \approx N(\ln N - 1) \qquad (1.56\alpha)$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή σαν προσέγγιση Stirling πρώτης τάξης S_1 (N). Μια πιο ακριβής ανάλυση δίνει* (κοίταξε άσκηση 1.11).

$$N! \approx \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N \qquad (1.56\beta)$$

που είναι η προσέγγιση Stirling δεύτερης τάξης S_2(N). Απαραίτητη προϋπόθεση βέβαια τόσο για την ισχύ της (1.56α) όσο και της (1.56β) είναι να έχουμε N >> 1. Όπως βλέπουμε από τις (1.56α) και 1.56β) αν χρησιμοποιήσουμε την προσέγγιση Stirling στον υπολογισμό του lnN! δεν κάνουμε μεγάλο λάθος. Αντίθετα αν την χρησιμοποιήσουμε στον υπολογισμό του N! το λάθος είναι της τάξης O ($N^{1/2}$). Όμως το σχετικό λάθος είναι πάλι μικρό, όπως φαίνεται από τον πίνακα 1.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2. Οι προσεγγίσεις Stirling $S_1(N)$ και $S_2(N)$

N	N!	$S_1 = (N/e)^N$	$S_2 = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N$	$[(N)! - S_2(N)] / N!$
1	1	0.36787944	0.92213701	0.07786
2	2	0.54134113	1.919004400	0.04050
3	6	1.34425080	5.83620960	0.02730
4	24	4.68880360	23.50617500	0.02058
5	120	21.0560840	118.01968000	0.01651
6	720	115.64866	710.07818000	0.01378
7	5040	750.974100	4980.395800	0.011830
8	43020	5628.1290	39902.39500	0.01036
9	362880	47811.487	359539.870	0.00921
10	3628800	453999.30	3598695.700	0.00830
11	39916800	4765190.1	39615625.000	0.00754
12	479001600	547824140	475687486.00	0.00692

* Κοίταξε επίσης Ι. Δ. Βέργαδου, Μαθηματικές Μέθοδοι Φυσικής, τόμος Ι, εδ. 1.23.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η προσέγγιση Stirling είναι πολύ χρήσιμη στη Στατιστική Φυσική. Ως παράδειγμα εφαρμογής της προσέγγισης Stirling, θα δείξουμε ότι από την διωνυμική κατανομή προκύπτει η κατανομή Gauss.

1.12. Η κατανομή Gauss ως οριακή κατανομή της διωνυμικής

Θα υπολογίσουμε την έκφραση που προσεγγίζει την διωνυμική κατανομή, όταν N, n >> 1, και το n είναι κοντά στο N/2.

Στην περίπτωση αυτή θέτουμε n = (N/2) + x με |x| << N/2, οπότε παίρνουμε

$$W\left(\frac{N}{2}+x,\,N\right)=\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}+x\right)!\left(\frac{N}{2}-x\right)!} \qquad (1.57a)$$

Χρησιμοποιώντας στην συνέχεια την προσέγγιση Stirling δεύτερης τάξης έχουμε

$$W\left(\frac{N}{2}+x,\,N\right)\approx\frac{\sqrt{2\pi N}}{\sqrt{\left(2\pi\left(\frac{N}{2}+x\right)2\pi\left(\frac{N}{2}-x\right)\right)}}$$

$$\exp\left[N\ln N-\left(\frac{N}{2}+x\right)\ln\left(\frac{N}{2}+x\right)-\left(\frac{N}{2}-x\right)\ln\left(\frac{N}{2}-x\right)\right] \qquad (1.57\beta)$$

Έχουμε όμως

$$\ln(1+x)=x-\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{3}+\ldots\approx x-\frac{x^2}{2}\quad\text{για}\quad |x|<<1$$

Άρα

$$\ln\left(\frac{N}{2}+x\right)=\ln\frac{N}{2}+\ln\left(1+\frac{2x}{N}\right)\approx\ln\frac{N}{2}+\frac{2x}{N}-\frac{2x^2}{N^2}$$

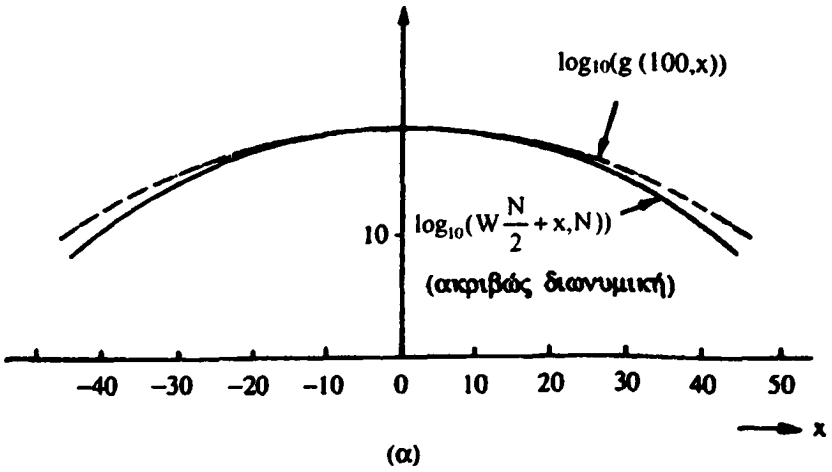
$$\ln\left(\frac{N}{2}-x\right)=\ln\frac{N}{2}+\ln\left(1-\frac{2x}{N}\right)\approx\ln\frac{N}{2}-\frac{2x}{N}-\frac{2x^2}{N^2}$$

δηλαδή

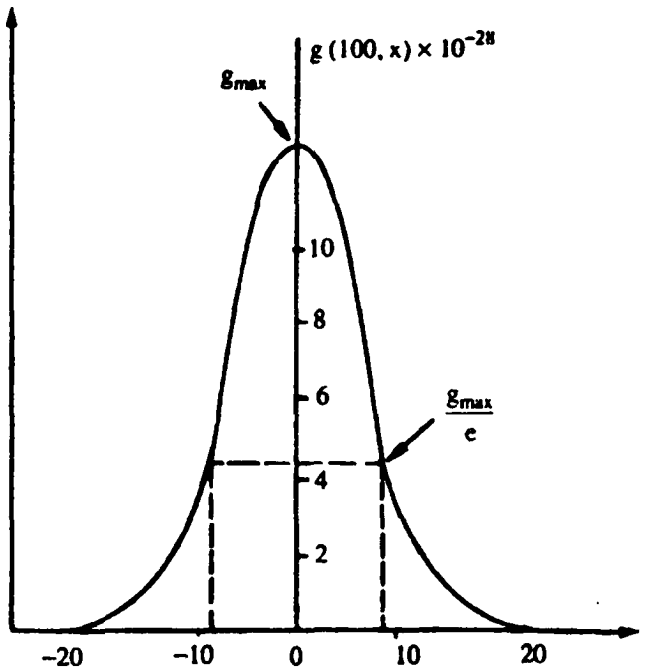
$$-\left(\frac{N}{2}+x\right)\ln\left(\frac{N}{2}+x\right)-\left(\frac{N}{2}-x\right)\ln\left(\frac{N}{2}-x\right)\approx-N\ln\frac{N}{2}-\frac{2x^2}{N}$$

Η (1.57β) επομένως γίνεται

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



(α)



(β)

Σχήμα 1.17 Γίνεται σύγκριση της W (N/2 + x, N) και της g (N, x) των εξισώσεων (1.39) και (1.54δ) αντίστοιχα, για N = 100 και $-50 < x < 50$. Ο κατακόρυφος άξονας είναι λογαριθμικός για να τονίσει την περιοχή τιμών που η προσεγγιστική έκφραση διαφέρει από την ακριβή. Αλλιώτικα η διαφορά δεν θα φαινότανε (α). Η αναπαράσταση των W (N/2 + x, N) και g (N, x) του προηγουμένου σχήματος σε γραμμική κλίμακα. (β) Στην κλίμακα αυτή δεν είναι δυνατόν να αναπαρασταθούν οι συναρτήσεις W (N/2 + x, N) και g (N, x) για τιμές του $x < -20$ και $x > 20$, καθόσον είναι πρακτικά μηδέν. Στην περιοχή $-20 < x < 20$ όπου οι συναρτήσεις είναι πρακτικά διάφορες από το μηδέν δεν είναι δυνατόν να διαφοροποιηθούν οι συναρτήσεις W (N/2 + x, N) και g (N, x) δηλαδή η κατανομή Gauss περιγράφει με καταπληκτική ακρίβεια την διωνυμική κατανομή ακόμα και για N = 100 (που δεν είναι τόσο μεγάλο). Φαντασθείτε την ακρίβεια αλλά και το πόσο σχετικά στενό θα είναι το κουδούνι γύρω από το n = N/2 όταν το N παίρνει τιμές της τάξης του αριθμού Avogadro (10^{23})! Συνεπώς η προσέγγιση Stirling είναι περισσότερο από ικανοποιητική στην Στατιστική Φυσική (β).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$W\left(\frac{N}{2}+x,\,N\right)\approx\frac{\sqrt{2\pi N}}{\sqrt{\left(2\pi\frac{N}{2}\right)^2}}\exp\left[N\ln N-N\ln\frac{N}{2}-\frac{2x^2}{N}\right]=g(N,x)\quad(1.57\gamma)$$

$$g(N,x)=\frac{2}{\sqrt{2\pi N}}2^N e^{-2x^2/N}\quad(1.57\delta)$$

$$P(N,x)=\frac{g(N,x)}{2^N}=\frac{2}{\sqrt{2\pi N}}e^{-2x^2/N}\quad(1.58\alpha)$$

Η (1.58α) μας δίνει την κατανομή πιθανότητας Gauss. Αυτή γράφεται και ως εξής

$$P(x,\sigma)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-x^2/2\sigma^2}\quad\text{(κατανομή Gauss)}\quad(1.58\beta)$$

όπου $\sigma=\sqrt{N/2}\quad(1.58\gamma)$

Η κατανομή Gauss είναι συμμετρική γύρω από το x = 0, όπως φαίνεται από το σχήμα 1.17. Στο σχήμα αυτό δείχνουμε και την συνάρτηση W (N/2 + x, N).

Στην περιοχή $-20 < x < 20$ όπου οι συναρτήσεις είναι πρακτικά διάφορες από το μηδέν δεν είναι δυνατόν να διαφοροποιηθούν οι συναρτήσεις W (N/2 + x, N) και g (N, x) δηλαδή η κατανομή Gauss περιγράφει με καταπληκτική ακρίβεια την διωνυμική κατανομή ακόμα και για N = 100 (που δεν είναι τόσο μεγάλο). Φαντασθείτε την ακρίβεια αλλά και το πόσο σχετικά στενό θα είναι το κουδούνι γύρω από το $n \approx N/2$ όταν το N παίρνει τιμές της τάξης του αριθμού Avogadro (10^{23})! Συνεπώς η προσέγγιση Stirling είναι περισσότερο από ικανοποιητική στην στατιστική φυσική.

Η πιο γενική κατανομή Gauss είναι της μορφής

$$P(x,\sigma,x_0)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2}\quad(1.58\delta)$$

τώρα

$$\langle x\rangle=x_0\quad\text{και}\quad\langle x^2\rangle-\langle x\rangle^2=\sigma^2$$

Χρησιμοποιώντας την κατανομή Gauss, θα κάνουμε κάποιους ποσοτικούς υπολογισμούς για το παραμαγνητικό υλικό του εδάφιου 1.3. Έστω λοιπόν N δίπολα και n ο αριθμός των διπόλων που δείχνουν επάνω. Θα υποθέσουμε ότι δεν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Οποιαδήποτε απόκλιση από την κατάσταση n = N/2 θα μας δώσει μια ολική μαγνήτιση για το σύνολο των N διπόλων διαφορετική από το μηδέν. Ας δούμε

με κάποια όμως συγκεκριμένα νούμερα τι πιθανότητα έχουμε να παρατηρήσουμε κάτι τέτοιο.

Ας υποθέσουμε ότι

$$x_0 = \frac{N}{2}\epsilon$$

και ενδιαφερόμαστε να βρούμε την πιθανότητα $P\left(x \geq \frac{N}{2}\epsilon\right)$

$$P\left(x \geq \frac{N}{2}\epsilon\right) = \int_{\frac{N}{2}\epsilon}^{\infty} e^{-2x^2}\, dx\, \frac{2}{\sqrt{2\pi N}}$$

θέτω $\quad \frac{x\sqrt{2}}{\sqrt{N}} = \xi$ οπότε

$$P\left(x \geq \frac{N}{2}\epsilon\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\alpha}^{\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi \;=\; \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\alpha^2} I(\alpha)$$

όπου*

$$I(\alpha) = \int_{\alpha}^{\infty} e^{-(\xi^2-\alpha^2)}\, d\xi \quad , \quad \alpha = \varepsilon\sqrt{\frac{N}{2}}$$

Θέτουμε

$$\sqrt{\xi^2 - \alpha^2} = u \;\Rightarrow\; \xi = \sqrt{u^2 + \alpha^2}$$

$$d\xi = \frac{udu}{\sqrt{u^2+\alpha^2}}$$

$$I(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-u^2}\, \frac{udu}{\sqrt{u^2+\alpha^2}} \;=\; \frac{1}{2}\int_0^{\infty} e^{-t}\, \frac{dt}{\sqrt{t+\alpha^2}}$$

Έστω ότι

$$f(t) = (t + \alpha^2)^{-1/2}$$

βρίσκουμε

$$f^{(n)}(t) = (-)^n\, \frac{(2n+1)!!}{2^n(2n+1)}\, (t+\alpha^2)^{\frac{-(2n+1)}{2}}$$

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-)^n\, \frac{(2n+1)!!}{(2n+1)\, n!\, 2^n}\, \alpha^{-(2n+1)}\, t^n$$

* Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η συνάρτηση σφάλματος (Παράρτημα Δ.)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$I(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} (-)^n \frac{(2n+1)!!}{(2n+1)\, n!\, 2^n} \alpha^{-(2n+1)} \int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt$$

$$I(\alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} (-)^n \frac{(2n+1)!!}{(2n+1)\, 2^n} \alpha^{-(2n+1)}$$

Με άλλα λόγια

$$P\left(x \geq \frac{N}{2}\epsilon\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\alpha^2}}{2\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)!!}{(2n+1)\, 2^n} \alpha^{-2n}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\alpha^2}}{2\alpha} \left(1 - \frac{1}{2\alpha^2} + \frac{3}{4\alpha^4} + \ldots\right)$$

$$P\left(x \geq \frac{N}{2}\epsilon\right) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\alpha^2}}{2\alpha}$$

Χάριν επεξήγησης ας θεωρήσουμε 1mm^3 ενός παραμαγνητικού υλικού το οποίο έχει $N \sim 2\times10^{16}$ δίπολα. Ας θεωρήσουμε $\epsilon = 10^{-7}$ δηλαδή $x_0 = 10^9$. Τότε $\alpha = 10$ και

$$P(x \geq 10^9) \approx 2.8\times10^{-45}$$

Για $\epsilon = 10^{-6}$, δηλαδή $x_0 = 10^{10}$, έχουμε $\alpha = 100$, οπότε

$$P(x \geq 10^{10}) = 2.8\times10^{-4345}$$

δηλαδή και στις /δυο περιπτώσεις η πιθανότητα να υπάρξει μη μηδενική μαγνήτιση είναι αμελητέα.

1.13. Η εύρεση της κατανομής πιθανότητας - Παράδειγμα η κατανομή Maxwell

Η εύρεση της κατανομής πιθανότητας είναι ένα κεντρικό θέμα του αντικειμένου της Στατιστικής Φυσικής και θα μας απασχολήσει λεπτομερώς στα επόμενα κεφάλαια. Μερικές από τις κατανομές αυτές βρέθηκαν χωρίς τη χρήση του σημερινού θεωρητικού οπλοστασίου και είναι προϊόντα μεγαλοφυΐας. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι κατανομή ταχυτήτων ενός ιδανικού αερίου από τον

Maxwell*. Έστω, λοιπόν, N μη αλληλεπιδρώντα σωμάτια που καταλαμβάνουν όγκο V. Ζητείται να βρεθεί η πιθανότητα να έχει ένα σωμάτιο ταχύτητα μεταξύ υ και $\upsilon + d\upsilon$ χωρίς να ενδιαφέρει σε ποια θέση βρίσκεται.

Ο Maxwell έλυσε το πρόβλημα αυτό κάτω από τις εξής παραδοχές:

1. Η κατανομή της πιθανότητας είναι ανεξάρτητη από την κατεύθυνση και είναι σφαιρικά συμμετρική.

2. Η μέση κινητική ενέργεια των μορίων του αερίου είναι ίση με 3/2 kT (εδ. 1.7). Ας ξεκινήσουμε με τη μια διάσταση, π.χ. x. Η ζητούμενη πιθανότητα $d\Gamma_x$ θα είναι

$$d\Gamma_x = f(\upsilon_x)\, d\upsilon_x$$

όπου $f(\upsilon_x)$ η ζητούμενη κατανομή. Λόγω της υπόθεσης 1 πιο πάνω, η κατανομή θα πρέπει να είναι άρτια συνάρτηση δηλαδή της μορφής $f(\upsilon_x^2)$. Επίσης η ίδια και για τις άλλες διευθύνσεις

$$d\Gamma_i = f(\upsilon_i^2)\, d\upsilon_i \qquad i = y, z$$

Έστω τώρα ότι η πιθανότητα να έχει ένα σωμάτιο ταχύτητας μεταξύ υ και $\upsilon + d\upsilon$ είναι

$$d\Gamma = g\, d^3\upsilon \quad , \quad d^3\upsilon = d\upsilon_x\, d\upsilon_y\, d\upsilon_z$$

σύμφωνα με την υπόθεση 1 η g θα πρέπει να εξαρτάται από την ταχύτητα κατά τρόπο σφαιρικά αναλλοίωτο, δηλαδή θα είναι συνάρτηση του $\upsilon^2 = \upsilon_x^2+\upsilon_y^2+\upsilon_z^2$. Άρα

$$g(\upsilon_x^2+\upsilon_y^2+\upsilon_z^2) = f(\upsilon_x^2)\, f(\upsilon_y^2)\, f(\upsilon_z^2)$$

Για ποιες συναρτήσεις f και g ισχύει η πιο πάνω σχέση εκ ταυτότητας; Ο Maxwell κατέληξε στην συνάρτηση

$$f(\upsilon_x^2) = N_x \exp(-\lambda\, \upsilon_x^2) \quad , \quad \lambda > 0$$

Το θετικό σημείο στο λ επιλέγει για να είναι η συνάρτηση πεπερασμένη καθώς $\upsilon_x \to \pm\infty$. Σύμφωνα τώρα με την υπόθεση 2

$$\frac{1}{2}\, m\langle\upsilon_x^2\rangle = \frac{1}{2}\, kT \quad \text{ή} \quad \langle\upsilon_x^2\rangle = \frac{kT}{m}$$

Όμως

$$\langle\upsilon_x^2\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon_x^2 \exp(-\lambda\, \upsilon_x^2) \;/\; \int_{-\infty}^{+0} \exp(-\lambda\, \upsilon_x^2) = \frac{1}{2\lambda}$$

* Κοίταξε Ι. Δ. Βέργαδος, Σημεία της Κινητικής Θεωρίας αερίου, Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα

$$\frac{1}{2\lambda} = \frac{kT}{m} \Rightarrow \lambda = \frac{m}{2kT}$$

Οπότε η σχέση

$$N_x \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{m\upsilon_x^2}{2kT}\right) = 1$$

συνεπάγεται την σταθερά κανονικοποίησης

$$N_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \quad \Rightarrow \quad g(\upsilon^2) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\frac{m\upsilon^2}{kT}}$$

Αυτή είναι η περιβόητη κατανομή ταχυτήτων Maxwell - Boltzman την οποία θα παράγουμε με σύγχρονες μεθόδους το κεφ. 10. Εκεί θα γίνουν και οι απαραίτητες εφαρμογές.

1.14. Η χρήση μετασχηματισμών Fourier στην εύρεση κατανομών

Πολλές φορές χρησιμοποιείται και ο μετασχηματισμός Fourier της κατανομής πιθανότητας

$$\Phi(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} f(x)\, dx$$

Τότε

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n f(x)\, dx$$

όμως

$$i^{-n} \frac{d^n \Phi}{dk^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n f(x)\, e^{-ikx}\, dx$$

δηλαδή

$$\langle x^n \rangle = i^{-n} \left.\frac{d^n \Phi(k)}{dk^n}\right|_{k=0}$$

δηλαδή η μέση τιμή δίνεται, μέσω παραγώγισης αντί ολοκλήρωσης. Για ορισμένες γνωστές συναρτήσεις f(x) και Φ(k) κοίταξε πίνακα 1.3. Η Φ(k) λέγεται και γεννήτρια συνάρτηση με την έννοια

$$\Phi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \mu_n \quad , \quad \mu_n = \langle x^n \rangle$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Κατανομή	Κατανομή ποσότητας πιθανότητας	Χαρακτηριστική συνάρτηση	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
Ομοιόμορφη	$f(x, a, b) = \begin{cases} 1/(b-a), & a \le x \le b \\ 0 & \text{αλλοιως} \end{cases}$	$\frac{e^{ibk} - e^{iak}}{(b-a)ik}$	$\langle x \rangle = \frac{a+b}{2}$	$\frac{(b-a)^2}{12}$
Διωνυμική	$f(n, N, p) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$ $n = 0, 1, 2, ..., N, \quad 0 \le p \le 1, \quad q = 1 - p$	$(q+pe^{ik})^N$	$\langle n \rangle = Np$	Npq
Poisson	$f(n, \lambda) = \frac{\lambda^n e^{-\lambda}}{n!}, \quad n = 0, 1, 2, ..., \quad \lambda > 0$	$\exp[\lambda(e^{ik}-1)]$	$\langle N \rangle = \lambda$	λ
Κανονική (Gauss)	$f(x, \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp(-(x-\mu)^2/2\sigma^2)$ $-\infty < x < \infty, \quad -\infty < \mu < \infty, \quad \sigma > 0$	$\exp(i\mu k - \frac{1}{2}\sigma^2 k^2)$	$\langle x \rangle = \mu$	σ^2
χ^2	$f(x, n) = \frac{x^{n/2-1} e^{-x/2}}{2^{n/2}\Gamma(n/2)}, \quad x \ge 0$	$(1-2ik)^{-n/2}$	$\langle x \rangle = n$	$2n$
Η κατανομή x του φοιτητή	$f(x, n) = \frac{1}{\sqrt{n\pi}} \frac{\Gamma[(n+1)/2]}{\Gamma(n/2)} \left(1 + \frac{x^2}{n}\right)^{-(n+1)/2}$ $-\infty < x < \infty$, το n δεν είναι αναγκαστικά ακέραιος	–	$\langle x \rangle = 0$ για $n \ge 2$	$n/(n-2)$ για $n \ge 3$
Κατανομή Γάμμα	$f(x, \lambda, n) = \frac{x^{n-1} \lambda^n e^{-\lambda x}}{\Gamma(n)}, \quad 0 < x < \infty,$ το n δεν είναι αναγκαστικά ακέραιος	$(1-ik/\lambda)^{-n}$	$\langle x \rangle = n/\lambda$	n/λ^2

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3. Μερικές κοινές συναρτήσεις κατανομής πιθανότητας $f = P(x)$. Δίνονται επίσης οι αντίστοιχες εκφράσεις μέσης τιμής και διασποράς καθώς και οι χαρακτηριστικές συνάρτησης $\Phi(k) = \tilde{f}(k)$. $\Gamma(x)$ είναι η συνάρτηση Γάμμα ($\Gamma(x) = (x-1)!$). $\Phi(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} f(x)\, dx$ είναι ο μετασχηματισμός Fourier της f. Η μεταβλητή είναι μη x (ή k) και τα υπόλοιπα σύμβολα είναι παράμετροι. (Από το: Review of Particle Properties, Phys. Rev. D50 (1994) 1173).

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να αποδειχθεί ότι στο παράδειγμα του εδαφίου 1.2 ισχύει $P(N/2) > P(n)$ για κάθε N και κάθε $n \neq N/2$.
2. Να υπολογιστεί η τυπική απόκλιση σ για το παραμαγνητικό υλικό του εδαφίου 1.3 όταν η πιθανότητα για ένα δίπολο να έχει σπιν «επάνω» είναι ίση με $p (\neq 1/2)$.
3. Ρίχνουμε στον αέρα δυο νομίσματα. Να βρεθεί τι πιθανότητα έχουμε να παρατηρήσουμε κάθε δυνατό αποτέλεσμα. Αν τα νομίσματα που ρίχνουμε είναι N, όπου N>>, ποιο είναι το πιο πιθανό αποτέλεσμα της ρίψης; Ποια είναι στην περίπτωση αυτή η πιο χαώδης κατάσταση και ποιες οι πιο τακτικές καταστάσεις;
4. Ένα αέριο αποτελείται από N διακρίσιμα μόρια που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Το αέριο βρίσκεται απομονωμένο μέσα σ' ένα δοχείο όγκου V, κάθε μόριο δε έχει την ίδια πιθανότητα να βρεθεί σ' οποιοδήποτε σημείο του όγκου αυτού. Αν διαιρέσουμε το δοχείο σε K ίσα τμήματα όγκου V_0 το καθένα (έτσι ώστε $V_0 = V/K$):
   i) Να βρεθεί η πιθανότητα p ένα μόριο να βρίσκεται σ' ένα από τα παραπάνω τμήματα.
   ii) Να βρεθεί ο μέσος αριθμός μορίων $\langle n \rangle$ στο ίδιο τμήμα, όπως και η τυπική απόκλιση (Δn).
5. N μόρια κινούνται πάνω σε μια ευθεία. Αν x είναι η απόσταση ενός μορίου από ένα σημείο A της ευθείας που χρησιμεύει σαν αρχή μέτρησης των αποστάσεων $(-\alpha \leq x \leq \alpha)$ τότε να δειχθεί ότι ο αριθμός dN των μορίων που βρίσκονται ανάμεσα στα σημεία x και x + dx δίνεται από τη σχέση

$$dN = \frac{\alpha N}{\pi (\alpha^2 + x^2)} dx$$

   όπου α = σταθ. Να βρεθεί η μέση απόσταση ενός μορίου από το σημείο A, όπως και η τυπική απόκλιση (Δx).
6. Η κατανομή ταχυτήτων N κινητών που προσεγγίζονται αντίστοιχα από N υλικά σημεία και περιέχονται σ' έναν όγκο V δίνεται από τη σχέση

$$f(\upsilon) = \begin{cases} C\upsilon^2 & 0 < \upsilon < \alpha \\ 0 & \upsilon > \alpha \end{cases}$$

   όπου C και α σταθερές. Να υπολογιστεί η μέση κινητική ενέργεια ενός κινητού όπως και η πιο πιθανή τιμή της ποσότητας αυτής. Το κάθε κινητό έχει την ίδια μάζα m.
7. Θεωρείστε ένα κινητό το οποίο μπορεί να κινείται πάνω σε ένα ευθύγραμμο τμήμα AB μήκους 2ℓ. Η πιθανότητα να βρούμε το κινητό πέρα από τα σημεία A και B είναι μηδέν, ενώ η πιθανότητα να το βρούμε σε κάποιο σημείο

ανάμεσα στα Α και Β είναι ίση ακριβώς με την πιθανότητα να το βρούμε σε ένα οποιοδήποτε άλλο σημείο. Δηλαδή θεωρώντας το σημείο Α σαν αρχή μέτρησης, θα έχουμε $P(x) = 0$ για $x < 0$ ή $x > 2\ell$ και $P(x) = C$ για $0 < x < 2\ell$. Να βρεθεί η τυπική απόκλιση Δx της μεταβλητής x.

8. Ποια είναι η πιο πιθανή απόσταση στην οποία μπορεί να βρεθεί μετά από N βήματα ο μεθυσμένος του παραδείγματος 1 του εδαφίου 1.10;

9. Ποια είναι η λιγότερο πιθανή κατανομή χαρτιών στους τέσσερις παίκτες του παραδείγματος 2 του εδαφίου 1.10 και τι πιθανότητα έχει αυτή να παρατηρηθεί;

10. Ένας πίθηκος πατάει τα πλήκτρα μιας γραφομηχανής τυχαία και χωρίς ένα χτύπημα να επηρεάζεται από το προηγούμενο. Η γραφομηχανή έχει 25 πλήκτρα. Τα 24 γράμματα του αλφαβήτου και ένα διάστημα.

α) Τι είναι πιο πιθανό να συμβεί μετά από 37 χτυπήματα. Ο πίθηκος να γράψει τη φράση
«πέτυχα στις εξετάσεις της στατιστικής» ή τα γράμματα
«αφχτυνμσαβδεζκλμνξορωχψδεηιθμνοπξμπρτ» στην σειρά που δίνονται

β) Αν υποθέσουμε ότι ο πίθηκος πατάει ένα πλήκτρο κάθε δευτερόλεπτο, τι πιθανότητα έχει να σχηματίσει την παραπάνω φράση σε διάστημα ενός έτους;

γ) Επί πόσα χρόνια πρέπει να γράφει στην μηχανή ο πίθηκος ώστε η πιθανότητα να γραφεί η παραπάνω φράση να είναι της τάξης του 50%;

11. α) Να αποδειχθεί με τη μέθοδο της επαγωγής η σχέση

$$N! = \int_0^\infty t^N e^{-t}\, dt$$

β) Χρησιμοποιώντας τη σχέση αυτή να αποδείξετε την δεύτερης τάξης προσέγγιση Stirling S_2 (N). (Κοίταξε και ΜΜΦ, τόμος Ι, εδ. 1.23).

12. Σύμφωνα με όσα είπαμε στο εδάφιο 1.2 ένα ιδανικό αέριο τείνει να καταλάβει όλο το διαθέσιμο όγκο στον οποίο βρίσκεται γιατί αυτό το οδηγεί σε μια τελική κατάσταση η οποία είναι πολύ πιο πιθανή να παρατηρηθεί απ' όλες τις άλλες. Αν θεωρήσουμε τώρα ένα σύστημα το οποίο δεν είναι ιδανικό, αλλά ανάμεσα στα μόρια που το αποτελούν αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις, όπως για παράδειγμα ανάμεσα στα μόρια ενός πολύ μεγάλου αστρικού νέφους, τότε το σύστημα αυτό έχει την τάση να συστέλλεται. Μπορείτε με πολύ ποιοτικά επιχειρήματα να δείξετε γιατί η τελική κατάσταση ενός τέτοιου συστήματος είναι και πάλι η πιο πιθανή να παρατηρηθεί;

13. Ένα ιδανικό αέριο αποτελείται από N μόρια και έχει απορροφηθεί σ' ένα επίπεδο τετράγωνο πλευράς ℓ.

i) Αν E είναι η ολική κινητική ενέργεια των μορίων του αερίου να βρεθεί η καταστατική εξίσωση που αυτό υπακούει.

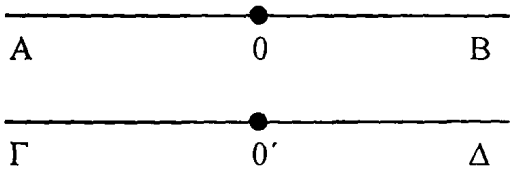
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ii) Να αποδειχθεί ότι ο αριθμός ΔΝ των σωματίων που χτυπάνε ένα τμήμα μήκους σ της πλευράς του τετραγώνου στην μονάδα του χρόνου είναι ίσος με

$$\Delta N = \frac{N\sigma\langle\upsilon\rangle}{\ell^2}$$

όπου $\langle\upsilon\rangle$ η μέση ταχύτητα των μορίων.

14. Δύο καθόλα όμοια ρομπότ κινούνται τελείως ανεξάρτητα το ένα από το άλλο πάνω σε δύο παράλληλες ευθείες ΑΒ και ΓΔ, όπως δείχνει το σχήμα 1.18. Το κάθε ρομπότ έχει πιθανότητα $p_+ = 2/3$ να κάνει ένα βήμα εμπρός και $p_- = 1/3$ να κάνει ένα βήμα πίσω. Το μήκος κάθε βήματος είναι ίσο με ℓ_0 και κάθε βήμα γίνεται στην αρχή κάθε δευτερολέπτου. Στην αρχή των χρόνων τα ρομπότ βρίσκονται στα σημεία Ο και Ο΄ αντίστοιχα, ώστε η οριζόντια απόστασή τους να είναι ίση με μηδέν.



Σχήμα 1.18

α) Να υπολογιστεί η πιθανότητα ώστε μετά από χρόνο 20 sec το πρώτο ρομπότ να απέχει 10 βήματα από το σημείο Ο και το δεύτερο −10 βήματα από το σημείο Ο΄ έτσι ώστε η οριζόντια απόστασή τους να είναι ίση με 20 βήματα.

β) Ποια είναι η πιο πιθανή απόσταση των δυο ρομπότ μετά από 100 yr; (1 yr = 3.1536×10^7 sec).

15. Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι αληθινές και ποιες όχι; Δικαιολογείστε την απάντησή σας.

i) Σ' ένα παιχνίδι τάβλι, ο ένας από τους δυο παίκτες έφερε επί 10 φορές συνεχώς εξάρες.

ii) Ας υποθέσουμε ότι τα τρία μόρια του παραδείγματος 1.2 δεν είναι ανεξάρτητα αλλά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Τότε η πιθανότητα να βρούμε και τα τρία μόρια στο αριστερό τμήμα είναι διαφορετική από 12.5%.

iii) Εάν η κρούση των μορίων του παραδείγματος 1.7 με τα τοιχώματα του δοχείου δεν είναι ελαστική, τότε η πίεση που θα μετρήσει ένα μανόμετρο τοποθετημένο σε μια πλευρά του δοχείου θα είναι μεγαλύτερη από την πίεση που δίνει η σχέση (1.11).

16. Θεωρείστε το παράδειγμα του εδαφίου 1.2. Χρησιμοποιώντας το γεγονός ότι για μεγάλα Ν η διωνυμική κατανομή γίνεται μια κατανομή Gauss να αποδείξετε ότι η πιο πιθανή τιμή του n είναι N/2. Ποιά είναι η σχετική απόκλιση $\sigma_{\sigma\chi}(n)$;

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2
Ο ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής αποτελεί μια άλλη διατύπωση του νόμου διατήρησης της ενέργειας, εισάγοντας την έννοια της θερμότητας. Πιο συγκεκριμένα ο νόμος αυτός μας δίνει μια σχέση ανάμεσα στην θερμότητα και το μηχανικό έργο απ' την μια μεριά τα οποία ανταλλάσσει ένα σύστημα σε μια μεταβολή, και στην εσωτερική του ενέργεια απ' την άλλη.

Θα αρχίσουμε την μελέτη του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής δίνοντας κάποιους χρήσιμους για τη συνέχεια ορισμούς.

2.1. Είδη αλληλεπιδράσεων και τοιχωμάτων

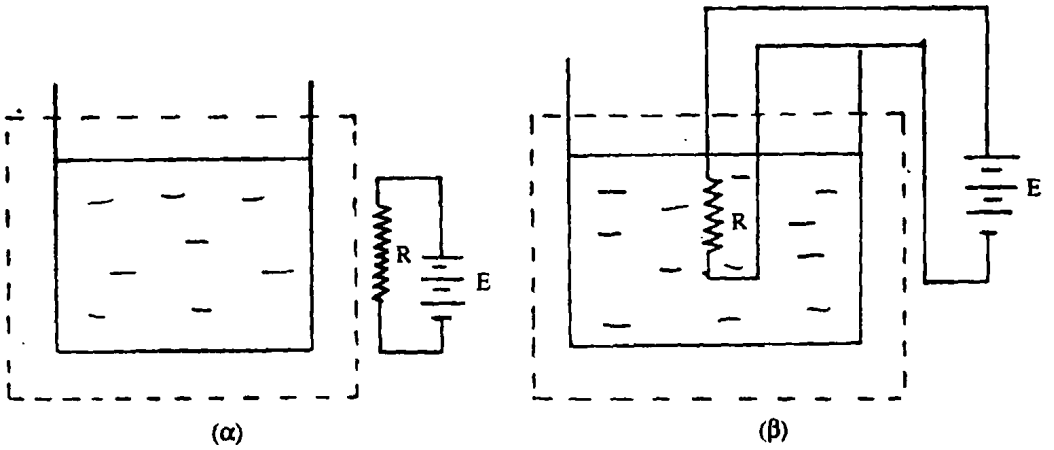
Θερμική αλληλεπίδραση. Παρόλο που η έννοια της θερμικής αλληλεπίδρασης είναι μια από τις πιο βασικές έννοιες, στην φυσική έχουμε αρκετή δυσκολία να την ορίσουμε, ακριβώς γιατί για να κάνουμε κάτι τέτοιο προϋποτίθεται ότι έχουμε τελείως ξεδιαλύνει τι είναι μηχανική αλληλεπίδραση. Έτσι, λέγοντας ότι **θερμική αλληλεπίδραση είναι η ανταλλαγή ενέργειας η οποία δεν είναι μηχανικής φύσης** αποτεινόμαστε περισσότερο στην δυνατότητα της εμπειρίας να ξεχωρίσει τις δυο αυτές μορφές αλληλεπίδρασης ή τις γνώσεις μας από τη βασική φυσική και λιγότερο σ' έναν αυστηρό ορισμό.

Σαν παραδείγματα μηχανικής αλληλεπίδρασης αναφέρουμε την εξάσκηση δύναμης πάνω στο έμβολο του συστήματος του σχήματος 1.7, την βαρυτική αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δυο υλικά σώματα, την ηλεκτρομαγνητική αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δυο φορτισμένα σώματα κλπ. Επίσης το λιώσιμο μιας ποσότητας πάγου, που βρίσκεται σ' ένα δοχείο Dewar (Thermos), έτσι ώστε να μην παίρνει ενέργεια από πουθενά εκτός από το ανακάτεμα μ' ένα κουτάλι, οφείλεται σε μηχανική αλληλεπίδραση. Αντίθετα, το λιώσιμο μιας άλλης ποσότητας πάγου που βρίσκεται σ' ένα μεταλλικό δοχείο εκτεθειμένο στις καλοκαιρινές ηλιακές ακτίνες οφείλεται σε θερμική και όχι σε μηχανική αλληλεπίδραση. Το λιώσιμο δηλαδή στη δεύτερη αυτή περίπτωση οφείλεται στη θερμότητα που παίρνει ο πάγος από το περιβάλλον του.

Με βάση λοιπόν την εμπειρία που έχουμε απ' την μηχανική μπορούμε να διακρίνουμε σχετικά εύκολα στην πράξη την θερμική απ' την μηχανική αλληλεπίδραση. Αυτό όμως δεν είναι πάντα εύκολο. Γι' αυτό, προσπαθώντας να γίνουμε λίγο πιο αυστηροί, αλλά και πάλι τελείως χοντρικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι η ανταλλαγή της ενέργειας κατά τη θερμική αλληλεπίδραση γίνεται κατά τρόπο τυχαίο και όχι οργανωμένο. Όμως ο ορισμός αυτός προϋποθέτει ότι έχουμε τη δυνατότητα να κάνουμε μια μικροσκοπική αντιμετώπιση του προβλήματος της ανταλλαγής της ενέργειας. Στο σημείο αυτό όμως, όπως και σε πολλά άλλα, η Στατιστική Φυσική, θα βοηθήσει σημαντικά.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το γεγονός ότι η ανταλλαγή ενέργειας κατά τη θερμική αλληλεπίδραση γίνεται ανάμεσα στο σύστημα που εξετάζουμε και στο περιβάλλον του κατά τυχαίο κι όχι οργανωμένο τρόπο, συνεπάγεται ότι ανάμεσα στα δυο αυτά (σύστημα και περιβάλλον) υπάρχει μια διαφορά θερμοκρασίας. Αυτό βέβαια προϋποθέτει, στη συνέχεια, ότι έχουμε ορίσει με σαφήνεια τα όρια του συστήματός μας και του περιβάλλοντός του. Έτσι, αν υποθέσουμε ότι η διακεκομμένη γραμμή του σχήματος 2.1 καθορίζει αυτά τα όρια, στο μεν σύστημα του σχήματος 2.1β προσφέρουμε ηλεκτρικό (μηχανικό) έργο, στο δε σύστημα του σχήματος 2.1α προσφέρουμε θερμότητα.



Σχήμα 2.1 *Ενώ στην πρώτη περίπτωση προσφέρουμε στο σύστημα θερμότητα (α), στην δεύτερη προσφέρουμε μηχανικό έργο (β).*

Είδη τοιχωμάτων. Όπως ξέρουμε, η αρχή της διατήρησης της ενέργειας είναι μια πολύ βασική και χρήσιμη έννοια της φυσικής. Η αρχή αυτή θα πρέπει βέβαια να ισχύει τόσο στο μικρόκοσμο όσο και στον μακρόκοσμο. Στις μέρες μας έχει επικρατήσει να διατυπώνεται η αρχή αυτή για τον μικρόκοσμο και να συνάγεται για τον μακρόκοσμο. Στα πειράματα που είμαστε υποχρεωμένοι να μετρήσουμε την ενέργεια υπάρχει πάντα ο κίνδυνος μια μορφή ενέργειας να μας διαφεύγει, όπως π.χ. διέφευγε αρχικά η ενέργεια του νετρίνου στην β– μεταστοιχείωση. Άλλοτε πάλι χρειάζεται να εισάγουμε νέες, άγνωστες πριν, μορφές ενέργειας, όπως π.χ. η ενέργεια μάζας που εισήγαγε ο Einstein με την θεωρία της σχετικότητας. Όπως όμως και να έχει το πράγμα, στα πειράματα αυτής της μορφής είναι απαραίτητη η έννοια του τοιχώματος από γυαλί ή από μέταλλο, για παράδειγμα, όσον αφορά στη μεταφορά ενέργειας διαμέσου του. Επειδή στην θερμοδυναμική η διαφοροποίηση μεταξύ τοιχωμάτων είναι πράγματι πολύ σημαντική. παραθέτουμε στη συνέχεια τα διάφορα είδη τοιχωμάτων που συναντάμε στον κλάδο αυτό της φυσικής.

Αδιαβατικό λέγεται το τοίχωμα που δεν επιτρέπει τη θερμική αλληλεπίδραση ενός συστήματος με το περιβάλλον. Ένα τέτοιο τοίχωμα μπορεί άλλοτε να επιτρέπει την ανταλλαγή μηχανικής ενέργειας και άλλοτε όχι. Όταν δεν την επιτρέπει θα λέγεται *περιοριστικό.*

Διαθερμικό λέγεται το τοίχωμα που επιτρέπει την θερμική αλληλεπίδραση. Ένα μεταλλικό τοίχωμα είναι π.χ. διαθερμικό, μιας και τα μέταλλα είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας.

Κλειστό λέγεται, τέλος, το τοίχωμα που δεν επιτρέπει ούτε ανταλλαγή ενέργειας, ούτε ανταλλαγή (μεταβολή) όγκου, ούτε ανταλλαγή σωματίων του συστήματος που μελετάμε με το περιβάλλον.

2.2. Διατύπωση του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής

Από την μηχανική ξέρουμε ότι το στοιχειώδες έργο dW ορίζεται μέσα από την σχέση

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\ell = F\, d\ell \cos\theta \qquad (2.1\alpha)$$

όπου **F** η δύναμη, $d\ell$ η απειροστή μετατόπιση, και θ η γωνία των ανυσμάτων **F** και $d\ell$. Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση πάνω σε μια διαδρομή $A \rightarrow B$ παίρνουμε

$$W(A \rightarrow B) = \int_{\Gamma(A \rightarrow B)} \mathbf{F} \cdot d\ell \qquad (2.1\beta)$$

όπου Γ ο συγκεκριμένος δρόμος που μας φέρνει απ' το Α στο Β.

Αν υποθέσουμε ότι ένα σύστημα αλληλεπιδρά με το περιβάλλον του με μια δύναμη F, τότε από τα παραπάνω προκύπτει ότι το έργο αυτής της δύναμης δεν είναι μια χαρακτηριστική παράμετρος του συστήματος, μιας και εξαρτάται όχι μόνον απ' τα ακραία σημεία Α και Β της διαδρομής που διαγράφει το σύστημα, αλλά και από το συγκεκριμένο δρόμο που ακολουθιέται. Το έργο επομένως *χαρακτηρίζει μια μεταβολή και όχι μια κατάσταση του συστήματος*. Σε ορισμένες, βέβαια, περιπτώσεις ξέρουμε ότι το έργο μιας δύναμης μπορεί να είναι ανεξάρτητο του δρόμου. Τότε η δύναμη λέγεται *διατηρητική* ή *συντηρητική*. Τέτοιες δυνάμεις είναι οι βαρυτικές, οι ηλεκτροστατικές κλπ. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να ορίσουμε μια ποσότητα η οποία χαρακτηρίζει την κατάσταση του συστήματος, π.χ. τη μεταβολή της δυναμικής ενέργειας $dE_{\delta\upsilon\nu.}$ που προκαλεί μια διατηρητική δύναμη ως εξής:

$$dE_{\delta\upsilon\nu.} = \mathbf{F} \cdot d\ell \Rightarrow (E_{\delta\upsilon\nu.})_B - (E_{\delta\upsilon\nu.})_A = \int_A^B \mathbf{F} \cdot d\ell$$

Στην εξίσωση αυτή δεν είναι απαραίτητο να ορίσουμε ακριβώς το δρόμο $A \rightarrow B$ που ακολουθεί το σύστημα. Αρκεί να ξέρουμε τα δυο άκρα Α και Β του δρόμου αυτού.

Έχοντας υπενθυμίσει τα παραπάνω από την Βασική Φυσική, προχωράμε τώρα στην διατύπωση του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής. Ο νόμος αυτός, όπως και οι άλλοι δύο νόμοι της θερμοδυναμικής, δεν απαντιέται με την ίδια πάντα διατύπωση στη βιβλιογραφία, αλλά με διαφορετικές (ισοδύναμες φυσικά) διατυπώσεις. (Κοίταξε για παράδειγμα την άσκηση 2).

Ας θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα θερμοδυναμικό σύστημα το οποίο ακολου-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

θεί μια **αδιαβατική μεταβολή,** δηλ. σ' όλη τη διάρκεια της μεταβολής το σύστημα είναι μέσα σ' ένα αδιαβατικό τοίχωμα. Ο 1ος θερμοδυναμικός νόμος μας λέει ότι: «Το μηχανικό έργο που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί μια αδιαβατική μεταβολή εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από τη σειρά των ενδιάμεσων βημάτων, δηλαδή από το δρόμο». Συνεπώς, στην περίπτωση αυτή μπορεί να οριστεί μια μεταβλητή (παράμετρος) του συστήματος, την οποία θα καλούμε *εσωτερική ενέργεια U*, ως εξής:

$$\Delta U = U_B - U_A = \begin{cases} -W_{\alpha\delta.}\ (A \to B) & \text{αν η μεταβολή } A \to B \text{ επιτρέπεται} \\ +W_{\alpha\delta.}\ (B \to A) & \text{αν η μεταβολή } B \to A \text{ επιτρέπεται} \end{cases}$$

δηλαδή

$$U_B - U_A + W_{\alpha\delta.}\ (A \to B) = 0 \qquad (2.2\alpha)$$

ή για στοιχειώδεις μεταβολές

$$dU + dW_{\alpha\delta} = 0 \qquad (2.2\beta)$$

Η εξ. (2.2β) δίνει μια διατύπωση του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής για συστήματα αδιαβατικά μονωμένα, με την εισαγωγή μιας σημαντικής έννοιας, της εσωτερικής ενέργειας U του συστήματος.

Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητο να γίνει μια συμφωνία για τα σημεία. Έτσι, θα θεωρούμε το έργο *θετικό* εφόσον *παράγεται* από το σύστημα, και *αρνητικό* εφόσον *απορροφάται* από το σύστημα. Συνεπώς όταν το σύστημα παράγει έργο και είναι αδιαβατικά μονωμένο έχουμε $U_B - U_A < 0$ ή $U_B < U_A$ δηλαδή η εσωτερική ενέργεια του συστήματος ελαττώνεται. Αντίθετα όταν το σύστημα απορροφά έργο, η εσωτερική του ενέργεια θα αυξάνει, δηλαδή $U_B > U_A$. (Αξίζει να τονίσουμε ότι αρκετοί συγγραφείς κάνουν την εντελώς αντίθετη συμφωνία)*.

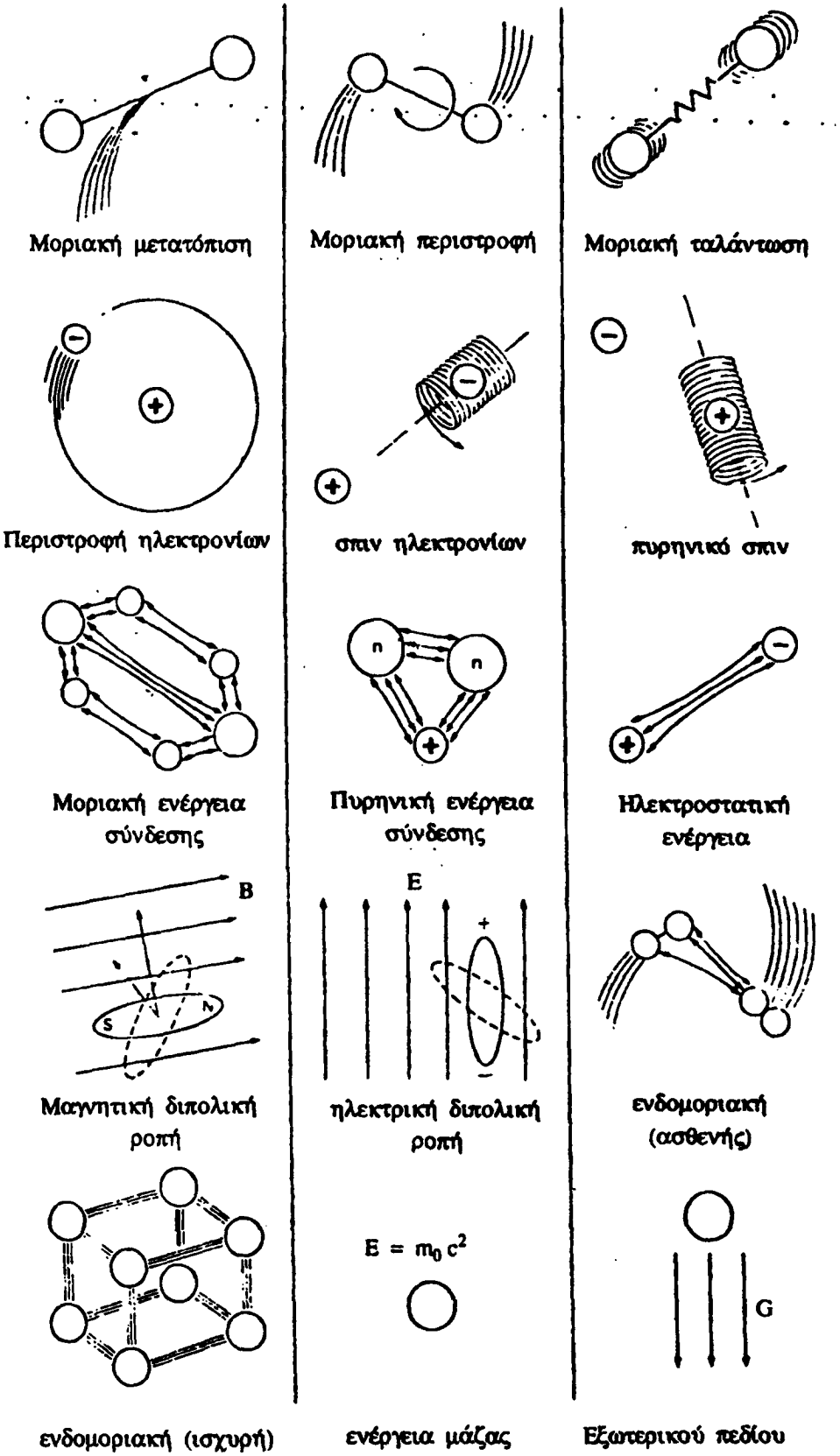
Στη στατιστική μηχανική η εσωτερική ενέργεια δεν είναι παρά η μέση ενέργεια που προκύπτει από την κινητική και δυναμική ενέργεια των δομικών στοιχείων που χτίζουν το σύστημα. Στο σχήμα 2.2 δείχνουμε μερικές συνεισφορές στην εσωτερική ενέργεια ενός αερίου, που είναι απόρροια των ιδιοτήτων που έχουν τα μόριά του.

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα ότι το αέριο που εξετάζουμε αποτελείται από διατομικά μόρια, τα οποία μπορούν να κάνουν τις κινήσεις που δείχνουν η πρώτη εικόνα κάθε μιας από τις τρεις στήλες του σχήματος 2.2, δηλαδή μοριακή μετατόπιση, περιστροφή και ταλάντωση. Τότε αν X, Y, Z είναι οι συντεταγμένες του κέντρου μάζας του μορίου, r, θ, φ οι σφαιρικές συντεταγμένες της σχετικής θέσης του ενός ατόμου ως προς το άλλο, r_0 η απόσταση ισορροπίας, και M και m οι μάζες των δυο ατόμων, από την κλασσική φυσική γνωρίζουμε ότι η εσωτερική ενέργεια του μορίου θα δίνεται από την σχέση

$$\varepsilon = \left\{ \frac{1}{2}(m+M)\,(X^2+Y^2+Z^2) + \frac{1}{2}\frac{mM}{M+m}\,(r^2+r^2\theta^2+r^2\sin\theta\,\varphi^2) + \frac{1}{2}K(r-r_0)^2 \right\}$$

* Π.χ. F. Mandl, Στατιστική Φυσική. Εκδόσεις Πνευματικού.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

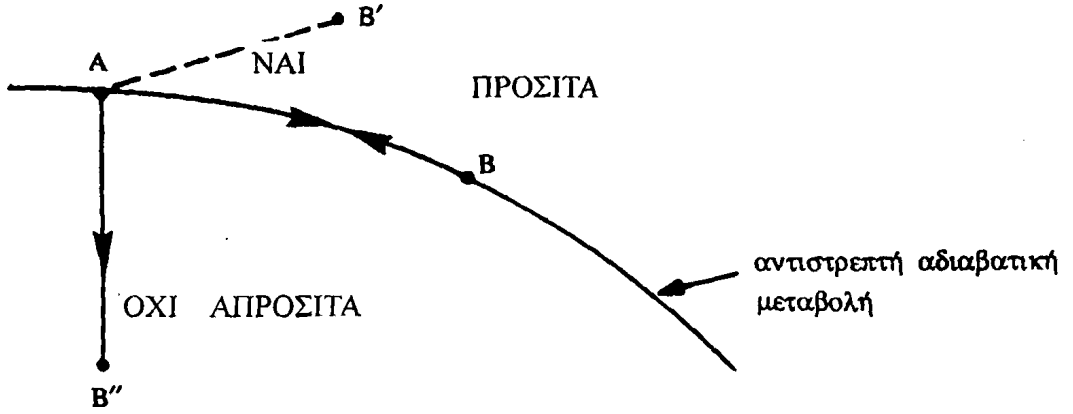


Σχήμα 2.2 Διάφορες μικροσκοπικές μορφές ενέργειας που συμβάλλουν στην εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Κ είναι σταθερά του ελατηρίου που αντιστοιχεί στην δύναμη που αναπτύσσεται ανάμεσα στα δύο άτομα.

Τελειώνοντας το εδάφιο αυτό να σημειώσουμε ότι, καθώς θα δούμε αργότερα (εδ. 3.2), είναι δυνατό να έχουμε μια αδιαβατική μεταβολή η οποία μας πηγαίνει απ' το Α στο Β ή απ' το Β στο Α αλλά όχι και τα δυο μαζί. Όταν τόσο η μεταβολή Α→Β όσο και η μεταβολή Β→Α μπορούν να πραγματοποιηθούν, τότε η μεταβολή θα λέγεται **αδιαβατική αντιστρεπτή**. Στο σχήμα 2.3 η καμπύλη $A \rightleftarrows B$ που παριστάνει μια τέτοια μεταβολή χωρίζει το χώρο σε αδιαβατικά προσιτά και αδιαβατικά απρόσιτα μέρη.



Σχήμα 2.3 Η μεταβολή Α→Β′′ μπορεί να λάβει χώρα, όχι όμως και η μεταβολή Α→Β′. Οι μεταβολές Α→Β και Β→Α μπορούν να λάβουν κι οι δυο χώρα.

2.3. Θερμότητα

Για αδιαβατικές μεταβολές Α→Β είδαμε ότι ισχύει

$$U_B - U_A + W_{\alpha\delta.}(A \rightarrow B) = 0 \quad \text{ή} \quad dU + dW_{\alpha\delta.} = 0$$

Όταν μια μεταβολή δεν είναι αδιαβατική, τότε προφανώς γενικά θα ισχύει

$$U_B - U_A + W(A \rightarrow B) \neq 0$$

Με τι ισούται τώρα το αριστερό μέλος της σχέσης αυτής; Στην περίπτωση αυτή το θέτουμε ίσο με μια ποσότητα Q (Α→Β) που εξαρτάται όπως και το έργο απ' την μεταβολή Α→Β. Έτσι *ορίζεται η θερμότητα* που απορροφά ή εκπέμπει το σύστημα, στην παραπάνω μεταβολή. Δηλαδή γράφουμε

$$Q(A \rightarrow B) \underset{\text{ορ}}{\equiv} U_B - U_A + W(A \rightarrow B) \qquad (2.3)$$

Η εξίσωση (2.3) αποτελεί το θερμοδυναμικό ορισμό της θερμότητας που ανταλλάσσεται κατά την μη αδιαβατική μεταβολή Α→Β.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εδώ πρέπει να επιστήσουμε την προσοχή του αναγνώστη στο ότι όλες οι ποσότητες της (2.3) αναφέρονται στο σύστημα. Άρα επανερχόμαστε στην συμφωνία που έχουμε κάνει για τα σημεία. Αυτή συνεπάγεται ότι $Q > 0$ όταν το σύστημα απορροφά θερμότητα, ενώ $Q < 0$ όταν το σύστημα δίνει θερμότητα.

Η πορεία που ακολουθήσαμε παραπάνω ήταν ο ορισμός της εσωτερικής ενέργειας για αδιαβατικά συστήματα και στην συνέχεια ο ορισμός της θερμότητας για συστήματα μη αδιαβατικά μονωμένα. Αν όμως ορίσουμε την θερμότητα ανεξάρτητα από το έργο και την εσωτερική ενέργεια, π.χ. με θερμιδομετρικές μεθόδους, όπως γίνεται στο Γυμνάσιο, η εξίσωση (2.3) αποτελεί την διατύπωση του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου για οποιοδήποτε σύστημα. Από την εξίσωση αυτή βλέπουμε ότι όταν προσφέρουμε σε ένα σύστημα μηχανικό έργο ή αυξάνεται η εσωτερική του ενέργεια ή δίνεται στο περιβάλλον υπό μορφή θερμότητας.

Οι ποσότητες U, W και Q μετριούνται προφανώς σε μονάδες ενέργειας, π.χ. J(Joule). Πολλές φορές πάντως βρίσκεται βολικό να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρησή τους η *θερμίδα* (cal), που είναι το ποσό θερμότητας που χρειάζεται για να ανυψωθεί η θερμοκρασία 1 gr νερού από 14.5 σε 15.5 °C. Πειραματικά βρίσκεται

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι στη θερμοδυναμική υπάρχει μια βασική διαφορά μεταξύ δυο ειδών μεγεθών. Εκείνων που χαρακτηρίζουν μια *κατάσταση ενός συστήματος*, όπως η θερμοκρασία T, η πίεση P, ο όγκος V, η εσωτερική ενέργεια κλπ. και εκείνων που χαρακτηρίζουν *μια μεταβολή ενός συστήματος*, όπως η θερμότητα, το έργο κλπ. Οι τελευταίες αυτές ποσότητες δεν μπορούν να προσδιοριστούν από μια απλή γνώση της αρχικής και τελικής κατάστασης ενός συστήματος, αλλά θα πρέπει για τον προσδιορισμό τους να καταγραφούν λεπτομερώς *και όλα τα ενδιάμεσα βήματα*. Έτσι, μ' άλλα λόγια, ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος μας λέει ότι το έργο, το οποίο από τη φύση του χαρακτηρίζει μια μεταβολή, μπορεί για μια ειδική κατηγορία μεταβολών (αδιαβατικές) να γίνει μεταβλητή κατάστασης. Η θερμότητα Q ως άθροισμα μιας μεταβλητής κατάστασης και μιας μεταβλητής μεταβολής, χαρακτηρίζει μια μεταβολή. Εξυπακούεται βέβαια ότι η φράση «V = μεταβλητή κατάστασης» όπου V ο όγκος είναι άχρηστη και ταυτολογική. Όμως στην συγκεκριμένη περίπτωση η φράση «U = μεταβλητή κατάστασης» δεν είναι ταυτολογική. Είναι η βάση του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου, και άρα πολύ χρήσιμη. Έτσι, ενώ υπάρχουν πολλοί δρόμοι που ενώνουν τα ακραία σημεία A και B μιας μεταβολής, για να υπολογίσουμε την ποσότητα $U_B - U_A$ αρκεί να υπολογιστεί το έργο και η θερμότητα κατά μήκος ενός οποιουδήποτε τυχαίο δρόμου που ενώνει τα δυο αυτά σημεία. Αξίζει επίσης να τονίσουμε ότι η θερμότητα είναι πάντοτε μια ποσότητα «εν κινήσει». Γι' αυτό και η φράση «Ένα σύστημα περιέχει θερμότητα Q» είναι σκέτη ανοησία. Όπως σκέτη ανοησία είναι για τους ίδιους λόγους και η φράση «Ένα σύστημα περιέχει έργο W».

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ένα καλό (αν και κάπως γυμνασιακό) παράδειγμα για να το καταλάβει κανένας αυτό είναι να θεωρήσει μια λίμνη, της οποίας το περιεχόμενο μπορεί να αυξηθεί είτε από το νερό της βροχής είτε από το νερό των ποταμών που χύνονται σ' αυτή. Το ολικό περιεχόμενο της λίμνης σε νερό αντιστοιχεί στην εσωτερική ενέργεια. Το νερό της βροχής όσο και αυτό των ποταμών είναι προφανές ότι διατηρούν την ταυτότητά τους μόνο εφόσον δεν έχουν πέσει μέσα στη λίμνη. Από τη στιγμή που θα πέσουν και πέρα είναι νερό της λίμνης και τίποτ' άλλο.

Για απειροστές μεταβολές η εξίσωση (2.3) γράφεται

$$đQ = dU + đW \qquad (2.4)$$

Η παύλα στο d του διαφορικού* δηλώνει ότι τα đQ και đW δεν είναι διαφορικά με την συνήθη έννοια. Είναι απλώς μικρές ποσότητες θερμότητας και έργου που αντιστοιχούν σε μια απειροστή μεταβολή. Αντίθετα το dU είναι ένα συνηθισμένο διαφορικό.

Όταν σε μια μεταβολή δεν παράγεται έργο (dW = 0) η θερμότητα διατηρείται. Η διατήρηση της θερμότητας μ' αυτή την έννοια ήταν γνωστή πολύ πριν από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής. Τότε η θερμότητα είχε διάφορα παράξενα ονόματα, όπως «φλογιστόν», «θερμικό ρευστό» κλπ. Τότε πίστευαν ότι η ποσότητα αυτή διατηρούνταν. Σήμερα βέβαια ξέρουμε ότι η θερμότητα δεν διατηρείται, δεν είναι άλλωστε ούτε καν μια μεταβλητή κατάστασης. Το ότι ένα τέτοιο σημαντικό λάθος δεν ανακαλύφθηκε νωρίτερα οφείλεται στους εξής λόγους:

i) Όπως είπαμε, αν μια μεταβολή ούτε παράγει ούτε καταναλίσκει έργο τότε $Q = \Delta U$.

ii) Συνήθως χρειάζεται πολύ έργο (πάρα πολύ ανακάτεμα του πάγου στο παράδειγμα του εδάφιου 2.1) για να διαπιστωθεί μια σημαντική μεταβολή της θερμοκρασίας ενός συστήματος (κοίταξε άσκηση 5).

iii) Όλα τα πειράματα γινόντουσαν στην ατμόσφαιρα, όπου η πίεση παραμένει σταθερή. Οι μεταβολές δηλαδή ήταν **ισοβαρείς**. Όπως θα δούμε όμως αργότερα, η θερμότητα στην περίπτωση αυτή είναι ίση με την μεταβολή μιας άλλης ποσότητας κατάστασης, της **ενθαλπίας** H = PV + U. Δηλαδή

$$Q = \Delta (U + PV), \quad P = \text{σταθ.}$$

Για το λόγο αυτό δούλευε η θερμιδομετρία που μάθαμε στο γυμνάσιο!

Σύμφωνα με τα παραπάνω η έννοια του έργου είναι για την θερμοδυναμική μια ποσότητα εξίσου σημαντική όπως και για την Μηχανική. Ιδιαίτερα απλή και χρήσιμη είναι η έννοια του έργου σε μια αντιστρεπτή μεταβολή, όπως θα δούμε παρακάτω.

Ας δούμε τώρα μερικά παραδείγματα εφαρμογής του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου.

---

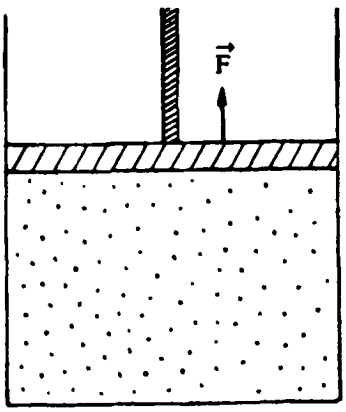
* Στη συνέχεια αυτό θα εξυπακούεται και η παύλα στο διαφορικό θα παραλείπεται.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΠΑΤΡΩΝ

2.4. Έργο ρευστού

α) Αντιστρεπτό έργο ρευστού. Θα υποθέσουμε ότι ένα ρευστό, ένα αέριο για παράδειγμα, υφίσταται μια ημιστατική μεταβολή. Δηλαδή κάθε ενδιάμεση κατάσταση απ' την οποία αυτό περνάει είναι κατάσταση ισορροπίας. Κατά συνέπεια δεν υπάρχουν επιταχύνσεις σε κινούμενα μακροσκοπικά μέρη του συστήματος. Έτσι, αν έχουμε κλείσει το ρευστό μέσα σ' ένα δοχείο, όπως δείχνει το σχήμα 2.4, η πίεση που ασκεί το ρευστό είναι η ίδια σ' ολόκληρο τον όγκο του δοχείου. Ας υποθέσουμε παραπέρα ότι στην μια πλευρά του δοχείου υπάρχει ένα έμβολο πάνω στο οποίο ασκείται μια δύναμη **F**. Η δύναμη αυτή είναι κάθετη στην επιφάνεια του εμβόλου και ομοιόμορφα κατανεμημένη σ' αυτή, έτσι ώστε η πίεση που αντιστοιχεί σ' αυτή να είναι ίση με $P_0 = F/A$, όπου A η επιφάνεια του εμβόλου. Το έργο που παράγει η δύναμη αυτή θα δίνεται τότε από την σχέση

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\ell = F\, d\ell = \frac{F}{A}\,(A\, d\ell) = P_0\, dV$$



Σχήμα 2.4 Το αέριο μέσα στο δοχείο ασκεί μια δύναμη πάνω στο έμβολο. Όταν το έμβολο κινείται το σύστημα παράγει έργο.

Ας υποθέσουμε τώρα ότι η ίδια πίεση P_0 ασκείται πάνω στο έμβολο και από το ρευστό που είναι κλεισμένο μέσα στο δοχείο, και ότι καθώς μετακινούμε αργά το έμβολο αλλάζοντας την κατάσταση του ρευστού η μεταβολή είναι αντιστρεπτή. Αν λοιπόν P είναι η πίεση του ρευστού, τότε $P = P_0$ και

$$(dW)_{\text{αντ.}} = PdV \qquad (2.5)$$

Άρα από τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο παίρνουμε ότι εάν το ρευστό δεν ανταλλάσσει με το περιβάλλον ενέργεια άλλης μορφής

$$dU + PdV = 0 \qquad (2.6α)$$

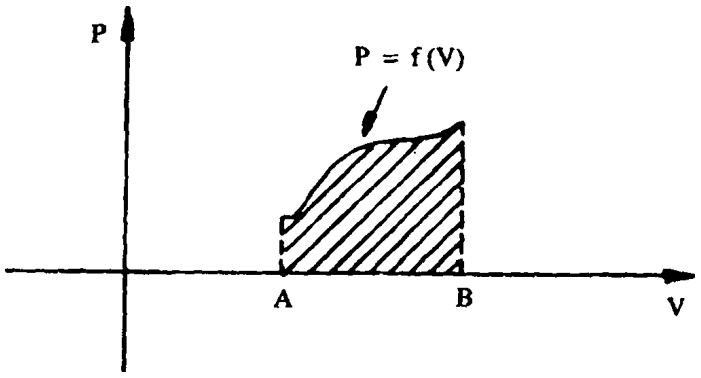
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αν όμως το ρευστό ανταλλάσσει με το περιβάλλον θερμότητα, ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος μας δίνει

$$dQ = dU + PdV \qquad (2.6\beta)$$

Σύμφωνα με όσα είπαμε παραπάνω αν $dV > 0$, αν έχουμε δηλαδή εκτόνωση του ρευστού, το σύστημα παράγει έργο. Αν αντίθετα έχουμε $dV < 0$ (συμπίεση) τότε το σύστημα απορροφά έργο.

Ολοκληρώνοντας την σχέση (2.5) παίρνουμε το ολικό αντιστρεπτό έργο $W_{αντ.}$ σε μια αντιστρεπτή μεταβολή $A \rightarrow B$. Σε μια τέτοια μεταβολή το έργο $W_{αντ.}$ εκφράζεται σαν συνάρτηση των μεταβλητών P και V, και μπορεί να παρασταθεί γραφικά σ' ένα διάγραμμα P, V ως το εμβαδόν του γραμμοσκιασμένου τμήματος του σχήματος 2.5.

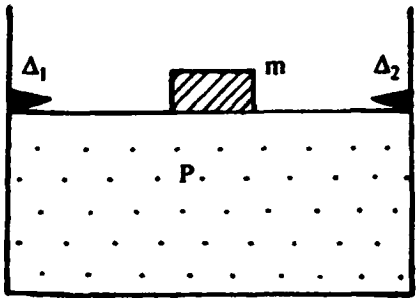


Σχήμα 2.5 Το αντιστρεπτό έργο $W\ (A \rightarrow B) = \int_{\Gamma} PdV$ είναι το γραμμοσκιασμένο τμήμα κάτω από την καμπύλη $P = f(V)$.

β) Μη αντιστρεπτό έργο ρευστού. Όταν ένα ρευστό πάει από μια αρχική κατάσταση A σε μια τελική B ακολουθώντας έναν οποιονδήποτε μη αντιστρεπτό δρόμο, τότε το στοιχειώδες μηχανικό έργο που ανταλλάσσει με το περιβάλλον του $(dW)_{μη\ αντ.}$ είναι πάντοτε μικρότερο από το στοιχειώδες αντιστρεπτό έργο P dV, όπου P είναι και πάλι η πίεση του ρευστού. Δηλαδή θα έχουμε

$$(dW)_{μη\ αντ.} < PdV$$

Πραγματικά, ας φανταστούμε την περίπτωση όπου έχουμε ένα αέριο μέσα σ' ένα δοχείο κάτω από πολύ μεγάλη πίεση P. Η μια πλευρά του δοχείου έχει και πάλι ένα έμβολο το οποίο συγκρατείται στην θέση του από δυο «δόντια», όπως δείχνει το σχήμα 2.6. Πάνω στο έμβολο βρίσκεται ένα υλικό σώμα μάζας m, ισχύει δε $P >> mg/A$. Έστω τώρα ότι απομακρύνουμε τα δόντια που συγκρατούν το έμβολο. Τότε η πίεση του αέριου θα ανυψώσει το έμβολο και το υλικό σώμα ενάντια στην βαρύτητα και θα παράγει έργο



Σχήμα 2.6 Το αέριο μέσα στο δοχείο βρίσκεται κάτω από πολύ μεγάλη πίεση P >> mg/A, όπου A το εμβαδόν της επιφάνειας του εμβόλου. Το έμβολο κρατιέται σε ισορροπία από τα δυο δόντια Δ_1 και Δ_2.

$$dW = mgd\ell = \frac{mg}{A}\, dV < PdV$$

Το ίδιο αποδεικνύεται ότι ισχύει και σε μια απότομη συμπίεση του ρευστού του σχήματος 2.4 με μια δύναμη F, που ικανοποιεί την σχέση F >> P · A, όπου P η πίεση του αέριου (Η απόδειξη αυτή αφήνεται σαν άσκηση στον αναγνώστη). Γενικά λοιπόν θα ισχύει

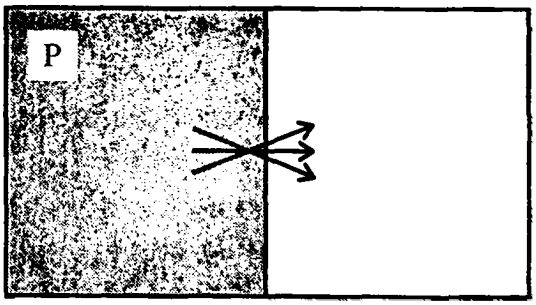
$$(dW)_{\mu\eta\ \alpha\nu\tau.} \leq (dW)_{\alpha\nu\tau.} = P\, dV \qquad (2.7)$$

όπου η ισότητα ισχύει μόνον όταν η μεταβολή είναι αντιστρεπτή.

γ) Ελεύθερη κίνηση ρευστού. Τέτοια κίνηση είναι μια μεταβολή κατά την οποία το ρευστό ούτε παράγει ούτε απορροφά έργο. Συνήθως, εκτός κι αν οριστεί αλλιώτικα, με τον όρο ελεύθερη κίνηση θα εννοούμε μια αδιαβατική ελεύθερη κίνηση. Τότε ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος μας δίνει

$$U_B = U_A$$

Δηλαδή τότε η εσωτερική ενέργεια του ρευστού δεν μεταβάλλεται.



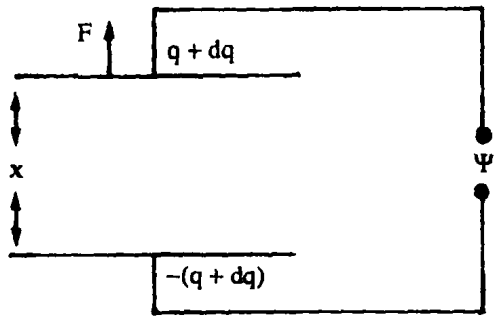
Σχήμα 2.7 Στο δεξιό μέρος του δοχείου υπάρχει αρχικά κενό. Στο αριστερό υπάρχει αέριο. Σε μια δεδομένη χρονική στιγμή ανοίγουμε μια τρύπα στο έμβολο, οπότε το αέριο διαχέεται και στο αριστερό μέρος του δοχείου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παράδειγμα αδιαβατικής ελεύθερης κίνησης έχουμε στην περίπτωση όπου το έμβολο του σχήματος 2.4 έχει αμελητέο βάρος, όπως και στην αδιαβατική διάχυση ενός αερίου που δείχνει το σχήμα 2.7. Προφανώς, μιας και δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη, το σύστημα του σχ. 2.7 δεν ανταλλάσσει μηχανικό έργο με το περιβάλλον. Αν παραπέρα το τοίχωμα του δοχείου μέσα στο οποίο είναι το ρευστό είναι αδιαβατικό, τότε δεν μεταβάλλεται η εσωτερική του ενέργεια.

2.5. Έργο πυκνωτού

Ας θεωρήσουμε έναν πυκνωτή με απόσταση οπλισμών ίση με x, στον οποίο δεν έχουμε διαρροές. Τότε, τόσο το φορτίο όσο και το δυναμικό στα άκρα του



Σχήμα 2.8 Κατά την μετακίνηση των οπλισμών παράγεται έργο $(dW)_{αντ} = Fdx - \Psi dq$ από το σύστημα.

πυκνωτή είναι παράμετροι κατάστασης, μιας και το μεν ηλεκτρικό φορτίο διατηρείται το δε δυναμικό προκύπτει από συντηρητικές δυνάμεις. Στην περίπτωση που εξετάζουμε θα θεωρήσουμε ότι το δυναμικό Ψ παραμένει σταθερό. Έτσι, το έργο που παράγει ο πυκνωτής κατά την μετακίνηση των οπλισμών του κατά dx θα είναι (κοίταξε σχήμα 2.8)

$$(dW)_{αντ.} = Fdx - \Psi dq \qquad (2.8)$$

όπου Ψ η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους δυο οπλισμούς του. (Το αρνητικό σημείο στον δεύτερο όρο της (2.8) οφείλεται στο ότι όταν ο πυκνωτής φορτίζεται, δηλαδή όταν $dq > 0$, απορροφά έργο).

2.6. Έργο ηλεκτρομαγνήτη

Θα προσπαθήσουμε τώρα να βρούμε την έκφραση που μας δίνει το αντιστρεπτό έργο που απαιτείται για την μαγνήτιση ενός ηλεκτρομαγνήτη, χρησιμοποιώντας σαν πρότυπο το σωληνοειδές μεγάλου μήκους. Τα αποτελέσματά μας όμως θα είναι πολύ γενικά και θα ισχύουν και για άλλες πιο πολύπλοκες γεωμετρίες. Από τον ηλεκτρομαγνητισμό ξέρουμε ότι το εξωτερικό πεδίο μαγνήτισης, δηλαδή εκείνο χωρίς τον μαγνητικό πυρήνα του σιδήρου, δίνεται από την σχέση

$$B_0 = \frac{4\pi}{c} n I \qquad (2.9\alpha)$$

στο σύστημα CGS, και

$$B_0 = \mu_0 \, n I \qquad (2.9\beta)$$

στο σύστημα MKS. μ_0 είναι η μαγνητική διαπερατότητα του κενού, c η ταχύτητα του φωτός και n = αριθμός περιελίξεων / μήκος. Αντί του μαγνητικού πεδίου B_0, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και την ένταση $\mathcal{H}$ του μαγνητικού πεδίου, η οποία ορίζεται ως εξής

$$\mathcal{H} = \begin{cases} \dfrac{B_0}{\mu_0} & \text{(MKS)} \qquad (2.10\alpha) \\ B_0 & \text{(CGS)} \qquad (2.10\beta) \end{cases}$$

οπότε

$$\mathcal{H} = \begin{cases} nI & \text{(MKS)} \qquad (2.10\gamma) \\ \dfrac{4\pi}{c} nI & \text{(CGS)} \qquad (2.10\delta) \end{cases}$$

Ας υποθέσουμε τώρα ότι έχουμε βάλει μέσα στο σωληνοειδές τον μαγνητικό πυρήνα. Τότε το ολικό μαγνητικό πεδίο μέσα στο σωληνοειδές θα είναι ίσο με

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_\mu + \mathbf{B}_0 \qquad (2.11)$$

και η διεύθυνσή του θα είναι παράλληλη προς τον άξονα του σωληνοειδούς. Η ολική μαγνητική ροή Φ_B δια μέσου του σωληνοειδούς είναι

$$\Phi_B = NAB = n\ell \, AB = nVB \qquad (2.12)$$

όπου N ο ολικός αριθμός των περιελίξεων, A το εμβαδόν της κάθετης διατομής και V ο όγκος του σωληνοειδούς* . Εφόσον η μαγνητική ροή αλλάζει, στα άκρα του σωληνοειδούς αναπτύσσεται μια ηλεκτρεγερτική δύναμη $\mathcal{E}$ η οποία δίνεται από την σχέση

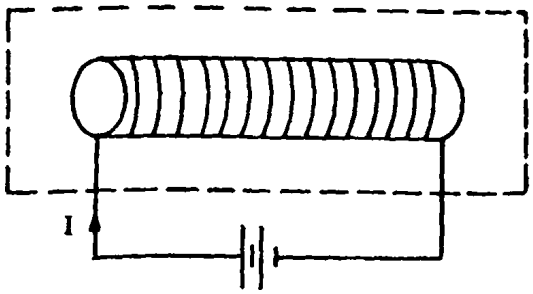
$$\mathcal{E} = \frac{d\Phi}{dt} = \begin{cases} n V \dfrac{dB}{dt} & \text{(MKS)} \qquad (2.13\alpha) \\ \dfrac{V}{c} n \dfrac{dB}{dt} & \text{(CGS)} \qquad (2.13\beta) \end{cases}$$

Το έργο που ξοδεύει η μπαταρία του σχήματος 2.9 στο MKSA είναι

$$dW_{\varepsilon\xi.} = \mathcal{E} dq = \mathcal{E} I dq = n V \frac{dB}{dt} \frac{\mathcal{H}}{n} dt$$

* Προσοχή V είναι ο όγκος. Όχι η διαφορά δυναμικού.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 2.9 Μαγνήτιση υλικού μέσα σε σωληνοειδές.

Μ' άλλα λόγια

$$(dW)_{\varepsilon\xi.} = V\,\mathcal{H}\cdot d\mathbf{B} \quad \text{(MKSA)}$$

ή

$$(dW)_{\varepsilon\xi.} = \frac{1}{4\pi}\,V\,\mathcal{H}\cdot d\mathbf{B} \quad \text{(CGS)}$$

Αντί των μεταβλητών $\mathcal{H}$ και $\mathbf{B}$ χρησιμοποιείται συνήθως η μαγνήτιση $\mathbf{M} = \mathbf{m}/V$ και το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\mathcal{H}$, όπου $\mathbf{m}$ η μαγνητική διπολική ροπή του υλικού. Οι ποσότητες αυτές συνδέονται με τις σχέσεις

$$\mathbf{B} = \mu_0\,(\mathcal{H} + \mathbf{M}) \ \text{(MKSA)} \quad \text{ή} \quad \mathbf{B} = \mathcal{H} + 4\pi\mathbf{M} \ \text{(CGS)} \qquad (2.14)$$

οπότε παίρνουμε

$$dW_{\varepsilon\xi.} = d\left(\frac{1}{2\mu_0}\,\mathbf{B}_0^2\,V\right) + \mu_0\,\mathcal{H}\cdot d\mathbf{m} \quad \text{(MKSA)} \qquad (2.15a)$$

$$dW_{\varepsilon\xi.} = d\left(\frac{1}{8\pi}\,\mathbf{B}_0^2\,V\right) + \mathcal{H}\cdot d\mathbf{m} \quad \text{(CGS)} \qquad (2.15\beta)$$

Ο πρώτος όρος δεν είναι παρά η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία του πεδίου B_0 στο κενό. Είναι τέλειο διαφορικό και δεν έχει ιδιαίτερη θερμοδυναμική σημασία. Η ενέργεια που απαιτείται για τη μαγνήτιση είναι ίση με

$$(dW_1)_{\varepsilon\xi.} = \mu_0\,\mathcal{H}\cdot d\mathbf{m} \ \text{(MKSA)}, \quad (dW_1)_{\varepsilon\xi.} = \mathcal{H}\cdot d\mathbf{m} \ \text{(CGS)}$$

Άρα το έργο που ανταλλάσσει το σύστημα είναι $dW = -(dW_1)_{\varepsilon\xi.}$ ή

$$(dW)_{\alpha\nu\tau.} = -\mu_0\,\mathcal{H}\cdot d\mathbf{m} \quad \text{ή} \quad W\,(A \to B) = -\mu_0 \int_\Gamma \mathcal{H}\cdot d\mathbf{m} \ \text{(MKSA)} \qquad (2.16a)$$

$$(dW)_{\alpha\nu\tau.} = -\,\mathcal{H}\cdot d\mathbf{m} \quad \text{ή} \quad W\,(A \to B) = -\int_\Gamma \mathcal{H}\cdot d\mathbf{m} \ \text{(CGS)} \qquad (2.16\beta)$$

Για την απλοποίηση του συμβολισμού, αλλά και για την ομοιόμορφη αντιμετώπιση των συστημάτων MKSA και CGS συνήθως θα κάνουμε την αντικατάσταση $\mu_0\, m \rightarrow m$ στις εκφράσεις που μπαίνει το m *δηλαδή όταν γράφουμε m θα εννοούμε* $\mu_0 m$. Έτσι και στα δύο συστήματα έχουμε:

$$(dW)_{\alpha\nu\tau.} = -\mathcal{H} \cdot d\mathbf{m} \quad \text{ή} \quad W(A \rightarrow B) = -\int_{\Gamma} \mathcal{H} \cdot d\mathbf{m} \qquad (2.17)$$

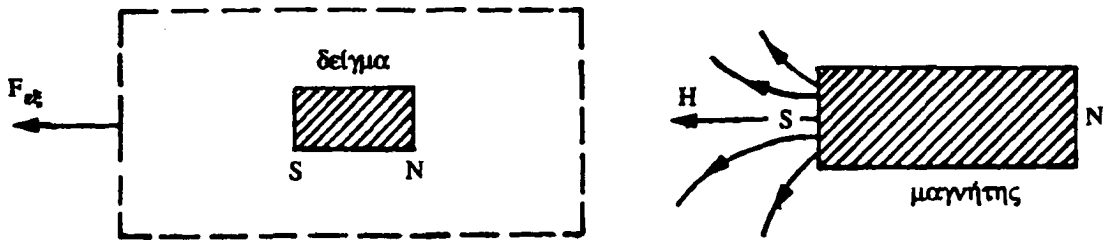
Τονίζουμε πάλι ότι η έκφραση (2.17) περιλαμβάνει μόνο το έργο που απαιτείται για τη μαγνήτιση ενός υλικού το οποίο **βρίσκεται ήδη** μέσα στο μαγνητικό πεδίο. Οι εξ. (2.15α, β) περιλαμβάνουν και το έργο που ξόδεψε η μπαταρία για να δημιουργηθεί το μαγνητικό πεδίο B_0.

Στα παραπάνω, το μαγνητικό υλικό θεωρήσαμε ότι βρέθηκε ευθύς εξ αρχής μέσα στο σωληνοειδές. Ας υποθέσουμε τώρα ότι αρχικά το μαγνητικό υλικό βρίσκεται μακριά από τον μαγνήτη και ότι μαγνητίζεται καθώς το πλησιάζουμε κοντά του όπως δείχνει το σχήμα 2.10. Το ολικό έργο που θα δαπανηθεί θα είναι τώρα ίσο με

$$d' W_{\epsilon\xi.} = dW_1 + dU_{\delta\iota\pi.} \qquad (2.18\alpha)$$

όπου $U_{\delta\iota\pi.} = -\mathcal{H} \cdot \mathbf{m}$ είναι η δυναμική ενέργεια που έχει ένας μαγνήτης με διπολική ροπή **M** σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\mathcal{H}$ (το οποίο έχει ήδη δημιουργηθεί). Συνεπώς θα έχουμε

$$d' W_{\epsilon\xi.} = \mathcal{H} \cdot d\mathbf{m} - \mathbf{m} \cdot d\mathcal{H} - \mathcal{H} \cdot d\mathbf{m} = -\mathbf{m} \cdot d\mathcal{H} \qquad (2.18\beta)$$



Σχήμα 2.10 Μαγνήτιση δείγματος πλησιάζοντάς το προς το μόνιμο μαγνήτη (δηλ. κοντά σε μαγνητικό πεδίο που ήδη υπάρχει).

Έτσι, το έργο που παράγει ή απορροφά το σύστημα κατά την μαγνήτισή του θα είναι

$$dW' = \mathbf{m} \cdot d\mathcal{H} \qquad (2.18\gamma)$$

και το ολικό έργο για μια μεταβολή $A \rightarrow B$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$W'(A \rightarrow B) = \int_A^B \mathbf{m} \cdot d\mathcal{H} \qquad (2.18\delta)$$

Συνεπώς όταν ζητείται το έργο που παράχθηκε ή απορροφήθηκε από το σύστημα του μαγνητικού υλικού κατά την μαγνήτισή του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε η εξίσωση (2.17) είτε η εξίσωση (2.18δ). Η εξίσωση (2.17) μας παρέχει μόνο το έργο μαγνήτισης, η δε εξίσωση (2.18δ) μας παρέχει το έργο μαγνήτισης καθώς και τη δυναμική ενέργεια του μαγνητικού υλικού μέσα στον μαγνητίζοντα μαγνήτη. Η τελευταία αυτή δυναμική ενέργεια δεν έχει καμιά ουσιαστική συνέπεια στις θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος. Γι' αυτό, για λόγους που θα κατανοήσουμε αργότερα, εμείς θα χρησιμοποιούμε την εξίσωση (2.17).

Όταν το σύστημα είναι αδιαβατικά μονωμένο, ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής έχει τη μορφή (2.2β). Έτσι, αν η μεταβολή είναι αδιαβατική αντιστρεπτή θα έχουμε

$$dU - \mathcal{H} \cdot d\mathbf{m} = 0 \qquad (2.19)$$

Τέλος αν η μεταβολή είναι απλά αντιστρεπτή, θα έχουμε

$$dQ = dU - \mathcal{H} \cdot d\mathbf{m} \qquad (2.20)$$

Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί η σχέση (2.18δ), ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος θα έχει την μορφή

$$dE + \mathbf{m} \cdot d\mathcal{H} = = 0 \qquad (2.21)$$

ή

$$dQ = dE + \mathbf{m} \cdot d\mathcal{H} \qquad (2.22)$$

Ανάλογα με το αν η μεταβολή είναι αδιαβατική αντιστρεπτή ή απλά αντιστρεπτή αντίστοιχα. Στις παραπάνω σχέσεις Ε είναι το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας U και της δυναμικής ενέργειας $-\mathcal{H} \cdot \mathbf{m}$ του διπόλου.

Τελειώνοντας, τονίζουμε ότι τα πιο πάνω δεν ισχύουν, καθώς θα ιδούμε αργότερα, για σιδηρομαγνητικά υλικά που παρουσιάζουν φαινόμενα υστέρησης.

2.7. Αδιαβατικές αντιστρεπτές καμπύλες

Η εξίσωση (2.6α) για ένα ρευστό, (όπως και η εξίσωση (2.19) για ένα ηλεκτρομαγνήτη) μας δίνει μια καμπύλη σε δυο διαστάσεις, η οποία παριστάνει την αδιαβατική αντιστρεπτή μεταβολή στο επίπεδο (P, V), εφόσον είναι γνωστή η εσωτερική ενέργεια U ως συνάρτηση των P και V. (Τα παραπάνω ισχύουν αντίστοιχα στο επίπεδο (m, $\mathcal{H}$) για το παραμαγνητικό υλικό). Δηλαδή, ολοκληρώνοντας την εξίσωση (2.6α) παίρνουμε μια σχέση της μορφής f (V, P) = σταθ., που παριστάνει την αδιαβατική αντιστρεπτή καμπύλη του ρευστού.

Ως παράδειγμα ας θεωρήσουμε ότι το ρευστό είναι ένα τέλειο αέριο. Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε (κοίταξε εδάφιο 1.7)

$$PV = (\gamma-1)\,E \quad , \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

όπου E είναι η ολική ενέργεια του αέριου, η οποία στην περίπτωσή μας είναι η εσωτερική ενέργεια U. Συνεπώς η εξίσωση (2.6α) γράφεται

$$\frac{1}{\gamma-1}\,(PdV + VdP) + PdV = 0$$

ή

$$\frac{dP}{P} + \gamma\,\frac{dV}{V} = 0$$

ή

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{σταθ.}$$

ή

$$PV^{\gamma} = \text{σταθ.} \qquad (2.23)$$

Αυτή είναι η εξίσωση των αδιαβατικών αντιστρεπτών καμπύλων στην περίπτωση του τέλειου αέριου*.

Είπαμε παραπάνω ότι αν ξέρουμε την συνάρτηση U (P, V) μπορούμε να βρούμε την εξίσωση των αδιαβατικών καμπύλων του ρευστού. Το αντίστροφο όμως δεν ισχύει πάντα. Πράγματι, στο παραπάνω παράδειγμα αν $PV^{\gamma} = C$, τότε

$$dU = -PdV = -CV^{-\gamma}\,dV \Rightarrow U = \frac{1}{\gamma-1}\,PV + \Psi\,(PV^{\gamma})$$

όπου Ψ μια αυθαίρετη συνάρτηση.

Ως απλή εφαρμογή ας θεωρήσουμε ένα μίγμα δυο ιδανικών αερίων με σταθερές γ_1 και γ_2 αντίστοιχα $\gamma = C_p/C_v$. Το σύστημα υφίσταται μια αδιαβατική αντιστρεπτή μεταβολή ώστε $(P_i, V_i) \rightarrow (P_f, V_f)$. Να βρεθεί η συγκέντρωση του κάθε συστατικού από τους λόγους P_f/P_i και V_f/V_i.

Για κάθε υποσύστημα ισχύει $PV^{\gamma} = C = \text{σταθ.}$

Η σταθερά C μπορεί να αντικατασταθεί από τις ποσότητες T_0 και V_0, δηλαδή την θερμοκρασία και τον όγκο αναφοράς. Έτσι

$$NkT_0\,V_0^{\gamma-1} = C$$

* Θα ιδούμε αργότερα ότι $\gamma = C_p/C_v$, δηλαδή ο λόγος της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερά πίεση προς εκείνη υπό σταθερό όγκο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα

$$PV^{\gamma} = NkT_0 V_0^{\gamma-1}$$

$$P = kT_0 \left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1}$$

$$P = P_1+P_2 = kT_0 \left[\left(\frac{N_1}{V}\right)\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma_1-1} + \left(\frac{N_2}{V}\right)\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma_2-1}\right]$$

$$\frac{P_f}{P_i} = \frac{\frac{N_1}{V_f}\left(\frac{V_0}{V_f}\right)^{\gamma_1-1} + \frac{N_2}{V_f}\left(\frac{V_0}{V_i}\right)^{\gamma_2-1}}{\frac{N_1}{V_i}\left(\frac{V_0}{V_i}\right)^{\gamma_1-1} + \frac{N_2}{V_i}\left(\frac{V_0}{V_i}\right)^{\gamma_2-1}}$$

Αν επιλέξουμε $V_0 = V_i$ βρίσκουμε

$$\frac{P_f}{P_i} = \frac{N_1 \xi^{-\gamma_1} + N_2{}^{-\gamma_2}}{N_1 + N_2} \quad , \quad \xi = \frac{V_f}{V_i}$$

Αν $\gamma_1 = \gamma_2$ έχουμε την προφανή σχέση

$$\frac{P_f}{P_i} = \xi^{-\gamma} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma}$$

Αν $\gamma_1 \neq \gamma_2$ βρίσκουμε

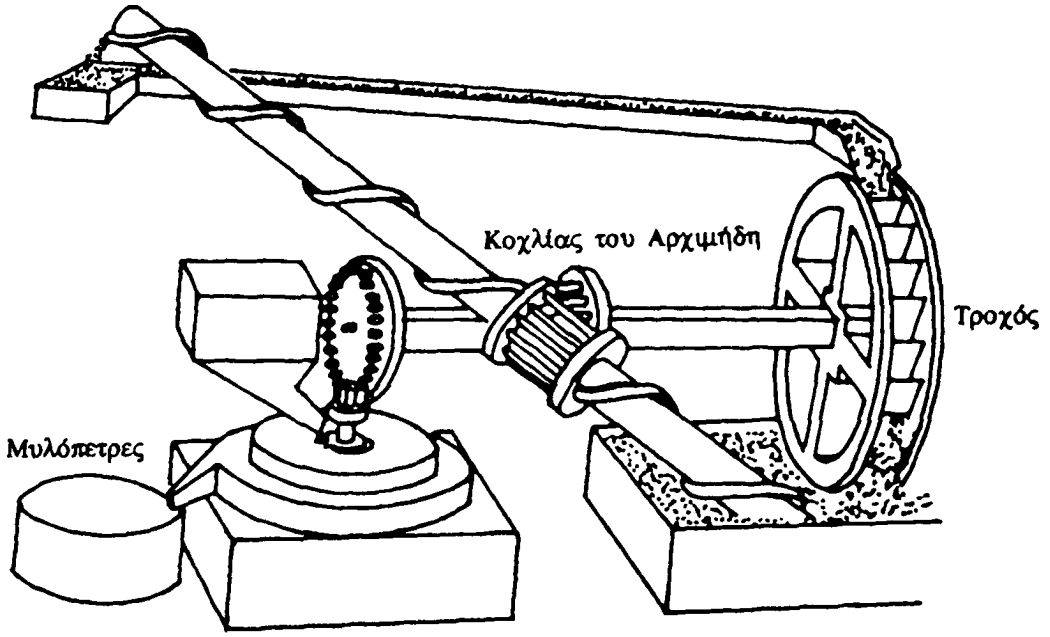
$$C = \frac{(P_f/P_i)-\xi^{-\gamma_2}}{\xi^{-\gamma_1}-\xi^{-\gamma_2}} \quad , \quad C = \frac{N_1}{N_1+N_2}$$

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

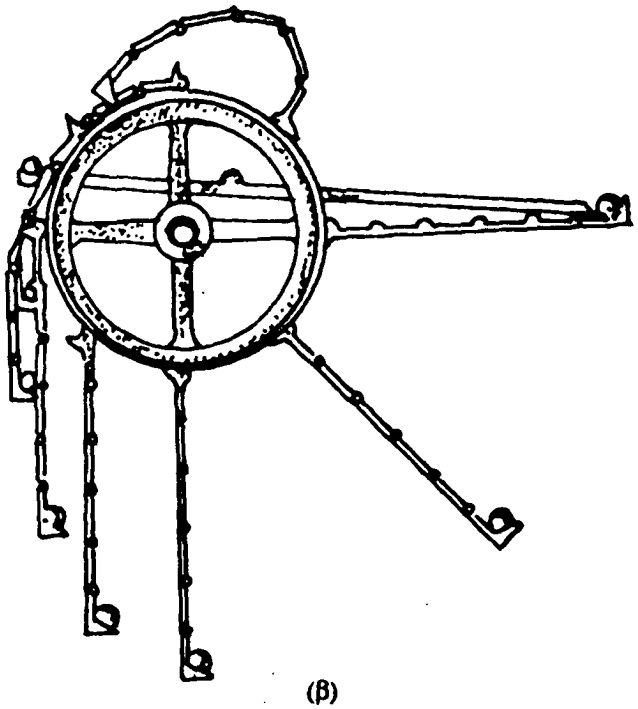
1. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις είναι αληθινή και ποια όχι; Δικαιολογείστε την απάντησή σας.

i) Μια ποσότητα ιδανικού αερίου βρίσκεται αρχικά στην κατάσταση Α στην οποία έχει εσωτερική ενέργεια U = 10.000 cal. Της προσφέρουμε θερμότητα Q = 2.000 cal, οπότε πηγαίνει στην κατάσταση Β. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται προφανώς από εσωτερική ενέργεια U = 10.000 cal, θερμότητα Q = 2.000 cal, και μηχανικό έργο W = 0.

ii) Για να αυξήσουμε την θερμοκρασία μιας μεταλλικής επιφάνειας διαλέγουμε δυο τρόπους. Είτε τοποθετούμε την επιφάνεια κοντά σ' ένα τζάκι, ή την τρίβουμε μ' ένα σκληρό ύφασμα. Και στις δυο περιπτώσεις προσφέρουμε στην μεταλλική επιφάνεια ένα ποσό θερμότητας, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας της.



(α)



(β)

Σχήμα 2.11 Διάφορα αεικίνητα α΄ είδους.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

iii) Σε μια αδιαβατική διεργασία, η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος παραμένει αμετάβλητη.

iv) Μια ποσότητα ενός αερίου είναι αδιαβατικά απομονωμένη από το περιβάλλον. Το αέριο βρίσκεται σ' ένα κυλινδρικό δοχείο το οποίο στην μια του άκρη έχει ένα έμβολο που κινείται χωρίς τριβές.
Αν μετακινώντας το έμβολο διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου, τότε η εσωτερική ενέργεια του αερίου μεταβάλλεται, και μάλιστα η μεταβολή αυτή είναι ανεξάρτητη από το πόσο αργά ή γρήγορα κινούμε το έμβολο.

v) Κάθε μεταβολή που γίνεται αργά είναι και αντιστρεπτή ενώ αντίθετα κάθε μεταβολή που γίνεται γρήγορα είναι μη αντιστρεπτή.

2. Σαν «αεικίνητο πρώτου είδους» ορίζεται ένα σύστημα το οποίο παράγει ενέργεια χωρίς να τροφοδοτείται εξωτερικά με ενέργεια οποιασδήποτε μορφής, αλλά και χωρίς να ελαττώνεται η εσωτερική του ενέργεια. Να αποδειχθεί ότι η πρόταση: «Είναι αδύνατο να κατασκευαστεί το αεικίνητο πρώτου είδους» είναι ισοδύναμη με τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο.
Στο σχήμα 2.11 δείχνουμε μερικά είδη αεικινήτων πρώτου είδους. Το πρώτο αεικίνητο, αντίθετα με τις προσδοκίες του κατασκευαστή του, ισορροπεί σε οποιαδήποτε θέση κι αν αφεθεί, ενώ στο δεύτερο ο κατασκευαστής ευελπιστεί ότι το νερό θα ανέβει στον ελικοειδή σωλήνα όπως μια βίδα βιδώνει σ' ένα κομμάτι ξύλο.

3. Για το θερμοδυναμικό σύστημα «μέλαν σώμα» ισχύουν οι σχέσεις

$$U = 3PV \quad , \quad P = CT^4$$

όπου C = σταθ.

i) Να βρεθούν οι αδιαβατικές καμπύλες του συστήματος. Ποια είναι εδώ η σταθερά γ;

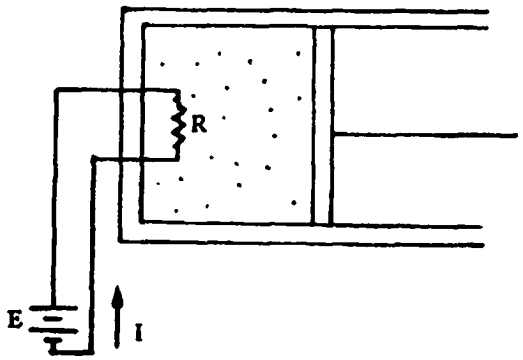
ii) Να υπολογιστεί η θερμότητα που ανταλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον σε μια ισόθερμη μεταβολή $A \rightarrow B$

4. Να γραφεί ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος για ένα ευθύγραμμο σύρμα μήκους ℓ που επιμηκύνεται κάτω από την επίδραση μιας δύναμης F.

5. Σ' ένα απομονωμένο από το περιβάλλον του δοχείο όγκου $V = 3 \times 10^6$ cm^3 υπάρχει 1 mol ιδανικού αερίου. Από την οροφή του δοχείου κρέμεται ένα εκκρεμές μάζας $m = 2 \times 10^6$ gr και μήκους $\ell = 20$ cm. Στην αρχή των χρόνων η πίεση του αερίου είναι ίση με P = 1 atm και το εκκρεμές εκτρέπεται από την θέση του κατά γωνία $\varphi = 10°$. Οι ταλαντώσεις του εκκρεμούς είναι φθίνουσες λόγω της αντίστασης που παρεμβάλλει στην κίνησή του το

αέριο. Να βρεθεί η πίεση του αερίου όταν μετά από αρκετό χρόνο οι ταλαντώσεις του εκκρεμούς θα έχουν σταματήσει τελείως. Τι συμπέρασμα βγάζετε;

6. Να γραφεί ο 1ος θερμοδυναμικός νόμος για τον θερμοσίφωνα του σχήματος 2.12, στην μια άκρη του οποίου υπάρχει ένα έμβολο.



Σχήμα 2.12.

7. Να χαραχθούν σ' ένα διάγραμμα U - V οι αδιαβατικές καμπύλες ενός τέλειου ιδανικού αερίου.

8. i) Ένα mol ενός τέλειου ιδανικού αερίου διαγράφει ένα σχεδόν στατικό κύκλο που αποτελείται από τις εξής μεταβολές: 1. $(P_1, V_1) \Rightarrow (P_1, V_2)$, 2. $(P_1, V_2) \Rightarrow (P_2, V_2)$, 3. $(P_2, V_2) \Rightarrow (P_2, V_1)$, 4. $(P_2, V_1) \Rightarrow (P_1, V_1)$. Να βρεθεί το έργο που καταναλώθηκε και η θερμότητα που απορροφήθηκε από το αέριο στον πιο πάνω κύκλο.

ii) Να απαντηθούν τα ίδια ερωτήματα αν οι μεταβολές οι εξής:
1. $(T_1, V_1) \Rightarrow (T_2, V_1)$, 2. $(T_2, V_1) \Rightarrow (T_2, V_2)$, 3. $(T_2, V_2) \Rightarrow (T_1, V_2)$, 4. $(T_1, V_2) \Rightarrow (T_1, V_1)$.

9. Η ενέργεια ενός mol ενός μονοατομικού αερίου (που δεν είναι τέλειο) δίνεται από την εξίσωση

$$E = \frac{3}{2} RT - \frac{\alpha}{V}, \quad \alpha = \sigma\tau\alpha\theta.$$

Αν το αέριο εκτονωθεί αδιαβατικά στο κενό (ελεύθερη εκτόνωση) από την αρχική κατάσταση (T_1, V_1) στην τελική κατάσταση (T_2, V_2), να βρεθεί η θερμοκρασία T_2 της τελικής κατάστασης.

10. Ένα ιδανικό αέριο είναι κλεισμένο μέσα σ' ένα κυλινδρικό δοχείο στην μια άκρη του οποίου βρίσκεται ένα έμβολο, και το οποίο είναι εφοδιασμένο με έναν «ανεμιστήρα» που τον χειριζόμαστε απέξω (π.χ. με έναν ηλεκτρικό διακόπτη). Υπάρχει πρόνοια ώστε να μπορούμε, όταν το θελήσου-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

με, να μονώσουμε αδιαβατικά το δοχείο. Το σύστημα υφίσταται μια μεταβολή από μια κατάσταση Α σε μια κατάσταση Β, όπου $P_A = 2 \cdot 10^5$ Nt/m^2, $V_A = 10^{-3}$ m^3 και $P_B = 10^5$ Nt/m^2, $V_B = 2 \cdot 10^{-3}$ m^3 ακολουθώντας τις διαδρομές. 1. Α → Β αδιαβατικά κατά μήκος της γραμμής PV = σταθ. 2. Α → C → Β, όπου το C βρίσκεται πάνω στην αδιαβατική αντιστρεπτή καμπύλη που περνάει από το Α και $V_C = 2 \cdot 10^{-3}$ m^3, ενώ όταν το σύστημα βρίσκεται στο σημείο C αρχίζει να γυρίζει ο ανεμιστήρας κρατώντας τον όγκο του συστήματος σταθερό.

i) Πόσο έργο παρήγαγε ή απορρόφησε το αέριο στην διαδρομή 1;
ii) Πόση ενέργεια χρειάζεται για το γύρισμα του ανεμιστήρα στη διαδρομή 2; Δίνει το σύστημα ή απορροφά ενέργεια στην ίδια διαδρομή;
iii) Έστω ότι η μεταβολή Α → Β γίνεται κατά μήκος της γραμμής PV = σταθ. χωρίς να γυρίζει ο ανεμιστήρας. Μπορεί η μεταβολή αυτή να είναι αδιαβατική αντιστρεπτή; Αν η Α → Β είναι αντιστρεπτή πόση θερμότητα απορροφήθηκε από το σύστημα;

11. Ένα ιδανικό αέριο βρίσκεται κλεισμένο σ' ένα αδιαβατικά μονωμένο κυλινδρικό δοχείο. Το αέριο έχει όγκο V και με τη βοήθεια ενός εμβόλου κρατιέται κάτω από μεγάλη πίεση P ($P > P_{ατμ.}$). Το έμβολο ξαφνικά ελευθερώνεται και το σύστημα ύστερα από μερικές άγριες ταλαντώσεις φτάνει σε μια κατάσταση ισορροπίας, στην οποία ο τελικός του όγκος είναι $V_{τελ.} = 2V$ και η πίεσή του $P_{τελ.} = P_{ατμ.}$.

i) Να υπολογιστεί το έργο που παρήγαγε το αέριο.
ii) Να εξεταστεί κατά πόσο η τελική θερμοκρασία του αερίου είναι χαμηλότερη ή ανώτερη της αρχικής.

12. Ένα παραμαγνητικό υλικό στο οποίο δεν επενεργούν άλλες δυνάμεις βρίσκεται μέσα σ' ένα ομογενές μαγνητικό πεδίο $\mathcal{H}$. Η καταστατική εξίσωση του συστήματος δίνεται από τη σχέση

$$m = \frac{N \mu^2 \mathcal{H}}{kT}$$

Θεωρούμε ότι η εσωτερική ενέργεια U του συστήματος είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας του, δηλ. U = U (T). Γνωρίζουμε επίσης ότι

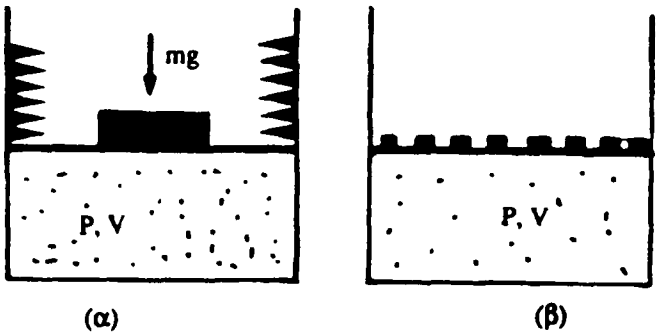
$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\mathcal{H}} = Nk\left(\frac{\mu\mathcal{H}}{kT}\right)^2 + \alpha$$

όπου m η μαγνητική ροπή του υλικού κατά την διεύθυνση του πεδίου, $\mathcal{H}$, N_0 ο αριθμός των σωματιδίων του και μ, α = σταθ. Το πεδίο $\mathcal{H}$ μεταβάλλει την τιμή του αλλά κρατά σταθερή τη διεύθυνσή του.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

i) Σ' ένα διάγραμμα m-$\mathcal{H}$ να παρασταθούν οι ισόθερμες $T = T_1$ και $T = T_2$ $(T_2 > T_1)$, όπως και οι καμπύλες $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1$ και $\mathcal{H} = \mathcal{H}_2$ $(\mathcal{H}_2 > \mathcal{H}_1)$.

ii) Αν υποθέσουμε ότι το υλικό ακολουθεί κατά αντιστρεπτό τρόπο τον κύκλο που ορίζουν οι τέσσερις παραπάνω καμπύλες, να υπολογιστεί το έργο όπως και το ποσό της θερμότητας που ανταλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον του σε κάθε μια από τις καμπύλες αυτές.



Σχήμα 2.13.

13. i) Το σύστημα του σχήματος 2.13α το αφήνουμε να εκτονωθεί αδιαβατικά χρησιμοποιώντας μια σειρά από πολλά «δόντια» κατά μήκος του εμβόλου. Είναι η μεταβολή που φέρνει το αέριο στην κατάσταση ισορροπίας του αντιστρεπτή;

ii) Αν αντί για την εκτόνωση της προηγούμενης ερώτησης ακολουθήσουμε αυτή που δείχνει το σχήμα 2.13β αφαιρώντας κάθε φορά από το έμβολο ένα μικρό βάρος m_i, $i = 1, 2, \ldots N$, έως ότου φτάσουμε και πάλι στην κατάσταση ισορροπίας, είναι η νέα αυτή μεταβολή αντιστρετή;

14. Θεωρείστε ένα σφαιρικό και απομονωμένο αστρικό νέφος πολύ μεγάλων διαστάσεων που αποτελείται από N σωμάτια. Το νέφος κάτω από την βαρυτική αλληλεπίδραση των σωματίων του συστέλλεται. Στην αρχή της συστολής και για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα κάθε άλλη δύναμη ανάμεσα στα μόρια μπορεί να αγνοηθεί. Στο ίδιο χρονικό διάστημα τόσο η θερμοκρασία T όσο και η πυκνότητα ρ του νέφους είναι πολύ χαμηλές, με αποτέλεσμα οι συγκρούσεις ανάμεσα στα μόριά του να είναι πολύ σπάνιες και να μην έχουμε απώλεια ενέργειας λόγω ακτινοβολίας. Να υπολογιστεί η εσωτερική ενέργεια ενός mol του αερίου σε απόσταση R από το κέντρο του νέφους.

15. Ένα αέριο βρίσκεται αρχικά στην κατάσταση (P_i, V_i) και πηγαίνει στην τελική κατάσταση (P_f, V_f). Σ' όλες τις ενδιάμεσες καταστάσεις (P, V) ισχύει

$$P = P_i \left(\frac{V_i}{V}\right)^{1.2}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

i) Να υπολογίσετε εάν η εσωτερική ενέργεια του αερίου αυξήθηκε ή μειώθηκε.

ii) Εάν το αέριο είναι ιδανικό και η μεταβολή είναι αντιστρεπτή να υπολογιστεί το ποσό της θερμότητας και του έργου που το αέριο ανταλλάσσει με το περιβάλλον του.

16. Θεωρήστε ένα μίγμα από N_1 μόρια ενός ιδανικού αερίου και N_2 μόρια ενός άλλου ιδανικού αερίου. Οι αδιαβατικές καμπύλες καθενός από τα αέρια αυτά δίνονται από τη σχέση $PV^{\gamma_i} = \sigma\tau\alpha\theta.$, όπου $i = 1, 2$ και $\gamma_1 \neq \gamma_2$. Να αποδειχθεί ότι η αδιαβατική καμπύλη του μίγματος ακολουθεί τη σχέση

όπου $$PV^{\gamma} = \sigma\tau\alpha\theta.$$

$$\frac{1}{\gamma - 1} = \frac{N_1/(N_1 + N_2)}{\gamma_1 - 1} + \frac{N_2/(N_1 + N_2)}{\gamma_2 - 1}$$

υπόδειξη $$U = U_1 + U_2 \Rightarrow \frac{1}{\gamma - 1} NkT = \frac{1}{\gamma_1 - 1} N_1 kT + \frac{1}{\gamma_2 - 1} N_2 kT$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\gamma - 1} = \frac{N_2}{N_2 + N_2} \frac{1}{\gamma_1 - 1} + \frac{N_2}{N_2 + N_2} \frac{1}{\gamma_2 - 1}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3
Ο ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

3.1. Εμπειρική διατύπωση

Στα προηγούμενα ορίσαμε τη θερμική αλληλεπίδραση ενός συστήματος με το περιβάλλον του. Όπως είδαμε η αλληλεπίδραση αυτή λαβαίνει χώρα όταν το σύστημα περιβάλλεται από διαθερμικά (μη αδιαβατικά) τοιχώματα. Η εμπειρία μας διδάσκει ότι οι θερμικές αλληλεπιδράσεις διαφέρουν από τις μηχανικές εκτός των άλλων και κατά το ότι είναι συνήθως μη αντιστρεπτές. Πραγματικά, ας θεωρήσουμε μια ποσότητα ζεστού τσαγιού μέσα σε μια τσαγιέρα*. Όλοι μας γνωρίζουμε ότι οι τσαγιέρες μπορούν να κρατήσουν το τσάι ζεστό για λίγο χρόνο, αλλά τελικά το τσάι θα κρυώσει. Ξέροντας λοιπόν την θερμοκρασία του τσαγιού και τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας μπορούμε εύκολα να προβλέψουμε τι θα συμβεί στο μέλλον στο σύστημα τσαγιέρα-τσάι. Κι όλοι μας βέβαια γνωρίζουμε ότι το κρύωμα του τσαγιού είναι μια μη αντιστρεπτή διαδικασία, μιας και δεν υπάρχει τσαγιέρα που από μόνη της να θερμαίνει το τσάι που περιέχει.

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής δεν είναι παρά μια κάπως πιο προσεκτική διατύπωση του παραπάνω φαινομένου, όπως και μιας σειράς άλλων, και μας λέει ότι:

«Αν δυο και μόνο δυο συστήματα αλληλεπιδρούν θερμικά, η διεύθυνση της αλλαγής των καταστάσεων τους εξαρτάται μόνο από τις καταστάσεις αυτές και όχι από την φύση του διαθερμικού τοιχώματος που παρεμβάλλεται μεταξύ τους». Αυτή είναι μια διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου που στηρίζεται στις καταγραφές της εμπειρίας μας, γι' αυτό και στα επόμενα θα αναφέρεται σαν εμπειρική διατύπωση.

Ας δώσουμε όμως κι ένα δεύτερο παράδειγμα που δείχνει την ορθότητα της παραπάνω διατύπωσης. Έτσι, το χειμώνα, αν χιονίσει, ξέρουμε τι θα συμβεί στο δωμάτιό μας, ό,τι διαθερμικούς τοίχους κι αν έχουμε στο σπίτι μας. Το δωμάτιο θα παγώσει. Οι τοίχοι απλώς καθορίζουν το ρυθμό του παγώματος, αλλά δεν μπορούν να εμποδίσουν τελικά το πάγωμα.

Θα πρέπει βέβαια να καταλάβουμε καλά τι εννοούμε στα παραπάνω με την λέξη «τοίχωμα». Η τσαγιέρα, για παράδειγμα, μπορεί να διαθέτει έναν ενσωμα-

---

* Η τσαγιέρα παίζει εδώ φυσικά το ρόλο του διαθερμικού τοιχώματος.

Ο 2ος νόμος της θερμοδυναμικής είναι αναμφίβολα ένας από τους πιο τέλειους νόμους της Φυσικής. Ακόμη και η πιο μικρή αναπαραγωγίσιμη παραβίασή του θα έχει τρομαχτικές συνέπειες. Μόνο νόμοι όπως η διατήρηση της ορμής ή του φορτίου έχουν την ίδια καθολικότητα. Ακόμη και η γενική θεωρία της σχετικότητας ή οι εξισώσεις του Maxwell δεν έχουν τέτοια καθολικότητα (μπορεί να τροποποιηθούν από κβαντικά φαινόμενα). Πολλοί πιστεύουν ότι δεν μπορεί να είναι αποπαίδι της στατιστικής φυσικής, επειδή αυτή προϋποθέτει ειδικά πρότυπα. Μαζί του έχουν ασχοληθεί τόσο φιλόσοφοι όσο και ποιητές.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

τωμένο ηλεκτρικό μηχανισμό που της επιτρέπει να ζεσταίνει το τσάι που περιέχει, ή μπορεί να υπάρχουν μέσα της κάποιες ελεύθερες χημικές ουσίες οι οποίες μας παρέχουν θερμότητα. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε καταστρατήγηση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου μιας κι έχουμε περισσότερα από δυο φυσικά συστήματα σε αλληλεπίδραση. Πραγματικά υπάρχει και το καλώδιο στην πρίζα, που μας δίνει ηλεκτρικό ρεύμα. Στην δεύτερη περίπτωση οι χημικές ουσίες δεν θα διαρκέσουν επ' άπειρον, κάποτε θα τελειώσουν. Έτσι, λοιπόν το διαθερμικό τοίχωμα που υπεισέρχεται στην εμπειρική διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου θα πρέπει:

i) Να αλληλεπιδρά θερμικά με δυο μόνο συστήματα και μηχανικά με κανένα σύστημα, και
ii) Να διατηρεί τη δράση του απεριόριστο χρόνο.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος ήταν γνωστός στους επιστήμονες πολύ πριν από τον πρώτο νόμο. Η απλότητα και η προφανότητά του, που στηρίζεται όπως είπαμε σε μια μεγάλη σειρά εμπειρικών δεδομένων, τον κάνουν από τους πιο εντυπωσιακούς νόμους της φύσης.

Από τα δυο συστήματα που εξετάζει ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος το ένα όπως είναι φυσικό δίνει θερμότητα και το άλλο παίρνει. Το σύστημα που δίνει θερμότητα λέγεται *θερμότερο* ενώ εκείνο που παίρνει λέγεται «ψυχρότερο». Τώρα εύκολα αποδεικνύεται ότι:

$$\left\{\begin{array}{l}\text{αν A θερμότερο του B}\\ \text{και B θερμότερο του C}\end{array}\right\} \Rightarrow \text{Τότε A θερμότερο του C}$$

Συνεπώς μπορούμε να ορίσουμε μια ποσότητα του συστήματος που λέγεται **θερμοκρασία,** η τιμή της οποίας μας δείχνει ακριβώς ποιο σύστημα είναι το θερμότερο και ποιο το ψυχρότερο. Είναι προφανές, βέβαια, ότι ο ορισμός αυτός δεν μας ορίζει ταυτόχρονα και μία θερμομετρική κλίμακα. Μπορεί, όμως, κανείς να διατάξει, ανάλογα με την τιμή της θερμοκρασίας τους, όλα τα συστήματα του σύμπαντος σε μια κλίμακα από τα ψυχρότερα προς τα θερμότερα.

Πολλές φορές, βέβαια, θα έχουμε παρατηρήσει ότι η κατάσταση δυο ή περισσότερων συστημάτων δεν αλλάζει όσο περνάει ο χρόνος, παρόλο που το τοίχωμα που τα χωρίζει είναι διαθερμικό. Τότε κανένα από τα συστήματα δεν είναι θερμότερο ή ψυχρότερο από το άλλο και θα λέμε ότι *τα συστήματα βρίσκονται σε θερμική ισορροπία ή ότι έχουν την ίδια θερμοκρασία.* Η κατάσταση της θερμικής ισορροπίας είναι προφανές ότι είναι η κατάσταση προς την οποίαν οδεύουν όλα τα φυσικά συστήματα που αλληλεπιδρούν θερμικά. Ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσουμε σ' αυτή την κατάσταση εξαρτάται κυρίως από το είδος του διαθερμικού τοιχώματος που χωρίζει τα συστήματα. Το ότι η θερμική ισορροπία είναι μια ιδιότητα μεταβατική είναι γνωστό και σαν *«ο μηδενικός νόμος της θερμοδυναμικής».*

Η διατύπωση που δώσαμε παραπάνω για τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο

δεν είναι η μόνη που υπάρχει. Θα δώσουμε στη συνέχεια διάφορες άλλες διατυπώσεις του νόμου αυτού, που βέβαια είναι όλες ισοδύναμες μεταξύ τους.

3.2. Η Διατύπωση Kelvin-Planck

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος μας λέει ότι σε μια μεταβολή $A \rightarrow B$ έχουμε

$$Q\,(A \rightarrow B) = \Delta U + W\,(A \rightarrow B)$$

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση που το σύστημά μας κάνει μια κυκλική μεταβολή, δηλαδή στο τέλος επανέρχεται στην αρχική κατάσταση από την οποία ξεκίνησε. Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε $\Delta U = 0$ και

$$Q = W$$

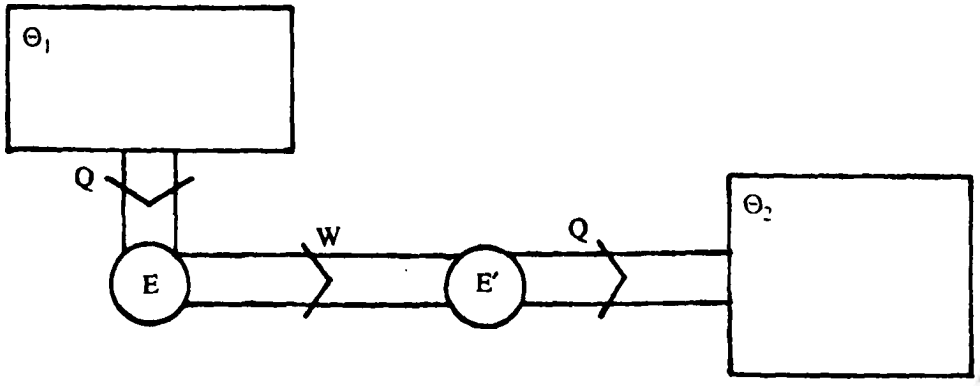
Ένα σύστημα που κάνει κυκλικές μεταβολές ανταλλάσσοντας θερμότητα και μηχανικό έργο με το περιβάλλον θα το ονομάσουμε *θερμοδυναμική μηχανή*.

Μια άλλη έννοια που θα μας χρειαστεί στη νέα διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου είναι αυτή του λουτρού θερμότητας. Ως *λουτρό θερμότητας* ορίζεται ένα σύστημα το οποίο μπορεί να ανταλλάσσει θερμότητα με άλλα συστήματα χωρίς να μεταβάλλεται η θερμοκρασία του. Κάτι τέτοιο, βέβαια, είναι αδύνατο να επιτευχθεί ακριβώς. Μπορεί όμως να το πλησιάσουμε προσεγγιστικά στην πράξη, όταν το σύστημα που χαρακτηρίζουμε ως λουτρό θερμότητας είναι πάρα πολύ μεγάλο σε σχέση με τα συστήματα που έρχονται σ' επαφή μαζί του. Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε μια αμελητέα αλλαγή στη θερμοκρασία του, που μπορεί, βέβαια, να αγνοηθεί.

Έχοντας εισάγει τα παραπάνω δίνουμε τώρα την διατύπωση Kelvin - Planck: «Είναι αδύνατον να κατασκευάσουμε μια θερμοδυναμική μηχανή η οποία να δουλεύει κυκλικά και να μην έχει άλλο αποτέλεσμα από το να παράγει έργο, αφαιρώντας θερμότητα από ένα λουτρό θερμότητας».

Θα αποδείξουμε τώρα την ισοδυναμία της διατύπωσης αυτής με την αρχική εμπειρική διατύπωση.

Έστω, λοιπόν, μια θερμοδυναμική μηχανή Ε η οποία έχει την δυνατότητα να παίρνει θερμότητα Q από ένα λουτρό θερμότητας θερμοκρασίας Θ_1 και να το μετατρέπει ολόκληρο σε μηχανικό έργο W, όπως δείχνει το σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1 Οι μηχανές Ε και Ε΄ είναι συζευγμένες και αποτελούν ένα διαθερμικό τοίχωμα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ας θεωρήσουμε τώρα και μια δεύτερη θερμοδυναμική μηχανή Ε΄ που μετατρέπει το έργο W που αποδίδει η πρώτη μηχανή σε θερμότητα Q, δίνοντας τη θερμότητα αυτή σ' ένα δεύτερο λουτρό θερμοκρασίας Θ_2. Η δεύτερη αυτή μηχανή κάνει, βέβαια, μια πάρα πολύ απλή και εύκολη δουλειά. Ας υποθέσουμε παραπέρα ότι οι δυο κύκλοι των μηχανών Ε και Ε΄ είναι τέτοιοι ώστε στο τέλος και οι δυο βρίσκονται ταυτόχρονα στην αρχική τους κατάσταση. Στην περίπτωση αυτή ο συνδυασμός των δυο μηχανών Ε και Ε΄ (ή η σύζευξή τους) δεν είναι τίποτ' άλλο από ένα διαθερμικό τοίχωμα μέσω του οποίου διαβιβάζεται ένα ποσό θερμότητας Q από το λουτρό θερμοκρασίας Θ_1 προς εκείνο θερμοκρασίας Θ_2. Επειδή όμως οι θερμοδυναμικές μηχανές δεν λειτουργούν με κανέναν περιορισμό ως προς την θερμοκρασία, μπορούμε να διαλέξουμε ώστε να έχουμε $\Theta_2 > \Theta_1$. Όμως κάτι τέτοιο αποτελεί παραβίαση της αρχικής εμπειρικής διατύπωσης του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου.

3.3. Διατύπωση του Carnot

Πριν προχωρήσουμε στη διατύπωση που έδωσε για τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο ο Carnot θα πρέπει να πούμε μερικά πιο κατατοπιστικά λόγια για τις θερμοδυναμικές μηχανές. Όπως είπαμε παραπάνω οι μηχανές αυτές δουλεύουν κυκλικά ανάμεσα σε δυο συστήματα με διαφορετικές θερμοκρασίες, έστω Θ_H και Θ_C με $\Theta_H > \Theta_C$. Ταξινομώντας τις θερμοδυναμικές μηχανές τις χωρίζουμε γενικά σε δυο κατηγορίες.

i) *Θερμικές μηχανές.* Είναι θερμοδυναμικές μηχανές που παράγουν έργο καταναλώνοντας θερμότητα. Για να το πετύχουν αυτό οι θερμικές μηχανές αφαιρούν ποσό θερμότητας Q_H από την θερμή δεξαμενή και μέρος Q_C αυτής της θερμότητας το δίνουν στην ψυχρή δεξαμενή, ενώ το υπόλοιπο ποσό $Q_H - Q_C$ το μετατρέπουν σε μηχανικό έργο W.

ii) *Ψυκτικές μηχανές.* Οι μηχανές αυτές απορροφούν θερμότητα από το πιο ψυχρό από τα δυο υποσυστήματα, ανάμεσα στα οποία δουλεύουν, για να την μεταφέρουν στο θερμότερο. Για να το πετύχουν αυτό οι ψυκτικές μηχανές αφαιρούν ένα ποσό θερμότητας Q_C από τη ψυχρή δεξαμενή και καταναλώνοντας μηχανικό έργο W που τους προσφέρεται δίνουν ένα ποσό Q_H στην θερμή δεξαμενή.

Μια σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει τις θερμοδυναμικές μηχανές είναι ο *θερμικός λόγος* R, που ορίζεται από τη σχέση

$$R \equiv - \frac{Q_H}{Q_C} \qquad (3.1)$$

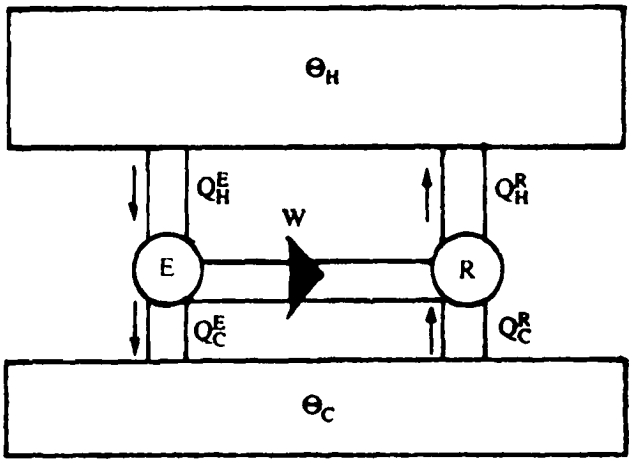
όπου Q_H το ποσό της θερμότητας που ανταλλάσσει η μηχανή με το θερμότερο σύστημα και Q_C το ποσό της θερμότητας που ανταλλάσσει με το ψυχρότερο σύστημα. Το μείον κάνει την ποσότητα R θετική ($Q_H Q_C < 0$).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Έχοντας πει τα παραπάνω μπορούμε τώρα να δώσουμε την διατύπωση του Carnot.

«Ο θερμικός λόγος R μια θερμικής μηχανής που λειτουργεί μεταξύ δυο συστημάτων με θερμοκρασίες Θ_H και Θ_C δεν μπορεί να υπερβεί τον αντίστοιχο λόγο μιας ψυκτικής μηχανής που λειτουργεί μεταξύ δυο συστημάτων με τις ίδιες όπως και παραπάνω θερμοκρασίες».

Η ισοδυναμία της παραπάνω διατύπωσης με την αρχική εμπειρική διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου αποδεικνύεται ως εξής. Έστω δυο συστήματα με θερμοκρασίες Θ_H και Θ_C ανάμεσα στα οποία μπορούν να δουλέψουν τόσο μια θερμική μηχανή Ε όσο και μια ψυκτική μηχανή R όπως δείχνει το σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2 Η θερμική μηχανή Ε και το ψυγείο R είναι συζευγμένα. Δεχόμαστε ότι $\Theta_H > \Theta_C$.

Έστω παραπέρα ότι πετυχαίνουμε να κάνουμε μια σύζευξη των δυο παραπάνω μηχανών, οπότε μπορούμε να θεωρήσουμε τον συνδυασμό της θερμικής και της ψυκτικής μηχανής σαν ένα ενιαίο σύστημα. Η σύζευξη πετυχαίνεται όπως είπαμε και στο προηγούμενο εδάφιο αν το μηχανικό έργο W που αποδίδει η θερμική μηχανή το απορροφά ολόκληρο η ψυκτική. Οδηγούμαστε έτσι στο συμπέρασμα ότι συνολικά το ενιαίο σύστημα των δύο μηχανών δεν ανταλλάσσει καθόλου μηχανικό έργο με το περιβάλλον. Τότε σύμφωνα με την αρχική μας εμπειρική διατύπωση το ενιαίο σύστημα δεν μπορεί να απορροφήσει θερμότητα από την ψυχρή δεξαμενή Θ_C, μιας και το σύστημα αυτό λειτουργεί τελικά μεταξύ των δυο δεξαμενών σαν ένα διαθερμικό τοίχωμα. Αν λοιπόν Q_C^E είναι το ποσό της θερμότητας που αποδίδει η θερμική μηχανή στην ψυχρή δεξαμενή και Q_C^R το ποσό της θερμότητας που απορροφά η ψυκτική μηχανή από την ίδια δεξαμενή θα έχουμε

$$Q_C^E + Q_C^R \leq 0 \quad \text{ή} \quad -Q_C^E \geq Q_C^R \tag{3.2}$$

Εάν τώρα οι κύκλοι των δυο μηχανών είναι τέτοιοι ώστε και οι δυο στο τέ-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

λος να επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση, τότε ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος μας δίνει για ένα πλήρη κύκλο

$$Q_H^E + Q_C^E + Q_H^R + Q_C^R = 0$$

ή

$$Q_H^E + Q_C^E = -(Q_H^R + Q_C^R) \qquad (3.3)$$

Θεωρήσαμε, βέβαια, ότι το έργο W που παράγει η θερμική μηχανή και το οποίο απορροφά ολόκληρο η ψυκτική μηχανή είναι ένα εσωτερικό έργο για το ενιαίο σύστημα των δυο μηχανών. Συνδυάζοντας τις σχέσεις (3.2) και (3.3) παίρνουμε

$$-\frac{Q_H^E + Q_C^E}{Q_C^E} \leq -\frac{Q_H^R + Q_C^R}{Q_C^R}$$

ή $$R_E - 1 \leq R_R - 1$$

ή $$R_E \leq R_R \qquad (3.4)$$

Αποδείξαμε έτσι την ισοδυναμία των δυο διατυπώσεων.

Μια ειδική κατηγορία θερμοδυναμικών μηχανών είναι οι λεγόμενες *μηχανές Carnot*. Η μηχανή Carnot είναι μια θερμοδυναμική μηχανή που λειτουργεί κατά *αντιστρεπτό τρόπο* ανάμεσα σε δυο δεξαμενές θερμότητας. Όπως είναι προφανές από τον παραπάνω ορισμό η μηχανή Carnot μπορεί να λειτουργεί είτε σαν θερμική είτε σαν ψυκτική μηχανή. Για μια τέτοια μηχανή ισχύει τώρα το εξής σημαντικό πόρισμα:

«Ο θερμικός λόγος μιας μηχανής Carnot είναι ανεξάρτητος της μηχανής αυτής και εξαρτιέται μόνο από τις θερμοκρασίες Θ_H και Θ_C των δεξαμενών ανάμεσα στις οποίες εργάζεται».

Θα αποδείξουμε τώρα την ορθότητα του πορίσματος αυτού. Έστω ότι οι δυο μηχανές του σχήματος 3.2 είναι μηχανές Carnot και ότι έχουν θερμικούς λόγους R_1 η θερμική και R_2 το ψυγείο. Τότε σύμφωνα με την διατύπωση του Carnot για τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο θα έχουμε

$$R_1 \leq R_2$$

Αλλάζοντας τώρα το ρόλο των δυο μηχανών και κάνοντας την ψυκτική μηχανή θερμική και την θερμική μηχανή ψυκτική (κάτι που μπορεί εύκολα να γίνει μιας και πρόκειται για μηχανές Carnot) θα έχουμε

$$R_2 \leq R_1$$

Για να είναι συμβιβαστές οι δυο παραπάνω σχέσεις θα πρέπει να ισχύει

$$R_2 = R_1$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

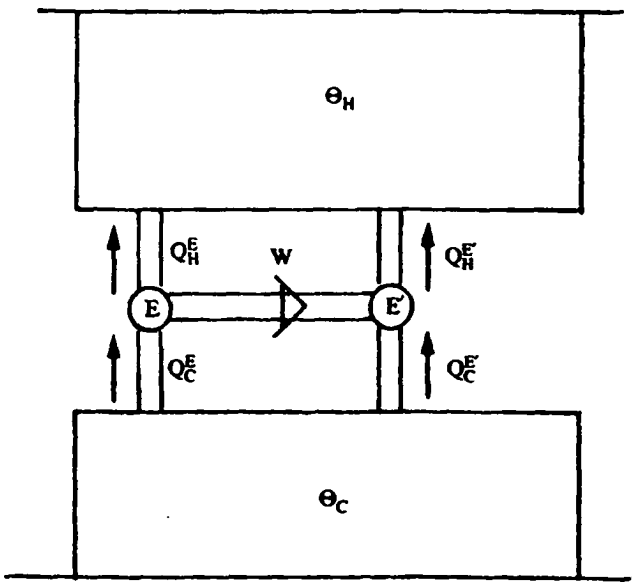
Ο θερμικός λόγος λοιπόν μιας θερμοδυναμικής μηχανής Carnot είναι ο μέγιστος δυνατός και σαν τέτοιος δεν εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της μηχανής αλλά μόνο από τις θερμοκρασίες Θ_H και Θ_C των δεξαμενών ανάμεσα στις οποίες λειτουργεί.

3.4. Διατύπωση του Clausius

Δίνουμε τώρα και μια άλλη διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου, που είναι γνωστή ως διατύπωση Clausius.

«Δεν είναι δυνατόν να κατασκευαστεί θερμοδυναμική μηχανή της οποίας το μόνο αποτέλεσμα είναι να απορροφά θερμότητα από μια ψυχρή δεξαμενή και να την δίνει σε μια θερμή δεξαμενή».

Η ισοδυναμία και της νέας αυτής διατύπωσης με την αρχική εμπειρική διατύπωση του δεύτερου νόμου αποδεικνύεται ως εξής: Έστω ότι μπορούμε να κατασκευάσουμε μια τέτοια μηχανή Ε. Αν η μηχανή αυτή δεν παράγει καθόλου έργο (δηλαδή W = 0), τότε η ισοδυναμία της διατύπωσης του Clausius με την αρχική εμπειρική διατύπωση είναι προφανής, μιας και η μηχανή αυτή μπορεί να θεωρηθεί σ' αυτή την περίπτωση ως ένα διαθερμικό τοίχωμα. Η λειτουργία της αντιβαίνει στην εμπειρική διατύπωση. Αν όμως η μηχανή αποδίδει έργο (δηλαδή W > 0), τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μεταφέρει θερμότητα στην θερμή δεξαμενή μέσω μιας δεύτερης μηχανής Ε΄ όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3. Η δεύτερη αυτή μηχανή είναι συζευγμένη με την πρώτη, δηλαδή απορροφά όλο το έργο W που αποδίδει η πρώτη μηχανή. Στην περίπτωση αυτή ο συνδυασμός των δυο μηχανών αποτελεί ένα διαθερμικό τοίχωμα και έχουμε παραβίαση της πρώτης εμπειρικής διατύπωσης του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου.



Σχήμα 3.3 Η σύζευξη των δυο μηχανών Ε και Ε΄ μας δίνει ένα διαθερμικό τοίχωμα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Είναι προφανές, βέβαια, ότι η περίπτωση όπου η μηχανή Ε απορροφά έργο W δεν αποτελεί καμιά παραβίαση του δεύτερου νόμου. Σ' αυτό άλλωστε στηρίζεται η λειτουργία των συνηθισμένων ψυγείων. Ψύχουν το εσωτερικό τους (που αποτελεί την ψυχρή δεξαμενή) με κατανάλωση μηχανικού έργου υπό μορφή ηλεκτρικής ενέργειας. Η θερμή δεξαμενή για τα ψυγεία είναι το περιβάλλον.

3.5. Απόλυτη θερμοδυναμική κλίμακα

Είδαμε στα προηγούμενα ότι ο θερμικός λόγος R_K μιας μηχανής Carnot είναι ανεξάρτητος από τη φύση της μηχανής και εξαρτιέται μόνο από τις θερμοκρασίες Θ_H και Θ_C των δυο δεξαμενών ανάμεσα στις οποίες δουλεύει. Δηλαδή ισχύει

$$R_K = f(\Theta_H, \Theta_C) \qquad (3.5)$$

Θα χρησιμοποιήσουμε τώρα την ιδιότητα αυτή των μηχανών Carnot για να ορίσουμε μια θερμομετρική κλίμακα που είναι ανεξάρτητη από το τι είδους θερμόμετρο χρησιμοποιούμε. Η θερμομετρική αυτή κλίμακα ονομάζεται *απόλυτη* ή *θερμοδυναμική* κλίμακα.

Για να αποδείξουμε ότι υπάρχει μια τέτοια κλίμακα θα αποδείξουμε πρώτα ότι ο θερμικός λόγος R_K μιας μηχανής Carnot χαρακτηρίζεται από την ιδιότητα της μεταβατικότητας. Θα αποδείξουμε δηλαδή το εξής:

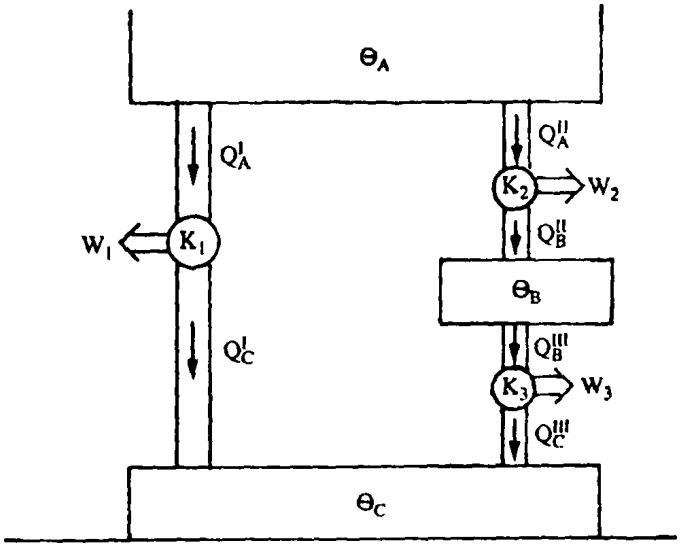
Θεώρημα: Για μια μηχανή Carnot ισχύει η σχέση

$$R_{AC} = R_{AB} \cdot R_{BC} \qquad (3.6)$$

όπου

$$R_{AC} = -\frac{Q_A}{Q_C}, \quad R_{AB} = -\frac{Q_A}{Q_B}, \quad R_{BC} = -\frac{Q_B}{Q_C},$$

Για να αποδείξουμε την σχέση (3.6) θεωρούμε τη διάταξη του σχήματος 3.4.



Σχήμα 3.4 Από τις τρεις μηχανές Carnot K_1, K_2 και K_3 οι K_2 και K_3 είναι συζευγμένες. Διαλέγουμε ώστε $\Theta_A > \Theta_B > \Theta_C$.

Στο αριστερό τμήμα έχουμε μια μηχανή Carnot K_1 που δουλεύει μεταξύ δυο δεξαμενών Θ_H και Θ_C. Στο δεξιό τμήμα μεταξύ των δυο παραπάνω δεξαμενών παρεμβάλλεται μια τρίτη δεξαμενή Θ_B. Στο ίδιο τμήμα υπάρχουν δυο μηχανές Carnot K_2 και K_3 που λειτουργούν ανάμεσα στις δεξαμενές Θ_A και Θ_B, και Θ_B και Θ_C αντίστοιχα. Ρυθμίζουμε τώρα κατά τέτοιο τρόπο τη λειτουργία των μηχανών K_2 και K_3 ώστε η δεξαμενή Θ_B ούτε να κερδίζει ούτε να χάνει θερμότητα. Δηλαδή θα έχουμε

$$Q_B^{II} + Q_B^{III} = 0 \quad \text{ή} \quad -\frac{Q_B^{III}}{Q_B^{II}} = 1$$

Αν

$$R = -\frac{Q_A^I}{Q_C^I} \quad \text{και} \quad R' = -\frac{Q_A^{II}}{Q_C^{III}}$$

είναι οι θερμικοί λόγοι της μηχανής K_1 και του ενιαίου συστήματος των μηχανών K_2 και K_3 αντίστοιχα, θα έχουμε σύμφωνα με τα προηγούμενα

$$R = R'$$

ή

$$\underbrace{-\frac{Q_A^I}{Q_C^I}}_{R_{AC}} = -\frac{Q_A^{II}}{Q_C^{III}} \cdot \left(-\frac{Q_B^{III}}{Q_B^{II}}\right) = \underbrace{\left(-\frac{Q_A^{II}}{Q_B^{II}}\right)}_{R_{AB}} \cdot \underbrace{\left(-\frac{Q_B^{III}}{Q_C^{III}}\right)}_{R_{BC}}$$

Δηλαδή αποδείξαμε την σχέση (3.6).

Καταλήγουμε λοιπόν στο βασικό συμπέρασμα ότι για να μετρήσουμε τον θερμικό λόγο R_{AC} αρκεί να μετρήσουμε τους λόγους R_{AB} και R_{BC} χρησιμοποιώντας μια **πρότυπη** δεξαμενή Β. **Το αποτέλεσμα είναι ανεξάρτητο του προτύπου.** Αυτό όμως μπορεί να συμβεί μόνο αν ο θερμικός λόγος είναι ομογενής συνάρτηση της θερμοκρασίας, δηλαδή, χρησιμοποιώντας την (3.5) θα έχουμε

$$R_{AB} = f(\Theta_A, \Theta_B) = \left(\frac{g(\Theta_A)}{g(\Theta_B)}\right)^n = \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^n \qquad (3.7)$$

όπου n ακέραιος διάφορος του μηδενός και $T_i = g(\Theta_i)$, $i = A, B$.

Η θερμοκρασία Τ που εισάγουμε στην παραπάνω σχέση ονομάζεται **απόλυτη θερμοκρασία** και είναι ανεξάρτητη από οποιοδήποτε θερμόμετρο, μιας και προκύπτει μόνον από καθαρά θερμοδυναμικές σχέσεις. Η σχέση (3.7) μας λέει ότι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$-\frac{Q_A}{Q_B} = \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^n \qquad (3.8)$$

Η σχέση αυτή ορίζει λοιπόν μια θερμομετρική κλίμακα Τ ανεξάρτητη από το θερμόμετρο που χρησιμοποιείται, δηλαδή ορίζει μια απόλυτη κλίμακα.

Ο Carnot επέλεξε n = 1. Στην περίπτωση αυτή έχουμε

$$-\frac{Q_A}{Q_B} = +\frac{T_A}{T_B} \qquad \text{(επιλογή Carnot)} \qquad (3.9\alpha)$$

Η σχέση (3.9α) ορίζει τη λεγόμενη «θερμοδυναμική κλίμακα». Ως συνέπεια της επιλογής αυτής οι θερμοκρασίες T_A και T_B έχουν πάντα το ίδιο σημείο, είναι δηλαδή είτε και οι δυο θετικές είτε και οι δυο αρνητικές.

Κάτω από το πρίσμα της σημερινής κβαντικής φυσικής λογικότερη θα ήταν* η επιλογή n= –1. Στην περίπτωση αυτή θα είχαμε

$$-\frac{Q_A}{Q_B} = \frac{T_B}{T_A} \qquad (3.9\beta)$$

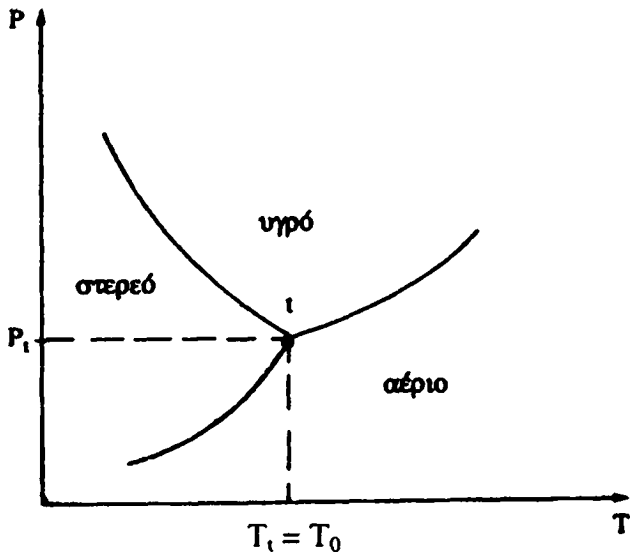
Στα πλαίσια βέβαια της κλασικής θερμοδυναμικής θα πρέπει να τονίσουμε ότι δεν υπάρχει κανένας ιδιαίτερος λόγος να προτιμηθεί η επιλογή (3.9α) έναντι της (3.9β). Έχει, όμως, επικρατήσει η επιλογή του Carnot. Από μόνη της η σχέση 3.8 δεν αρκεί για να προσδιορίσει την απόλυτη θερμοδυναμική κλίμακα. Θα πρέπει ταυτόχρονα να καθοριστεί και μια πρότυπη θερμοκρασία σε σχέση με την οποία θα μετράμε όλες τις υπόλοιπες θερμοκρασίες. Σαν τέτοια είναι χρήσιμο να επιλεγεί μια θερμοκρασία όχι μόνο μονοσήμαντα ορισμένη αλλά και εύκολα αναπαραγωγήσιμη όπου και να βρεθεί κανένας**. Θα δούμε αργότερα ότι μια τέτοια κατάλληλη θερμοκρασία είναι το τριπλό σημείο του νερού, δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία συνυπάρχουν σε ισορροπία και οι τρεις φάσεις του νερού, υγρή, αέρια και στερεά, όπως δείχνει το σχήμα 3.5. Όπως θα δούμε αργότερα η θερμοκρασία αυτή είναι πράγματι μονοσήμαντα ορισμένη. Ορίζουμε λοιπόν αυθαίρετα την θερμοδυναμική κλίμακα έτσι ώστε η παραπάνω θερμοκρασία να είναι ίση με

$$T_0 = 273.16^\circ\,C \qquad (3.10)$$

---

* Θα δούμε αργότερα, π.χ. στη στατιστική περιγραφή ενός παραμαγνητικού υλικού, ότι αυτό συνδέεται με την δυνατότητα ύπαρξης αρνητικών και θετικών απολύτων θερμοκρασιών και την κατά αλγεβρικό τρόπο διάταξή τους.

** Δεν μπορεί π.χ. να διαλεχτεί η θερμοκρασία στην οποία 1 gr νερού έχει όγκο 1 cm^3 καθόσον είναι δυνατό να υπάρχουν δυο διαφορετικές θερμοκρασίες που το 1 gr έχει τον ίδιο όγκο (τούτο πράγματι συμβαίνει στην περιοχή των 4° C).



Σχήμα 3.5 Η καμπύλη συνύπαρξης φάσεων σ' ένα διάγραμμα P-T. Το σημείο t είναι το τριπλό σημείο στο οποίο αντιστοιχούν πίεση και θερμοκρασία P_t και T_t αντίστοιχα. Από αυτές τις δυο μεταβλητές μπορεί να οριστεί και ο όγκος V_t. Το σημείο t, στο οποίο συνυπάρχουν σε ισορροπία και οι τρεις φάσεις, είναι μονοσήμαντα ορισμένο.

Η επιλογή n = 1 και η θερμοκρασία $T_0 = T_t$ ορίζουν τελικά πλήρως την θερμοδυναμική κλίμακα που μάλιστα, λόγω της επιλογής (3.10), συμπίπτει με την γνωστή μας κλίμακα Kelvin.

Θα δούμε τώρα μέσα από μερικά παραδείγματα πως μπορεί να συσχετιστεί η απόλυτη θερμοκρασία T με ορισμένες εμπειρικές κλίμακες θερμοκρασίας Θ.

Παράδειγμα 1

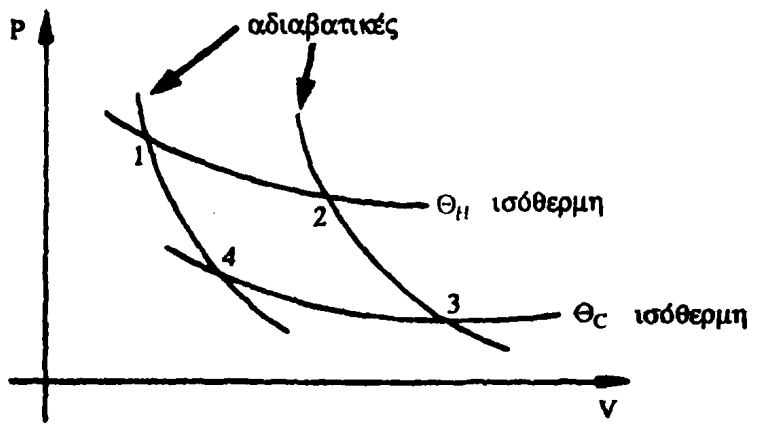
Έστω μια ποσότητα ενός τέλειου αερίου. Για το αέριο αυτό ξέρουμε ότι ισχύουν οι σχέσεις

$$U = \frac{1}{\gamma - 1} PV, \quad \Theta = PV \quad , \quad \gamma = \frac{5}{3} \qquad (3.11)$$

όπου η θερμοκρασία Θ μετριέται με μια εμπειρική κλίμακα. Η κλίμακα αυτή δίνεται πράγματι από τα θερμόμετρα αραιού He σε θερμοκρασίες δωματίου. Θα βρούμε τώρα την απόλυτη θερμοκρασία T σαν συνάρτηση της Θ, ή ισοδύναμα του γινόμενου PV, χρησιμοποιώντας μια κατάλληλη μηχανή Carnot. Ο κύκλος της μηχανής αυτής περιλαμβάνει δυο ισόθερμες Θ_H και Θ_C και δυο αδιαβατικές αντιστρεπτές καμπύλες, όπως δείχνει το σχήμα 3.6 Θ_H και Θ_C είναι όπως πάντα οι θερμοκρασίες των δυο δεξαμενών ανάμεσα στις οποίες λειτουργεί η μηχανή. Θα υπολογίσουμε πρώτα τον θερμικό λόγο $-Q_H/Q_C$ της μηχανής.

Χρησιμοποιώντας τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο και το ότι η εσωτερική ενέργεια U του τέλειου αερίου είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας του Θ, ποσό θερμότητας κατά την αντιστρεπτή λειτουργία της μηχανής θα δίνεται από την σχέση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 3.6 Σε ένα διάγραμμα PV αναπαρίσταται ένας κύκλος μηχανής Carnot 1 → 2 → 3 → 4 → 1, που αποτελείται από δυο ισόθερμες και δυο αδιαβατικές αντιστρεπτές καμπύλες.

$$dQ = dU + PdV \qquad (3.12\alpha)$$

Στις ισόθερμες καμπύλες (U = σταθ.) το ποσό αυτό θα δίνεται από την σχέση

$$dQ = PdV = \Theta \frac{dV}{V} \qquad (3.12\beta)$$

Άρα θα έχουμε

$$Q_H = \Theta_H \int_1^2 \frac{dV}{V} = \Theta_H \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad (3.13\alpha)$$

Με τον ίδιο τρόπο παίρνουμε

$$Q_C = \Theta_C \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \qquad (3.13\beta)$$

Συνδυάζοντας τις δυο παραπάνω σχέσεις παίρνουμε για τον θερμικό λόγο R

$$R = \frac{\Theta_H \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{\Theta_C \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)} \qquad (3.14)$$

Αλλά είδαμε στο εδ. 2.7 ότι για το τέλειο αέριο στις αδιαβατικές μεταβολές ισχύει $P_2\ V_2^\gamma = P_3\ V_3^\gamma$, $P_1\ V_1^\gamma = P_4\ V_4^\gamma$, όπου $\gamma = 5/3$. Άρα θα έχουμε

$$\Theta_H\ V_2^{\gamma-1} = \Theta_C\ V_3^{\gamma-1}, \qquad \Theta_H\ V_3^{\gamma-1}\ V_1^{\gamma-1} = \Theta_C\ V_4^{\gamma-1}$$

δηλαδή

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad \text{ή} \quad \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \qquad (3.15)$$

Από τις σχέσεις (3.14) και (3.15) παίρνουμε ότι

$$R = \frac{\Theta_H}{\Theta_C}$$

Από τον ορισμό όμως της θερμοδυναμικής κλίμακας έχουμε ότι

$$R = \frac{T_H}{T_C}$$

δηλαδή

$$\frac{T_H}{T_C} = \frac{\Theta_H}{\Theta_C} \qquad (3.16\alpha)$$

ή

$$T = \lambda\Theta \quad \text{ή} \quad T = \lambda PV \qquad (3.16\beta)$$

όπου λ = σταθ.
Συνεπώς για το τέλειο αέριο θα ισχύει

$$PV = \frac{1}{\lambda}T \qquad (3.17)$$

Εμπειρικά βρίσκεται ότι $1/\lambda = nR$, όπου n ο αριθμός των γραμμομορίων του αερίου και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (R = 8.19 J/mol °K).

Παράδειγμα 2

Θα επαναλάβουμε τα παραπάνω στην περίπτωση του μέλανος σώματος*. Η εσωτερική ενέργεια του συστήματος αυτού δίνεται από την σχέση

$$U = \frac{1}{\gamma - 1} PV \qquad \gamma = \frac{4}{3} \qquad (3.18\alpha)$$

η δε εμπειρική θερμοκρασία του Θ από την σχέση

$$\Theta = P \qquad (3.18\beta)$$

όπου P η πίεση του φωτονικού αερίου. Όπως μπορεί εύκολα να αποδειχθεί

* Ως μέλαν σώμα μπορεί να θεωρηθεί μια ποσότητα ακτινοβολίας εγκλωβισμένη σε μια κοιλότητα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(κοίταξε άσκηση 2.3) οι αδιαβατικές καμπύλες του μέλανος σώματος σ' ένα διάγραμμα P, V δίνονται από την εξίσωση

$$PV^{\gamma} = \text{σταθ.} \quad , \quad \gamma = 4/3 \tag{3.19}$$

Η αντιστρεπτή θερμότητα που ανταλλάσσει το σύστημα σε μια απειροστή μεταβολή θα δίνεται από τη σχέση

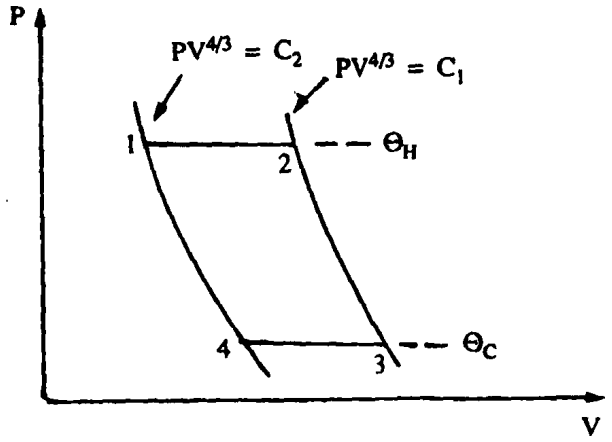
$$dQ = dU + PdV = \frac{\gamma}{\gamma - 1} PdV + \frac{1}{\gamma - 1} VdP \tag{3.20a}$$

Η θερμότητα που ανταλλάσσεται κατά μήκος μιας αντιστρεπτής ισόθερμης μεταβολής θα δίνεται από την σχέση

$$dQ = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \Theta dV \tag{3.20β}$$

Ας θεωρήσουμε τώρα και πάλι μια μηχανή Carnot που δουλεύει έτσι ώστε ο κύκλος της να περιλαμβάνει δυο ισόθερμες Θ_H και Θ_C και δυο αδιαβατικές, όπως δείχνει το σχήμα 3.7. Κατά μήκος των ισόθερμων θα έχουμε

$$Q_H = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \Theta_H (V_2 - V_1) \quad \text{και} \quad Q_C = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \Theta_C (V_4 - V_3)$$



Σχήμα 3.7 Διάγραμμα κύκλου Carnot για το σύστημα της ακτινοβολίας μέλανος σώματος. Αποτελείται από δυο ισόθερμες (παράλληλες στον άξονα των V) και δυο αντιστρεπτές αδιαβατικές καμπύλες PV^{γ} = σταθερό, $\gamma = 4/3$.

Αλλά

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_4 V_4^{\gamma} \rightarrow V_4 = \left(\frac{\Theta_H}{\Theta_C}\right)^{\frac{1}{\gamma}} V_1$$

Όμοια παίρνουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

$$V_3 = \left(\frac{\Theta_H}{\Theta_C}\right)^{\frac{1}{\gamma}} V_2$$

Άρα για τον θερμικό λόγο R θα έχουμε

$$R = -\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{\Theta_H(V_2 - V_1)}{\Theta_C(V_3 - V_4)} = \frac{\Theta_H}{\Theta_C}\left(\frac{\Theta_C}{\Theta_H}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{\Theta_H}{\Theta_C}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Δηλαδή ο θερμικός λόγος R δεν εξαρτάται από τους όγκους αλλά μόνο από τις θερμοκρασίες, όπως άλλωστε πρέπει να συμβαίνει. Άρα θα έχουμε

$$\frac{T_H}{T_C} = \left(\frac{\Theta_H}{\Theta_C}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \qquad (3.21)$$

ή

$$T = \lambda\, \Theta^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad , \quad \lambda = \text{σταθ.} \qquad (3.22\alpha)$$

Η τελευταία σχέση μας δίνει

$$\Theta = \sigma\, T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \text{ή} \quad P = \sigma\, T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \sigma T^4 \qquad (3.22\beta)$$

όπου

$$\sigma = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^4 = \text{σταθ.}$$

Πολλές φορές γράφεται $\sigma = a/3$.

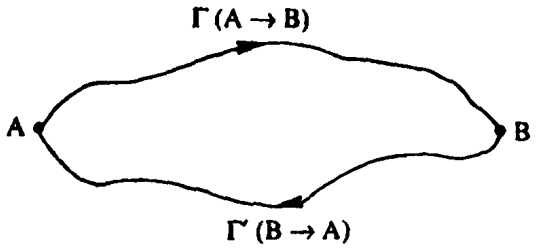
Η σχέση που μας δίνει την πίεση ως συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας μπορεί να προκύψει και από τη θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού.

Τελειώνοντας το εδάφιο αυτό θέλουμε να τονίσουμε τα εξής. Αν μας δοθεί μια εμπειρική κλίμακα θερμοκρασιών τέτοια που χρησιμοποιώντας την δεν προκύπτει ότι ο θερμικός λόγος R εξαρτάται μόνο απ' την θερμοκρασία, όπως ακριβώς μας λέει η εξίσωση (3.5), τότε η εμπειρική αυτή κλίμακα θερμοκρασιών παραβιάζει τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο και πρέπει να εγκαταλειφθεί.

3.6. Θερμοδυναμικός ορισμός της εντροπίας

Ας υποθέσουμε ότι ένα σύστημα το οποίο βρίσκεται αρχικά στην κατάσταση Α καταλήγει τελικά σε μια κατάσταση Β ακολουθώντας το δρόμο Γ, όπως

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 3.8 Ένα σύστημα που βρίσκεται αρχικά στην κατάσταση Α καταλήγει στην κατάσταση Β ακολουθώντας τον δρόμο Γ.

δείχνει το σχήμα 3.8. Η μεταβολή του συστήματος πάνω σ' αυτό το δρόμο δεν είναι αναγκαστικά αντιστρεπτή. Παραπέρα υποθέτουμε ότι αυτό πετυχαίνεται θέτοντας το σύστημά μας σε επαφή με μια σειρά από λουτρά θερμότητας με θερμοκρασίες $T_1, T_2, \ldots T_n$ τέτοια ώστε η διαφορά $T_i - T_{i-1}$, $i = 2, \ldots, n$ να γίνεται όσο μικρή θέλουμε. Έστω ότι κατά την πιο πάνω μεταβολή το σύστημα ανταλλάσσει τα ποσά θερμότητας $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$ με τα αντίστοιχα λουτρά. Λόγω των αρχικών μας υποθέσεων είναι προφανές ότι μπορούμε να εξισώσουμε το άθροισμα $\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}$ με το ολοκλήρωμα $\int_{\Gamma(A\to B)} \frac{dQ}{T}$.

Το 18ο αιώνα ο διάσημος Γερμανός φυσικός R. Clausius διατύπωσε το εξής σημαντικό ομώνυμο θεώρημα:

3.6α. Η διατύπωση του Claussius

Θεώρημα Claussius

Έστω δυο καταστάσεις ισορροπίας Α και Β ενός συστήματος και δυο *τυχόντες* δρόμοι Γ (Α → Β) και Γ′ (Β → Α) που συνδέουν τις δυο αυτές καταστάσεις. Τότε θα ισχύει

$$\int_{\Gamma(A\to B)} \frac{dQ}{T} + \int_{\Gamma'(B\to A)} \frac{dQ}{T} \le 0 \qquad (3.23)$$

Θα αποδείξουμε τώρα το θεώρημα αυτό. Έστω ότι κατά την μεταβολή Γ (Α→Β) το σύστημα έρχεται σε επαφή με τα λουτρά θερμοκρασίας $T_1, T_2, \ldots, T_n$, από τα οποία απορροφά τα ποσά θερμότητας $\tilde{Q}_1, \tilde{Q}_2, \ldots, \tilde{Q}_n$ αντίστοιχα. Τότε θα έχουμε

$$\int_{\Gamma(A\to B)} \frac{dQ}{T} = \frac{\tilde{Q}_1}{T_1} + \frac{\tilde{Q}_2}{T_2} + \ldots + \frac{\tilde{Q}_n}{T_n} \qquad (3.24\alpha)$$

Με τους ίδιους συλλογισμούς, για την μεταβολή Γ′ (Β → Α) βρίσκουμε

$$\int_{\Gamma'(A\to B)} \frac{dQ}{T} = \frac{\tilde{Q}'_n}{T_n} + \frac{\tilde{Q}'_{n-1}}{T_{n-1}} + \ldots + \frac{\tilde{Q}'_2}{T_2} + \frac{\tilde{Q}'_1}{T_1} \qquad (3.24\beta)$$

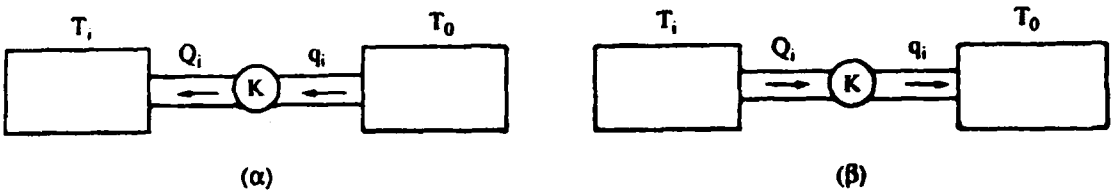
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Συνεπώς

$$\int_{\Gamma(A\to B)} \frac{dQ}{T} + \int_{\Gamma'(B\to A)} \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \ldots + \frac{Q_n}{T_n} \qquad (3.24\gamma)$$

όπου $Q_i = \tilde{Q}_i + \tilde{Q}'_i$, $i = 1, 2, \ldots, n$ είναι τα ποσά θερμότητας που αντάλλαξε συνολικά το σύστημα με τα n λουτρά θερμότητας.

Έστω τώρα ένα άλλο λουτρό θερμότητας με θερμοκρασία T_0 και μια μηχανή Carnot K που δουλεύει ανάμεσα σ' αυτό το λουτρό και τα n λουτρά που θεωρήσαμε παραπάνω, όπως δείχνει το σχήμα 3.9. Με τη βοήθεια της μηχανής



Σχήμα 3.9 (α) Η μηχανή Carnot θα δώσει θερμότητα Q_i στο λουτρό T_i παίρνοντας θερμότητα q_i από το λουτρό T_0. αν κατά την μεταβολή $A \to B \to A$ το T_i είχε χάσει θερμότητα Q_i που την πήρε το σύστημα.
(β) Η μηχανή Carnot θα πάρει θερμότητα Q_i από το λουτρό T_i και θα δώσει θερμότητα q_i στο λουτρό T_0. αν κατά την μεταβολή $A \to B \to A$ το T_i είχε απορροφήσει θερμότητα Q_i από το σύστημα.

αυτής θα προσπαθήσουμε να αποκαταστήσουμε τα λουτρά $T_1, T_2, \ldots, T_n$ στην αρχική τους κατάσταση. Αν q_i είναι το ποσό της θερμότητας που ανταλλάσσει η μηχανή Carnot με καθένα από τα n λουτρά, τότε επειδή η αποκατάσταση των λουτρών αυτών στην αρχική τους κατάσταση γίνεται αντιστρεπτά θα πρέπει να ισχύει, σύμφωνα με την (3.9α)

$$\frac{Q_i}{q_i} = -\frac{T_i}{T_0} \quad \text{ή} \quad \frac{Q_i}{T_i} = -\frac{q_i}{T_0} \qquad (3.25)$$

Άρα παίρνουμε

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = -\sum_i \frac{q_i}{T_0} = -\frac{Q_0}{T_0} \qquad (3.26)$$

όπου Q_0 το συνολικό ποσό θερμότητας που έχασε το λουτρό T_0. Έτσι τελικά το μόνο που συνέβη μετά από όλες τις παραπάνω διαδικασίες είναι:

i) Ανταλλαγή θερμότητας Q_0 του λουτρού T_0 με τα υπόλοιπα λουτρά $T_1, T_2, \ldots, T_n$.

ii) Απορρόφηση ή παραγωγή μηχανικού έργου από την μηχανή Carnot K.

Όπως είναι προφανές τόσο το σύστημα όσο και τα λουτρά θερμότητας $T_1, T_2, \ldots, T_n$ όσο και η μηχανή Carnot K επανήλθαν στην αρχική τους κατάσταση, άρα δεν επήλθε καμιά μεταβολή σ' αυτά. Σύμφωνα τώρα με την διατύπωση των Kelvin-Planck για τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο το λουτρό

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

T_0 δεν μπορεί παρά να απορρόφησε θερμότητα και η μηχανή Carnot να κατανάλωσε έργο, δηλαδή (Q_0, $Q_0/T_0 > 0$). Άρα καταλήγουμε στο ότι θα ισχύει

$$\int_{\Gamma(A\to B)} \frac{dQ}{T} + \int_{\Gamma'(B\to A)} \frac{dQ}{T} = -\frac{Q_0}{T_0} \le 0 \qquad (3.27)$$

Αποδείξαμε λοιπόν το Θεώρημα του Clausius.

Το Θεώρημα του Clausius έχει πολλές και σημαντικές συνέπειες. Για να τις δούμε ας ξεκινήσουμε υποθέτοντας ότι και οι δυο μεταβολές Γ και Γ΄ είναι αντιστρεπτές. Τότε θα έχουμε $\tilde{Q}_i = -\tilde{Q}'_i$, i = 1, 2, ..., n. Δηλαδή το n λουτρά T_1, T_2, ..., T_n αποκαθίστανται στην αρχική τους κατάσταση χωρίς να χρειαστεί το λουτρό T_0 και η μηχανή Carnot. Συνεπώς $Q_0 = 0$ οπότε η (3.26) γίνεται

$$\int_{\Gamma(A\to B)} \frac{dQ}{T} = -\int_{\Gamma'(B\to A)} \frac{dQ}{T} = \int_{\Gamma'(A\to B)} \frac{dQ}{T} \qquad (3.28)$$

δηλαδή το ολοκλήρωμα $\int dQ/T$ είναι ανεξάρτητο απ' τον δρόμο που ακολουθείται. Άρα λοιπόν το ολοκλήρωμα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να οριστεί μια νέα και, καθώς θα δούμε αργότερα, πολύ σημαντική ποσότητα της θερμοδυναμικής. Η ποσότητα αυτή ονομάζεται **εντροπία*** και συμβολίζεται με S. Ορίζουμε λοιπόν την εντροπία ως εξής

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} \quad \text{ή} \quad S_B - S_A \equiv \int_A^B \frac{dQ}{T} \qquad (3.29)$$

Η σχέση (3.29) αποτελεί τον θερμοδυναμικό ορισμό της εντροπίας και **(προσοχή!)** ισχύει μόνον εφόσον η μεταβολή $A \to B$ είναι αντιστρεπτή.

Ας υποθέσουμε τώρα ότι η μεταβολή Γ ($A \to B$) δεν είναι αντιστρεπτή ενώ αντίθετα η μεταβολή Γ΄ ($B \to A$) είναι αντιστρεπτή. Τότε σύμφωνα με την 3.27 θα έχουμε

$$\int_{\Gamma(A\to B)} \frac{dQ}{T} + S_A - S_B < 0$$

ή

$$\int_{\Gamma(A\to B)} \frac{dQ}{T} < S_B - S_A \qquad (3.30)$$

Δηλαδή όταν η μεταβολή δεν είναι αντιστρεπτή το ολοκλήρωμα $\int_{\Gamma(A\to B)} dQ/T$ είναι μικρότερο από τη μεταβολή της εντροπίας $\Delta S = S_B - S_A$. Συνεπώς θα ισχύει πάντοτε

* Η λέξη προέρχεται από τον Όμηρο όπου σημαίνει πανουργία.

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_{\Gamma(A \to B)} \frac{dQ}{T} \qquad (3.31)$$

όπου το σημείο της ισότητας ισχύει μόνο αν η μεταβολή είναι αντιστρεπτή.

Ας υποθέσουμε τώρα ότι το σύστημα που εξετάζουμε είναι αδιαβατικά απομονωμένο. Τότε θα έχουμε $dQ = 0$ και η (3.31) μας δίνει

$$\Delta S \geq 0 \qquad (3.32)$$

Η σχέση αυτή που είναι γνωστή ως **ανισότητα του Clausius** ισχύει και για απομονωμένο **σύστημα**. Από την (3.32) συνάγεται ότι *«Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος ποτέ δεν ελαττώνεται»*. Παραμένει σταθερή αν η μεταβολή του συστήματος αυτού είναι αντιστρεπτή. Αυτό αποτελεί μια άλλη ισοδύναμη διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου.

Εάν δεν έχουμε καθορίσει κατά πόσο η απόλυτη θερμοκρασία είναι θετική ή αρνητική, τότε μια πιο σωστή διατύπωση είναι: «Οι μεταβολές που υφίστανται ένα απομονωμένο φυσικό σύστημα είναι πάντοτε τέτοιες ώστε η μεταβολή της εντροπίας του να είναι είτε θετική είτε αρνητική. Δεν μπορούν ποτέ να συμβούν και τα δυο ταυτόχρονα».

Μετά λοιπόν από τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι καταλήξαμε στα εξής σημαντικά συμπεράσματα:

i) Με τη βοήθεια του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου ορίστηκε η εσωτερική ενέργεια, μέσω του αδιαβατικού (όχι αναγκαστικά αντιστρεπτού) έργου.

ii) Με τη βοήθεια του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου ορίστηκε η εντροπία από το ολοκλήρωμα $\int_{\Gamma} dQ/T$ κατά μήκος αντιστρεπτών (όχι βέβαια αδιαβατικών) δρόμων Γ. Το μηδέν της εντροπίας παραμένει φυσικά θερμοδυναμικά αυθαίρετο, εφόσον η εντροπία ορίζεται, όπως άλλωστε και η εσωτερική ενέργεια, μέσω ενός ολοκληρώματος.

iii) Για να υπολογιστεί η διαφορά εντροπίας $\Delta S = S_B - S_A$ θα πρέπει: α) οι καταστάσεις Α και Β να είναι καταστάσεις ισορροπίας, και β) να υπάρχει τουλάχιστον μια αντιστρεπτή μεταβολή που να συνδέει τις δυο αυτές καταστάσεις.

Έτσι, αν μας ζητείται να υπολογίσουμε την μεταβολή εντροπίας $\Delta S = S_B - S_A$ δεν είναι υποχρεωτικό να χρησιμοποιήσουμε για τον υπολογισμό το συγκεκριμένο δρόμο που ακολούθησε το σύστημα στην μεταβολή αυτή, αλλά μια οποιαδήποτε βολική αντιστρεπτή μεταβολή που συνδέει τις δυο καταστάσεις Α και Β. Για την αντιστρεπτή αυτή μεταβολή η S υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την σχέση (3.29). Με άλλα λόγια, *εφόσον η εντροπία είναι ιδιότητα κατάστασης, η διαφορά $S_B - S_A$ είναι ανεξάρτητη του δρόμου Γ $(A \to B)$.*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

iv) Η ποσότητα dQ/T είναι τέλειο (ολικό) διαφορικό* .

Μιας κι η εντροπία είναι μια ποσότητα που παίζει, όπως είπαμε, έναν πολύ σημαντικό ρόλο στη Στατιστική Φυσική, θα δώσουμε τώρα κάποια παραδείγματα υπολογισμού της.

Παράδειγμα 1

Να υπολογιστεί η εντροπία ενός τέλειου αέριου, σα συνάρτηση της πίεσής του P και του όγκου του V.

Για το τέλειο αέριο ισχύουν οι σχέσεις

$$PV = nRT\,, \quad U = \frac{1}{\gamma - 1} n\,RT\,, \quad (\gamma = 5/3)$$

Άρα το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα δίνει

$$dQ = dU + PdV = \frac{1}{\gamma - 1}\, nRdT + nRT\,\frac{dV}{V}$$

Συνεπώς θα ισχύει

$$\frac{dQ}{T} = \frac{1}{\gamma - 1}\, nR\,\frac{dT}{T} + nR\,\frac{dV}{V} = d\left\{nR\left[\ln V + \frac{1}{\gamma - 1}\ln T\right]\right\}$$

Δηλαδή, όπως περιμέναμε, το dQ/T είναι ένα τέλειο ολικό διαφορικό. Για την εντροπία θα έχουμε λοιπόν

$$S - S_0 = \int_{(T_0, V_0)}^{(T,V)} \frac{dQ}{T} = nR\left[\ln\frac{V}{V_0} + \frac{1}{\gamma - 1}\ln\frac{T}{T_0}\right] \qquad (3.33\alpha)$$

όπου S_0 η εντροπία της κατάστασης (V_0, T_0) και η οποία μπορεί να οριστεί αυθαίρετα. Η (3.33α) μπορεί επίσης να γραφεί με τη μορφή

$$S\,(V, T, N) = N\left\{C + k\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{1}{\gamma - 1}\ln T\right]\right\} \qquad (3.33\beta)$$

όπου

$$C = \frac{S_0}{N} + k\ln\frac{N}{V_0} - \frac{1}{\gamma - 1}\ln T_0$$

---

* Υπενθυμίζουμε ότι η έκφραση $X\,(x, y)\,dx + Y\,(x, y)\,dy$ είναι τέλειο ολικό διαφορικό αν υπάρχει συνάρτηση $\Phi(x, y)$ τέτοια ώστε τα $X(x, y)$ και $Y(x, y)$ να γράφονται σαν $X = \frac{\partial\Phi}{\partial x}$, $Y = \frac{\partial\Phi}{\partial y}$. Τότε όμως θα ισχύει $\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial y\,\partial x}$, $\frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial x\,\partial y}$ ή $\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$. Τα παραπάνω γενικεύονται εύκολα και σε περισσότερες από δυο διαστάσεις.

Η σχέση (3.33β) μας δίνει την εντροπία του τέλειου αέριου ως συνάρτηση των μεταβλητών (V, T). Εύκολα μπορεί να μας την δώσει και ως συνάρτηση οποιουδήποτε άλλου ζεύγους μεταβλητών (P, T) ή (P, V). Πράγματι, χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων παίρνουμε

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}\frac{P_0}{P}$$

οπότε η (3.33β) γίνεται

$$S(P, T, N) = N\left\{C' + k\left[\frac{\gamma}{\gamma - 1}\ln T - \ln P\right]\right\} \qquad (3.34\alpha)$$

Ανάλογα παίρνουμε

$$S(P, V, N) = N\left\{C'' + k\left[\frac{1}{\gamma - 1}\ln P + \frac{\gamma}{\gamma - 1}\ln\frac{V}{N}\right]\right\} \qquad (3.34\beta)$$

Στις σχέσεις που καταλήξαμε για την εντροπία είναι προφανής η εκτατική ιδιότητα της ποσότητας αυτής. Όντως αν έχουμε δυο υποσυστήματα (N, P, T) και (N_2 P, T) με εντροπίες S_1 και S_2 αντίστοιχα και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους η υλική εντροπία είναι $S_1 = S_1 + S_2$, όπως φαίνεται από την 3.34α. Γενικά αν K–πλασιάσουμε το σύστημα K–πλασιάζεται και η εντροπία.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι οι πιο πάνω σχέσεις ισχύουν γενικά και ανεξάρτητα από το αν το σύστημα πήγε στην κατάσταση (V, T) αντιστρεπτά ή όχι. Πραγματικά ας θεωρήσουμε μια μη αντιστρεπτή μεταβολή π.χ. μια αδιαβατική ελεύθερη εκτόνωση από την κατάσταση (V_1, T) στην κατάσταση (V_2, T). Η θερμοκρασία στην μεταβολή αυτή δεν αλλάζει μιας και δεν αλλάζει η εσωτερική ενέργεια του αέριου. Από την (3.33β) βρίσκουμε τότε ότι η μεταβολή της εντροπίας είναι ίση με

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR\ln\frac{V_2}{V_1} > 0$$

Φυσικά ισχύει $\Delta Q/T = 0 < \Delta S$, σύμφωνα με την (3.32)

Παράδειγμα 2

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα που αποτελείται από ένα ιδανικό αέριο θερμοκρασίας T. Το σύστημα υφίσταται μια αντιστρεπτή ισόθερμη εκτόνωση από όγκο V_1 σε όγκο $V_2 > V_1$. Θα εξετάσουμε τώρα ποια είναι η μεταβολή στην εντροπία του συστήματος. Υποθέτουμε ότι το σύστημα βρίσκεται συνεχώς σε επαφή με ένα λουτρό θερμότητας T.

Από την (3.33β) για μια ισόθερμη μεταβολή βρίσκουμε ότι θα ισχύει για την μεταβολή της εντροπίας $\Delta S_{συστ.}$ του συστήματος

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Delta S_{\sigma\upsilon\sigma\tau.} = n\,R\,\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (3.35)$$

Η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος θα ήταν βέβαια η ίδια έστω κι αν η μεταβολή δεν ήταν αντιστρεπτή, εφόσον η αρχική κι η τελική κατάσταση είναι ίδιες* . Ας υπολογίσουμε τώρα την μεταβολή $\Delta S_{\lambda ουτ.}$ του λουτρού. Προφανώς για τη μεταβολή ολόκληρου του σύμπαντος $\Delta S_{συμπ.}$ θα ισχύει

$$\Delta S_{συμπ.} = \Delta S_{\sigma\upsilon\sigma\tau.} + \Delta S_{\lambda ουτρ.} = 0$$

μιας κι η μεταβολή είναι αντιστρεπτή. Άρα

$$\Delta S_{\lambda ουτ.} = -\Delta S_{\sigma\upsilon\sigma\tau.} = -nR\,\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (3.36)$$

Από τα παραπάνω δυο παραδείγματα φαίνεται ότι:

i) Για την ισόθερμη εκτόνωση $V_1 \rightarrow V_2$ (αντιστρεπτή μεταβολή) έχουμε

$$\Delta S_{\sigma\upsilon\sigma\tau.} = nR\,\ln\frac{V_2}{V_1}, \qquad \Delta S_{\lambda ουτρ.} = -nR\,\ln\frac{V_2}{V_1}, \qquad \Delta S_{συμπ.} = 0$$

ii) Για την ελεύθερη αδιαβατική εκτόνωση $V_1 \rightarrow V_2$ (μη αντιστρεπτή μεταβολή) έχουμε

$$\Delta S_{\sigma\upsilon\sigma\tau.} = nR\,\ln\frac{V_2}{V_1}, \qquad \Delta S_{\lambda ουτρ.} = 0, \qquad \Delta S_{συμπ.} = nR\,\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Δηλαδή η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος είναι και στις δυο περιπτώσεις η ίδια, όπως άλλωστε περιμέναμε. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο και με την μεταβολή της εντροπίας του σύμπαντος. Ανακεφαλαιώνοντας λοιπόν έχουμε για την τελευταία αυτή μεταβολή

$$\Delta S_{συμπ.} = 0 \text{ για αντιστρεπτή μεταβολή}$$

$$\Delta S_{συμπ.} > 0 \text{ για μη αντιστρεπτή μεταβολή}$$

Έχοντας δώσει τον θερμοδυναμικό ορισμό της εντροπίας σημειώνουμε ότι υπάρχει επίσης και μια άλλη περισσότερο μαθηματική διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου πέρα απ' αυτές που συναντήσαμε στα εδάφια 3.1 έως 3.4, όπως δόθηκε το 1909 από τον διάσημο Έλληνα μαθηματικό Κ. Καραθεοδωρή.

* Η σκοπιμότητα του παραδείγματος αυτού, αν δεν έχει γίνει πλήρως κατανοητή, θα φανεί πιο καθαρά όταν δώσουμε την στατιστική διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου στο επόμενο κεφάλαιο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

3.6β. Η διατύπωση Καραθεοδωρή

«Στην άμεση γειτονία μιας τυχαίας κατάστασης Α ενός συστήματος που είναι αδιαβατικά μονωμένο από το περιβάλλον του υπάρχουν καταστάσεις Β΄΄ που είναι αδύνατον να προσεγγιστούν ξεκινώντας από την παραπάνω κατάσταση Α». Είναι προφανές, βέβαια, ότι θα υπάρχουν και καταστάσεις Β΄ που είναι προσιτές από την Γ. Αυστηρή απόδειξη της ισοδυναμίας της διατύπωσης Ι. Καραθεοδωρή με τις άλλες, ξεφεύγει από τους στόχους μας. Απλά σημειώνουμε ότι η ύπαρξη των καταστάσεων Β΄΄ αποδεικνύει σύμφωνα με τον Καραθεοδωρή ότι υπάρχει ένας ολοκληρωτικός παράγοντας 1/r για την ποσότητα $dQ_{\alpha\nu\tau.}$ ότι δηλαδή το

$$d\sigma = \frac{dQ_{\alpha\nu\tau.}}{r}$$

Είναι ένα ολικό διαφορικό.

Με βάση τα παραπάνω αποδεικνύεται στη συνέχεια ότι είναι δυνατό να οριστεί ένα μέγεθος σ το οποίο ικανοποιεί τις εξής σχέσεις.

1. Αν η κατάσταση Γ είναι προσιτή από την Α και αντίστροφα αν και η Α είναι προσιτή από την Γ τότε $\sigma(A) - \sigma(\Gamma) = 0$.
2. Αν η κατάσταση Γ είναι προσιτή από την Α αλλά δεν ισχύει το αντίστροφο τότε $\sigma(A) - \sigma(\Gamma) < 0$.
3. Αν η κατάσταση Β δεν είναι προσιτή από την Α τότε $\sigma(A) - \sigma(B) > 0$.

Εάν η συνάρτηση σ ταυτιστεί με την εντροπία S του συστήματος, τότε ο ολοκληρωτικός παράγοντας 1/r ορίζει την απόλυτη θερμοκρασία μέσα από την σχέση r = T.

Ο χώρος των προσιτών σημείων χωρίζεται από εκείνο των απροσίτων με την αντιστρεπτή αδιαβατική επιφάνεια που περνάει από το σημείο Α.

Τούτο θα διευκρινιστεί χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα ένα σύστημα που προσδιορίζεται από τις μηχανικές μεταβλητές P και V οι επιτρεπτές αδιαβατικές μεταβολές χαρακτηρίζονται από τη σχέση

$$dU + PdV \geq 0$$

όπου η ισότητα ισχύει όταν η μεταβολή είναι αντιστρεπτή. Μεταβολές για τις οποίες ισχύει

$$dU + PdV < 0$$

δεν είναι επιτρεπτές. Για ένα ιδανικό αέριο

$$U = \frac{1}{\gamma - 1} PV$$

οπότε

$$dU + (\gamma - 1)\, U \geq 0$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δηλαδή, εφ' όσον $U > 0$ και $V > 0$,

$$\frac{dU}{U} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} \geq 0$$

Με άλλα λόγια κατά την επιτρεπομένη μεταβολή

$$U_0 \to U \quad V_0 \to V$$

θα έχουμε

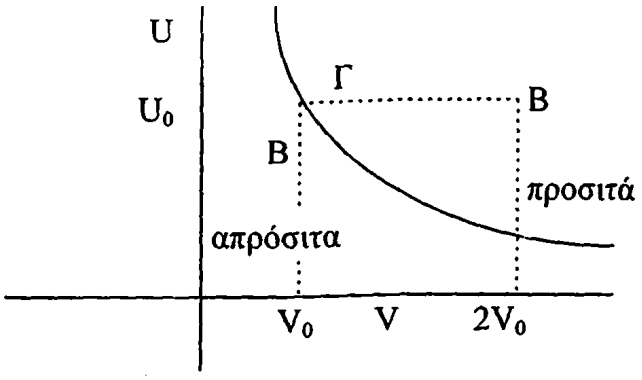
$$d\ln UV^{\gamma-1} \geq 0$$

$$\Rightarrow \ln (UV^{\gamma-1}/(U_0V_0^{\gamma-1}) \geq 0$$

οπότε

$$UV^{\gamma-1} \geq U_0V_0^{\gamma-1}$$

όπου U_0, V_0 χαρακτηρίζεται το αρχικό σημείο A (κοίταξε σχ. 2.3). Η αδιαβατική ελεύθερη εκτόνωση $U_0 \to U_0$, $V_0 \to 2V_0$ είναι επιτρεπόμενη όπως φαίνεται από το σχήμα.



Σχήμα 2.3

Η μεταβολή $U \to U_0$, $V_0 \to V < V_0$ δεν επιτρέπεται.

Οι προσπάθειες για πληρέστερη αξιωματική θεμελίωση του 2ου νόμου της θερμοδυναμικής ανεξάρτητα από την στατιστική φυσική συνεχίζονται και σήμερα. Ενδεικτικά αναφέρουμε την διατύπωση των Lieb and Yngreson* μέσω της αρχής της εντροπίας:

Υπάρχει μια συνάρτηση S(x) για όλα τα συστήματα με τις ιδιότητες.

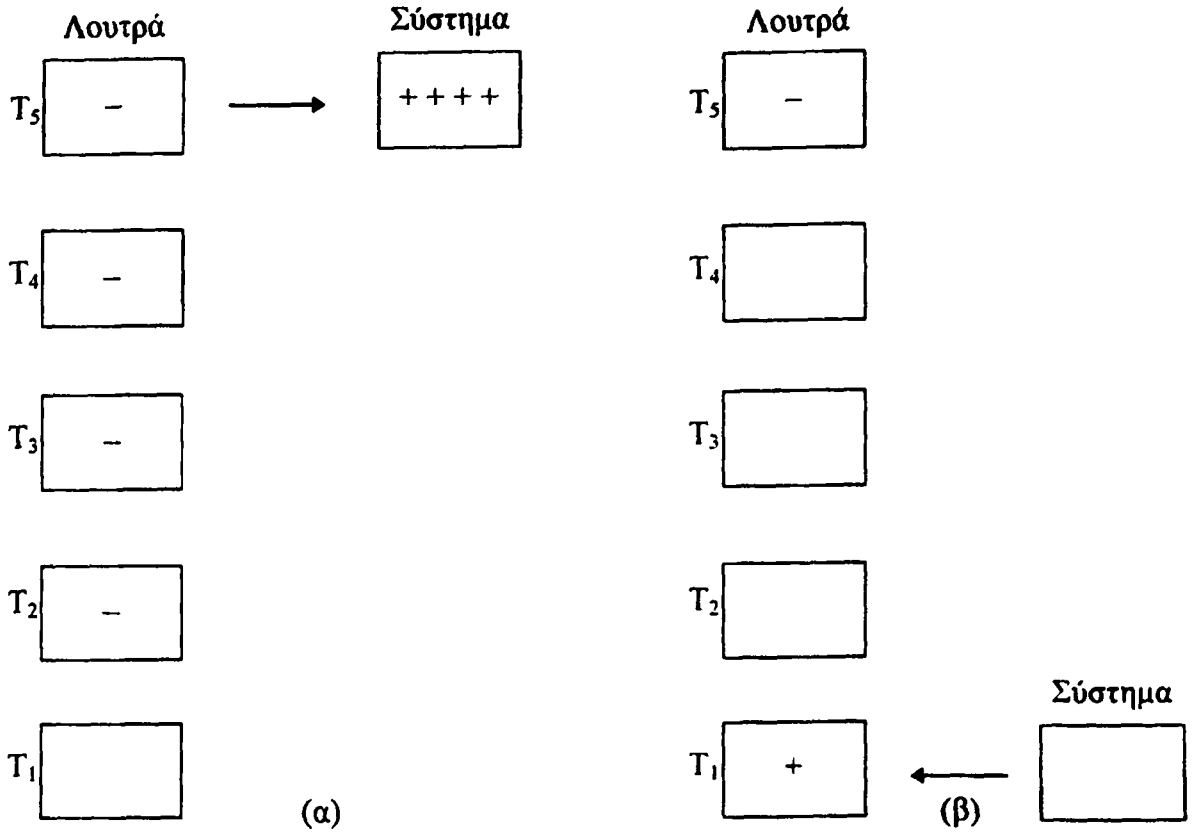
1. Μονοτονικότητα: Αν $X \to Y$, αλλά $Y \to X$ (δεν επιτρέπεται) $S(x) < S(Y)$. Αν $X \rightleftarrows Y$ $S(x) = S(Y)$.

2. $S(X, Y) = S(X) + S(Y)$ $S(aX) = aS(X)$ (προσθετικότητα και εκτατικότητα).

Τελειώνοντας το εδάφιο αυτό να κάνουμε μια παρατήρηση.

* E. H. Lieb and J. Yngreson, Phys. Rep. 310, 1 (1999).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 3.10 Η μεταβολή που υφίστανται τα λουτρά και το σύστημα σε μια πορεία A → B και στην αντίστροφη της B → A.

Μια μεταβολή A → B κατά την οποία το σύστημα που εξετάζουμε έρχεται σε επαφή με μια σειρά από λουτρά θερμότητας (όπως έγινε στο θερμοδυναμικό ορισμό της εντροπίας) είναι αντιστρεπτή όταν ο αριθμός n των λουτρών είναι πολύ μεγάλος. Αυτό γίνεται προφανές από τα παρακάτω. Ας υποθέσουμε ότι ο αριθμός των λουτρών είναι μικρός, για παράδειγμα n = 5 και ότι $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$. Τότε καθώς το σύστημα υφίσταται την μεταβολή A → B κάνει τα εξής βήματα. Απομακρύνεται από το λουτρό T_1, έρχεται σε επαφή με το λουτρό T_2 παίρνοντας απ' αυτό ένα ποσό θερμότητας dQ_2, στην συνέχεια έρχεται σε επαφή με το λουτρό T_3 παίρνοντας απ' αυτό ένα ποσό θερμότητας dQ_3 κ.ο.κ. Στο σχήμα 3.10α δείχνουμε την μεταβολή που θα υποστούν τόσο τα λουτρά όσο και το σύστημα. Στην αντίστροφη πορεία B → A το σύστημα θα απομακρυνθεί από το λουτρό T_5 και θα έρθει σ' επαφή με το λουτρό T_4 δίνοντας σ' αυτό ένα ποσόν θερμότητας dQ_4, κ.ο.κ. έως ότου τελικά έρθει σ' επαφή με το λουτρό T_1, στο οποίο θα δώσει ένα ποσό θερμότητας dQ_1. Η μεταβολή του συστήματος και των λουτρών δείχνεται τώρα στο σχήμα 3.10β. Όπως βλέπουμε, ενώ τόσο το σύστημα όσο και τα λουτρά T_2, T_3 και T_4 επανήλθαν στην αρχική τους κατάσταση, δεν συμβαίνει το ίδιο με τα δυο ακραία λουτρά T_1 και T_5. Άρα με την ακριβή έννοια του όρου η μεταβολή δεν είναι αντιστρεπτή γιατί το περιβάλλον του συστήματος δεν επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Είναι τώρα προφανές ότι οι μεταβολές που υφίσταται τα δυο ακραία λουτρά T_1 και T_n θα είναι τόσο πιο μικρές όσο ο αριθμός των λουτρών είναι πιο μεγάλος. Στην ιδανική δε περίπτωση όπου $n \to \infty$ οι μεταβολές αυτές είναι τόσο ανεπαίσθητες ώστε μπορούμε να πούμε ότι και το περιβάλλον του συστήματος επανήλθε στην αρχική του κατάσταση.

3.7. Η εντροπία ανάμιξης ιδανικών αερίων – Το παράδοξο Gibbs

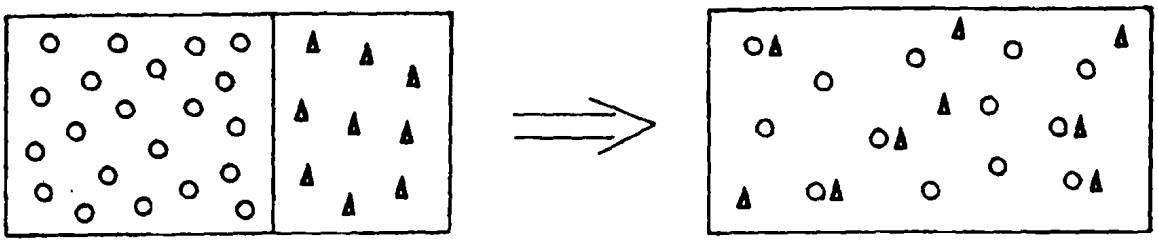
Θα υπολογίσουμε στο εδάφιο αυτό τη μεταβολή εντροπίας ΔS κατά την ισόθερμη ανάμιξη δυο ιδανικών αερίων τα οποία χαρακτηρίζονται από τις μεταβλητές (N_1, V_1, T) και (N_2, V_2, T) αντίστοιχα, όπως δείχνει το σχήμα 3.11. Έστω ότι οι ειδικοί όγκοι (όγκος ανά μόριο) των αερίων είναι

$$\upsilon_i = \frac{V_i}{N_i}, \quad i = 1, 2 \tag{3.37}$$

Τότε η εξίσωση (3.33β) γράφεται για καθένα από τα δυο αέρια

$$S_1 = N_1 \left\{ C_1 + k \left[\ln \upsilon_1 + \frac{1}{\gamma - 1} \ln T \right] \right\} \tag{3.38}$$

$$S_2 = N_2 \left\{ C_2 + k \left[\ln \upsilon_2 + \frac{1}{\gamma - 1} \ln T \right] \right\} \tag{3.39}$$



Σχήμα 3.11 Σχηματική αναπαράσταση ανάμιξης δυο αερίων. Η τελική αταξία είναι μεγαλύτερη.

Οι σταθερές C_1 και C_2 δεν έχουν προφανώς καμιά θερμοδυναμική σημασία. Άρα η αρχική εντροπία του ενιαίου συστήματος των δυο αερίων είναι

$$S_i = S_1 + S_2 = (N_1 C_1 + N_2 C_2) + N_1 k \left[\ln \upsilon_1 + \frac{1}{\gamma - 1} \ln T \right] + N_2 k \left[\ln \upsilon_2 + \frac{1}{\gamma - 1} \ln T \right] \tag{3.40}$$

Αν υποθέσουμε τώρα ότι ανασύρουμε το διάφραγμα που χωρίζει τα δυο αέ-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ρια, μετά την ανάμιξη ο ολικός όγκος του συστήματος είναι $V = V_1 + V_2$ και ο ολικός αριθμός των μορίων είναι $N = N_1 + N_2$. Εφόσον τα αέρια είναι ιδανικά, δηλαδή δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, η ολική εντροπία S_f μετά την ανάμιξη θα είναι το άθροισμα της εντροπίας καθενός αερίου αν καταλάμβανε όγκο V. Θα έχουμε λοιπόν

$$S_f = (N_1C_1+N_2C_2)+N_1 k\left[\ln \upsilon_1' + \frac{1}{\gamma-1}\ln T\right] + N_2 k\left[\ln \upsilon_2' + \frac{1}{\gamma-1}\ln T\right] \quad (3.41)$$

όπου $\upsilon_i' = N_i/V$, $i = 1, 2$. Η μεταβολή της εντροπίας λοιπόν κατά την ανάμιξη είναι

$$\Delta S = S_f - S_i = N_1 k \ln\left(\frac{\upsilon_1'}{\upsilon_1}\right) + N_2 k \ln\left(\frac{\upsilon_2'}{\upsilon_2}\right)$$

ή

$$\Delta S = N_1 k \ln\left(\frac{V}{V_1}\right) + N_2 k \ln\left(\frac{V}{V_2}\right) > 0 \quad (3.42)$$

Μετά την ανάμιξη των δυο αερίων έχουμε αύξηση της εντροπίας, ή ισοδύναμα αύξηση της αταξίας του συστήματος.

Ας υποθέσουμε τώρα ότι τα δυο αέρια είναι όμοια. Τότε είναι προφανές ότι η εξίσωση (3.42) δεν είναι σωστή, καθόσον τώρα κατά την ανάμιξη των δυο αερίων η κατάσταση δεν αλλάζει (η ανάμιξη είναι δηλαδή τώρα μια αντιστρεπτή διαδικασία). Η μεταβολή της εντροπίας θα είναι επομένως μηδέν, πράγμα που δεν μας δίνει η εξίσωση (3.42). Το περίεργο αυτό είναι γνωστό σαν *το παράδοξο Gibbs*. Παράδοξο φυσικά δεν υπάρχει καθόλου. Όταν τα αέρια είναι όμοια, η εξίσωση (3.41) απλά είναι λαθεμένη και δεν ισχύει*. Η σωστή σχέση στην περίπτωση αυτή είναι

$$S_f = (N_1 C + N_2 C) + N k\left\{\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{1}{\gamma-1}\ln T\right\} \quad (3.43)$$

καθόσον στην περίπτωση αυτή έχουμε

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N}, \quad N = N_1 + N_2$$

* Δεν πρέπει να εφαρμόζουμε τους τύπους τυφλά. Η διακρισιμότητα ή μη των σωματίων, που είναι η βάση του λάθους, είναι μια πάρα πολύ βασική ιδιότητα που έχει τη ρίζα της στην Κβαντική Μηχανική. Όπως είπαμε και στο Κεφάλαιο 1 η στατιστική μηχανική εξαρτάται άμεσα από το αν τα σωμάτια ενός συστήματος είναι διακρίσιμα ή όχι.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Έτσι η (3.40) γίνεται

$$S_f = N_1 C + N_1 k \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{1}{\gamma - 1} \ln T \right]$$

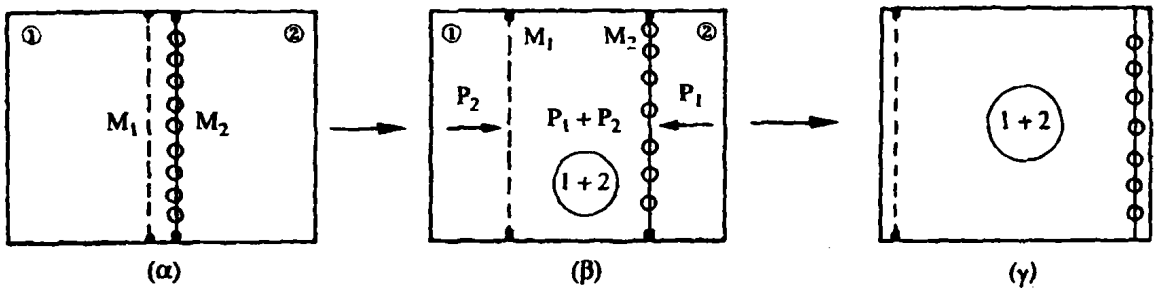
$$+ N_2 C + N_2 k \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{1}{\gamma - 1} \ln T \right]$$

ή

$$S_f = (N_1 C + N_2 C) + N k \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{1}{\gamma - 1} \ln T \right] \qquad (3.44)$$

Άρα $\Delta S = S_f - S_i = 0$ όπως πρέπει να ισχύει.

Στο σημείο όμως αυτό θα πρέπει να τονίσουμε το εξής. Χρησιμοποιώντας τη σχέση (3.42) έχουμε παραδεχτεί *σιωπηρά ότι υπάρχει μια αντιστρεπτή μεταβολή* (όχι αναγκαστικά αυτή που ακολουθήσαμε εμείς) που επιτρέπει την ανάμιξη των δυο αερίων. Αν φυσικά τέτοια μεταβολή δεν υπάρχει, τότε δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση (3.42). Ευτυχώς τέτοια μεταβολή υπάρχει!



Σχήμα 3.12 (α) Αρχική θέση των δυο μεμβρανών. Οι μεμβράνες ολισθαίνουν χωρίς τριβή (κατάσταση Α).
(β) Ενδιάμεση θέση των δυο μεμβρανών (μερική ανάμιξη).
(γ) Τελική θέση των δυο μεμβρανών (κατάσταση Β).

Μπορούμε πράγματι να πετύχουμε ισόθερμη ανάμιξη δυο αερίων, χρησιμοποιώντας τη διάταξη του σχήματος 3.12. Οι δυο μεμβράνες M_1 και M_2 είναι περατές από ένα από τα δυο αέρια και αδιαπέρατες από το άλλο. Το όλο σύστημα βρίσκεται σε επαφή με λουτρό θερμότητας T_T ώστε η μεταβολή να είναι ισόθερμη. Στα ενδιάμεσα της μεταβολής εξασκούνται, αν χρειαστεί, εξωτερικές δυνάμεις που προκαλούν πιέσεις P_1 και P_2 πάνω στις μεμβράνες ώστε να εξουδετερώνονται οι μερικές πιέσεις P_1 και P_2 των αερίων 1 και 2 αντίστοιχα. Έτσι

η ολική δύναμη που ασκείται π.χ. πάνω στη μεμβράνη M_2 προέρχεται μόνο από τη μερική πίεση P_1 του μίγματος, κλπ. Επειδή κατά μια ισόθερμη μεταβολή έχουμε $dQ = dW$ και έχει ληφθεί πρόνοια ώστε η μεταβολή να γίνεται σιγά και χωρίς τριβές (είναι δηλαδή αντιστρεπτή) η μεταβολή της εντροπίας είναι

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B dW = \frac{1}{T}\left\{\int_{V_1}^{V} P_1\, dV + \int_{V_2}^{V} P_2\, dV\right\}$$

$$= N_1 k \int_{V_1}^{V} \frac{dV}{V} + N_2 k \int_{V_2}^{V} \frac{dV}{V}$$

$$= N_1 k \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V}{V_2}$$

η οποία συμφωνεί με την (3.42).

3.8. Ο συντελεστής απόδοσης των θερμοδυναμικών μηχανών

Στο εδάφιο αυτό θα συζητήσουμε τον συντελεστή απόδοσης των διαφόρων θερμοδυναμικών μηχανών που ορίσαμε στο εδάφιο 3.3.

α) Θερμικές μηχανές. Ο συντελεστής απόδοσης η_E μιας θερμικής μηχανής που λειτουργεί μεταξύ μιας θερμής δεξαμενής T_H και μιας ψυχρής δεξαμενής T_C ορίζεται από τη σχέση

$$\eta_E = \frac{\text{έργο που παρήγαγε η μηχανή}}{\text{θερμότητα που απορρόφησε η μηχανή}} = \frac{W}{Q_H} \qquad (3.45\alpha)$$

Ξέρουμε όμως από τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο* ότι ισχύει $W = Q_H - Q_C$ όπου Q_C το ποσό της θερμότητας του απόδωσε η μηχανή στην ψυχρή δεξαμενή. Έτσι η (3.45α) γίνεται

$$\eta_E = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} \qquad (3.45\beta)$$

(εδώ τόσο το Q_H όσο και το Q_C είναι θετικά).

Όπως ξέρουμε, όταν η μηχανή λειτουργεί αντιστρεπτά, είναι δηλαδή μια μηχανή Carnot, ισχύει

$$\Delta S_{\text{ολ.}} = 0 \quad \text{ή} \quad -\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0 \quad \text{ή} \quad \frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C} \qquad (3.46)$$

* Στο εδάφιο αυτό κατά παρέκκλιση όλα τα ποσά θερμότητας και το έργο θεωρούνται θετικά.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Έτσι θα έχουμε για τον συντελεστή απόδοσης της μηχανής αυτής

$$\eta_E = \frac{T_H - T_C}{T_H} \qquad (3.47)$$

Η σχέση αυτή μας δίνει λοιπόν τον συντελεστή απόδοσης μιας θερμικής μηχανής Carnot.

Όταν η μηχανή δεν δουλεύει αντιστρεπτά τότε στη θέση των (3.46) έχουμε τις σχέσεις

$$\Delta S_{\text{ολ.}} = -\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} > 0 \quad \text{ή} \quad 1 > \frac{Q_C}{Q_H} > \frac{T_C}{T_H} \qquad (3.48)$$

Έτσι θα έχουμε για τον συντελεστή απόδοσης της μηχανής αυτής

$$\eta_E < \frac{T_H - T_C}{T_H} \qquad (3.49)$$

Γενικά λοιπόν έχουμε

$$\eta_E \leq \frac{T_H - T_C}{T_H} \qquad (3.50)$$

όπου το σημείο της ισότητας ισχύει για μηχανές που λειτουργούν αντιστρεπτά.

β) *Ψυκτικές μηχανές.* Ο συντελεστής απόδοσης μιας ψυκτικής μηχανής, που δουλεύει ανάμεσα σε μια θερμή και μια ψυχρή δεξαμενή, ορίζεται από τη σχέση

$$\eta_E = \frac{\text{θερμότητα που απορροφήθηκε από την ψυχρή δεξαμενή}}{\text{έργο που δαπανήθηκε από την μηχανή}} = \frac{Q_C}{Q_W} \qquad (3.51\alpha)$$

Από τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο θα έχουμε και πάλι $W = Q_H - Q_C$, οπότε ο συντελεστής απόδοσης η_R γίνεται

$$\eta_R = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_C} - 1} \qquad (3.51\beta)$$

Εύκολα τώρα αποδεικνύεται ότι θα έχουμε

$$1 < \frac{Q_H}{Q_C} \leq \frac{T_H}{T_C}$$

ή

$$\eta_R \leq \frac{T_C}{T_H - T_C} \qquad (3.52)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Από την σχέση αυτή βλέπουμε ότι ο συντελεστής απόδοσης μιας ψυκτικής μηχανής μπορεί να πάρει σχετικά μεγάλες τιμές. Για παράδειγμα για ένα συνηθισμένο ψυγείο που δουλεύει ανάμεσα στις θερμοκρασίες $T_H = 300°$ K και $T_C = 270°$ K θα έχουμε

$$\eta_R \leq 9$$

Έτσι βλέπουμε ότι οι ψυκτικές μηχανές είναι σχετικά οικονομικές. Είναι προφανές βέβαια ότι το σημείο της ισότητας στην (3.52) ισχύει όταν η μηχανή δουλεύει αντιστρεπτά.

γ) *Αντλίες θερμότητας.* Οι μηχανές αυτές είναι μια τρίτη κατηγορία θερμοδυναμικών μηχανών. Όπως και οι ψυκτικές μηχανές, έτσι και οι αντλίες θερμότητας αφαιρούν θερμότητα Q_C από μια ψυχρή δεξαμενή, δίνοντας ένα ποσό Q_H σε μια θερμή δεξαμενή, ξοδεύοντας έργο W. Σκοπός τους όμως τώρα δεν είναι να ψύξουν την ψυχρή δεξαμενή αλλά να θερμάνουν την θερμή. Συνεπώς ο συντελεστής απόδοσης αυτών των μηχανών ορίζεται από την σχέση

$$\eta_{HP} = \frac{\text{θερμότητα που αποδίδεται στην θερμή δεξαμενή}}{\text{έργο που δαπανά η μηχανή}} = \frac{Q_H}{W} \qquad (3.53\alpha)$$

Εύκολα βρίσκουμε ότι θα έχουμε

$$\eta_{HP} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} = \frac{1}{1 - \frac{Q_C}{Q_H}} \qquad (3.53\beta)$$

Επειδή όμως $Q_C/Q_H \geq T_C/T_H$ προκύπτει ότι

$$1 - \frac{Q_C}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

ή

$$\eta_{HP} \geq \frac{T_H}{T_H - T_C} \qquad (3.54)$$

Όπως και στις ψυκτικές μηχανές, έτσι κι εδώ ο συντελεστής απόδοσης μπορεί να πάρει σχετικά μεγάλες τιμές. Για παράδειγμα για $T_H = 300°$ K και $T_C = 270°$ K έχουμε

$$\eta_{HP} \leq 10$$

Οι αντλίες θερμότητας θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν π.χ. στα σπίτια το χειμώνα αντλώντας θερμότητα από το χιόνι. Παρόλο όμως που, όπως είδαμε, ο συντελεστής απόδοσης αυτών των μηχανών μπορεί να πάρει υψηλές τιμές, εν τούτοις δεν χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα. Απαιτούν καλή θερ-

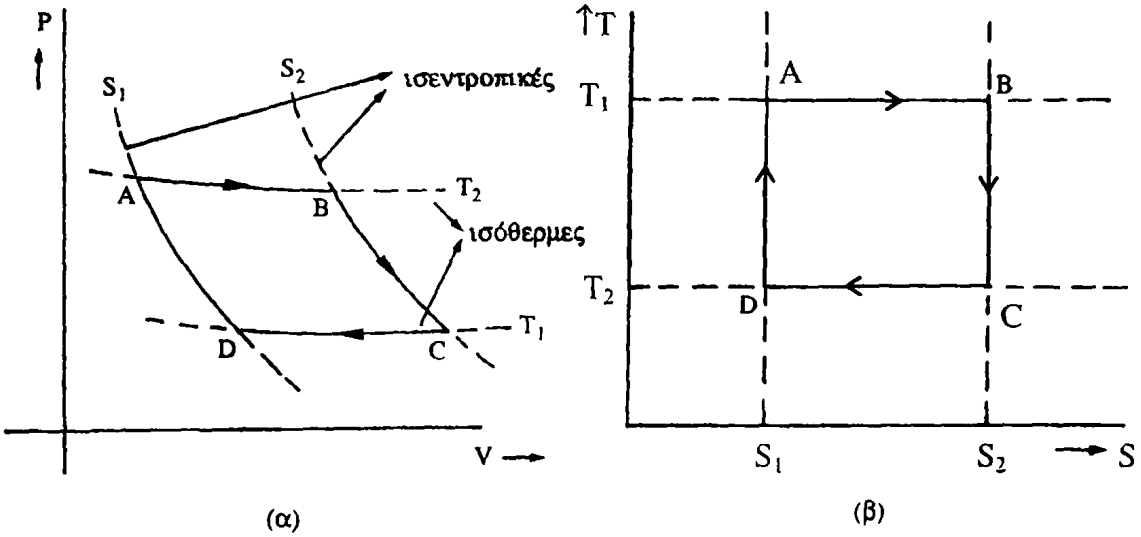
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μική επαφή με το ψυχρό σώμα και χρειάζονται μεγάλη αρχική επένδυση κεφαλαίων. Έτσι δεν είναι πάντα οικονομικά εφικτές.

3.9. Κύκλος Carnot

Ας γυρίσουμε όμως και πάλι να πούμε δυο λόγια για τις αντιστρεπτές μηχανές Carnot. Οι μηχανές αυτές, επειδή αντιπροσωπεύουν κατά κάποιο τρόπο ένα ιδανικό πρότυπο, έχουν μεγάλη σημασία στην θερμοδυναμική. Η λειτουργία τους παριστάνεται σ' ένα διάγραμμα P, V ή S, T από τον λεγόμενο «κύκλο του Carnot». Τέτοιους κύκλους δείχνουμε στα σχήματα 3.13 Τονίζουμε ότι για να παρουσιαστεί μια μεταβολή σ' ένα διάγραμμα θα πρέπει να είναι ημιστατική, να περνάει δηλαδή από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας. Μη αντιστρεπτές μεταβολές δεν παριστάνονται.

Στους κύκλους των δυο σχημάτων 3.13α και β κατά μήκος της μεταβολής $A \rightarrow B$ απορροφάται ισόθερμα θερμότητα από τη θερμή δεξαμενή και η εντροπία αυξάνει. Κατά μήκος της μεταβολής $B \rightarrow C$ η μηχανή εκτονώνεται αδιαβατικά και ταυτόχρονα ψύχεται ώστε η εντροπία της να μην αλλάζει. Τέλος η ισόθερμη μεταβολή $C \rightarrow D$ και η αντιστρεπτή αδιαβατική $D \rightarrow A$ έχουν σαν αποτέλεσμα η μηχανή να επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση. Το εμβαδόν ABCDA του σχ. 3.13α παριστάνει το έργο $W = \int PdV$ που παράχθηκε.



Σχήμα 3.13 (α) Ο κύκλος Carnot σε διάγραμμα P, V. Αποτελείται από δυο ισόθερμες και δυο ισεντροπικές (αδιαβατικές αντιστρεπτές) καμπύλες $S_2 > S_1$, $T_2 > T_1$
(β) Ο κύκλος Carnot σε διάγραμμα S, T. Οι ίδιες καμπύλες όπως και στο (α).

Να σημειώσουμε επίσης ότι στο διάγραμμα του σχήματος 3.13β τα εμβαδά κάτω απ' τις ισεντροπικές καμπύλες δίνουν τα ποσά της θερμότητας Q_H και Q_C που απορροφώνται ή αποδίδονται αντίστοιχα, σύμφωνα με την σχέση $Q = \int TdS$. Τέλος το εμβαδόν του τμήματος ABCD δίνει το έργο που παρήχθη ή απορροφήθηκε σύμφωνα με τη σχέση $Q_H - Q_C = W$.

3.10. Η εσωτερική ενέργεια ως θερμοδυναμικό δυναμικό

Κατά μια αντιστρεπτή μεταβολή είδαμε ότι ισχύουν οι σχέσεις

$$(dQ)_{\text{αντ.}} = TdS \qquad (3.55\alpha)$$

$$(dW)_{\text{αντ.}} = PdV \qquad (3.55\beta)$$

Άρα ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος (εξ. 2.4) γράφεται

$$TdS = dU + PdV \qquad (3.56)$$

Προφανώς, επειδή οι ποσότητες S, U, V χαρακτηρίζουν την κατάσταση του συστήματος, η σχέση (3.56), η οποία συνδυάζει τον 1ο και τον 2ο νόμο, παρόλο που παρήχθη μέσω των σχέσεων (3.55α, β) που ισχύουν μόνο για αντιστρεπτές μεταβολές, *ισχύει για κάθε είδους μεταβολή*. Η σχέση αυτή γράφεται επίσης

$$dU = TdS - PdV \qquad (3.57)$$

Έχουμε δει όμως (Κεφ. 2) ότι το dU είναι ένα ολικό διαφορικό. Άρα θα έχουμε

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV \qquad (3.58)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (3.57) και (3.58) παίρνουμε

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \qquad (3.59)$$

Οι μεταβλητές S και V που εμφανίζονται στην εξίσωση (3.58) ως διαφορικά ονομάζονται **φυσιολογικές μεταβλητές** της συνάρτησης U. Αντίθετα, οι μεταβλητές P και T είναι παράγωγες (μη φυσιολογικές) μεταβλητές που προκύπτουν παραγωγίζοντας την U.

Από την εξίσωση (3.59) βλέπουμε ότι αν γνωρίζουμε την εσωτερική ενέργεια ως συνάρτηση των φυσιολογικών της μεταβλητών S, V και N έχουμε μια πλήρη περιγραφή του συστήματος που μελετάμε. Όλες, δηλαδή, οι ιδιότητες του συστήματος αυτού εκφράζονται με τη βοήθεια της U και των παραγώγων της. Με την έννοια αυτή η συνάρτηση της εσωτερικής ενέργειας U (S,V,N) αποτελεί ένα *θερμοδυναμικό δυναμικό*. Η ύπαρξη του θερμοδυναμικού αυτού δυναμικού είναι συνέπεια του πρώτου και δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής.

Στα πιο πάνω υποθέσαμε βέβαια ότι ο αριθμός των σωματίων N του συστή-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ματος που εξετάζουμε παραμένει αμετάβλητος. Όταν αυτό δεν συμβαίνει και ο αριθμός αυτός είναι μια μεταβλητή του συστήματος τότε έχουμε μια εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας από την τιμή του. Ακόμη, δηλαδή, κι αν η εντροπία και ο όγκος του συστήματος παραμένουν σταθερά, η εσωτερική ενέργεια αλλάζει καθώς αλλάζει το N. Στην περίπτωση αυτή ορίζουμε μια νέα ποσότητα, το **χημικό δυναμικό**, ως εξής

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \qquad (3.60)$$

Η εξίσωση (3.57) μετά την εισαγωγή του χημικού δυναμικού γενικεύεται και παίρνει τη μορφή

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \qquad (3.61)$$

Έχοντας ξεκαθαρίσει ότι οι φυσιολογικές μεταβλητές της εσωτερικής ενέργειας είναι οι S, V και N εξυπακούεται εύκολα ποιες από αυτές παραμένουν σταθερές όταν παραγωγίζουμε την U. Συνεπώς ο συμβολισμός μπορεί να απλοποιηθεί γράφοντας

$$U_S = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad U_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}, \quad U_N = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$$

Κατά συνέπεια οι (3.59) και (3.60) γράφονται

$$T = U_S \ , \ P = -U_V \ , \ \mu = U_N \qquad (3.62)$$

Παρόλο πάντως που η εσωτερική ενέργεια U (S, V, N) αποτελεί ένα θερμοδυναμικό δυναμικό πάσχει από το γεγονός ότι έχει ως ανεξάρτητη μεταβλητή την (κάπως δύσχρηστη ποσότητα) S και όχι την θερμοκρασία T. Αυτό το καθιστά κάπως δύσχρηστο.

Η εξίσωση (3.61) μπορεί να πάρει τη μορφή

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \qquad (3.63)$$

Στην μορφή αυτή βλέπουμε ότι η συνάρτηση S (U, V, N) έχει τα ίδια δικαιώματα όπως και προηγούμενα η U (S, V, N), για να χαρακτηριστεί κι αυτή ως θερμοδυναμικό δυναμικό. Οι φυσιολογικές μεταβλητές του νέου αυτού δυναμικού είναι οι U, V, N και θα έχουμε

$$\frac{1}{T} = S_U \quad , \quad \frac{P}{T} = S_V \quad , \quad -\frac{\mu}{T} = S_N \qquad (3.64\alpha)$$

χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό που εισάγαμε προηγούμενα. Κατά συνέπεια θα ισχύει

$$T = \frac{1}{S_U}, \quad P = \frac{S_V}{S_U}, \quad \mu = -\frac{S_N}{S_U} \qquad (3.64\beta)$$

Και η S όμως είναι άβολη ως θερμοδυναμικό δυναμικό καθ' όσον έχει ως φυσιολογική της μεταβλητή την (επίσης δύσχρηστη και πολύπλοκη) ποσότητα U. Για τους λόγους αυτούς θα επανέλθουμε και θα κατασκευάσουμε στο κεφάλαιο 4 άλλα πιο εύχρηστα θερμοδυναμικά δυναμικά.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Σχολιάστε τις παρακάτω προτάσεις:

α) Εφόσον μια μηχανή Carnot δουλεύει αντιστρεπτά έχει τον ίδιο λόγο θερμότητας και τον ίδιο συντελεστή απόδοσης είτε σαν θερμική μηχανή είτε σαν ψυγείο.

β) Η δομή του ανθρώπινου σώματος όπως και η ανθρώπινη σκέψη είναι συστήματα στα οποία περνάμε συνεχώς από καταστάσεις μεγαλύτερης εντροπίας σε καταστάσεις μικρότερης εντροπίας. Πράγματι και τα δυο αυξάνουν συνεχώς την οργάνωση και την «τάξη» τους. Γι' αυτό και οι ζωντανοί οργανισμοί θα πρέπει ίσως να εξαιρεθούν από την ισχύ του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου.

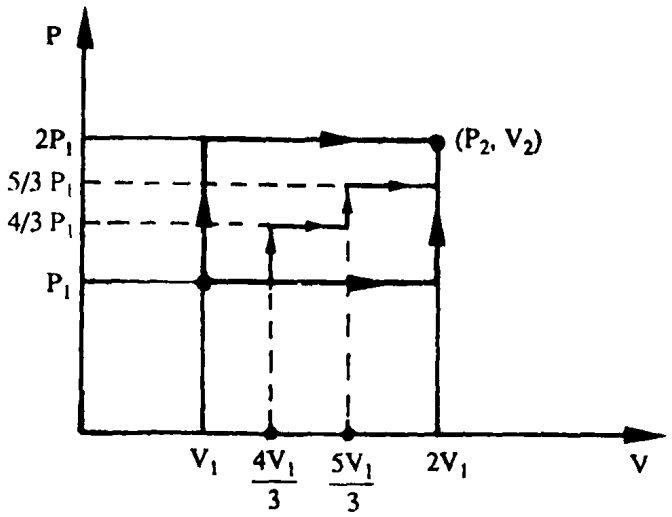
γ) Εάν θέλουμε να υπολογίσουμε την μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος ανάμεσα σε δυο καταστάσεις Α και Β με την βοήθεια της σχέσης (3.29) πρέπει να εξασφαλίσουμε ότι υπάρχει τουλάχιστον ένας αντιστρεπτός δρόμος Γ που ενώνει τις δυο αυτές καταστάσεις. Διαφορετικά, η σχέση (3.29) δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

δ) Οι αδιαβατικές μεταβολές είναι και ισεντροπικές.

2. Μια ποσότητα ιδανικού αερίου υφίσταται δυο διαφορετικές μεταβολές από την ίδια αρχική κατάσταση (P_0, V_0) α) αδιαβατικά και αντιστρεπτά στην κατάσταση (P_α, V_α) και β) αδιαβατικά και μη αντιστρεπτά στην κατάσταση (P_β, V_β). Να αποδοθούν οι δυο αυτές μεταβολές στα ίδια διαγράμματα P-V και T-S.

3. Μια ποσότητα ιδανικού αερίου μεταβαίνει από την κατάσταση (P_1, V_1) στην κατάσταση (P_2, V_2) ακολουθώντας τρεις διαφορετικούς δρόμους, όπως δείχνει το σχήμα 3.14.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 3.14.

Να υπολογιστεί για κάθε δρόμο α) το ποσό της θερμότητας που ανταλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον, και β) Το ολοκλήρωμα $\int_1^2 dQ/T$.

4. Να αποδειχθεί ότι μια ισόθερμη και μια ισεντροπική καμπύλη ενός αερίου δεν μπορούν να τέμνονται σε περισσότερα από δυο σημεία.

5. Να αποδειχθεί ότι αν στη θέση της εντροπίας S που ορίζεται από την σχέση (3.29) πάρουμε μια άλλη συνάρτηση f (S) που έχει τις ίδιες ιδιότητες που έχει και η εντροπία, τότε η ποσότητα 1/T΄ όπου T΄ = T (dS/df) είναι ένας ολοκληρωτικός παράγοντας για το dQ. Έτσι, ο ορισμός της εντροπίας και της απόλυτης θερμοκρασίας από την (3.29) δεν είναι μοναδικός. Σαν εφαρμογή πάρετε f (S) = e^S και αποδείξετε ότι το $\int_1^2 dQ/T'$ της άσκησης 3.3 είναι πράγματι ανεξάρτητο του δρόμου, για τις τρεις διαδρομές του σχήματος 3.14.

6. Μια ποσότητα ιδανικού αερίου είναι κλεισμένη σ' ένα κυλινδρικό δοχείο του οποίου τα τοιχώματα είναι αδιαβατικά, όπως δείχνει το σχήμα 3.15. Το δοχείο μπορεί να ανταλλάσσει μηχανικό έργο με το περιβάλλον είτε με την μετακίνηση ενός εμβόλου είτε με την κατανάλωση ηλεκτρικού έργου.

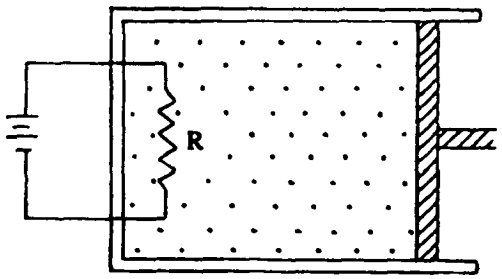
i) Αν αρχικά το ηλεκτρικό κύκλωμα του σχήματος δεν διαρρέεται από ρεύμα και μετακινούμε μόνο το έμβολο να βρεθεί ο γεωμετρικός τόπος όλων δυνατών καταστάσεων από τις οποίες μπορεί να περάσει το αέριο. Η αρχική του κατάσταση προσδιορίζεται από τις μεταβλητές P_0, V_0.

ii) Να γίνει το ίδιο αν το ηλεκτρικό κύκλωμα διαρρέεται από ρεύμα

έντασης I ενώ το έμβολο παραμένει ακίνητο.

iii) Αν το ηλεκτρικό κύκλωμα διαρρέεται από ρεύμα έντασης I ενώ και το έμβολο μπορεί να μετακινηθεί, να αποδειχθεί ότι ο γεωμετρικός τόπος των καταστάσεων της ερώτησης (i) χωρίζει το επίπεδο P - V σε δυο περιοχές. Η μια περιοχή περιέχει καταστάσεις οι οποίες είναι δυνατόν να προσεγγιστούν από το αέριο, ενώ η άλλη περιοχή περιέχει καταστάσεις οι οποίες είναι αδύνατον να προσεγγιστούν απ' αυτό.

iv) Ορίζουμε την συνάρτηση $\sigma(U, V) = \ln (UV^{\gamma-1})$, όπου γ = σταθ. Να εξεταστούν οι μεταβολές Δσ της συνάρτησης αυτής όταν το σύστημα πηγαίνει από την αρχική του κατάσταση (P_0, V_0) (α) σε μια κατάσταση που βρίσκεται πάνω στην καμπύλη που αποτελεί τον γεωμετρικό τόπο των καταστάσεων της ερώτησης (i), (β) σε μια κατάσταση πάνω από την καμπύλη αυτή και (γ) σε μια κατάσταση κάτω από την καμπύλη αυτή. Τι συμπεράσματα βγάζετε σε συνδυασμό με την ερώτηση (iii);



Σχήμα 3.15.

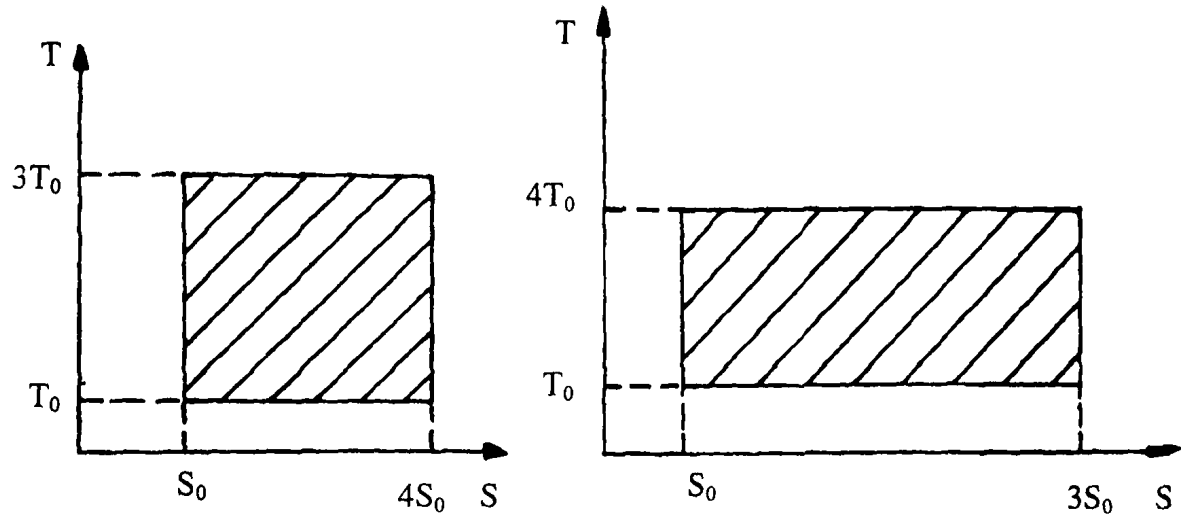
7. Μια μηχανή Carnot χρησιμοποιεί για τη λειτουργία της μιας ποσότητα ιδανικού αερίου. Να υπολογιστεί σε κάθε μεταβολή 1–2, 2–3, 3–4, 4–1 του σχήματος 3.13 η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου, και τα ποσά της θερμότητας και του μηχανικού έργου που αυτό ανταλλάσσει με τις δυο δεξαμενές T_H και T_C και το περιβάλλον αντίστοιχα.

8. Μια θερμοδυναμική μηχανή Carnot μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για να ζεστάνει ένα διαμέρισμα είτε για να παγώσει μια αποθήκη στην οποία φυλάσσονται τρόφιμα. Εάν η μηχανή εργάζεται και στις δυο περιπτώσεις κάτω από τις ίδιες συνθήκες να βρεθεί η σχέση που υπάρχει ανάμεσα στους συντελεστές απόδοσής της.

9. Να γίνει γραφική παράσταση του συντελεστή απόδοσης η_R ενός ψυγείου σα συνάρτηση της θερμοκρασίας T_C της ψυχρής δεξαμενής.

10. Σ' ένα διάγραμμα T – S οι κύκλοι εργασίας δυο μηχανών Carnot που χρησιμοποιούν ιδανικό αέριο δείχνονται στο σχήμα 3.16. Τα δυο γραμμοσκιασμένα τμήματα έχουν το ίδιο εμβαδόν. Να δοθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα P-V.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



Σχήμα 3.16

11. Η χαμηλότερη θερμοκρασία που έχουμε πετύχει μέχρι σήμερα είναι 10^{-6} °K. Έστω ότι από ένα σώμα που βρίσκεται στη θερμοκρασία αυτή θέλουμε να αφαιρέσουμε ένα ποσό θερμότητας 1 cal. Εάν σαν θερμό λουτρό χρησιμοποιήσουμε την ατμόσφαιρα ($T \approx 300°K$)

i) πόσο είναι το ελάχιστο κόστος του πειράματος (Η τιμή του ηλεκτρισμού είναι 12.98 δρχ./KW–h).

ii) Να σχολιαστεί ο συντελεστής απόδοσης.

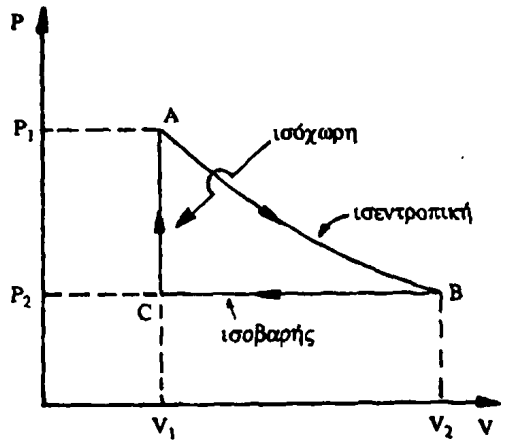
12. Δίνεται ένα σύστημα το οποίο υπακούει στις σχέσεις

$$PV = NkT, \quad U = \frac{1}{\gamma - 1} PV, \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

Το σύστημα υφίσταται την μεταβολή του σχήματος 3.17.

i) Να βρεθούν τα ποσά της θερμότητας που απορροφώνται από το σύστημα κατά τις μεταβολές $A \to B$, $B \to C$, και $C \to A$.

ii) Αν το παραπάνω σύστημα με τον κύκλο του σχήματος χρησιμοποιηθεί ως τη θερμική μηχανή να μελετηθεί ο συντελεστής απόδοσής του.



Σχήμα 3.17

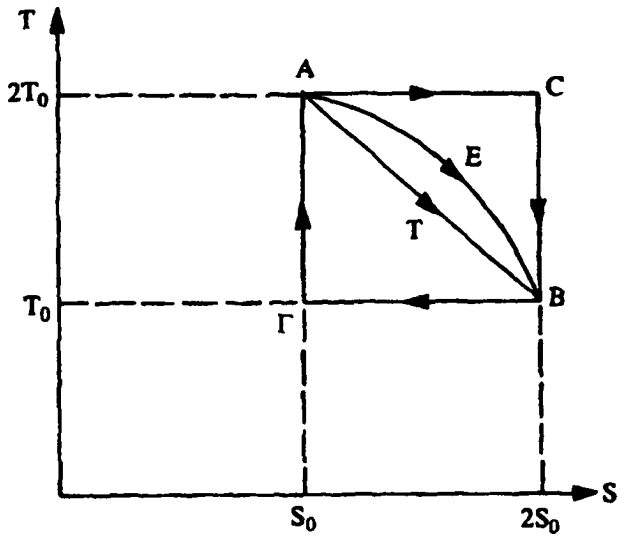
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

13. Μια μηχανή Carnot δουλεύει ανάμεσα σε δυο ίδια συστήματα που έχουν θερμοκρασία T_1 και T_2 αντίστοιχα, μεταφέροντας θερμότητα από το θερμόμετρο προς το ψυχρότερο, έως ότου και τα δυο αποκτήσουν την ίδια θερμοκρασία Τ. Για καθ' ένα από τα δυο συστήματα υποθέτουμε ότι η ποσότητα $T\,(dS/dT)_P$ παραμένει σταθερή. (Όπως θα δούμε αργότερα στο κεφάλαιο 4 η ποσότητα αυτή είναι η θερμοχωρητικότητα C_P).

i) Να υπολογιστεί η τελική θερμοκρασία Τ όπως και η μεταβολή εντροπίας καθενός των δυο συστημάτων ($T = \sqrt{T_1 T_2}$).

ii) Να υπολογιστεί το ολικό έργο που απαιτήθηκε στην παραπάνω διαδικασία και ο συντελεστής απόδοσης της μηχανής.

14. Δίνονται τρεις αντιστρεπτές μηχανές κάθε μια από τις οποίες διαγράφει στο επίπεδο Τ - S τον κλειστό δρόμο 1. ΑCΒΓΑ (μηχανή Carnot) 2. ΑΕΒΓΑ («ελλειπτική» μηχανή). 3. ΑΤΒΓΑ («τριγωνική» μηχανή), όπως δείχνουμε στο σχήμα 3.18. (Ο δρόμος ΑΕΒΓΑ είναι περίμετρος τεταρτημόριου μιας έλλειψης με ημιάξονες α = (ΓΒ) και β = (ΓΑ). Να υπολογιστούν οι συντελεστές απόδοσης των μηχανών όταν δουλεύουν



Σχήμα 3.18

i) Σαν θερμικές μηχανές και

ii) Σαν ψυγεία

iii) Να βρεθεί σε κάθε μια από τις παραπάνω ερωτήσεις ο μέγιστος συντελεστής απόδοσης και να εξηγήσετε γιατί συμβαίνει αυτό.

15. Θεωρείστε το παραμαγνητικό υλικό της άσκησης 2.12 το οποίο κάνει την κυκλική μεταβολή που περιγράφεται στην ίδια αυτή άσκηση. Να εξετα-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

στεί αν στην μεταβολή αυτή το σύστημα λειτουργεί σαν ψυγείο ή σαν θερμική μηχανή και να βρεθεί ο συντελεστής απόδοσής του.

16. Εάν τα δυο αέρια του εδάφιου 3.7 είχαν αρχικά διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 και T_2 ποια θα είναι η μεταβολή της εντροπίας τους μετά την ανάμιξή τους και την αποκατάσταση ισορροπίας;

17. Η θερμοκρασία ενός ιδανικού κλασικού αερίου αυξάνει από 390 °K στους 400 °K. Να υπολογιστεί η μεταβολή της εντροπίας του αερίου αν

i) ο όγκος του παραμένει σταθερός $((\Delta S)_V)$,

ii) η πίεσή του παραμένει σταθερή $((\Delta S)_P)$,

Να αποδειχθεί ότι για οποιαδήποτε μεταβολή θερμοκρασίας έχουμε $(\Delta S)_P = 5/3\ (\Delta S)_V$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4
ΤΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

4.1. Μετασχηματισμοί Legendre

Είδαμε στο εδάφιο 3.10 ότι η εσωτερική ενέργεια U όταν είναι γνωστή ως συνάρτηση των φυσιολογικών της μεταβλητών (S, V, N) παρέχει μια πλήρη περιγραφή ενός θερμοδυναμικού συστήματος με ένα συστατικό*. Με την έννοια αυτή αποτελεί **θερμοδυναμικό δυναμικό**. Το θερμοδυναμικό αυτό δυναμικό είναι όμως άβολο καθ' όσον περιέχει την όχι και τόσο βολική ποσότητα S ως ανεξάρτητη μεταβλητή. Είδαμε επίσης ότι επιλύοντας την εξίσωση 3.58 βρίσκουμε ένα άλλο θερμοδυναμικό δυναμικό, το οποίο είναι η εντροπία S = S (U, V, N). Και εδώ όμως υπάρχει το μειονέκτημα ότι εμφανίζεται ως φυσιολογική μεταβλητή η κάπως δύσχρηστη ποσότητα U.

Θα μπορούσε φυσικά κανείς παίζοντας τέτοια παιχνίδια να πάρει από την S (U, V, N) ένα άλλο θερμοδυναμικό δυναμικό λύνοντας την 3.58 ως προς τον όγκο dV. Πράγματι τότε θα είχαμε

$$dV = \frac{T}{P}\,dS + \frac{\mu}{P}\,dN - \frac{1}{P}\,dU \qquad (4.1)$$

όπου οι φυσιολογικές μεταβλητές είναι οι S, N, U δηλ. ο όγκος σαν συνάρτηση των (U, S, N) θα μπορούσε να ήταν ένα τέτοιο θερμοδυναμικό δυναμικό!

Πράγματι τότε οι διάφορες ποσότητες που μας ενδιαφέρουν θα οριζόντουσαν από τις

$$\frac{1}{P} = -\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_{S,N} \Rightarrow P = -\frac{1}{V_U}$$

$$T = P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{U,N} = -\frac{V_S}{V_U} \qquad (4.2)$$

$$\mu = P\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{U,S} = -\frac{V_N}{V_U}$$

---

* Περισσότερες, φυσικά, πληροφορίες χρειάζονται όταν έχουμε πολλές συνιστώσες. π.χ. αν έχουμε μίγματα χρειάζονται όλες οι συγκεντρώσεις τους. Αν το σύστημά μας έχει μαγνητικές ιδιότητες χρειάζεται επιπλέον η εξάρτηση της S από την μαγνήτιση M κλπ. Όσα θα πούμε εδώ γενικεύονται εύκολα και στις πιο πολύπλοκες αυτές περιπτώσεις.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ένα τέτοιο δυναμικό είναι βέβαια πρακτικά άχρηστο καθόσον έχει σαν ανεξάρτητες μεταβλητές τις σχετικά δυσνόητες ποσότητες S, U, N. Αυτός είναι ο βαθύτερος λόγος που δεν πρόκειται να το δείτε να αναφέρεται σαν τέτοιο στα βιβλία ή σε επιστημονικά άρθρα.

Την ίδια τύχη έχει και ένα άλλο θεωρητικά ισοδύναμο δυναμικό, που δίνει τον αριθμό των μορίων N σαν συνάρτηση των U, S και V! Αν λοιπόν παρίσταται ανάγκη για την εύρεση απλούστερων δυναμικών αυτό δεν μπορεί να γίνει αλλάζοντας απλά το ρόλο των μεταβλητών που παρουσιάζονται με μορφή διαφορικού στην εξίσωση (3.58).

Θα ασχοληθούμε λοιπόν με τα θερμοδυναμικά δυναμικά που παράγονται από ένα οποιοδήποτε δυναμικό με μετασχηματισμούς Legendre* δηλαδή μετασχηματισμούς της μορφής

$$\varphi \rightarrow \varphi' = \varphi - x_i \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right)_{x_j = \sigma\tau} \quad , \quad j \neq i \qquad (4.3)$$

όπου x_i είναι η ανεπιθύμητη και $\partial\varphi/\partial x_i$ η παράγωγος ως προς την ανεπιθύμητη μεταβλητή.

Το φ είναι ένα θερμοδυναμικό δυναμικό που περιέχει τη μεταβλητή x_i ως «φυσιολογική μεταβλητή»** ενώ το φ΄ ένα νέο θερμοδυναμικό δυναμικό που δεν περιέχει την x_i σαν φυσιολογική μεταβλητή.

Στα επόμενα εδάφια θα εξετάσουμε απλές χρήσιμες εφαρμογές της εξίσωσης (4.3).

4.2. Η εσωτερική ενέργεια ως θερμοδυναμικό δυναμικό

Είναι αναντίρρητο γεγονός της πρακτικής θερμοδυναμικής ότι, αν η έκφραση του αντιστρεπτού μηχανικού έργου είναι της μορφής

$$(dW)_{\alpha\nu\tau} = Y_1\, dX_1 + Y_2\, dX_2 + \ldots + Y_n\, dX_n \qquad (4.4\alpha)$$

όπου Y_i, X_i $i = 1, 2, \ldots$ κατάλληλες μηχανικές μεταβλητές, μια ικανή συνάρτηση για την πλήρη περιγραφή του συστήματος είναι η εσωτερική ενέργεια σαν συ-

---

* Τέτοιοι μετασχηματισμοί Legendre είναι γνωστοί και από την κλασική μηχανική όταν από την συνάρτηση Lagrange L πάμε στην συνάρτηση Hamilton H

$$L \rightarrow H = -\left[L - \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right] = \sum_i \dot{q}_i \; (q_i, p_i, t)\, p_i - L\,(q_i, q_i\,(q_i, p_i, t)) = H\,(q_i, p_i, t)$$

όπου σαν ανεπιθύμητες μεταβλητές είναι οι γενικευμένες ταχύτητες $\dot{q}_i$ και οι επιθυμητές γενικευμένες ορμές.

** Κοίταξε Ι. Δ. Βέργαδος, Μαθηματικές Μέθοδοι Φυσικής, τόμος ΙΙ, Παν/μιο Ιωαννίνων, 1998. εδ. 10.2.7.2.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

νάρτηση της εντροπίας S, των μεταβλητών $X_1, X_2, ..., X_n$ και του μεγέθους του συστήματος (π.χ. του αριθμού των μορίων N). Πράγματι από τον 1ο θερμοδυναμικό νόμο θα έχουμε

$$dQ = dU + dW \quad \text{ή} \quad dU = TdS - Y_1\,dX_1 - Y_2\,dX_2 - ... - Y_n\,dX_n + \mu dN$$

Δηλαδή το σύστημα περιγράφεται πλήρως από τη συνάρτηση

$$U = U(S, X_1, X_2, ..., X_n, N) \qquad (4.4\beta)$$

και μάλιστα ισχύουν:

$$T = U_S \;,\; Y_i = U_{X_i} \;,\; \mu = U_N \;,\; i = 1, 2, ..., n \qquad (4.4\gamma)$$

Ειδικές περιπτώσεις έχουμε ήδη εξετάσει π.χ. όταν το σύστημα είναι:

i) *Αέριο.* Τότε dW = PdV δηλ. η U (S, V, N) αρκεί για την πλήρη περιγραφή του. Μάλιστα έχουμε βρει ότι

$$T = U_S \;,\; P = -U_V \;,\; \mu = U_N \qquad (4.4\delta)$$

ii) *Παραμαγνητικό υλικό* ($Y_1 = -\mathcal{H}$, $X_1 = m$)

Έχουμε

$$(dW)_{\text{αντ.}} = -\mathcal{H}dm \Rightarrow dU = TdS + \mathcal{H}dm + \mu dN$$

$$\Rightarrow T = U_S \;,\; \mathcal{H} = U_m \;,\; \mu = U_N \qquad (4.4\varepsilon)$$

Δηλ. η συνάρτηση U (S, m, N) αρκεί για την περιγραφή του συστήματος. Αν για το παραμαγνητικό υλικό δεν μπορεί να αγνοηθεί ο όγκος έχουμε:

$$dW = PdV - \mathcal{H}dm \Rightarrow dU = TdS - PdV + \mathcal{H}dm + \mu dN \qquad (4.4\zeta)$$

Δηλαδή η U = U (S, V, m, N) αρκεί για την πλήρη περιγραφή του συστήματος και:

$$T = U_S \;,\; P = -U_V \;,\; \mathcal{H} = U_m \;,\; \mu = U_N$$

Θα πρέπει ξανά να τονιστεί ότι δεν αρκεί να είναι γνωστή η αριθμητική τιμή της U, ούτε η συναρτησιακή της εξάρτηση από μεταβλητές άλλες από εκείνες της εξ. (4.4β). Η φυσική σημασία του δυναμικού U (S, X_1, X_2, ..., X_n, N) είναι ότι συμπίπτει αριθμητικά* με την εσωτερική ενέργεια του συστήματος. Θα δώσουμε τώρα ένα παράδειγμα υπολογισμού της U.

---

* Αυτό δεν πρέπει να μας ξαφνιάζει! Στην Κλασική Μηχανική θα πρέπει να ξέρουμε τη συνάρτηση Hamilton ως συνάρτηση των p και q *και μόνον*. Το ότι η συνάρτηση Hamilton, που περιγράφει πλήρως ένα κλασικό σύστημα, συμπίπτει με την ενέργεια δεν είναι παρά σύμπτωση!

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παράδειγμα 1: Η εσωτερική ενέργεια ιδανικού αερίου

Θα υπολογίσουμε το θερμοδυναμικό δυναμικό U (S, V, N) για ένα τέλειο αέριο. Επειδή για το σύστημα αυτό $U/U_0 = T/T_0$ η εξ. (3.33β) γράφεται

$$S = S_0 + Nk\left\{\ln\frac{V}{V_0} + \frac{1}{\gamma-1}\ln\left(\frac{U}{U_0}\right)\right\}, \quad \text{όπου} \quad \gamma = \frac{5}{3} \text{ και } Nk = nR$$

ή

$$U = N\upsilon_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-\gamma}\exp\left\{\frac{(\gamma-1)(S-S_0)}{Nk}\right\}, \; u_0 = \frac{U_0}{N} = \text{στ.} \qquad (4.5\alpha)$$

Η 4.5α μπορεί να πάρει τη μορφή

$$U = \tilde{u}_0 N\left(\frac{V}{N}\right)^{1-\gamma}\exp\left((\gamma-1)\frac{S}{Nk}\right) \qquad (4.5\beta)$$

όπου $\tilde{u}_0$ σταθερά ανεξάρτητη του N. Από την σχέση (4.4δ) βρίσκουμε ότι:

$$P = -U_V = \frac{\tilde{u}_0}{V_0}(\gamma-1)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\gamma}\exp\left\{\frac{(\gamma-1)S}{Nk}\right\} \qquad (4.5\gamma)$$

και

$$T = U_S = \frac{\gamma-1}{k}\tilde{\upsilon}_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-\gamma}\exp\left\{\frac{(\gamma-1)S}{Nk}\right\} \qquad (4.5\delta)$$

Από τις (4.5β) και (4.5γ) βρίσκουμε ότι:

$$\frac{P}{T} = \frac{Nk}{V} \quad \text{ή} \quad PV = NkT \text{ (καταστατική εξίσωση)} \qquad (4.6\alpha)$$

και

$$U = \frac{1}{\gamma-1}NkT \qquad (4.6\beta)$$

Θα πρέπει να τονίσουμε ότι η εξίσωση (4.5β) περιέχει τις ίδιες ακριβώς πληροφορίες με τις (4.6α) και (4.6β). Οι τελευταίες άλλωστε χρησιμοποιηθήκανε στην παραγωγή της (3.33β) η οποία γέννησε την (4.5β).

4.3. Η Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz

Καθώς θα δούμε στο κεφάλαιο 5 η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz αποτελεί ένα χρήσιμο θερμοδυναμικό δυναμικό το οποίο προκύπτει φυσιολογικά στη Στατιστική Μηχανική από την κανονική κατανομή μέσω της συνάρτησης επιμερισμού. Θερμοδυναμικά προκύπτει από το προηγούμενο θερμοδυναμικό δυναμικό U με ένα μετασχηματισμό Legendre.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

$$F = U - S\ U_S = U - TS \qquad (4.7)$$

όπου η S είναι η ανεπιθύμητη μεταβλητή. Εύκολα παίρνουμε στην συνέχεια

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Στη γενική περίπτωση (εξ. 4.4α) έχουμε

$$dF = -SdT - Y_1\,dX_1 - Y_2\,dX_2 - \ldots - Y_n\,dX_n + \mu dN \qquad (4.8\alpha)$$

Δηλ. η ελεύθερη ενέργεια έχει τις ίδιες ανεξάρτητες μηχανικές μεταβλητές με την εσωτερική ενέργεια αλλά διαφορετική θερμική μεταβλητή,

$$F = F(T, X_1, X_2, \ldots, X_n, N)$$

Από την (4.8α) βρίσκουμε

$$S = -F_T\,, \quad Y_i = -F_{X_i}\,, \quad \mu = F_N\,, \quad i = 1, 2, \ldots, n \qquad (4.8\beta)$$

Στην περίπτωση ενός απλού συστήματος με μηχανικές μεταβλητές P, V οι (4.8α) και (4.8β) γίνονται:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN\,, \quad S = -F_T,\ P = F_V,\ \mu = F_N \qquad (4.8\gamma)$$

Αν είναι γνωστή η U = U (S, V, N) η F μπορεί να υπολογιστεί εύκολα ως εξής:

i) Βρίσκουμε την T = T (S, V, N) μέσω της $T = U_S$ (S, V, N)
ii) Από την T = T (S, V, N) λύνοντας ως προς την εντροπία βρίσκουμε την συνάρτηση S = S (V, T, N), και τέλος
iii) Γράφουμε:

$$F(V, T, N) = U(S(V, T, N), V, N) - TS(V, T, N) \qquad (4.9\alpha)$$

Παράδειγμα 2: Η ελεύθερη ενέργεια ιδανικού αερίου

Θα υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια F (V, T, N) για ένα ιδανικό αέριο όταν είναι γνωστό το δυναμικό U (S, V, N). Από την (4.5γ) παίρνουμε

$$\exp\left\{\frac{(\gamma-1)(S-S_0)}{Nk}\right\} = \frac{1}{u_0}\frac{kT}{\gamma-1}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1}\,, \quad U_0 = Nu_0$$

$$(S - S_0) = \frac{Nk}{\gamma-1}\ln\left(\frac{1}{u_0}\frac{kT}{\gamma-1}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1}\right) \qquad (4.9\beta)$$

Θέτοντας τις (4.9β) και (4.6β) στην (4.9α) βρίσκουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$F(V, T, N) = U - TS = \frac{1}{\gamma - 1} NkT - \frac{NkT}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{kT}{\gamma - 1}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma - 1} \frac{1}{u_0}\right) - TS_0$$

Μετά από λίγες αλγεβρικές πράξεις βρίσκουμε ότι:

$$F(V, T, N) = -NkT\left\{\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{1}{\gamma - 1}(\ln T - 1) + C_2\right\} \qquad (4.10)$$

όπου

$$C_2 = \frac{S_0}{Nk} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{u_0 \upsilon_0^{\gamma - 1}}{(\gamma - 1)\, k}\right) \quad \text{και} \quad \upsilon_0 = \frac{V_0}{N} = \text{ειδικός όγκος}$$

Παρατηρούμε ότι $F(V, T, N) \xrightarrow[T \to 0]{} 0$. Τούτο είναι συνέπεια του ότι η εσωτερική ενέργεια του ιδανικού αερίου μηδενίζεται στο απόλυτο μηδέν. Θα δούμε πως η εξίσωση (4.10) μπορεί να προκύψει απευθείας είτε θερμοδυναμικά (παράδειγμα 1 του εδαφίου 4.10 πιο κάτω) ή μέσω της στατιστικής μηχανικής (Αυτό θα γίνει αργότερα όταν υπολογίσουμε τη συνάρτηση επιμερισμού του τελείου αερίου).

Από την (4.10) βρίσκουμε ότι

$$P = -F_V = \frac{NkT}{V} \Rightarrow PV = NkT \quad (\text{όπως πρέπει}) \qquad (4.11\alpha)$$

$$\mu = F_N = -kT\left\{\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{1}{\gamma - 1}(\ln T - 1) + C_2\right\} + \frac{NkT}{\gamma - 1} \qquad (4.11\beta)$$

$$S = -F_T = Nk\left\{\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{1}{\gamma - 1} \ln T + C_2\right\} \qquad (4.11\gamma)$$

Η (4.11γ) είναι η ίδια με την (3.33β).

Η φυσική σημασία της ελεύθερης ενέργειας

Η φυσική σημασία της F βρίσκεται αν θεωρήσουμε μια ισόθερμη μεταβολή. Τότε σύμφωνα με την εξίσωση (4.7) έχουμε:

$$F_B - F_A = U_B - U_A - T(S_B - S_A)$$

Αλλά για τη συγκεκριμένη αυτή μεταβολή θα ισχύει

$$Q(A \to B) = U_B - U_A + W(A \to B)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

οπότε παίρνουμε

$$-F_B + F_A = -Q\,(A \to B) + W\,(Q \to B) + T\,(S_B - S_A)$$

Αλλά για μια ισόθερμη μεταβολή ισχύει:

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{Q(A \to B)}{T}$$

δηλαδή για $T > 0$ $T\,(S_B - S_A) \geq Q\,(A \to B)$ και $T\,(S_B - S_A) \leq Q\,(A \to B)$ για $T < 0$. Συνεπώς

$$F_A - F_B \geq W\,(A \to B) \quad , \quad T > 0 \qquad (4.12\alpha)$$

$$F_A - F_B \leq W\,(A \to B) \quad , \quad T < 0 \qquad (4.12\beta)$$

Έτσι *για μια ισόθερμη μεταβολή* (με $T > 0$) *το μέγιστο έργο που μπορεί να δώσει ένα σύστημα ισούται με την ελάττωση της ελεύθερης ενέργειάς του.* Όταν η μεταβολή δεν είναι αντιστρεπτή το έργο είναι λιγότερο. Το αντίθετο ισχύει για αρνητικές απόλυτες θερμοκρασίες.

Στα παραπάνω υπολογίσαμε την F από την U. Μπορούμε βέβαια να κάνουμε και το αντίστροφο. Έτσι από το δυναμικό της ελεύθερης ενέργειας F προκύπτει το θερμοδυναμικό δυναμικό U με ένα μετασχηματισμό Legendre: $U = F - TF_T = F + TS$ όπου η ανεπιθύμητη μεταβλητή είναι η T.

4.4. Η Ενθαλπία

Αν ξεκινήσουμε από το θερμοδυναμικό δυναμικό της εσωτερικής ενέργειας U και απαλείψουμε μια μηχανική μεταβλητή (π.χ. την V για συνηθισμένα συστήματα) παίρνουμε το θερμοδυναμικό δυναμικό της ενθαλπίας H, που έχει σαν ανεξάρτητη θερμική μεταβλητή την εντροπία, ως εξής:

$$H \equiv U - VU_V = U + PV \qquad (4.13)$$

όπου V η ανεπιθύμητη μεταβλητή.
Εξ ορισμού:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

ή

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \qquad (4.14)$$

όπου S, P, N είναι οι φυσιολογικές μεταβλητές, δηλαδή η H ως συνάρτηση των S, P, N είναι θερμοδυναμικό δυναμικό. Τότε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$T = H_S \quad , \quad V = H_p \quad , \quad \mu = H_N \tag{4.15}$$

Πάλι, αν είναι γνωστή η U (S, V, N) τότε υπολογίζεται η P = P (S, V, N) από την (4.4δ). Αυτή λύνεται ως προς V και παίρνουμε την V = V (S, P, N). Τότε

$$H(S, P, N) = U(S, V(S, P, N), N) + PV(S, P, N) \tag{4.16}$$

Παράδειγμα 3: Η ενθαλπία ιδανικού αερίου.

Από την σχέση (4.5α) παίρνουμε

$$P = -U_V = (\gamma-1)\, U_0 \frac{V^{-\gamma}}{V_0^{1-\gamma}} \exp\left\{\frac{(\gamma-1)(S-S_0)}{Nk}\right\} \tag{4.17}$$

ή

$$P = \frac{\gamma-1}{V} U_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-\gamma} \exp\left\{\frac{(\gamma-1)(S-S_0)}{Nk}\right\} \quad \text{ή} \quad PV = (\gamma-1)\, U$$

Αλλά

$$H = U + PV = U + (\gamma-1)\, U = \gamma U \tag{4.18}$$

Η H όπως έχει βρεθεί δεν είναι θερμοδυναμικό δυναμικό αφού πρέπει να έχουμε H = H (S, P, N). Γι' αυτό λύνουμε την (4.17) ως προς V οπότε παίρνουμε

$$V = \left[\frac{\gamma-1}{PV_0^{1-\gamma}} U_0 \exp\left\{\frac{(S-S_0)(\gamma-1)}{Nk}\right\}\right]^{1/\gamma} \tag{4.19α}$$

Θέτουμε

$$P_0 = \frac{\gamma-1\, U_0}{V_0} \quad \text{ή} \quad U_0 = \frac{P_0 V_0}{\gamma-1} \tag{4.19β}$$

Από τις (4.17), (4.18), (4.19α) και (4.19β) παίρνουμε

$$H = \gamma \frac{P_0 V_0}{\gamma-1} \frac{1}{V_0^{1-\gamma}} \left[\frac{P_0 V_0}{PV_0^{\gamma}} \exp\left\{\frac{(S-S_0)}{Nk}(\gamma-1)\right\}\right]^{(1-\gamma)/\gamma} \exp\left\{\frac{(\gamma-1)(S-S_0)}{Nk}\right\}$$

και τελικά:

$$H = Nh_0 \left[\left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/\gamma} \exp\left\{\frac{(S-S_0)}{\gamma Nk}\right\}\right]^{\gamma-1} \quad \text{με} \quad h_0 = \frac{\gamma U_0}{N} = \frac{H_0}{N} = \gamma u_0 \tag{4.19γ}$$

Τώρα μπορούμε να υπολογίσουμε και τα V, T, μ μέσω των σχέσεων

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$V = H_P = \frac{\gamma - 1}{\gamma P} H(S, P, N) \qquad (4.20)$$

$$T = H_S = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{1}{Nk} H(S, P, N) \qquad (4.21\alpha)$$

$$\mu = H_N = \left[1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{(S - S_0)}{Nk}\right] \frac{H(S,P,N)}{N} \qquad (4.21\beta)$$

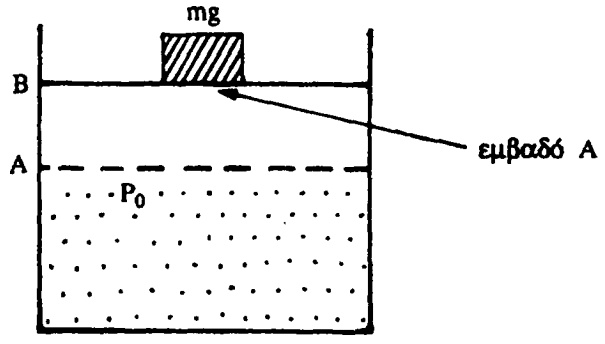
Από τις (4.20) και (4.2α) βρίσκουμε ότι:

$$\frac{V}{T} = \frac{Nk}{P} \Rightarrow PV = NkT \qquad \text{(όπως πρέπει)} \qquad (4.21\gamma)$$

Η ενθαλπία σαν θερμοδυναμικό δυναμικό από πρακτικής πλευράς υπερτερεί από την εσωτερική ενέργεια κατά το ότι έχει σαν ανεξάρτητη μεταβλητή την πίεση αντί του όγκου. Αυτό έχει σημασία καθόσον συνήθως στα διάφορα πειράματα είναι ευκολότερο να κρατάει κανείς την πίεση σταθερή παρά τον όγκο (π.χ. όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται αναπτύσσονται τεράστιες δυνάμεις διαστολής και είναι δύσκολο να κρατηθεί ο όγκος σταθερός). Πάσχει όμως και αυτή από το μειονέκτημα ότι έχει σαν ανεξάρτητη μεταβλητή την εντροπία, πράγμα καθόλου ευχάριστο. Παρόλα αυτά η ενθαλπία χρησιμοποιείται πολύ στη Φυσικοχημεία, επειδή μετριέται εύκολα.

Η Φυσική σημασία της ενθαλπίας

Ας θεωρήσουμε μεταβολές $A \rightarrow B$ τέτοιες ώστε $P_A = P_B$ (ισοβαρείς). Φυσικά δεν είναι υποχρεωτικό η μεταβολή να είναι αντιστρεπτή ούτε η πίεση να παραμένει σταθερή καθόλη τη διάρκεια του πειράματος. Μια τέτοια μεταβολή δίνεται στο σχ. 4.1. Το έργο που παράγεται κατά την μεταβολή αυτή είναι



Σχήμα 4.1 Ένα ρευστό με την βοήθεια ενός εμβόλου και του βάρους mg υφίσταται μια μεταβολή $V_A \rightarrow V_B$ έτσι ώστε $P_A = P_B = mg/A = P_0$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$W(A \rightarrow B) = mgh = \frac{mg}{A}(V_B - V_A) = P_0(V_B - V_A) = P_B V_B - P_A V_A$$

αλλά

$$H_B - H_A = U_B - U_A + P_B V_B - P_A V_A$$

$$H_B - H_A = U_B - U_A + W(A \rightarrow B)$$

$$H_B - H_A = Q(A \rightarrow B) \qquad (4.22)$$

Συνεπώς η μεταβολή της ενθαλπίας ενός συστήματος αντιπροσωπεύει την θερμότητα που ανταλλάσσεται κατά μια ισοβαρή μεταβολή.

Για το λόγο αυτό η θερμότητα, αν και ποσότητα που χαρακτηρίζει μια μεταβολή και όχι μια κατάσταση, διατηρείται κατά τις ισοβαρείς μεταβολές. Αυτός είναι ο βαθύτερος λόγος που δουλεύει η θερμιδομετρία του Γυμνασίου (κοίταξε εδάφιο 2.3). Για το λόγο αυτό η μεταβολή της ενθαλπίας μετριέται εύκολα θερμιδομετρικά και έχει μεγάλες εφαρμογές στη Φυσικοχημεία.

4.5. Η συνάρτηση Gibbs

Στις εφαρμογές, ιδιαίτερα στη χημεία, ένα θερμοδυναμικό δυναμικό με ανεξάρτητες μεταβλητές την πίεση και τη θερμοκρασία είναι ιδιαίτερα επιθυμητό. Ένα τέτοιο δυναμικό κατασκευάζεται εύκολα ξεκινώντας από ένα οποιοδήποτε από τα δυναμικά U, F, ή H. Χάριν απλότητας θα θεωρήσουμε ένα απλό σύστημα με μηχανικές μεταβλητές τις (P, V).

i) Από την ελεύθερη ενέργεια με μετασχηματισμό Legendre παίρνουμε:

$$G = F - VF_V = F + PV \qquad (4.23\alpha)$$

όπου V είναι η ανεπιθύμητη μεταβλητή.

ii) Από την ενθαλπία με μετασχηματισμό Legendre

$$G = H - SH_S = H - TS \qquad (4.23\beta)$$

όπου S είναι η ανεπιθύμητη μεταβλητή.

iii) Από την εσωτερική ενέργεια με ένα διπλό μετασχηματισμό Legendre

$$G = U - SU_S - VU_V = U - TS + PV \qquad (4.23\gamma)$$

όπου οι S και V είναι οι ανεπιθύμητες μεταβλητές.

Οποιονδήποτε από τους πιο πάνω τρόπους και αν ακολουθήσουμε παίρνουμε τελικά:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \qquad (4.24\alpha)$$

και

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$S = -G_T \quad , \quad V = G_p \quad , \quad \mu = G_N \qquad (4.24\beta)$$

Το θερμοδυναμικό αυτό δυναμικό λέγεται και συνάρτηση Gibbs. Καθώς είδαμε μπορεί να κατασκευαστεί ξεκινώντας και από ένα άλλο δυναμικό, π.χ. την F (V, T, N). Πιο συγκεκριμένα θα έχουμε

$$P = -F_V (V, T, N) \quad \text{δηλαδή} \quad P = P (V, T, N)$$

Από αυτή βρίσκουμε τη σχέση V = V (P, T, N) οπότε η (4.23α) γίνεται

$$G (P, T, N) = F (V (P, T, N), T, N) + P V (P, T, N) \qquad (4.24\gamma)$$

Παράδειγμα 4: Η συνάρτηση Gibbs ιδανικού αερίου

Ξεκινώντας από την ελεύθερη ενέργεια F (V, T, N) του τέλειου αερίου θα υπολογίσουμε τη συνάρτηση Gibbs αυτού. Έχουμε

$$P = -F_V = \frac{NkT}{V} \quad \text{ή} \quad V = \frac{NkT}{P}$$

Άρα:

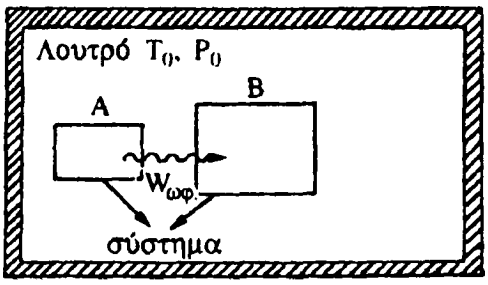
$$G (P, T, N) = F\left(\frac{NkT}{P}, T, N\right) + P\,\frac{NkT}{P}$$

Συνεπώς από την εξίσωση (4.10) παίρνουμε

$$G = -NkT\left\{-\ln P + \frac{\gamma}{\gamma - 1}\ln T - \frac{\gamma}{\gamma - 1} + C_2 + \ln k\right\} \qquad (4.25)$$

Παρατηρούμε ότι: $G \underset{T\to 0}{\to} 0$ (για τον ίδιο λόγο που η F τείνει στο 0 καθώς $T \to 0$).

Η Φυσική σημασία της συνάρτησης Gibbs



Σχήμα 4.2 Το σύστημα βρίσκεται σε λουτρό θερμότητας T_0, υπό σταθερή πίεση P_0 και μεταβαίνει από την κατάσταση A στην B. $W_{\omega\varphi}$ είναι το ωφέλιμο έργο που μπορεί να παράγει το σύστημα. Είναι επιπλέον από το έργο $P_0\,\Delta V$ που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Θα θεωρήσουμε ένα σύστημα το οποίο βρίσκεται σε επαφή με ένα λουτρό θερμότητας T_0 κάτω από σταθερή πίεση P_0 (όχι αναγκαστικά σε ισορροπία με το λουτρό), όπως δείχνει το σχ. 4.2.

Το σύστημα υφίσταται μια μεταβολή $A \rightarrow B$ και έστω ΔS η μεταβολή της εντροπίας του και ΔV η μεταβολή του όγκου του.

Ο 2ος νόμος της θερμοδυναμικής σε συνδυασμό και με τον 1ο μας λέει:

$$T_0 \Delta S \geq Q = \Delta U + W\ (A \rightarrow B) \qquad (4.26\alpha)$$

Έστω τώρα ότι γράφουμε το έργο ως εξής:

$$W\ (A \rightarrow B) = P_0 \Delta V + W_{\omega\phi\acute{\epsilon}\lambda\iota\mu o} \qquad (4.26\beta)$$

όπου $P_0 \Delta V$ είναι το έργο που κάνει το σύστημα στο περιβάλλον του, είτε το θέλουμε είτε όχι για να γίνει η μεταβολή $A \rightarrow B$ (και ίσως είναι άχρηστο σ' εμάς), και $W_{\omega\varphi.}$ είναι το ωφέλιμο έργο που δεν πάει στο περιβάλλον και το οποίο με κατάλληλο μηχανισμό μπορούμε να το πάρουμε εμείς.
Η σχέση (4.26α) γράφεται:

$$T_0 \Delta S \geq \Delta U + P_0 \Delta V + W_{\omega\varphi.}$$

ή

$$W_{\omega\varphi.} \leq T_0 \Delta S - \Delta U - P_0 \Delta V \qquad (4.26\gamma)$$

αλλά από την (4.23γ) για $T = T_0$ και $P = P_0$ παίρνουμε

$$\Delta G = \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \qquad (4.26\delta)$$

Συνεπώς

$$W_{\omega\varphi.} \leq -\Delta G \quad \text{ή} \quad W_{\omega\varphi.}\ (A \rightarrow B) \leq G_A - G_B \qquad (4.26\varepsilon)$$

Δηλ. το μέγιστο ωφέλιμο έργο που μπορεί να παράγει το σύστημά μας κάτω από σταθερή πίεση και θερμοκρασία ισούται προς την ελάττωση της συνάρτησης Gibbs αυτού[*].

Προφανώς για ένα σύστημα με ένα συστατικό, όταν η πίεση και η θερμοκρασία είναι δοσμένες, η αρχική και η τελική κατάσταση συμπίπτουν. Το σύστημα έχει κάνει ένα κύκλο. Συνεπώς τα πιο πάνω έχουν μεγαλύτερη σημασία όταν γίνει χημική αντίδραση. Το μέγιστο έργο πετυχαίνεται όταν η μεταβολή είναι αντιστρεπτή. Αυτό έχει μεγάλη σημασία για παράδειγμα στην κατασκευή συσσωρευτών.

Σημείωση 1. Εκτός από τα πιο πάνω δυναμικά είναι δυνατόν να κατασκευα-

[*] Η ανισότητα αντιστρέφεται αν $T_0 < 0$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

στούν και άλλα. Στην μελέτη των κβαντικών αερίων θα απαντήσουμε το λεγόμενο *μεγάλο δυναμικό J* που είναι συνάρτηση των V, T και μ. Μπορεί συνεπώς να προκύψει από την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz με μετασχηματισμό Legendre ως εξής:

$$J = F - NF_N = F - \mu N \qquad (4.27\alpha)$$

οπότε:

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu \qquad (4.27\beta)$$

Οι T, V και μ είναι οι φυσιολογικές μεταβλητές του J. Θα έχουμε

$$S = -J_T \quad , \quad P = -J_V \quad , \quad N = -J_\mu \qquad (4.27\gamma)$$

Σημείωση 2. Όλα τα πιο πάνω θερμοδυναμικά δυναμικά έχουν διαστάσεις ενέργειας και είναι *εκτατικές* μεταβλητές. Μπορούν λοιπόν πάντοτε να γραφούν ως εξής:

$$U = Nu\left(\frac{V}{N}, \frac{S}{N}\right), \quad u = \text{ειδική εσωτερική ενέργεια} \qquad (4.28\alpha)$$

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right), \quad f = \text{ειδική ελεύθερη ενέργεια} \qquad (4.28\beta)$$

$$G = Ng(P, T), \quad g = \mu = \text{χημικό δυναμικό} \qquad (4.28\gamma)$$

$$H = Nh\left(\frac{S}{N}, P\right), \quad h = \text{ειδική ενθαλπία} \qquad (4.28\delta)$$

όπου οι u, f, g, h είναι εντατικές μεταβλητές. Πρέπει, λοιπόν, να μπορούν να εκφραστούν ως συνάρτηση εντατικών ιδιοτήτων όπως P, T, S/N, V/N κλπ. Για το τέλειο αέριο αυτό επιβεβαιώνεται απευθείας από τις σχέσεις (4.5α), (4.10), (4.19γ) και (4.25).

4.6. Θερμοχωρητικότητες

Η θερμοχωρητικότητα ενός συστήματος ως προς τη σταθερή μηχανική μεταβλητή X ορίζεται ως εξής:

$$C_X = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{X,N} \qquad (4.29)$$

Το X μπορεί να είναι οποιαδήποτε μεταβλητή εκτός από T, S και N.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

π.χ.

i) C_p = θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση = $T\left(\frac{dS}{dT}\right)_p$ *(4.30α)*

ii) C_V = θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο = $T\left(\frac{dS}{dT}\right)_V$ *(4.30β)*

iii) $C_{\mathcal{H}}$ = θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό μαγ. πεδίο = $T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\mathcal{H}}$ *(4.30γ)*

iv) C_M = θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή μαγνήτιση = $T\left(\frac{dS}{dT}\right)_M$ *(4.30δ)*

Διαιρώντας την αντίστοιχη θερμοχωρητικότητα με το μέγεθος του συστήματος παίρνουμε τις αντίστοιχες *ειδικές θερμότητες* π.χ. την μοριακή ειδική θερμότητα που είναι η θερμοχωρητικότητα ενός mol ουσίας, ή την συνήθη ειδική θερμότητα που είναι η θερμοχωρητικότητα ενός gr ουσίας. Πολλές φορές χρησιμοποιείται και η θερμοχωρητικότητα ανά σωμάτιο $c_x = C_x/N$. Στο συμβολισμό μας το μικρό γράμμα c δηλώνει την ειδική θερμότητα, ενώ το κεφάλαιο C την θερμοχωρητικότητα.

Η θερμοχωρητικότητα είναι μια εκτατική μεταβλητή και παραπέρα είναι συνάρτηση της κατάστασης του συστήματος.

Η φυσική σημασία της θερμοχωρητικότητας είναι η εξής: Από την TdS = dQ (αντιστρεπτή μεταβολή) παίρνουμε

$$C_V = \left(\frac{dQ_{\alpha\nu\tau.}}{dT}\right)_V \quad , \quad C_p = \left(\frac{dQ_{\alpha\nu\tau.}}{dT}\right)_p \qquad (4.31\alpha)$$

Αν V = σταθ. συνεπάγεται ότι κατά την μεταβολή δεν παράγεται έργο. Έχουμε τότε

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_{V,N} \qquad (4.31\beta)$$

Αν P = σταθ., έχουμε dQ = dH οπότε

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_{N,P} \qquad (4.31\beta)$$

Γενικά

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \qquad (4.31\delta)$$

Χρησιμοποιώντας την σχέση (3.33β) για το τέλειο αέριο παίρνουμε

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{\gamma - 1}\frac{1}{T} \Rightarrow C_V = \frac{Nk}{\gamma - 1}$$

Από την σχέση (3.34α) παίρνουμε

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = N\frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{k}{T} \Rightarrow C_P = N\frac{k\gamma}{\gamma - 1}$$

Άρα

$$C_P - C_V = Nk \quad , \frac{C_P}{C_V} = \gamma \qquad (4.32)$$

Θεώρημα 1: Η καταστατική εξίσωση

$$f\,(N, P, V, T) \qquad (4.32\alpha)$$

μπορεί να ολοκληρωθεί και να μας δώσει ένα δυναμικό αν είναι γνωστές οι

$$C_V = C_V\,(N, V, T) \quad \text{ή} \quad C_P = C_P\,(N, P, T) \qquad (4.32\beta)$$

Το πιο πάνω θεώρημα γενικεύεται και σε άλλες μηχανικές μεταβλητές. Πρώτα-πρώτα γράφεται η 4.32 σε φυσιολογικές μεταβλητές δηλαδή

$$f\,(N, -F_V, V, T) = 0 \qquad (4.32\gamma)$$

ή

$$f\,(N, P, G_P, T) = 0 \qquad (4.32\delta)$$

Οι σχέσεις αυτές επιλύονται και δίνουν

$$F_V = -P\,(N, V, T) \qquad (4.32\varepsilon)$$

$$G_P = V\,(N, P, T) \qquad (4.32\sigma\tau)$$

- Ας ξεκινήσουμε με τις μεταβλητές N, V, T. Η εξ. (4.32ε) δίνει

$$F = -\int_{V_0}^{V} P\,(N, V', T)\,dV' + N\Psi\,(T)$$

όπου ψ προσδιοριστέα συνάρτηση.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Τότε

$$C_V = -TF_{TT} \quad \text{ή} \quad C_V - T\int_{T_0}^{T} \frac{\partial^2 P(N, V', T)}{\partial T^2}\, dV' = -NT\Psi''(T)$$

Συνεπώς το αριστερό μέρος πρέπει να είναι ανεξάρτητο του όγκου. Τούτο συμβαίνει αν

$$\frac{\partial C_V(N,V,T)}{\partial V} = T\frac{\partial^2 P(N,V,T)}{\partial T^2} \qquad (4.33\beta)$$

αυτή είναι μια ταυτότητα που πρέπει να ικανοποιεί κάθε σύστημα. Άρα

$$NT\Psi''(T) = \int_{V_0}^{V} \frac{\partial C_V(N,V',T)}{\partial T}\, dV' - C_V(N,V,T)$$

ή

$$TN\Psi'' = -C_V(N,V_0,T)$$

δηλαδή

$$N\Psi' = -\int_{T_0}^{T} C_V(N,V_0,T')\, dT' + C_1$$

$$N\Psi = -\int_{T_0}^{T} dT_1 \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_V(N,V_0,T')}{T'}\, dT' + N'C_1T + NC_2$$

δηλαδή τελικά το δυναμικό

$$F(N,V,T) = -\int_{V_0}^{V} P(N,V',T)\, dV' - \int_{T_0}^{T} dT_1 \int_{T_0}^{T} dT' \frac{C_V(N,V_0,T')}{T'} + NC_1T + NC_2 \qquad (4.33\gamma)$$

από την τελευταία σχέση βρίσκουμε

$$S(N,V,T) = \int_{V_0}^{V} \frac{\partial P(N,V',T)}{\partial T}\, dV' + \int_{T_0}^{T} \frac{C_V(N,V_0,T')}{T'}\, dT' + S_0$$

όπου $S_0 = N C_1$. Με άλλα λόγια

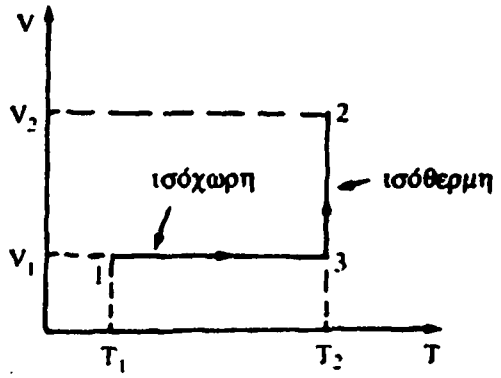
$$S(N,V_2,T_2) - S(N,V_1,T_1) = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\partial P(N,V',T_2)}{\partial T_2}\, dV'$$

$$+ \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(N,V_1,T')}{T'}\, dT' \qquad (4.33\delta)$$

θέσαμε $S_0 = S_1(P_0, P_1, T_1)$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δηλαδή για τον υπολογισμό της αρκεί μια ισόθερμη μετατροπή $T = T_2$ από όγκο V_1 σε V_2 κατά την οποία υπολογίζουμε το πρώτο ολοκλήρωμα και μια ισόχωρη μεταβολή $V = V_1$ κατά την οποία υπολογίζουμε το δεύτερο ολοκλήρωμα (σχ. 4.3).



Σχήμα 4.3. Η μεταβολή 1 → 2 συντελείται με μια ισόθερμη και μια ισόχωρη μεταβολή.

- N, P, T ως ανεξάρτητες μεταβλητές. Η εξ. (4.32στ) δίνει

$$V = V(N, P, T) \quad \text{ή} \quad G_P = V(N, P, T) \tag{4.33ζ}$$

ή

$$G = \int_{P_0}^{P} V(N, P', T)\, dP' + N\chi(T)$$

τώρα

$$C_P(N, P, T) = -\int_{P_1}^{P} \frac{\partial^2 V(N,P',T)}{\partial T^2}\, dP' - NT\chi''(T)$$

θα πρέπει να ισχύει

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(C_P(N, P, T)\right) = -T\,\frac{\partial^2 V(N,P,T)}{\partial T^2} \tag{4.33στ}$$

δηλαδή

$$TN\chi'' = -C_P(N, P_0, T)$$

ή

$$N\chi = -\int_{T_0}^{T} dT_1 \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_P(N,P_0,T')}{T'}\, dT' + NC_1T + NC_2$$

δηλαδή

$$G(N, P, T) = \int_{P_0}^{P} V(N, P', T)\, dP' + NC_1T + NC_2 - \int_{T_0}^{T} dT_1 \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_P(N,P_0,T')}{T'}\, dT'$$

οπότε

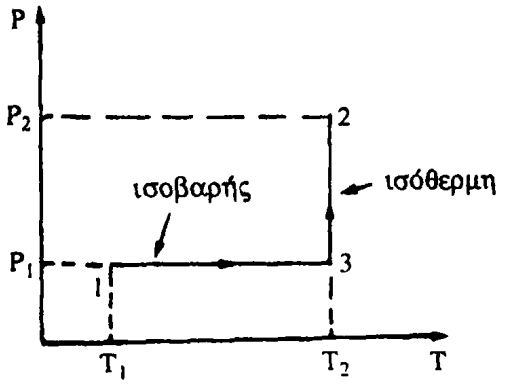
$$S(N, P, T) - S_0 = -\int_{P_0}^{P} \frac{\partial V(N,P',T)}{\partial T}\, dP' + \int_{T_0}^{T} \frac{C_P(N,P_0,T')}{T'}\, dT'$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Με άλλα λόγια

$$S_2(N,P_2,T_2) - S(N,P_1,T_1) = -\int_{P_0}^{P_2} \frac{\partial V(N, P', T_2)}{\partial T_2}\, dP' + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(N, P_1, T')}{T'}\, dT' \quad (4.33\eta)$$

δηλαδή διαλέγοντας μια μεταβολή $1 \rightarrow 2$ όπως στο σχ. 4.4.



Σχήμα 4.4 Η μεταβολή 1 → 2 συντελείται με μια ισοβαρή και μια ισόθερμη μεταβολή.

Οι απαιτούμενες σχέσεις $(\partial P/\partial T)_V = f_1(V, T_2)$ και $(\partial V/\partial T)_P = f_2(P, T_2)$ βρίσκονται από την καταστατική εξίσωση του συγκεκριμένου συστήματος.
Για μια εφαρμογή στο ιδανικό αέριο κοίταξε εδ. 4.9.

Παράδειγμα 1: Υπολογισμός της μεταβολής εντροπίας μέσω του C_p

Θα υπολογίσουμε την μεταβολή εντροπίας που σημειώνεται κατά τη θέρμανση 80 gr νερού από 20° C σε 80° C. Δίνεται ότι η ειδική θερμότητα του νερού είναι $c_P = 4.2 \times 10^3$ J/°K Kgr (ανεξάρτητη από την πίεση και τη θερμοκρασία, δηλαδή σταθερή). Δίνεται ότι

$$T_1 = 293° \text{ K} \quad , \quad T_2 = 353° \text{ K}$$

$$C_P = c_p\, m = 3.4 \times 10^2 \text{ J/°K}$$

α) Μεταβολή εντροπίας του συστήματος

Θα υποθέσουμε ότι ο συντελεστής διαστολής του συστήματος είναι μηδέν $(\partial V/\partial T)_P = 0$. Τότε έχουμε

$$(\Delta S)_{\text{συστ.}} = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

ή

$$(\Delta S)_{\text{συστ.}} = 63.3 \text{ J/°K}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

β) Η μεταβολή εντροπίας του λουτρού

Εφόσον η μεταβολή είναι ισοβαρής θα ισχύει Q = ΔH δηλ. το ποσό θερμότητας που απορροφήθηκε είναι ανεξάρτητο του δρόμου. Άρα το σύστημα απορρόφησε θερμότητα

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_P \, dT = C_P (T_2 - T_1)$$

Ας υποθέσουμε τώρα ότι το σύστημα πήρε την θερμότητα αυτή από ένα λουτρό θερμότητας. Τότε το ποσό της θερμότητας που έδωσε το λουτρό θα είναι -Q. Επειδή το λουτρό έδωσε θερμότητα ισόθερμα, η εντροπία του ελαττώθηκε κατά

$$(\Delta S)_{\lambda ουτρό} = -\frac{Q}{T_2} = -\frac{C_P(T_2 - T_1)}{T_2}$$

(Το λουτρό ανταλλάσσει θερμότητα αντιστρεπτά). Δηλαδή

$$(\Delta S)_{\lambda ουτρό} = -57 \ J/°K$$

γ) Η ολική μεταβολή εντροπίας

Θα έχουμε

$$(\Delta S) = (\Delta S)_{\lambda ουτρό} + (\Delta S)_{συστ.}$$

$$= -\frac{C_P(T_2 - T_1)}{T_2} + C_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = C_P \left\{\frac{T_1}{T_2} - 1 + \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (\Delta S)_{ολ.} = C_P f(x) \quad , \quad f(x) = \frac{1}{x} - 1 + \ln x \quad με \quad x = \frac{T_2}{T_1}$$

Προφανώς $T_2 \geq T_1$ δηλ. $x \geq 1$. Η συνάρτηση f(x) έχει μια ρίζα x = 1. Άρα η f(x) είναι θετική για x > 1, οπότε $(\Delta S)_{ολ.} \geq 0$ πράγμα που άλλωστε περιμένουμε από την ανισότητα του Clausius (το ολικό σύστημα είναι απομονωμένο). Εδώ

$$(\Delta S)_{ολ.} = 5.3 \ J/°K$$

Παράδειγμα 2: Μεταβολή εντροπίας κατά την τήξη

Θα υπολογίσουμε την μεταβολή της εντροπίας κατά την τήξη του πάγου. Θα θεωρήσουμε ότι αρχικά έχουμε M = 50 gr μίγματος πάγου-νερού. Ύστερα θερμαίνομε το σύστημα οπότε υγροποιούνται m = 10 gr πάγου.

Θα κάνουμε τις εξής υποθέσεις:

i) Το σύστημα τόσο αρχικά όσο και τελικά είναι σε κατάσταση ισορροπίας.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ii) Υπάρχει αντιστρεπτή μεταβολή (όχι αναγκαστικά αυτή που ακολούθησε το πείραμά μας) που συνδέει την αρχική και τελική κατάσταση. Αυτό είναι σωστό όχι όμως και προφανές.

iii) Η τήξη του πάγου λαβαίνει χώρα κάτω από σταθερή θερμοκρασία $T_0 = 273°K$, δηλ. η θερμότητα που απορροφάται είναι λανθάνουσα. Κάτω από πίεση μιας ατμόσφαιρας η λανθάνουσα θερμότητα του πάγου είναι $\ell = 340$ J/gr (Το θέμα αυτό θα μας απασχολήσει εκτενέστερα αργότερα).

Με τις υποθέσεις αυτές παίρνουμε

$$\Delta S = = 12 \text{ J/°K}$$

4.7. Αναγωγή σε φυσιολογικές μεταβλητές

Καθώς είδαμε, αν είναι γνωστό ένα θερμοδυναμικό δυναμικό, οι μη φυσιολογικές (εξαρτημένες) μεταβλητές εκφράζονται σαν πρώτες παράγωγοι του δυναμικού αυτού. Πολλές φορές στους υπολογισμούς εισέρχονται παράγωγοι μεγαλύτερης τάξης ως προς το θερμοδυναμικό δυναμικό. Αυτές είναι εκφράσεις της μορφής

$$\left(\frac{dA}{dB}\right)_C \qquad (4.34)$$

όπου A, B, C οποιεσδήποτε από τις μεταβλητές (T, S, V, P, μ, N, M, $\mathcal{H}$ κλπ.). Τέτοιες ποσότητες μπορούν να υπολογιστούν με όλων των ειδών τα τεχνάσματα, τις ταυτότητες που υπάρχουν μεταξύ διαφορικών και μερικών παραγώγων κλπ. Εμείς, όμως, θα προτιμήσουμε τον κομψότερο και θετικότερο τρόπο αναγωγής της πιο πάνω έκφρασης σε μια σχέση μεταξύ των δυναμικών και των παραγώγων τους μέχρι και δεύτερης τάξης. Οι εξής κανόνες είναι χρήσιμοι *για συστήματα με δυο ανεξάρτητες μεταβλητές.*

i) Διαλέξτε το *πιο βολικό* θερμοδυναμικό δυναμικό. Συνήθως το βολικότερο είναι εκείνο που έχει *τη μεταβλητή C σαν φυσιολογική μεταβλητή.* Αν υπάρχουν δυο τέτοια διαλέξτε εκείνο για το οποίο η B ή η A είναι επίσης φυσιολογική μεταβλητή. Γενικά αν η A ή η B ή η C συμπίπτουν με ένα δυναμικό τότε προφανώς προτιμιέται το δυναμικό αυτό.

ii) Εκφράστε τις A, B και C ως συνάρτηση των φυσιολογικών μεταβλητών του δυναμικού που διαλέχτηκε.

iii) Γράψτε τα διαφορικά dA και dB συναρτήσει των μεταβλητών αυτών

iv) Θέσατε $dC = 0$ και λύστε ως προς μια από τις παραγώγους (όταν το C δεν είναι φυσιολογική μεταβλητή).

Παράδειγμα 1: οι C_P και C_V ως εκφράσεις καταλλήλων δυναμικών

i) Ξέρουμε ότι $C_P = T\,(dS/dT)_P$. Προφανώς το δυναμικό που έχει φυσιολογική μεταβλητή την P προτιμιέται. Οι άλλες μεταβλητές που παρουσιάζονται είναι οι S και T. Άρα μπορούμε να διαλέξουμε το δυναμικό Gibbs G ή την ενθαλπία H. Επειδή

$$S = -G_T \rightarrow \left(\frac{dS}{dT}\right)_P = -G_{TT} \Rightarrow C_P = -TG_{TT} \qquad (4.35\alpha)$$

Επίσης επειδή

$$T = H_S \quad , \quad \left(\frac{dT}{dS}\right)_P = H_{SS} \qquad (4.35\beta)$$

προκύπτει ότι

$$C_P = \frac{H_S}{H_{SS}}$$

ii) Ζητείται μια έκφραση που παρέχει την $C_V = T\,(dS/dT)_V$.
Τώρα το πιο κατάλληλο δυναμικό θα είναι εκείνο που περιέχει τον όγκο σαν φυσιολογική μεταβλητή και την T ή την S.
Άρα διαλέγουμε την ελεύθερη ενέργεια F ή την εσωτερική ενέργεια U. Δουλεύοντας όπως και πιο πάνω παίρνουμε

$$S = -F_T \quad \text{ή} \quad \left(\frac{dS}{dT}\right)_V = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$$

δηλαδή

$$C_V = -T\,F_{TT} \qquad (4.35\gamma)$$

Όμοια

$$T = U_S \quad \text{και} \quad \left(\frac{dT}{dS}\right)_V = U_{SS}$$

οπότε

$$C_V = \frac{U_S}{U_{SS}} \qquad (4.35\delta)$$

Κανείς βέβαια δεν μας εμποδίζει να διαλέξουμε το θερμοδυναμικό δυναμικό της ελεύθερης ενέργειας F για την έκφραση του C_P, αλλά πάμε γυρεύοντας για πολλή δουλειά! Πράγματι, σ' αυτή την περίπτωση θα έχουμε

$$S = -F_T \quad \text{και} \quad (dS)_P = -F_{TT}\,(dT)_P - F_{TV}\,(dV)_P$$

Συνεπώς το διαφορικό που δεν χρειάζεται είναι το $(dV)_P$. Όμως

$$(dP)_P = 0 \Rightarrow d\,(-F_V) = 0 \Rightarrow -F_{VV}\,(dV)_P - F_{VT}\,(dT)_P = 0$$

Οπότε

$$(dV)_P = -\frac{F_{VT}}{F_{VV}}(dT)_P$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ή

$$(dS)_P = \left(- F_{TT} + \frac{F_{TV}F_{VT}}{F_{VV}} \right)(dT)_P \qquad (4.35\varepsilon)$$

Άρα

$$C_P = T \left(\frac{F_{TV}F_{VT}}{F_{VV}} - F_{TT} \right) \qquad (4.35\sigma\tau)$$

Χρησιμοποιώντας την συνάρτηση Gibbs βρίσκουμε

$$C_P = -T\, G_{TT} \quad , \quad C_V = T \left(\frac{G_{PT}G_{TP}}{G_{PP}} - G_{TT} \right) \qquad (4.35\zeta)$$

Βλέπουμε ότι οι θερμοχωρητικότητες είναι δεύτερες παράγωγοι κάποιου δυναμικού.

Στις εφαρμογές συχνά απαντώνται και οι εξής ποσότητες:

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P \quad = \text{συντελεστής θερμικής διαστολής}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_T \quad = \text{ισόθερμη συμπιεστότητα} \qquad (4.36\alpha)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_S \quad = \text{ισεντροπική (αδιαβατική) συμπιεστότητα}$$

Οι ποσότητες αυτές είναι επίσης δεύτερες παράγωγοι κάποιου δυναμικού. Για το β το καταλληλότερο δυναμικό είναι το G (P, T). Πραγματικά παίρνουμε

$$V = G_P \quad , \quad \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = G_{PT}$$

οπότε

$$\beta = \frac{G_{PT}}{G_P} \qquad (4.36\beta)$$

Για το κ_T το καλύτερο δυναμικό είναι η F (V, T) ή η G (P, T). Στην πρώτη περίπτωση παίρνουμε

$$P = -F_V \quad \text{και} \quad \left(\frac{dP}{dV}\right)_T = -F_{VV}$$

οπότε

$$\kappa_T = \frac{1}{V}\,\frac{1}{F_{VV}} \qquad (4.36\gamma)$$

Στην δεύτερη περίπτωση

$$V = G_P \quad \text{και} \quad \left(\frac{dV}{dP}\right)_T = G_{PP}$$

δηλαδή

$$\kappa_T = -\frac{G_{PP}}{G_P} \qquad (4.36\delta)$$

Για το κ_S κατάλληλα δυναμικά είναι τα U(S, V) και H(P, S). Δουλεύοντας με την εσωτερική ενέργεια θα έχουμε

$$P = -U_V \quad \text{και} \quad \left(\frac{dP}{dV}\right)_S = -U_{VV}$$

οπότε

$$\kappa_S = \frac{1}{V}\,\frac{1}{U_{VV}} \qquad (4.36\varepsilon)$$

Όμοια, δουλεύοντας με την ενθαλπία θα έχουμε

$$V = H_P \quad \text{και} \quad \left(\frac{dV}{dP}\right)_S = H_{PP}$$

δηλαδή

$$\kappa_S = \frac{H_{PP}}{H_P} \qquad (4.36\zeta)$$

Έστω ότι είμαστε υποχρεωμένοι να δουλέψουμε με το $G_P(P,T)$ (συνάρτηση Gibbs). Η έκφραση για το κ_S είναι πιο πολύπλοκη

$$(dV)_S = (dG_P)_S = G_{PP}\,(dP)_S + G_{TP}\,(dT)_S$$

πρέπει να απαλείψουμε το $(dT)_S$. Τούτο γίνεται μέσω της προφανούς σχέσης

$$(dS)_S = 0 \quad \text{ή} \quad (d\,G_T)_S = 0 \qquad (4.37)$$

ή

$$G_{TT}\,(dT)_S + G_{PT}\,(dP)_S = 0$$

δηλαδή

$$(dT)_S = -\frac{G_{PT}}{G_{TT}}\,(dp)_S$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα

$$(dV)_S = \left(G_{PP} - \frac{G_{PT}G_{TP}}{G_{TT}} \right) (dP)_S$$

ή

$$\kappa_S = \frac{1}{G_P} \left(\frac{G_{PT}G_{TP}}{G_{TT}} - G_{PP} \right) \qquad (4.37\alpha)$$

Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 4.36β και 4.36ζ παίρνουμε

$$\frac{\beta}{\kappa_T} = -\frac{G_{PT}}{G_{PP}}$$

Επίσης ισχύει

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_V = -\frac{G_{PT}}{G_{PP}}$$

πραγματικά

$$(dV)_V = 0 \Rightarrow (d\,G_P)_V = 0 \quad , \quad C_{PP}\,(dP)_V + G_{TP}\,(dT)_V = 0$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_V = -\,G_{TP} / G_{PP}$$

δηλαδή τελικά

$$\frac{\beta}{\kappa_T} = \left(\frac{dP}{dT} \right)_V$$

Επίσης

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = -\frac{1}{G_{PP}} \left(\frac{G_{TP}G_{PT}}{G_{TT}} - G_{PP} \right) = 1 - \frac{1}{G_{TT}} \frac{G_{TP}G_{PT}}{G_{PP}} = \frac{1}{G_{TT}} \left(\frac{G_{TP}G_{PT}}{G_{PP}} - G_{TT} \right)$$

οπότε χρησιμοποιώντας την σχέση 4.35ζ παίρνουμε

$$\kappa_S / \kappa_T = C_V / C_P$$

4.8. Θερμοδυναμικές ταυτότητες. Σχέσεις Maxwell

Στη θερμοδυναμική διακρίνουμε δυο ειδών σχέσεις μεταξύ μακροσκοπικών μεγεθών.

i) Σχέσεις που χαρακτηρίζουν ένα δοσμένο σύστημα π.χ. οι σχέσεις

$$PV = NkT \qquad \text{(εξίσωση τελείου αερίου)}$$

$$m = \frac{N\mu^2}{k} \frac{B}{T} \qquad \text{(νόμος του Curie για παραμαγνητικό υλικό)}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ii) Σχέσεις που είναι θερμοδυναμικές ταυτότητες, δηλαδή ισχύουν για όλα τα συστήματα π.χ. η σχέση

$$\left[\left(\frac{dS}{dT}\right)_P - \left(\frac{dS}{dT}\right)_V\right] = \left(\frac{dP}{dT}\right)_V \left(\frac{dV}{dT}\right)_P \qquad (4.38)$$

Η εξ. (4.38) είναι μία ταυτότητα. Αυτό μπορεί να αποδειχτεί εύκολα χρησιμοποιώντας το δυναμικό F (V, T).

Σε προηγούμενο παράδειγμα (παράδειγμα 1 του εδάφιου 4.6) είδαμε ότι

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_V = -F_{TT}$$

Επίσης η εξ. 4.35ε δίνει:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_P = -F_{TT} + \frac{F_{VT}F_{TV}}{F_{VV}}$$

Άρα το αριστερό μέρος της (4.38) μας δίνει:

$$\frac{F_{VT}F_{TV}}{F_{VV}} = \frac{(F_{VT})^2}{F_{VV}}$$

Παρατηρούμε ότι

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = -F_{VT}$$

Επίσης

$$(dP)_P = 0 \Rightarrow -d\,(F_V)_P = -F_{VV}\,(dV)_P - F_{VT}\,(dT)_P = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = -\frac{F_{VT}}{F_{VV}}$$

Άρα το δεξιό μέρος της (4.38) γίνεται:

$$(-F_{VT})\left(-\frac{F_{VT}}{F_{VV}}\right) = \frac{(F_{VT})^2}{F_{VV}}$$

Άρα η σχέση (4.38) ισχύει για κάθε σύστημα.
Από την (4.38) προκύπτει ότι για κάθε σύστημα θα έχουμε

$$C_P - C_V = T\left(\frac{dP}{dT}\right)_V \left(\frac{dV}{dT}\right)_P \qquad (4.39)$$

Από τη σχέση αυτή βλέπουμε ότι, παρόλο που για τον υπολογισμό των C_P και C_V ενός συστήματος, δεν αρκεί η καταστατική εξίσωση, η διαφορά $C_P - C_V$ προσδιορίζεται πλήρως από την καταστατική εξίσωση.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στην ειδική περίπτωση του τελείου αερίου

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{Nk}{V} \quad , \quad \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{Nk}{P}$$

και επομένως

$$C_P - C_V = Nk$$

Στην θερμοδυναμική πολύ χρήσιμες είναι οι ταυτότητες του Maxwell οι οποίες επιτρέπουν να αντικαταστήσουμε μια άβολη παράγωγο μιας μεταβλητής με κάποια άλλη. Είναι σχέσεις μεταξύ πρώτων παραγώγων μεταβλητών (δευτέρων παραγώγων θερμοδυναμικών δυναμικών).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλοί τρόποι παραγωγής τους. Εμείς εδώ θα τις παράγουμε χρησιμοποιώντας τα δυναμικά.

α) Θα ξεκινήσουμε με την συνάρτηση Gibbs. Προφανώς θα ισχύει $G_{PT} = G_{TP}$. Αλλά

$$S = -G_T \quad \text{και} \quad V = G_P \quad , \quad \left(\frac{dS}{dP}\right)_T = G_{TP} \quad , \quad \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = G_{PT}$$

Άρα

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = -\left(\frac{dS}{dP}\right)_T \qquad \text{(1η σχέση Maxwell)} \qquad (4.40\alpha)$$

β) Θα θεωρήσουμε τώρα την ελεύθερη ενέργεια. Ισχύει και πάλι $F_{VT} = F_{TV}$. Αλλά

$$S = -F_T \quad \text{και} \quad P = -F_V \quad , \quad \left(\frac{dS}{dV}\right)_T = -F_{TV} \quad , \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_V = -F_{VT}$$

Άρα

$$\left(\frac{dS}{dV}\right)_T = \left(\frac{dP}{dT}\right)_V \qquad \text{(2η σχέση Maxwell)} \qquad (4.40\beta)$$

γ) Σειρά έχει η εσωτερική ενέργεια: θα έχουμε $U_{VS} = U_{SV}$. Αλλά

$$T = U_S \quad \text{και} \quad P = -U_V \quad , \quad \left(\frac{dT}{dV}\right)_S = -U_{SV} \quad , \quad \left(\frac{dP}{dS}\right)_V = -U_{VS}$$

Άρα

$$\left(\frac{dP}{dS}\right)_V = -\left(\frac{dT}{dV}\right)_S \qquad \text{(3η σχέση Maxwell)} \qquad (4.40\gamma)$$

δ) Θα τελειώσουμε με την Ενθαλπία. Έχουμε $H_{PS} = H_{SP}$. Αλλά

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$V = H_P \quad \text{και} \quad T = H_S \ , \left(\frac{dV}{dS}\right)_P = H_{PS} \ , \left(\frac{dT}{dP}\right)_S = H_{SP}$$

Άρα

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_P = \left(\frac{dV}{dS}\right)_P \qquad \text{(4η σχέση Maxwell)} \qquad (4.40\delta)$$

Σ' όσους φαίνεται φτιαχτό ή αφύσικο το ότι οι ταυτότητες του Maxwell (4.40α-δ) προκύπτουν από μαθηματικά κόλπα και όχι από φυσικά επιχειρήματα, πρέπει να υπογραμμίσουμε ότι υπάρχει μια βασική φυσική υπόθεση σ' όλα αυτά: Η ύπαρξη των θερμοδυναμικών δυναμικών που βρίσκεται στη βάση του 2ου θερμοδυναμικού νόμου. Ο νόμος αυτός στηρίζεται βέβαια στη φυσική, όχι τα μαθηματικά. Οι εξισώσεις του Maxwell πηγάζουν λοιπόν από το 2ο θερμοδυναμικό νόμο.

Θα δείξουμε τώρα ότι οι σχέσεις που συναντήσαμε στο εδάφιο αυτό μπορούν να μας χρησιμέψουν στον ορισμό μιας θερμοδυναμικής κλίμακας Τ για την θερμοκρασία, ακόμα και στην περίπτωση που δεν γνωρίζουμε την καταστατική εξίσωση του συστήματος που χρησιμοποιούμε. Από την (4.40α) παίρνουμε

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T$$

όπου η ποσότητα $(\partial Q/\partial P)_T$ είναι η θερμότητα που πρέπει να δοθεί στο σύστημα που χρησιμοποιούμε ώστε να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του καθώς μεταβάλει την πίεσή του. Έστω τώρα ότι αντί της θερμοδυναμικής κλίμακας Τ χρησιμοποιούμε μια εμπειρική κλίμακα Θ, και ότι οι δυο τους συνδέονται με μια σχέση της μορφής $T = T(\Theta)$, την οποία θα πρέπει να βρούμε. Θα έχουμε

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_P \frac{\partial \Theta}{\partial T}$$

οπότε παίρνουμε

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\Theta = -\left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_P \frac{\partial \Theta}{\partial T}$$

Για να μεταβούμε από το αριστερό μέλος της σχέσης αυτής στο μεσαίο χρησιμοποιούμε το γεγονός ότι Τ = σταθ. συνεπάγεται Θ = σταθ. Παραπέρα η σχέση αυτή μας δίνει

$$\frac{d \ln T}{d\Theta} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\Theta}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το δεξιό μέλος της σχέσης αυτής περιέχει ποσότητες που μπορούν εύκολα να μετρηθούν στο σύστημα που χρησιμοποιούμε με την βοήθεια της εμπειρικής κλίμακας Θ. Έτσι λοιπόν η παραπάνω σχέση μπορεί εύκολα να μας καθορίσει τη σχέση T = T (Θ). Ο αναγνώστης ας βεβαιωθεί ότι για το ιδανικό αέριο τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με εκείνα του παρ. 1, εδ. 3.5. Επίσης από την εξ. 4.40α μπορούμε να ξαναβρούμε τα αποτελέσματα της παρ. 2, εδ. 3.5.

4.9. Η ολοκλήρωση της καταστατικής εξίσωσης

Η ολοκλήρωση της καταστατικής εξίσωσης

$$f(P, V, T, N) = 0 \qquad (4.41)$$

μπορεί να γίνει βάσει των μεθόδων του εδ. 4.6, αντικαθιστώντας τις εξαρτημένες μεταβλητές με τις αντίστοιχες παραγώγους των δυναμικών. Εδώ θα εξειδικεύσουμε τη μέθοδο με μερικά παραδείγματα.

Παράδειγμα 1: Η καταστατική εξίσωση του τελείου αερίου είναι η

$$PV = NkT$$

Θα επιδιώξουμε να κατασκευάσουμε την συνάρτηση Gibbs (όσο βέβαια αυτή ορίζεται από την καταστατική εξίσωση). Η εξίσωση αυτή γράφεται:

$$P\,G_P = NkT$$

ή

$$\frac{dG}{dP} = \frac{NkT}{P} \quad , \quad T = \text{σταθ.} \quad , \quad N = \text{σταθ.}$$

Δηλαδή

$$G(P, T, N) = Nk\,T \ln P + \chi(N, T)$$

όπου χ = αυθαίρετη συνάρτηση των N και T.

Επειδή όμως η G είναι εκτατική θα πρέπει να ισχύει

$$\chi(N, T) = N\Psi(T)$$

όπου Ψ(T) = αυθαίρετη συνάρτηση της T. Άρα

$$G(P, T, N) = N\{k\,T \ln P + \Psi(T)\}$$

Η συνάρτηση Ψ(T) παραμένει αυθαίρετη. Ας υποθέσουμε τώρα ότι δίνεται η πρόσθετη συνθήκη ότι

$$C_P = Nk\frac{\gamma}{\gamma - 1}, \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επειδή $C_P = -T\,G_{TT}$ παίρνουμε

$$Nk\,\frac{\gamma}{\gamma-1} = -T\,N\,\frac{d^2\Psi}{dT^2} \quad \text{ή} \quad \frac{d^2\Psi}{dT^2} = -\frac{\gamma}{\gamma-1}k\,\frac{1}{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{d\Psi}{dT} = A_2 - \frac{\gamma k}{\gamma-1}\ln T \ , \quad \text{όπου} \quad A_2 = \text{σταθ.}$$

και

$$\Psi = A_1 + A_2\,T - \frac{\gamma k}{\gamma-1}\,T(\ln T - 1) \ , \quad A_1\,, A_2 = \text{σταθ.}$$

Συνεπώς

$$G(P, T, N) = N\left\{kT\ln P - \frac{\gamma}{\gamma-1}kT(\ln T - 1) + A_1 + A_2\,T\right\} \qquad (4.43\alpha)$$

Οι σταθερές A_1 και A_2 παραμένουν απροσδιόριστες. Αυτό δεν έχει καμιά θερμοδυναμική συνέπεια. Η μια αντιστοιχεί στο ότι δεν μπορεί θερμοδυναμικά να προσδιοριστεί το μηδέν της εσωτερικής ενέργειας* και η άλλη στο ότι δεν μπορεί να προσδιοριστεί θερμοδυναμικά το μηδέν της εντροπίας. Όπως έχουμε δει η *στατιστική μηχανική μπορεί να προσδιορίσει τις σταθερές* A_1 *και* A_2. Η πιο πάνω εξίσωση είναι ίδια με την εξίσωση (4.25) αν $A_1=0$ και $A_2 = -kC_2 - k\ln k$.

Παράδειγμα 2: Θα υπολογίσουμε την ελεύθερη ενέργεια για ένα σύστημα που υπακούει τις σχέσεις $PV = NkT$, $C_V = Nk/(\gamma-1)$

Η καταστατική εξίσωση του συστήματος γράφεται:

$$-V\,F_V = NkT$$

ή

$$F = -Nk\,T\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \chi(N, T) = N\{-kT\ln V + \Psi(T)\}$$

Έχουμε τώρα

$$C_V = \frac{Nk}{\gamma-1} \quad \text{ή} \quad \frac{Nk}{\gamma-1} = -T\,F_{TT}$$

---

* Έχουμε κατ' επανάληψη χρησιμοποιήσει τη σχέση $U = \frac{1}{\gamma-1}\,NkT$ (που δεν έχει αυθαιρεσία).

Δεν πρέπει να ξεχνάμε όμως ότι αυτή ήτανε μια σχέση που προέκυψε από την κινητική θεωρία. Προφανώς περιέχει περισσότερες πληροφορίες από το ότι «η ειδική θερμότητα παραμένει σταθερή».

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δηλαδή

$$\frac{d^2\Psi(T)}{dT^2} = -\frac{k}{\gamma-1}\frac{1}{T}$$

οπότε

$$\Psi = A_1 + A_2 T - \frac{kT}{\gamma-1}(\ln T - 1)$$

Συνεπώς:

$$F(V, T, N) = N\left\{-kT\ln\left(\frac{V}{N}\right) - \frac{kT}{\gamma-1}(\ln T - 1) + A_2 T + A_1\right\} \qquad (4.43\beta)$$

Πάλι οι σταθερές A_1 και A_2 παραμένουν απροσδιόριστες. Η F(V, T, N) είναι θερμοδυναμικά η ίδια με την εξ. (4.10).

Δεν απαιτείται, βέβαια, να δίνεται η θερμοχωρητικότητα για την ολοκλήρωση της καταστατικής εξίσωσης, όπως φαίνεται από τα εξής παραδείγματα.

Παράδειγμα 3: Δίνεται ότι

$$U = \frac{1}{\gamma-1}PV \qquad \gamma = \frac{5}{3} \qquad (4.44\alpha)$$

$$PV = NkT \qquad (4.44\beta)$$

Να βρεθεί ένα θερμοδυναμικό δυναμικό που περιγράφει το σύστημα αυτό.

α) Η εξ. 4.44α γράφεται

$$U = \frac{-1}{\gamma-1} V U_V$$

ή

$$\frac{dU}{U} = (1-\gamma)\frac{dV}{V} \quad , \quad \begin{matrix} S = \text{σταθ.} \\ N = \text{σταθ.} \end{matrix}$$

ολοκληρώνοντας βρίσκουμε

$$U = N\Psi\left(\frac{S}{N}\right)\left(\frac{V}{N}\right)^{1-\gamma}$$

Τώρα η εξ. 4.44b δίνει

$$(1-\gamma)\Psi(x) = k\Psi'(x) \quad , \quad x = \frac{S}{N} \qquad (4.44\gamma)$$

ή

$$\Psi(x) = C\exp\left(-\frac{(\gamma-1)x}{k}\right), \quad U = NC\left(\frac{V}{N}\right)^{1-\gamma}\exp\left(\frac{(\gamma-1)S}{Nk}\right) \qquad (4.44\delta)$$

όπου C μια σταθερά χωρίς ιδιαίτερο θερμοδυναμικό νόημα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

β) Μέσω της συνάρτησης Gibbs. Έχουμε

$$U = G - P\,G_P - T\,G_T$$

Όμως, επειδή (κοίταξε παράδειγμα 1)

$$G_P = \frac{NkT}{P} \quad , \quad G_T = Nk \ln P + N\Psi'$$

Αυτή γράφεται

$$NkT \ln P + N\Psi - NkT - NkT \ln P - NT\Psi' = NkT\frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

ή

$$\Psi - T\Psi' = kT\,\frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

από αυτή βρίσκουμε

$$\Psi = AT - \frac{\gamma}{\gamma - 1}\,kT\,(\ln T - 1), \quad A = \sigma\tau\alpha\theta.$$

Συνεπώς

$$G\,(P, T, N) = N\left\{kT \ln P - \frac{\gamma}{\gamma - 1}\,kT(\ln T - 1) + A_2 T\right\}$$

η σταθερά Α παραμένει απροσδιόριστη.

Παράδειγμα 4: Δίνεται ότι

$$U = \frac{1}{\gamma - 1}\,PV \quad , \quad \gamma = \frac{4}{3} \qquad \text{(ιδανικό αέριο φωτονίων)} \qquad (4.44\varepsilon)$$

$$P = \sigma\,T^{(\gamma/\gamma - 1)} \qquad (4.44\sigma\tau)$$

Η εξ. 4.44στ γράφεται

$$-F_V = \sigma\,T^{(\gamma/\gamma - 1)}$$

$$F = -\,V\,\sigma\,T^{(\gamma/\gamma - 1)} + X(T) \qquad (4.44\zeta)$$

Η εξ. 4.44ε γράφεται

$$\frac{-1}{\gamma - 1}\,V\,F_V = F - T\,F_T$$

Βάζοντας σ' αυτήν την εξ. 4.44ζ παίρνουμε

$$T\Psi' = \Psi \quad \text{ή} \quad \Psi = C_1 T + C_2$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$F = -V\,\sigma\,T^{(\gamma/\gamma-1)} + C_1T + C_2 \qquad (4.44\eta)$$

Εδώ δεν υπεισέρχεται το N (κοίταξε εδ. 9.6). Από τη σχέση 4.44η βρίσκουμε

$$S = -F_{-1} = \frac{\gamma}{\gamma-1} V\,\sigma\,T^{(1/\gamma-1)} - C_1$$

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\gamma}{(\gamma-1)^2} V\,\sigma\,T^{(1/\gamma-2)}$$

δηλαδή

$$S = 4\,V\,\sigma\,T^3 - C_1$$
$$C_V = 12\,V\,\sigma\,T^3$$

η G είναι ακατάλληλη (γιατί;). Η C_P δεν ορίζεται (γιατί;). Η σταθερά C_1 θα προσδιοριστεί αργότερα (εδ. 7.2). Πολλές φορές γράφουμε σ = a/3.

4.10. Θερμοδυναμικά κριτήρια ισορροπίας

Η κατάσταση ισορροπίας ενός απομονωμένου συστήματος αντιστοιχεί στο μέγιστο της εντροπίας του S (U, V, N). Τούτο αποδεικνύεται ως εξής:

Έστω ότι αρχικά το σύστημα είναι στην κατάσταση Α. Έστω τώρα μια άλλη κατάσταση Β τέτοια ώστε $V_B = V_A$ και $U_B = U_A$.

Ας υποθέσουμε τώρα ότι η μεταβολή $A \to B$ μπορεί να λάβει χώρα. Τότε $W(A \to B) = 0$ (αφού V = σταθ.) και $\Delta U = 0$, δηλ. $Q(A \to B) = 0$.

Συνεπώς $S_B - S_A \geq 0$ ή $S_B \geq S_A$. Δηλαδή η μεταβολή θα λάβει χώρα **μόνο αν** $\mathbf{S_B \geq S_A}$. Για να μη λάβει χώρα θα πρέπει S_A = μεγίστη.

Συνεπώς καταλήγουμε στο παρακάτω κριτήριο ισορροπίας:

Κριτήριο ισορροπίας 1α: Η κατάσταση ισορροπίας έχει την μέγιστη εντροπία σε σύγκριση με άλλες καταστάσεις που έχουν τον ίδιο όγκο V και την ίδια εσωτερική ενέργεια U.

Απόρροια αυτού είναι τώρα το εξής δεύτερο κριτήριο ισορροπίας:

Κριτήριο ισορροπίας 1β: Η κατάσταση ισορροπίας έχει την ελάχιστη ενέργεια σε σύγκριση με άλλες δυνατές καταστάσεις που έχουν την ίδια εντροπία και τον ίδιο όγκο.

Απόδειξη. Έστω ότι $A \leftrightarrow \{S_1, U_1, V_1\}$ είναι κατάσταση ισορροπίας, αλλά η U_1 δεν είναι ελάχιστη. Υπάρχει συνεπώς μια κατάσταση $B \leftrightarrow \{S_1, U_2, V_1\}$ με $U_2 < U_1$. Θερμαίνουμε τώρα το σύστημα διατηρώντας τον όγκο του σταθερό μέχρις ότου φθάσει από την Β στην κατάσταση $\Gamma \leftrightarrow \{S_2, U_1, V_1\}$. Αλλά αν $T > 0$ από τη σχέση $T = (\partial U/\partial S)_V$ συνάγεται ότι $S_2 > S_1$ (εφόσον $U_2 < U_1$). Σύμφωνα όμως τώρα με το κριτήριο 1α η κατάσταση Α δεν είναι κατάσταση ισορροπίας ο.ε.δ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Να σημειώσουμε ότι για αρνητικές απόλυτες θερμοκρασίες το κριτήριο 1β δεν ισχύει. Στην πραγματικότητα τότε στην κατάσταση ισορροπίας η ενέργεια είναι μεγίστη (για δοσμένα S και V). Η απόδειξη είναι όμοια όπως πιο πάνω.

Υπάρχουν όμως και άλλα κριτήρια ισορροπίας.

Κριτήριο ισορροπίας 2. Στην κατάσταση ισορροπίας η ελεύθερη ενέργεια F είναι ελάχιστη για δοσμένα V και T.*

Απόδειξη. Βάζουμε το σύστημα σ' επαφή με ένα λουτρό θερμότητας. Τότε σε μια μεταβολή $A \to B$ (ή $1 \to 2$). Έχουμε

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} Q(A \to B)$$

Επειδή V = σταθ.

$$W(A \to B) = 0 \quad \text{δηλ.} \quad Q(A \to B) = U_2 - U_1$$

Οπότε

$$S_2 - S_1 \geq \frac{U_2 - U_1}{T}$$

Διακρίνουμε τώρα τις εξής περιπτώσεις:
i) $T > 0$. Τότε

$$TS_2 - TS_1 \geq U_2 - U_1 \Rightarrow U_2 - TS_2 \leq U_1 - TS_1$$

ή

$$F_2 \leq F_1 \qquad (4.45)$$

Δηλαδή κάτω από σταθερό όγκο και θερμοκρασία το σύστημα οδεύει προς την κατάσταση 2 αν $F_2 \leq F_1$. Άρα αν η F είναι ήδη ελάχιστη το σύστημα δεν οδεύει πουθενά, είναι σε κατάσταση ισορροπίας.

ii) $T < 0$. Προχωράμε όπως πιο πάνω. Μόνο που τώρα η ανισότητα αλλάζει σημείο και $F_2 \geq F_1$.

Το κριτήριο 2 είναι πολύ χρήσιμο σε μεταβολές που είναι ελεύθερες δηλ. δεν παράγουν ή απορροφάνε έργο αλλά ανταλλάσσουν μόνο θερμότητα.

Κριτήριο ισορροπίας 3. Στην κατάσταση ισορροπίας για δοσμένη πίεση και θερμοκρασία η συνάρτηση Gibbs γίνεται ελάχιστη** .

Απόδειξη: Αν το σύστημα είναι και πάλι σε επαφή με ένα λουτρό θερμότητας T θα έχουμε

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T}$$

* Για αρνητικές θερμοκρασίες η F γίνεται μέγιστη για δοσμένο V και T (T < 0).
** Μέγιστη για αρνητικές απόλυτες θερμοκρασίες.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αλλά για ισοβαρείς μεταβολές είδαμε ότι η θερμότητα Q διατηρείται (κοίταξε εδάφιο 4.4). Άρα $Q = H_2 - H_1 = (U_2 - U_1 - PV_2 - PV_1)$

Δηλαδή

$$S_2 - S_1 \geq \frac{H_2 - H_1}{T}$$

Διακρίνουμε και πάλι τις εξής περιπτώσεις:

i) $T > 0$. Τότε $T(S_2 - S_1) \geq H_2 - H_1$

Δηλαδή

$$G_2 \leq G_1 \qquad (4.46)$$

Άρα στην κατάσταση ισορροπίας η G είναι ελάχιστη.

ii) $T < 0$. Προχωράμε όπως πιο πάνω μόνο που η ανισότητα αντιστρέφεται, δηλ. $G_2 \geq G_1$.

Το κριτήριο αυτό έχει μεγάλη χρησιμότητα σε ισοβαρείς μεταβολές (π.χ. χημικές αντιδράσεις, αλλαγή φάσης κλπ.).

4.11. Η έννοια της διαθεσιμότητας – Η ανισότητα του Clausius

Έστω ότι το σύστημα μας βρίσκεται σε μηχανική και θερμική επαφή με ένα λουτρό θερμοκρασίας T_0 και πίεσης P_0. Αυτό συμβαίνει αν π.χ. το διάφραγμα μεταξύ συστήματος και λουτρού είναι διαθερμικό και κινητό (σχ. 4.5). Το σύνθετο σύστημα (σύστημα + λουτρό) θεωρείται πλήρως απομονωμένο. Θεωρούμε τώρα μια μεταβολή για το σύστημά μας κατά την οποία έχουμε μετάβαση από μια τυχούσα κατάσταση στην κατάσταση ισορροπίας. Κατά την μεταβολή αυτή το σύστημα δεν βρίσκεται κατ' ανάγκη σε ισορροπία ούτε με τον εαυτό του ούτε με το λουτρό. Το λουτρό βέβαια θεωρείται σε ισορροπία με τον εαυτό του και είναι τόσο μεγάλο που παρά την αλληλεπίδρασή του με το σύστημα η πίεσή του και η θερμοκρασία του παραμένουν σταθερές και ίσες με P_0, T_0 αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τον 2° θερμοδυναμικό νόμο για το σύνθετο σύστημα θα έχουμε

$$\Delta S_{ολ.} = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \qquad (4.47)$$

όπου

ΔS = μεταβολή εντροπίας του συστήματος και

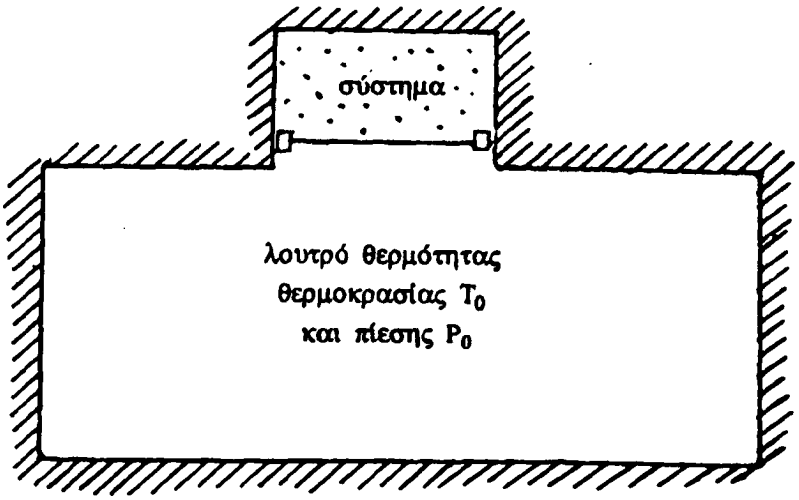
ΔS_0 = μεταβολή εντροπίας του λουτρού

Κατά την μεταβολή αυτή ποσό θερμότητας Q μεταφέρθηκε από το λουτρό στο σύστημα. Για το λουτρό ισχύει

$$\Delta S_0 = -\frac{Q}{T_0} \qquad (4.48)$$

Η (4.47) λόγω της (4.48) γίνεται:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 4.5 Σύστημα σε επαφή με λουτρό θερμότητας T_0 και πίεσης P_0 καθώς μεταβαίνει στην κατάσταση ισορροπίας. Το σύνθετο σύστημα (σύστημα-λουτρό) είναι πλήρως απομονωμένο.

$$\Delta S - \frac{Q}{T_0} \geq 0$$

Εφαρμόζουμε τώρα τον 1° θερμοδυναμικό νόμο για το σύστημα,

$$Q = \Delta U + W \qquad (4.49)$$

Αν τώρα υποθέσουμε ότι το μόνο έργο που παράγεται δίνεται από το λουτρό στο σύστημα, δηλ. προκαλείται *μόνο* από την πίεση P_0 επάνω στα κινούμενα μέρη του συστήματος έχουμε

$$W = P_0 \Delta V \qquad (4.50)$$

όπου ΔV είναι η μεταβολή όγκου του συστήματος.

Η (4.47) λόγω της (4.49) και (4.50)* μας δίνει τελικά

$$\Delta S - \frac{\Delta U + P_0 \Delta V}{T_0} \geq 0 \qquad \begin{matrix}\text{(ανισότητα}\\ \text{του}\\ \text{Clausius)}\end{matrix} \qquad (4.51)$$

Ακολουθώντας τον Clausius ορίζουμε *την διαθεσιμότητα A ως εξής:*

$$A = U + P_0 V - T_0 S$$

* Με τα βήματα που οδήγησαν στην εξίσωση (4.51) αποδεικνύεται πως η ανισότητα του Clausius ισχύει και όταν $P = P_0$ και $T = T_0$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

οπότε

$$\Delta A = \Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S \qquad (4.52)$$

Από τις (4.51) και (4.52) παίρνουμε

i) $$\Delta A \leq 0 \quad , \quad T_0 > 0 \qquad (4.53)$$

ii) $$\Delta A \geq 0 \quad , \quad T_0 < 0 \qquad (4.54)$$

όπου το ίσον ισχύει για αντιστρεπτικές μεταβολές.

Άρα: Η διαθεσιμότητα ενός συστήματος κατά την μετάβασή του στην κατάσταση ισορροπίας και για θετικές απόλυτες θερμοκρασίες ελαττώνεται και στην κατάσταση ισορροπίας παίρνει ελάχιστη τιμή. Αν η μεταβολή είναι αντιστρεπτή παραμένει σταθερή.

Για αρνητικές απόλυτες θερμοκρασίες ισχύει το αντίθετο.

Επομένως οι εξισώσεις (4.53) και (4.54) μας δίνουν την κατεύθυνση μιας αυθόρμητης μεταβολής, δηλαδή την κατεύθυνση που θα πρέπει να πάρει το σύστημα για να πάει στην κατάσταση ισορροπίας.

Αξίζει επίσης να τονιστεί ότι η διαθεσιμότητα ενός συστήματος εξαρτάται τόσο από το σύστημα (U, V, S) όσο και από το περιβάλλον (T_0, P_0).

Οι σχέσεις (4.53), (4.54) περικλείουν σαν ειδικές περιπτώσεις όλα τα κριτήρια που αναφέραμε πιο πάνω.

Πράγματι, αν το σύστημα είναι απομονωμένο ($\Delta U = 0$, $\Delta V = 0$), οι σχέσεις αυτές μας δίνουν

$$\Delta S \geq 0 \qquad (\textit{κριτήριο 1α})$$

Αν το σύστημα χαρακτηρίζεται από σταθερό όγκο και εντροπία (δηλ. $\Delta S = 0$, $\Delta V = 0$) οι εξισώσεις (4.53) και (4.54) δίνουν

$$\Delta U \leq 0 \qquad (\textit{κριτήριο 1β})$$

Αν το σύστημα χαρακτηρίζεται από σταθερό όγκο V (δηλ. $\Delta V = 0$) και θερμοκρασία $T = T_0$ έχουμε:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta F \leq 0$$

δηλαδή παίρνουμε το κριτήριο 2.

Αν τέλος το σύστημά μας χαρακτηρίζεται από σταθερή πίεση και θερμοκρασία, οπότε αναγκαστικά $P = P_0$ και $T = T_0$, παίρνουμε

$$\Delta A = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta G \leq 0$$

δηλαδή προκύπτει το κριτήριο 3.

Είναι προφανές ότι αν οι ποσότητες P και T είναι σταθερές, η κατάσταση του συστήματος μπορεί να αλλάξει μόνο εφ' όσον αλλάζει ο αριθμός των μορίων (ατόμων) ή γίνεται μεταβολή φάσης (π.χ. από υγρή σε αέρια). Τότε έχει νόημα να μιλάμε για ωφέλιμο έργο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εκτός από την χρησιμότητά της όσον αφορά τα κριτήρια ισορροπίας *η διαθεσιμότητα μας δίνει και το μέγιστο ωφέλιμο έργο* που μπορεί να παράγει ένα σύστημα όταν αλληλεπιδρά με το περιβάλλον (λουτρό) με πίεση P_0 και θερμοκρασία T_0, αλλά δεν βρίσκεται αναγκαστικά σε ισορροπία μαζί του. Πραγματικά ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής μας δίνει

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0} = \frac{\Delta U + W}{T_0} \qquad (4.55)$$

Αλλά

$$W = W_{\pi\varepsilon\rho.} + W_{\omega\varphi.}$$

όπου $W_{\pi\varepsilon\rho.}$ είναι το έργο που κάνει το σύστημα στο περιβάλλον του. Η σημασία των $W_{\pi\varepsilon\rho.}$ και $W_{\omega\varphi.}$ εξηγήθηκε στο εδάφιο 4.5. Έστω τώρα $W_{\pi\varepsilon\rho.} = P_0 \Delta V$ (όπως πιο πάνω). Τότε

$$T_0 \Delta S \geq \Delta U + P_0 \Delta V + W_{\omega\varphi.} \quad (T_0 > 0) \qquad (4.56)$$

ή

$$W_{\omega\varphi.} \leq T_0 \Delta S - \Delta U - P_0 \Delta V \qquad (4.57)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.52) βρίσκουμε ότι

$$W_{\omega\varphi.} \leq -\Delta A \qquad (4.58)$$

(η ανισότητα αντιστρέφεται για $T_0 < 0$). Δηλαδή

$$(W_{\omega\varphi.})_{max} = -\Delta A \qquad (4.59)$$

Το μέγιστο ωφέλιμο έργο που μπορεί λοιπόν να παράγει ένα σύστημα όταν αλληλεπιδρά με ένα περιβάλλον (λουτρό) με σταθερή πίεση και θερμοκρασία ισούται με το αντίθετο της μεταβολής της διαθεσιμότητάς του* (κοίταξε και εδ. 4.5).

Παράδειγμα 1: Η διάσπαση $2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$

Θα εξετάσουμε κατά πόσο ευνοείται ή όχι η διάσπαση του NO_2 σε O_2 και N_2 κάτω από τις συνθήκες P = 1 Atm, T = 27°C αν έχουμε τα δεδομένα του πιο κάτω πίνακα

* Η σχέση (4.59) ισχύει προφανώς ακόμα πιο πολύ όταν στο περιβάλλον χάνεται όχι μόνο το έργο $P_0 \Delta V$ αλλά και πρόσθετο έργο λόγω τριβών κλπ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

	O_2	N_2	NO_2
S (J/°K · mole)	567	463	722
H (J/mole)	8900	8800	95300

Αν είναι δυνατό να συμβεί η διάσπαση θα έχουμε την εξής αντίδραση

$$\underbrace{2NO_2}_{\text{κατασταση 1}} \rightarrow \underbrace{N_2 + 2O_2}_{\text{κατασταση 2}}$$

Αφού η μεταβολή του συστήματος από την κατάσταση (1) στην κατάσταση (2) είναι ισοβαρής και ισόθερμη μας ενδιαφέρει η συνάρτηση G (κριτήριο 3). Είναι:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = H(N_2) + H(2O_2) - H(2NO_2) = -16.48 \times 10^4 \text{ J/mole}$$

Παρόμοια

$$\Delta S = 153 \text{ J/°K} \cdot \text{mole}$$

Άρα

$$\Delta G = -2.1 \times 10^5 \text{ J/mole} < 0$$

Άρα η διάσπαση ευνοείται, δηλαδή το NO_2 είναι ασταθές κάτω απ' τις δοθείσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Να σημειώσουμε ότι θα μπορούσαμε να δουλέψουμε και με τη διαθεσιμότητα A, που στις συνθήκες του προβλήματος ισούται με την συνάρτηση G.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Δίνεται ένα αέριο που υπακούει στην καταστατική εξίσωση

$$\left[P + a'\left(\frac{N}{V}\right)^2\right](V - Nb') = NkT$$

Επιπλέον η θερμοχωρητικότητα C_V δίνεται από τη σχέση $C_V = 3/2\ Nk$ όπου k η σταθερά του Baltzmann και N είναι ο αριθμός των μορίων.

i) Να κατασκευαστεί η συνάρτηση ελεύθερης ενέργειας F (V, T, N) του αερίου.

ii) Να δοθεί μια έκφραση για την εντροπία S του αερίου.

iii) Να δοθεί μια έκφραση που δίνει την εσωτερική ενέργεια U σα συνάρτηση των N, V και T.

iv) Να υπολογιστεί η διαφορά $C_P - C_V$.

v) Να βρεθούν οι εξισώσεις των αδιαβατικών αντιστρεπτών καμπύλων του αερίου.

2. Για ένα τέλειο αέριο φωτονίων η καταστατική του εξίσωση και η θερμοχωρητικότητα C_V δίνονται από τις σχέσεις

$$P = \frac{a}{3}T^4 \quad , \quad C_V = 4a\,VT^3$$

όπου a = σταθ. Να υπολογιστούν η εντροπία S, η ελεύθερη ενέργεια F, και η εσωτερική ενέργεια V του αερίου συναρτήσει των φυσιολογικών τους μεταβλητών.

3. Να αποδειχθεί ότι για ένα παραμαγνητικό υλικό ισχύει η σχέση

$$C_{\mathcal{H}} - C_m = -T\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_m\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \quad , \quad m = \text{μαγνητική ροπή}$$

Εάν το υλικό υπακούει στο νόμο του Curie να αποδειχθεί ότι

$$C_{\mathcal{H}} - C_m = \frac{C\mathcal{H}^2}{T^2}$$

όπου C = σταθ.

4. Ένα παραμαγνητικό υλικό υπακούει στο νόμο του Curie, δηλ.

$$m = \frac{N\mu^2\mathcal{H}}{kT}$$

ενώ η θερμοχωρητικότητά του C δίνεται από τη σχέση

$$C_{\mathcal{H}} = Nk\left(\frac{\mu\mathcal{H}}{kT}\right)^2 + a \quad , \quad a = \text{σταθ.}$$

Να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια και η εντροπία του υλικού συναρτήσει των φυσιολογικών τους μεταβλητών.

5. Να αποδειχτεί ότι ανάμεσα στις μεταβλητές P, V και T ενός συστήματος ισχύει η σχέση

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

6. Να αποδειχθεί ότι για τις θερμοχωρητικότητες C_P και C_V ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

i) $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

ii) $$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

ανεξάρτητα από τη θεωρία του εδ. 4.6.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

iii) $$C_P - C_V = -T\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2 \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -T\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

(Η σχέση αυτή μας δείχνει ότι για όλα τα φυσικά συστήματα $C_P > C_V$ μιας και $(\partial P/\partial V)_T < 0$).

iv) $$\frac{C_V}{C_P} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}$$

7. Να αποδειχθούν οι σχέσεις

i) $$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2$$

ii) $$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P\right]^2$$

8. Χρησιμοποιώντας την εκτατικότητα των F και S να αποδειχθούν οι παρακάτω σχέσεις:

i) $$N\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{V,U} + V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} + U\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = S \quad \text{ή} \quad N\mu = U + PV - TS$$

ii) $$N\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} + V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = F \quad \text{ή} \quad G = \mu N$$

Χρησιμοποιώντας το αποτέλεσμα της σχέσης (ii) να αποδείξετε στη συνέχεια ότι:

iii) $$V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\mu = S$$

iv) $$V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T = N$$

9. Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος δίνεται από τη σχέση

$$U(S, V, N) = Ae^{S/A}(V - Nb)^{-Nk/A}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου A, b, k = σταθερές.
i) Να βρεθεί η καταστατική εξίσωση του συστήματος.
ii) Να υπολογιστούν οι θερμοχωρητικότητες C_V και C_P.

10. Να βρεθεί η συνάρτηση T = T (Θ) του εδάφιου 4.8 για ένα σύστημα που υπακούει την καταστατική εξίσωση PV = Θ η δε εσωτερική του ενέργεια δίνεται από τη σχέση U = 3/2 PV. Να γίνει σύγκριση με το αποτέλεσμα του παραδείγματος 1 του εδαφίου 3.5.

11. Να αποδειχθεί η θερμοδυναμική ταυτότητα

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S = -\left(\frac{\partial m}{\partial S}\right)_{\mathcal{H}}$$

όπου $\mathcal{H}$ το μαγνητικό πεδίο και m η μαγνητική διπολική ροπή.

12. Ένα mole ενός ιδανικού αερίου κατέχει σταθερό όγκο V μέσα σε περιβάλλον θερμοκρασίας T_0 και πίεσης P_0. Αν το αέριο έχει αρχικά θερμοκρασία T ενώ τελικά αποκτά την θερμοκρασία T_0 του λουτρού να βρεθεί το μέγιστο ωφέλιμο έργο $(W_{\omega\varphi.})_{max}$ που μπορούμε να πάρουμε από την παραπάνω διαδικασία.

13. Δυο δοχεία που έχουν όγκο V_1 και V_2 αντίστοιχα περιέχουν από ένα mol του ίδιου ιδανικού αερίου και βρίσκονται σε περιβάλλον θερμοκρασίας T_0 και πίεσης P_0. Να υπολογιστεί το μέγιστο έργο $W_{\omega\varphi.})_{max}$ που μπορούμε να πάρουμε όταν φέρουμε τα δυο δοχεία σε επαφή, αν αρχικά έχουν
i) την ίδια θερμοκρασία T_0 και
ii) την ίδια πίεση P_0 αλλά διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 και T_2.

14. Να εξεταστεί κατά πόσο ευνοείται θερμοδυναμικά η αντίδραση 1/2 H_2 + 1/2 $Cl_2 \rightarrow$ HCl στους 298.15°K και σε πίεση P = 1 Atm, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα

	H_2	Cl_2	HCl
S (J/°K · mol)	130.6	223	186.8
H (10^3 KJ/mol)	436	243	-92.3

15. Χρησιμοποιώντας το αποτέλεσμα της άσκησης 2.4 και υποθέτοντας ότι το σύρμα επιμηκύνεται στο κενό να γράψετε τις «εξισώσεις Maxwell» που προκύπτουν για το σύστημα αυτό.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

16. Για ένα αέριο δίνεται ότι C_P = σταθ., C_V = σταθ. Να βρεθεί η καταστατική εξίσωση του αερίου, όταν γνωρίζουμε ότι όταν $T \to 0$ τότε $G \to 0$, $F \to 0$.

17. Να βρεθεί η καταστατική εξίσωση ενός αερίου για το οποίο ξέρουμε ότι β (συντελεστής θερμικής διαστολής) = 1/T, και κ_T (ισόθερμη συμπιεστότητα) = 1/P.

18. Η καταστατική εξίσωση ενός διυλεκτρικού δίνεται από τη σχέση

$$P = V\chi_\infty \left(1+\frac{b}{T}\right)E \quad , \quad \chi_\infty, b = \text{σταθερές}$$

Το αντιστρεπτό έργο ενός διηλεκτρικού δίνεται από τη σχέση

$$(dW)_{\text{αντ.}} = -Edp$$

όπου p η διπολική ροπή και E το ηλεκτρικό πεδίο.

i) Να δοθεί μια έκφραση που δίνει την εντροπία S = S(E,T).

ii) Να δοθεί μια έκφραση που δίνει την $(dT/dE)_S$.

iii) Να δοθεί μια έκφραση που δίνει την C_E.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ ΤΟΥ 2ου ΝΟΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

5.1. Μικροκαταστάσεις και μακροκαταστάσεις

Στο κεφάλαιο 1 είδαμε ότι ένα απομονωμένο σύστημα τείνει προς μια κατάσταση ισορροπίας. Η κατάσταση αυτή είναι, κάτω βέβαια από κάποιους περιορισμούς που ισχύουν για το συγκεκριμένο σύστημα, η πιο χαώδης δυνατή. Οι περιορισμοί που αναφέραμε πιο πάνω μπορεί να αφορούν στον αριθμό N των δομικών στοιχείων του συστήματος, στη ολική του ενέργεια E, στον ολικό του όγκο V κλπ. Όπως είναι προφανές, στην κατάσταση ισορροπίας οι ιδιότητες του συστήματος δεν αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου. Βέβαια, μακροσκοπικές μεταβλητές που δεν υπόκεινται σε κάποιους αυστηρούς περιορισμούς, όπως η πίεση P, η θερμοκρασία T κλπ. υφίστανται κάποιες διακυμάνσεις γύρω από τις μέσες τιμές τους. Οι διακυμάνσεις αυτές όμως, στο βαθμό που ο αριθμός N των δομικών στοιχείων του συστήματος μας είναι πολύ μεγάλος, είναι απειροελάχιστες και δεν καταγράφονται από τα όργανα που διαθέτουμε για την μέτρησή τους. Στο ίδιο κεφάλαιο είδαμε επίσης ότι ένα σύστημα που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας έχει μια πολύ μικρή (πρακτικά ίση με το μηδέν) πιθανότητα να απομακρυνθεί από μόνο του, χωρίς καμιά εξωτερική επέμβαση, από την κατάσταση αυτή. Αλλά ακόμη και στην απίθανη περίπτωση που συμβεί κάτι τέτοιο, το σύστημα χωρίς να έχει «μνήμη» θα οδεύσει σε μία κατάσταση ισορροπίας. Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε πιο αναλυτικά τα παραπάνω, κάτι που θα μας οδηγήσει στην στατιστική διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου.

Δύο σημαντικές έννοιες που θα μας απασχολήσουν στα επόμενα είναι αυτές της *μακροκατάστασης* και *μικροκατάστασης*. Ας δούμε πως ορίζονται.

i) *Η μικροκατάσταση*, όπως λέει κι η ίδια η λέξη, είναι μια κατάσταση συμβιβαστή με τους περιορισμούς που ισχύουν για το σύστημά μας, και η οποία απαιτεί την λεπτομερέστερη δυνατή γνώση που θα μπορούσε να μας δώσει η φυσική για το σύστημα αυτό. Για παράδειγμα, αν παίρναμε μια φωτογραφία ενός αερίου που βρίσκεται κλεισμένο μέσα σ' ένα δοχείο, τόσο λεπτομερειακή ώστε να μπορούσαμε να διακρίνουμε όχι μόνο τα σωμάτια του αερίου μεταξύ τους αλλά και να προσδιορίζαμε ποια είναι η θέση και η ορμή καθενός από τα σωμάτια αυτά, καθώς επίσης και οποιαδήποτε άλλη ιδιότητα των σωματιδίων που δεν εξαρτάται από την θέση και την ορμή τους (π.χ. το σπιν τους, την συχνότητα περιστροφής των σωματιδίων γύρω από έναν άξονα αν πρόκειται για πολυατομικά μόρια κλπ.), τότε ξέρουμε μια μικροκατάσταση του αερίου αυτού. Βέβαια στην γενική περίπτωση δεν είναι καθόλου εύκολο να απαντήσουμε ποιες ακριβώς ιδιότητες χρειάζεται να ξέρουμε για να προσδιορίσουμε μια μικροκατάσταση ενός συστήματος. Αυτό είναι δουλειά της φυσικής που

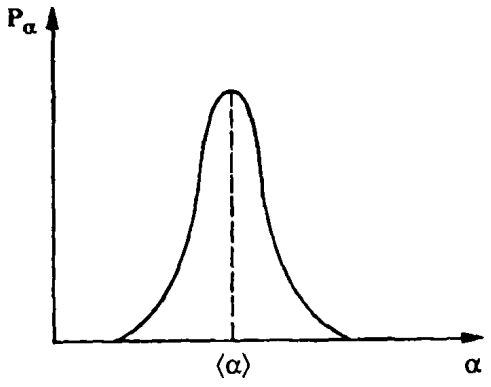
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ασχολείται με τον μικρόκοσμο και δεν απασχολεί απευθείας την στατιστική φυσική και, κατά μείζονα λόγο, την μακροσκοπική φυσική.

Παρότι όμως η μικροκατάσταση αυτή καθ' εαυτή δεν αποτελεί αντικείμενο μελέτης της Στατιστικής Φυσικής εν τούτοις είναι μια πάρα πολύ χρήσιμη και βοηθητική έννοια που παίζει έναν κομβικό ρόλο σ' αυτή.

Είναι προφανές ότι αν η Στατιστική Φυσική χρειαζόταν ν' ασχοληθεί με τις μικροκαταστάσεις ενός μακροσκοπικού συστήματος (να παίρνει για παράδειγμα και να αναλύει τις φωτογραφίες του αερίου που αναφέραμε παραπάνω) τότε δεν θα 'χε λόγο ύπαρξης. Για την στατιστική φυσική και την θεμελίωσή της είναι αρκετό κατ' αρχή το ότι οι μικροκαταστάσεις ενός φυσικού συστήματος υπάρχουν και μόνο αυτό.

ii) *Η μακροκατάσταση,* όπως μας λέει και πάλι η λέξη, είναι μια κατάσταση συμβιβαστή κι αυτή με τους περιορισμούς που αναφέρονται στο σύστημά μας και η οποία αφορά στις μακροσκοπικά παρατηρήσιμες ιδιότητές του. Δεν μας ενδιαφέρουν δηλαδή τώρα οι μικρότατες λεπτομέρειες του συστήματος και άρα δεν χρειαζόμαστε κάποιο «μικροσκόπιο» για να το παρατηρήσουμε. Στην περίπτωση που εξετάζουμε ένα αέριο κλεισμένο σ' ένα δοχείο, για παράδειγμα, ένα στοιχείο της μακροκατάστασής του είναι η γνώση του αριθμού n των μορίων του που βρίσκονται στο ένα μισό του δοχείου (τα άλλα N - n μόρια θα βρίσκονται στο άλλο μισό), χωρίς να μας ενδιαφέρει ούτε ποια ακριβώς είναι τα μόρια αυτά ούτε τι μικροσκοπικές ιδιότητες έχει το καθένα τους (ορμή, ενέργεια, σπιν κλπ.). Αντίθετα με ότι συμβαίνει με τις μικροκαταστάσεις, οι μακροκαταστάσεις αποτελούν αντικείμενο μελέτης της στατιστικής φυσικής. Ειδικά εκείνες που για κάποιο ιδιαίτερο λόγο είναι πιο ενδιαφέρουσες από κάποιες άλλες. Πιο συγκεκριμένα, εκείνο που ενδιαφέρει την στατιστική φυσική είναι ο *υπολογισμός της πιθανότητας με την οποία απαντώνται οι διάφορες μακροκατάστασεις και κυρίως οι μακροκαταστάσεις στην κατάσταση ισορροπίας.*



Σχήμα 5.1 Σχηματική κατανομή της πιθανότητας P_α να βρούμε ένα σύστημα στη μακροκατάσταση α. Το α είναι ένας σχηματικός δείκτης που μπορεί να αντιστοιχεί σε πολλές μακροσκοπικές ιδιότητες μαζί. Είναι αξιοπρόσεκτο ότι η πιθανότητα P_α παρουσιάζει ένα μέγιστο γύρω από την τιμή ⟨α⟩. η οποία είναι πιο πιθανή κατάσταση όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία. Από την συνθήκη κανονικοποίησης το εμβαδόν κάτω από την «καμπύλη» είναι ίσο με τη μονάδα.

Βέβαια είναι προφανές ότι ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση όπου η μακροκατάσταση ενός συστήματος ως συνάρτηση κάποιας παραμέτρου παρουσιάζει ένα οξύ μέγιστο, όπως στο σχήμα 5.1. Τότε ξέρουμε με πολύ μεγάλη πιθανότητα (σχεδόν βεβαιότητα) την κατάσταση στην οποία θα βρίσκεται το σύστημα.

Ας δούμε τώρα ένα παράδειγμα που αναφέρεται στις μικροκαταστάσεις και μακροκαταστάσεις ενός φυσικού συστήματος.

Παράδειγμα 1

Ας θεωρήσουμε το παραμαγνητικό υλικό που συναντήσαμε και στο εδάφιο 1.3. Θα υποθέσουμε ότι το υλικό αυτό βρίσκεται σ' ένα χώρο όπου δεν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (B = 0) και ότι το σπιν κάθε μαγνητικού διπόλου του είναι 1/2. Γνωρίζουμε τότε ότι διαλέγοντας μια τυχαία διεύθυνση, π.χ. τον άξονα των z, υπάρχει 50% πιθανότητα να είναι ένα μαγνητικό δίπολο προσανατολισμένο αντιπαράλληλα (–). Υποθέτουμε παραπέρα ότι τα μαγνητικά δίπολα είναι «καρφωμένα» στη θέση τους, δηλαδή ότι μπορούν μόνο να περιστρέφονται γύρω από το ακίνητο κέντρο τους. Εφ' όσον το κέντρο αυτό είναι ακίνητο είναι προφανές ότι τα δίπολα δεν έχουν άλλη μικροσκοπική δομή εκτός από το σπιν τους και ότι, ως απόρροια αυτού, έχουν μια μαγνητική ροπή μ που είναι ανάλογη προς το σπιν.

Θα βρούμε πρώτα τις μικροκαταστάσεις του συστήματος. Μια μικροκατάσταση του συγκεκριμένου συστήματος καθορίζεται εφόσον είναι γνωστός ο προσανατολισμός (+ ή –) *κάθε* διπόλου ή ακριβέστερα το σύνολο των αριθμών $\{m_1, m_2, ..., m_i, ...\}$, όπου m_i η προβολή πάνω στον άξονα των z του i-διπόλου. Προφανώς, για N παραμαγνητικά δίπολα υπάρχουν 2^N μικροκαταστάσεις.

Ας προσδιορίσουμε τώρα και τις μακροκαταστάσεις. Ο προσδιορισμός αυτός θα εξαρτηθεί από το ποιες διαλέγουμε να είναι οι μακροσκοπικές μεταβλητές που επιλέξαμε για να περιγράψουμε το σύστημα. Μια λογική περιγραφή είναι αυτή στην οποία προσδιορίζεται ο αριθμός n των διπόλων που έχουν θετική προβολή. Τότε βέβαια ο αριθμός των διπόλων που έχουν αρνητική προβολή θα είναι ίσος με N-n. Στην περίπτωση αυτή λοιπόν η μακροκατάσταση του συστήματος καθορίζεται από την μεταβλητή n, που παίρνει τιμές στο διάστημα $0 \leq n \leq N$. Οι τιμές αυτές είναι N + 1 τον αριθμό και $N + 1 << 2^N$ για αρκετά μεγάλο N.

Ο παραπάνω τρόπος περιγραφής των μακροκαταστάσεων είναι πολύ χρήσιμος γιατί αν ξέρουμε το n μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε κάποιες μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όπως την ολική μαγνητική ροπή του m και την ολική ενέργεια E της μακροκατάστασης. Πραγματικά, αν η μαγνητική ροπή ενός διπόλου είναι + μ όταν το σπιν του διπόλου δείχνει προς την θετική κατεύθυνση του άξονα των z και –μ στην αντίθετη περίπτωση, η ολική μαγνητική ροπή του συστήματος θα είναι συνάρτηση του n και θα δίνεται από την σχέση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$m(n) = n\mu + (N - n)(-\mu) = (2n - N)\mu \qquad (5.1)$$

Ας υποθέσουμε τώρα ότι το σύστημά μας βρίσκεται μέσα σ' ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο παράλληλο προς την θετική διεύθυνση του άξονα των z*. Τότε, επειδή η ενέργεια του διπόλου δίνεται στην γενική περίπτωση από την σχέση $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$, το ενεργειακό φάσμα του ενός διπόλου θα είναι

$$E_+ = -\mu B\,, \quad E_- = \mu B \qquad (5.2)$$

όπου τα + και – σαν δείκτες δείχνουν τον προσανατολισμό του διπόλου. (Το μηδέν της ενεργειακής κλίμακας ορίστηκε αυθαίρετα όταν το δίπολο είναι κάθετο στο μαγνητικό πεδίο). Επειδή θεωρήσαμε τα δίπολα καρφωμένα στη θέση τους, δεν έχουν θερμική ενέργεια λόγω ταλαντώσεων. Θεωρούμε επίσης ότι δεν υπάρχει μαγνητική αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δίπολα. Άρα η ολική ενέργεια του συστήματος θα είναι κι αυτή συνάρτηση του n και θα δίνεται από την σχέση

$$E(n) = nE_+ + (N - n)E_- = (N - 2n)\mu B \qquad (5.3)$$

Από τις (5.1) και (5.3) βλέπουμε λοιπόν ότι αν είναι γνωστό το n γνωρίζουμε και τα m και E. Συνδυάζοντας τις δυο αυτές σχέσεις παίρνουμε

$$E = -mB \qquad (5.4)$$

Η σχέση αυτή είναι καθαρά μακροσκοπική, από πολλές απόψεις η βασικότερη, και δεν εξαρτιέται από τον τρόπο που ορίστηκε η μακροκατάσταση.

Ένας ορισμός των μακροκαταστάσεων του συστήματος θα μπορούσε να γίνει και με άλλους τρόπους, π.χ. δίνοντας τον αριθμό των διπόλων n τα οποία βρίσκονται στο μισό δεξιό του παραμαγνητικού υλικού και έχουν θετικό προσανατολισμό. Ένας τέτοιος ορισμός όμως δεν φαίνεται να είναι και τόσο χρήσιμος.

Στα προηγούμενα αναφέραμε πολλές φορές ότι ο υπολογισμός του αριθμού των μικροκαταστάσεων πρέπει να γίνεται κάτω από συνθήκες στις οποίες βρίσκεται το σύστημα. Επειδή στο παράδειγμα του παραμαγνητικού υλικού η σημασία αυτού του στοιχείου δεν έγινε ίσως πολύ αντιληπτή θα δώσουμε εδώ κι ένα δεύτερο παράδειγμα, στο οποίο το στοιχείο αυτό είναι κυρίαρχο.

Παράδειγμα 2

Ένα «αέριο» αποτελείται από τρία διακρίσιμα σωμάτια. Η ολική κινητική ενέργεια του αερίου είναι $4\varepsilon_0$. Υποθέτουμε ότι ένα μόριο έχει κβαντισμένο ενεργειακό φάσμα $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_0$, $\varepsilon_3 = 2\varepsilon_0$, $\varepsilon_4 = 3\varepsilon_0$, και $\varepsilon_5 = 4\varepsilon_0$ όπου $\varepsilon_0 = \sigma\tau\alpha\theta$. Με πόσους διαφορετικούς τρόπους μπορεί να κατανεμηθεί η παραπάνω ενέργεια στα τρία μόρια;

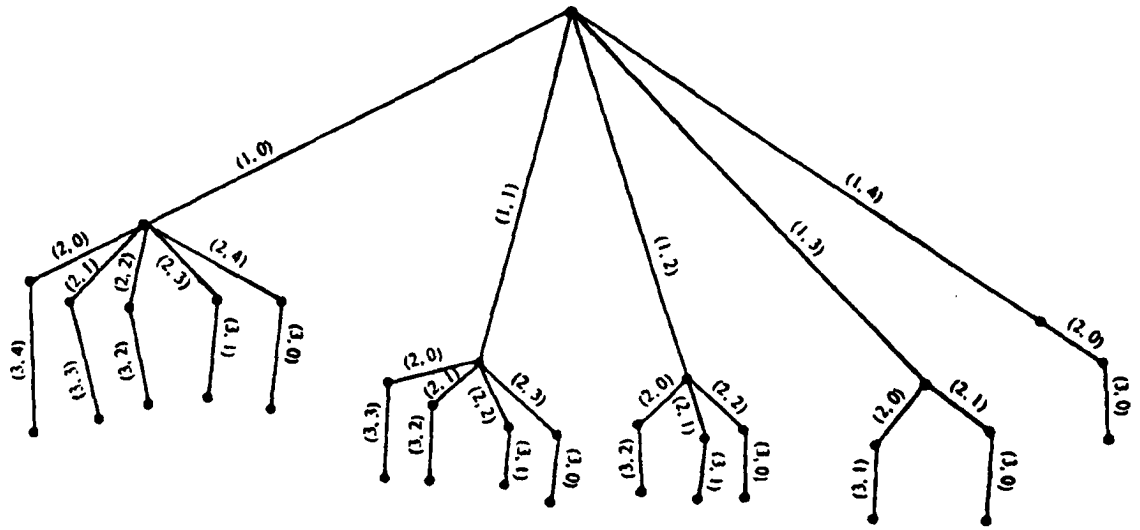
Τώρα υπάρχει ο πολύ αυστηρός περιορισμός

* Τώρα βέβαια η πιθανότητα το ένα δίπολο να δείχνει επάνω είναι διαφορετική από την πιθανότητα να δείχνει κάτω.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\sum_{i=1}^{4} E_i = 4\varepsilon_0$$

όπου E_i η ενέργεια του i - μορίου. Ένας διαγραμματικός τρόπος να βρεθούν όλοι οι δυνατοί τρόποι κατανομής της ολικής ενέργειας του αερίου στα τρία μόρια είναι αυτός του σχήματος 5.2. Όπως βλέπουμε από το σχήμα αυτό υπάρχουν 15 μικροκαταστάσεις, όλες συμβιβαστές με τον ενεργειακό περιορισμό.



Σχήμα 5.2 Όλοι οι δυνατοί τρόποι (15 τον αριθμό) με τους οποίους τρία διακρίσιμα σωμάτια μπορούν να μοιραστούν 4 ενεργειακές μονάδες. Δίπλα σε κάθε γραμμή ο πρώτος αριθμός σε κάθε παρένθεση δηλώνει το σωμάτιο στο οποίο αναφερόμαστε και ο δεύτερος την ενέργεια που έχει το σωμάτιο αυτό. Ξεκινώντας από την κορυφή της πυραμίδας και φτάνοντας με μια συγκεκριμένη διαδρομή στη βάση, το άθροισμα των ενεργειακών μονάδων των τριών σωματίων είναι ίσο με 4.

Βέβαια, στην περίπτωση που ο αριθμός των μορίων είναι πολύ μεγάλος ο διαγραμματικός τρόπος δεν μπορεί να προσφέρει τίποτα, όπως γίνεται αμέσως προφανές, και θα πρέπει να επινοηθεί κάποια άλλη μέθοδος. Παρακάτω θα δούμε ποια είναι αυτή.

Είναι προφανές ότι κάθε μακροκατάσταση ενός συστήματος μπορεί να προκύψει από περισσότερες της μιας μικροκαταστάσεις. Έτσι, στο παράδειγμα 1 ο δυνατός αριθμός των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν στην μακροκατάσταση που καθορίζει ο αριθμός n και εφόσον αυτή δεν επηρεάζεται από το ποια συγκεκριμένα δίπολα είναι θετικά προσανατολισμένα και ποια αρνητικά, θα είναι σύμφωνα με όσα είπαμε στο εδάφιο 1.10 ίσος με

$$W(n, N) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \qquad (5.5)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

με τον περιορισμό $n \leq N$. Το $W(n, N)$ μας δίνει λοιπόν τον αριθμό των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν στην ίδια μακροκατάσταση n.

Εφαρμόζοντας τον τύπο του δυωνύμου

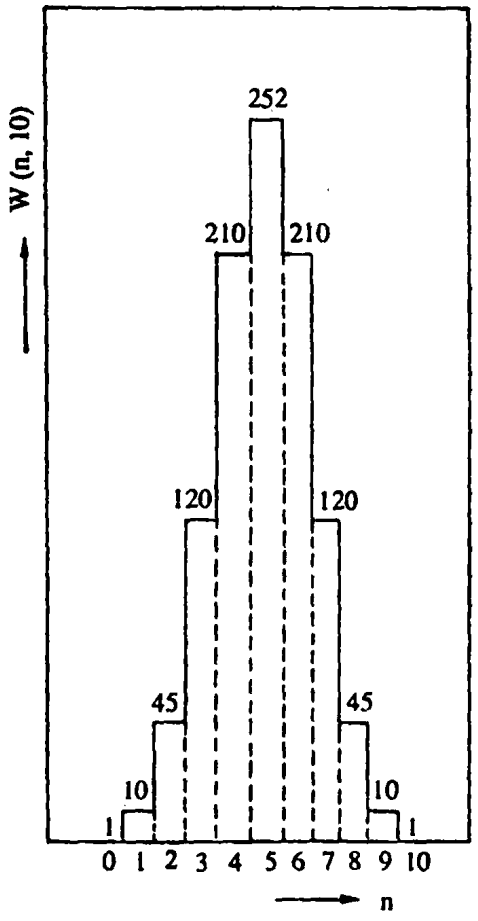
$$(x_1 + x_2)^N = \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} x_1^{N-n} x_2^n$$

βρίσκουμε ότι

$$\sum_{n=0}^{N} W(n,N) = (1 + 1)^N = 2^N$$

Επιβεβαιώνουμε λοιπόν ότι ο ολικός αριθμός των μικροκαταστάσεων είναι πράγματι 2^N.

Για $N > 1$ ο αριθμός των μικροκαταστάσεων είναι πολύ μεγαλύτερος του αριθμού των μακροκαταστάσεων, που όπως είδαμε είναι ίσο με $N + 1$. Για παράδειγμα, όταν $N = 10$ έχουμε 11 μακροκαταστάσεις και 1024 μικροκαταστάσεις. Για $N = 10$ η συνάρτηση $W(n, N)$ παριστάνει γραφικά στο σχήμα 5.3.



Σχήμα 5.3 Γραφική παράσταση της συνάρτησης W (n, 10).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ο αριθμός W που μετρά το πλήθος των μικροκαταστάσεων που είναι συμβιβαστές με μια μακροκατάσταση ονομάζεται *στατιστικό βάρος* της μακροκατάστασης αυτής. Όπως θα δούμε στα επόμενα, η έννοια του στατιστικού βάρους παίζει έναν πολύ καθοριστικό ρόλο στη στατιστική μηχανική.

5.2. Το αξίωμα της ισοπιθανότητας των μικροκαταστάσεων

Είδαμε παραπάνω ότι σ' ένα φυσικό σύστημα αντιστοιχούν μια σειρά από μικροκαταστάσεις, τις οποίες είναι δύσκολο αν όχι αδύνατο να διακρίνει κανείς μακροσκοπικά. Αντίθετα οι μακροκαταστάσεις του συστήματος είναι κατ' αρχήν δυνατό να διακριθούν μακροσκοπικά.

Να διευκρινίσουμε ότι στην στατιστική φυσική λέγοντας «έχουμε ένα σύστημα» θα εννοούμε ότι ταυτόχρονα έχουμε και κάποιους μακροσκοπικούς περιορισμούς που αναφέρονται στο σύστημα αυτό. Για παράδειγμα, στο παράδειγμα του παραμαγνητικού υλικού που θεωρήσαμε στο προηγούμενο εδάφιο, τέτοιος περιορισμός ήταν ο όγκος V του υλικού και ο αριθμός N των διπόλων.

Ένα βασικό ερώτημα που απασχολεί την στατιστική φυσική είναι το εξής:

Αν γνωρίζουμε όλες τις μακροκαταστάσεις ενός συστήματος, ποια είναι η πιθανότητα P_α να απαντηθεί μια απ' αυτές, η α για παράδειγμα; Για να απαντήσουμε στο ερώτημα αυτό είναι ευκολότερο να ξεκινήσουμε πρώτα απαντώντας στο ερώτημα: «Ποια είναι η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε μια συγκεκριμένη μικροκατάσταση;». Επειδή στο ερώτημα αυτό έχουμε τέλεια άγνοια, το καλύτερο που έχουμε να κάνουμε είναι να παραδεχτούμε την άγνοιά μας αυτή, αντί να προσπαθήσουμε να βάλουμε κανόνες οι οποίοι ίσως δεν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα. Για να προχωρήσουμε λοιπόν και να βρούμε κάποια απάντηση δεχόμαστε αξιωματικά σαν σωστό κάτι που φαίνεται να είναι λογικό. Έτσι λοιπόν δεχόμαστε ότι: «Στην κατάσταση ισορροπίας, ένα απομονωμένο σύστημα έχει την ίδια πιθανότητα να βρεθεί σε οποιαδήποτε μικροκατάσταση». Εννοείται βέβαια ότι η μικροκατάσταση αυτή θα είναι συμβιβαστή με τους περιορισμούς στους οποίους υπόκειται το σύστημα.

Η παραπάνω υπόθεση είναι γνωστή σαν *αρχή της ισοπιθανότητας των μικροκαταστάσεων*. Όπως και κάθε άλλη αρχή της φυσικής που την αλήθεια της την δεχόμαστε αξιωματικά, έτσι κι αυτή θα κριθεί αν είναι σωστή ή όχι από τις συνέπειές της, δηλαδή από το κατά πόσο οι προβλέψεις της συμφωνούν ή όχι με τα πειραματικά δεδομένα. Γνωρίζουμε ότι είναι πάρα πολύ δύσκολο αν όχι αδύνατο να συναχθεί η παραπάνω αρχή από κάποιες άλλες πιο βασικές αρχές της φυσικής. Όμως κατ' αρχήν φαίνεται να είναι συμβιβαστή μ' αυτές.

Αν δεχτούμε την αρχή της ισοπιθανότητας των μικροκαταστάσεων ως σωστή, τότε μπορούμε να απαντήσουμε στο αρχικό ερώτημα που βάλαμε. Πράγματι τώρα βλέπουμε εύκολα ότι η πιθανότητα P_α είναι ανάλογη του αριθμού $W(\alpha)$ των μικροκαταστάσεων οι οποίες είναι συμβιβαστές με την μακροκατάσταση αυτή. Όπως είπαμε στο προηγούμενο εδάφιο η ποσότητα $W(\alpha)$ που με-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τρά τον αριθμό των μικροκαταστάσεων αυτών λέγεται στατιστικό βάρος της μακροκατάστασης α.

Είπαμε παραπάνω ότι η αρχή της ισοπιθανότητας των μικροκαταστάσεων είναι μια λογική αρχή που φαίνεται να είναι συμβιβαστή και με τις άλλες γνωστές αρχές της φυσικής. Είναι επίσης γνωστή σε πολλούς που έχουν κάποιο πάρε-δώσε με τις πιθανότητες από την εμπειρία τους. Έτσι για παράδειγμα, η αρχή αυτή δεν είναι άγνωστη σ' ένα πεπειραμένο παίκτη του bridge. Ο παίκτης αυτός ξέρει ότι η πιθανότητα να πάρει π.χ. 13 κούπες από μια τράπουλα 52 φύλλων είναι ακριβώς ίδια με το να πάρει έναν οποιοδήποτε άλλο συνδυασμό φύλλων, όπως A, Q, 7, 8 σπαθιά, K, J, 7, 2 καρά, A, Q μπαστούνια, J, 5, 3 κούπες. Συνήθως όμως οι παίκτες δεν ενδιαφέρονται για μια συγκεκριμένη «μικροκατάσταση», όπως οι δυο παραπάνω, αλλά για μια κατανομή με πιο μεγαλύτερη πιθανότητα να παρατηρηθεί. Π.χ. να πάρουν A, Q, δυο λιμά σπαθιά, K, J, δυο λιμά καρρά, A, Q, μπαστούνια και J, δυο λιμά κούπες.

Ας δώσουμε τώρα και ένα παράδειγμα που ίσως κάνει πιο κατανοητά τα παραπάνω.

Παράδειγμα 1

Ας θεωρήσουμε το σύστημα του παραδείγματος του εδάφιου 1.3. Σύμφωνα με την αρχή της ισοπιθανότητας των μικροκαταστάσεων, κάθε μικροκατάσταση r του συστήματος αυτού έχει την ίδια πιθανότητα P_r να παρατηρηθεί. Επειδή δε ο συνολικός αριθμός των μικροκαταστάσεων είναι 2^N η πιθανότητα αυτή θα είναι ίση με

$$P_r = \frac{1}{2^N} \quad , \quad r = 1, 2, ..., 2^N \tag{5.6}$$

Παραπέρα, η πιθανότητα να απαντηθεί η μακροκατάσταση στην οποία n μαγνητικά δίπολα είναι προσανατολισμένα στην θετική διεύθυνση του άξονα των z είναι ίση με

$$P(n, N) = W(n, N)\, P_r = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \tag{5.7}$$

Επειδή ισχύει

$$\sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!\,(N-n)!} = (1+1)^N = 2^N$$

διαπιστώνουμε ότι

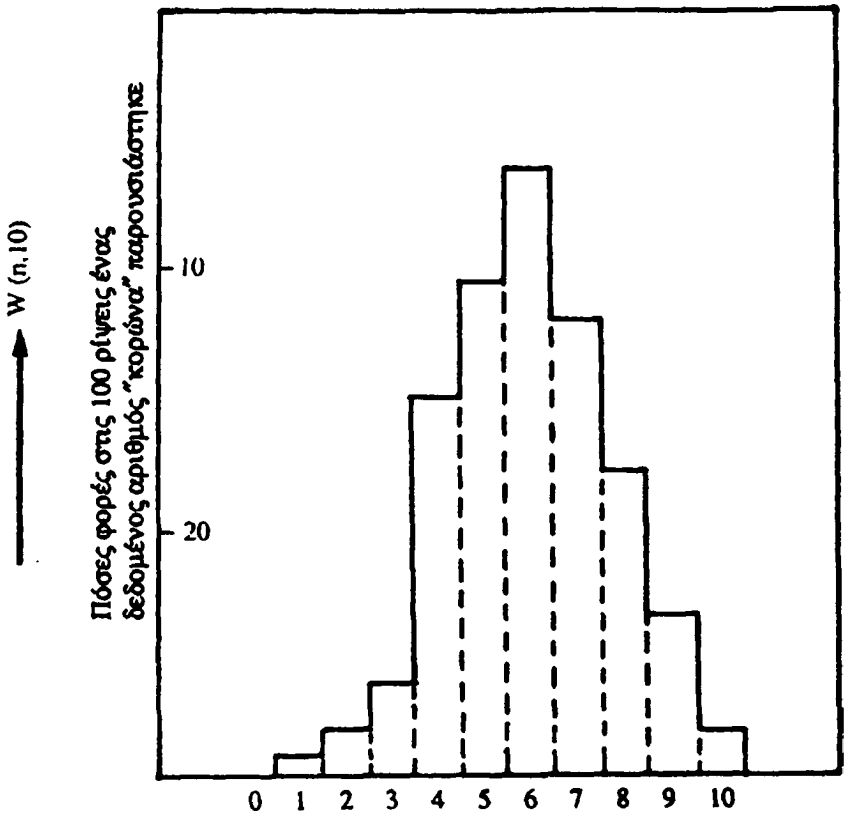
$$\sum_{n=0}^{N} P(n, N) = 1$$

Μια σχέση που πρέπει να ικανοποιεί κάθε κατανομή πιθανότητας.

Η συνάρτηση P (n, N) για ένα σχετικά μεγάλο N είναι ένα αρκετά λεπτό «κουδούνι», με ένα οξύ μέγιστο γύρω από την πιο πιθανή (χαώδη) τιμή του n, που είναι η n = N/2. Για N = 10 η P(n, 10) δείχνεται στο σχήμα 5.3, ενώ στο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

σχήμα 5.4 δείχνουμε κάποια πειραματικά αποτελέσματα. Κοίταξε επίσης το σχήμα 1.12.



Σχήμα 5.4 Πειραματικά αποτελέσματα για την συνάρτηση W (n, 10). Στην πραγματικότητα το πείραμα συνίστατο στο να μετρηθεί ο αριθμός «κορώνα» που βρίσκει κανείς ρίχνοντας δέκα νομίσματα της μιας δραχμής. Τα νομίσματα ρίχτηκαν 100 φορές. Η κατανομή δεν είναι συμμετρική. Αυτό σημαίνει ότι ή τα νομίσματα δεν ήταν συμμετρικά ή ότι το πείραμα έπρεπε να γίνει περισσότερες φορές.

Στον παρακάτω πίνακα δίνουμε τον ολικό αριθμό των μικροκαταστάσεων για διαφορετικά N, όπως και τον αριθμό των μικροκαταστάσεων της πιο πιθανής μακροκατάστασης.

Πίνακας 5.1

N	$W_{ολ} = \sum_n W(n, N) = 2^N$	W_{max} (της πιο πιθανής μακροκατάστασης)	$\rho = \frac{W_{max}}{W_{ολ}}$
2	4	2	0.5
4	16	6	0.375
6	64	20	0.3125
8	256	70	0.273
10	1024	252	0.246
100	1.27×10^{30}	1.01×10^{29}	0.795×10^{-1}

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παράδειγμα 2

Ας υποθέσουμε τώρα ότι το παραμαγνητικό υλικό του προηγούμενου παραδείγματος βρίσκεται μέσα σ' ένα μαγνητικό πεδίο **B**. Στην περίπτωση αυτή, μιας και το σύστημα δεν είναι απομονωμένο, είναι προφανές ότι οι διάφορες μικροκαταστάσεις δεν έχουν την ίδια πιθανότητα να παρατηρηθούν. Πραγματικά η πιθανότητα p τώρα να προσανατολιστεί *ένα* δίπολο στη θετική κατεύθυνση δεν είναι ίδια με την πιθανότητα q (= 1 – p) να προσανατολιστεί το δίπολο αυτό στην αντίθετη κατεύθυνση. Αν λοιπόν μια μικροκατάσταση περιγράφεται από n συγκεκριμένα δίπολα προσανατολισμένα προς τη θετική κατεύθυνση και N – n δίπολα προσανατολισμένα προς την αντίθετη διεύθυνση, η πιθανότητα $\tilde{P}(n)$ να βρεθεί το σύστημά μας στην μικροκατάσταση αυτή θα δίνεται από την σχέση

$$\tilde{P}(n) = \underbrace{p \cdot p \ldots p}_{\text{n φορες}} \underbrace{q \cdot q \ldots q}_{\text{(N-n) φορες}} = p^n q^{N-n} = p^n (1-p)^{N-n} \qquad (5.8)$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι τώρα δεν ικανοποιείται η αρχή της ισοπιθανότητας των μικροκαταστάσεων, λόγω του ότι, όπως είπαμε και πιο πάνω, *το σύστημά μας δεν είναι πια απομονωμένο.* Η σχέση όμως (5.8) μας δείχνει ότι ακόμα και τώρα όλες οι μικροκαταστάσεις που έχουν n δίπολα προσανατολισμένα προς τη θετική διεύθυνση έχουν την ίδια πιθανότητα να απαντηθούν. Συνεπώς, η πιθανότητα P (n, N) να απαντηθεί μια μακροκατάσταση στην οποία n οποιαδήποτε δίπολα είναι προσανατολισμένα προς τη θετική διεύθυνση θα είναι ίση με

$$P(n, N) = W(n, N)\ \tilde{P}(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \qquad (5.9)$$

Όπως και προηγούμενα, έτσι και στην περίπτωση αυτή

$$\sum_{n=0}^{N} P(n, N) = 1$$

Η ολική ενέργεια και η ολική διπολική ροπή του συστήματος εξακολουθούν να δίνονται από τις σχέσεις (5.1) και (5.3) αντίστοιχα. Στην περίπτωση όμως που εδώ εξετάζουμε, το σύστημά μας θα έχει μια *μέση διπολική ροπή* διάφορη του μηδενός. Πραγματικά θα έχουμε

$$\langle m \rangle = \sum_{n=0}^{N} P(n, N)\, m(n)$$

και χρησιμοποιώντας την (5.1)

$$\langle m \rangle = \mu \left\{ 2 \sum_{n=0}^{N} n P(n, N) - N \sum_{n=0}^{N} P(n, N) \right\} = \mu \{ f(P, N) - N \} \qquad (5.10\alpha)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Απομένει τώρα να υπολογιστεί η παράσταση

$$\langle n \rangle = f(p, N) = \sum_{n=0}^{N} n \binom{N}{n} p^N (1-p)^{N-n}$$

Τούτο έγινε στο εδ. 1.9.1. Έτσι βρίσκουμε

$$\langle n \rangle = f(p, N) = Np$$

οπότε

$$\langle m \rangle = N\mu(2p-1) \qquad (5.10\beta)$$

Παρατηρούμε ότι αν δεν υπήρχε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (πότε θα είχαμε $p = 1/2$) θα είχαμε $\langle m \rangle = 0$, όπως άλλωστε περιμέναμε. Αν $p > 1/2$, αν δηλαδή το μαγνητικό πεδίο έχει μια ισχυρή συνιστώσα προς την θετική διεύθυνση, τότε $\langle m \rangle > 0$. Στην αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή $p < 1/2$, τότε $\langle m \rangle < 0$. Η ποσότητα $\langle m \rangle$ είναι προφανώς μακροσκοπική και είναι αυτή στην οποίαν αναφερόμαστε όταν μιλάμε για την «μαγνητική ροπή του παραμαγνητικού υλικού».

Κατά τον ίδιο τρόπο βρίσκουμε ότι η μέση ενέργεια του συστήματος θα δίνεται από την σχέση

$$\langle E \rangle = N\mu B(1-2p) \qquad (5.11)$$

Από τα παραπάνω καταλήγουμε λοιπόν στο βασικό συμπέρασμα ότι όταν σ' ένα σύστημα οι δυνατές μικροκαταστάσεις του δεν έχουν την ίδια πιθανότητα να απαντηθούν, τότε: ή (i) το σύστημα δεν είναι απομονωμένο, ή (ii) δεν βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας.

Να σημειώσουμε ότι η μέση διπολική ροπή του παραμαγνητικού υλικού θα μπορούσε να βρεθεί και απλούστερα μέσα από την σχέση

$$\langle m \rangle = N\mu p + (1-p)(-N\mu) = N\mu(2p-1) \qquad (5.12)$$

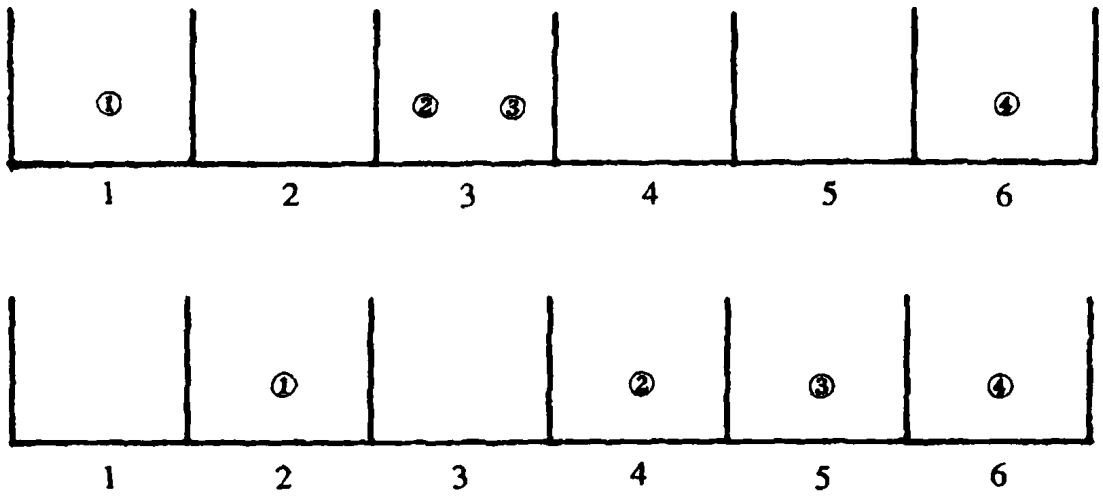
Προτιμήθηκε όμως ο πιο πάνω πολυπλοκότερος τρόπος σαν ενδεικτικός του τρόπου σκέψης που χρησιμοποιείται στην Στατιστική Φυσική για κάπως πιο σύνθετα προβλήματα.

5.3. Υπολογισμός του στατιστικού βάρους

Από όσα είπαμε στο προηγούμενο εδάφιο είναι προφανές ότι η αρχή της ισοπιθανότητας των μικροκαταστάσεων ενός απομονωμένου συστήματος είναι μια πολύ ισχυρή αρχή της στατιστικής φυσικής. Κι αυτό γιατί μας επιτρέπει, αν γνωρίζουμε το στατιστικό βάρος κάθε δυνατής μακροκατάστασης του συστήματος, να υπολογίσουμε αμέσως την πιθανότητα παρατήρησης καθεμιάς από τις μακροκαταστάσεις αυτές. Ο υπολογισμός λοιπόν του στατιστικού βάρους μιας μακροκατάστασης είναι μια αρκετά σημαντική δουλειά.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ένα από τα πιο συχνά προβλήματα που εμφανίζονται στον υπολογισμό της ποσότητας αυτής, είναι η εύρεση όλων των δυνατών τρόπων με τους οποίους μπορούμε να κατανείμουμε τα N δομικά στοιχεία ενός φυσικού συστήματος σε K διαθέσιμες υποδοχές, όπως δείχνει το σχήμα 5.5. Στην πιο συχνή περίπτωση,



Σχήμα 5.5. Δυο διαφορετικοί τρόποι με τους οποίους μπορούμε να κατανείμουμε 4 διακρίσιμα σωμάτια σε 6 διαθέσιμες υποδοχές. Φυσικά υπάρχουν κι άλλοι τρόποι για την κατανομή των σωματιδίων, που δεν αποτολμάμε να τους δείξουμε όλους εδώ.

οι υποδοχές αυτές είναι οι ενεργειακές στάθμες του συστήματος. Μπορούν όμως να είναι και άλλης μορφής, όπως π.χ. να είναι στοιχειώδεις όγκοι στους οποίους μπορούν να βρεθούν τα δομικά στοιχεία του συστήματος. Οι αριθμοί $n_1, n_2, ..., n_K$ των δομικών στοιχείων που βρίσκονται σε καθεμιά από τις K υποδοχές ονομάζονται αριθμοί κατάληψης. Αν θεωρήσουμε το παράδειγμα 1 του εδαφίου 5.1, τότε έχουμε K = 2 υποδοχές, «σπιν επάνω» και «σπιν κάτω». Οι δε αριθμοί $n_1 = n$ και $n_2 = N - n$ είναι οι αριθμοί κατάληψης κάθε υποδοχής.

Το πρόβλημα της εύρεσης του στατιστικού βάρους μιας μακροκατάστασης δεν έχει μια συγκεκριμένη αντιμετώπιση για όλα τα συστήματα, αλλά είναι συνάρτηση της «κοινωνικής συμπεριφοράς» των δομικών στοιχείων που αποτελούν το σύστημα. Σ' όλα όσα ακολουθούν θα θεωρούμε ότι το σύστημα είναι ιδανικό, ότι δηλαδή τα δομικά του στοιχεία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Έτσι διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

α) Διακρίσιμα σωμάτια

Η πιο συχνή περίπτωση εμφάνισης διακρίσιμων σωματίων είναι όταν αυτά είναι καρφωμένα στις θέσεις τους, όπως για παράδειγμα τα στοιχειώδη δίπολα ενός παραμαγνητικού υλικού. Ας υποθέσουμε λοιπόν ότι έχουμε N διακρίσιμα σωμάτια τα οποία τα έχουμε αριθμήσει από 1 έως N, και K υποδοχές. Ο αριθμός κατάληψης n_i της i-υποδοχής δεν υπόκειται σε κανένα περιορισμό, δηλαδή $0 \leq n_i \leq N$. Προφανώς όμως θα ισχύει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\sum_{i=1}^{K} n_i = N \qquad (5.13)$$

Όλοι οι δυνατοί τρόποι με τους οποίους μπορούμε να κατανείμουμε ένα σωμάτιο στις Κ υποδοχές είναι ίσοι με Κ. Άρα όλοι οι δυνατοί τρόποι W_α με τους οποίους μπορούμε να κατανείμουμε τα Ν σωμάτια είναι

$$W_\alpha = K^N \quad , \quad \alpha = (K, N) \qquad (5.14)$$

Έτσι στην περίπτωση του παραδείγματος 1 του εδαφίου 5.1 είχαμε $W_\alpha = 2^N$

Πολλές φορές, παρότι τα σωμάτια ενός συστήματος είναι διακρίσιμα, εν τούτοις δεν μας ενδιαφέρει ποια σωμάτια βρίσκονται που, αλλά μόνον οι τιμές n_i των αριθμών κατάληψης. Ζητάμε επομένως να βρούμε όλους τους δυνατούς τρόπους W_α $(n_1, n_2, ..., n_K)$ με τους οποίους μπορούμε να κατανείμουμε τα Ν σωμάτια στις Κ υποδοχές, κρατώντας όμως τους αριθμούς κατάληψης n_i σταθερούς. Με βάση όσα έχουμε πει στο εδάφιο 1.10 (κοίταξε το παράδειγμα 2 του εδάφιου αυτού) εύκολα βρίσκουμε ότι στην περίπτωση αυτή θα έχουμε

$$W_\alpha (n_1, n_2, ..., n_K) = \frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots n_K!} \qquad (5.15)$$

Προφανώς θα πρέπει να ισχύει

$$\sum_{\{n_i\}} W_\alpha (n_1, n_2, ..., n_K) = W_\alpha \qquad (5.16)$$

πράγμα που αποδεικνύεται εύκολα.

Πολλές φορές, συναντάμε την περίπτωση όπου το κάθε σωμάτιο δεν κατανέμεται απλά σε μια από τις Κ υποδοχές, αλλά έχει παραπέρα τη δυνατότητα να κατανεμηθεί σε κάποια εσωτερικά «ράφια» της κάθε υποδοχής. Αν υποθέσουμε τότε ότι η K_1 υποδοχή έχει g_1 τέτοια ράφια, η K_2 υποδοχή έχει g_2 ράφια κ.ο.κ. τότε η (5.15) πρέπει να τροποποιηθεί ώστε να λάβει υπόψη της αυτή την παραπανίσια δυνατότητα της εσωτερικής κατανομής των σωματίων σε κάθε μια υποδοχή. Επειδή το ένα σωμάτιο έχει g_i δυνατότητες να κατανεμηθεί στο εσωτερικό της K_i υποδοχής, τα n_i σωμάτια θα έχουν $g_i^{n_i}$ δυνατότητες. Έτσι, είναι προφανές ότι στη θέση της (5.15) θα πρέπει να γράψουμε

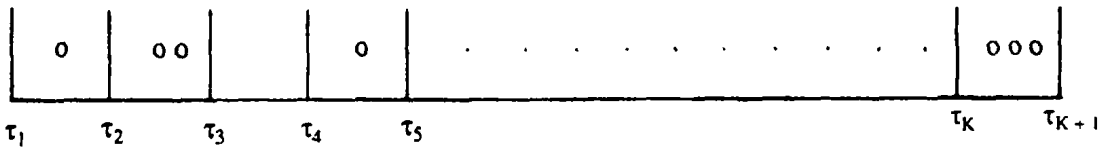
$$W_\alpha (n_1, n_2, ..., n_K) = \frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots n_K!}\, g_i^{n_i} \cdot g_2^{n_2} \ldots g_K^{n_K} \qquad (5.17)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

β) Μη διακρίσιμα σωμάτια

Μη διακρίσιμα σωμάτια είναι για παράδειγμα τα μόρια ενός αερίου όπως είδαμε στην αντιμετώπιση του παράδοξου Gibbs. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, έτσι και εδώ θα υποθέσουμε ότι οι αριθμοί κατάληψης μπορούν να πάρουν οποιεσδήποτε τιμές, δηλ. $0 \leq n_i \leq N$ με την συνθήκη όμως (5.13). Υπάρχουν και πάλι K υποδοχές για τα σωμάτια αυτά.

Στην ουσία, το στατιστικό βάρος του συστήματος είναι τώρα ίσο με τον αριθμό όλων των διαφορετικών συνόλων $(n_1, n_2, ..., n_K)$, ή ισοδύναμα ίσο με τον αριθμό των όρων του αθροίσματος (5.16). Η συνθήκη (5.13) μας δείχνει ότι υπάρχουν $K - 1$ ανεξάρτητα αριθμοί κατάληψης, κάτι που θα το χρησιμοποιήσουμε στα επόμενα. Στο σχήμα 5.6 δείχνουμε μια δυνατή κατανομή των σωματίων στις K υποδοχές. Σύμφωνα με την κατανομή αυτή οι αριθμοί κατάληψης έχουν τις τιμές $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, $n_3 = 0$, $n_4 = 1$, ..., $n_K = 3$.



Σχήμα 5.6 Μια δυνατή κατανομή N μη διακρίσιμων σωματίων σε K υποδοχές. Στο σχήμα αυτό αντί να αριθμούμε τις υποδοχές αριθμούμε τα $K + 1$ τοιχώματα $\tau_i = 1, 2, ..., K + 1$ των υποδοχών αυτών. Τα σωμάτια τώρα δεν αριθμούνται.

Ας υποθέσουμε προς στιγμή ότι τα σωμάτια είναι διακρίσιμα. Θεωρούμε τότε τα εξής $N + K - 1$ αντικείμενα: $(\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_N, \tau_2, \tau_3, ..., \tau_K)$, όπου το σ_i σημαίνει το i-σωμάτιο και το τ_j σημαίνει το j-τοίχωμα ($i = 1, 2, ..., N$, $j = 2, 3, ... K$). Κάνουμε δε την εξής συμφωνία. Γράφοντας με μια τυχαία σειρά τα $N + K - 1$ αυτά αντικείμενα, π.χ.

$$(\tau_5\ \sigma_2\ \sigma_3\ \tau_2\ \tau_3\ \sigma_{10}\ \tau_7\ \sigma_1\ ...) \qquad (5.18)$$

συμφωνούμε ότι αυτή η γραφή μας δίνει ταυτόχρονα και το ποια σωμάτια βρίσκονται δεξιά του κάθε τοιχώματος. Έτσι δεξιά του 5ου τοιχώματος βρίσκονται τα σωμάτια σ_2 και σ_3, (δηλ. έχουμε $n_5 = 2$) δεξιά του 2ου τοιχώματος δεν βρίσκεται κανένα σωμάτιο (δηλ. $n_2 = 0$), κ.ο.κ. Δεν έχουμε λάβει υπόψη μας το τοίχωμα τ_1, δηλ. την 1η υποδοχή. Σ' αυτή θα βρίσκονται σωμάτια μόνον εφόσον η γραφή των $N + K - 1$ παραπάνω αντικειμένων αρχίζει με σωμάτια, και συγκεκριμένα θα βρίσκονται τα σωμάτια που γράφονται πρώτα. Έτσι ενώ η παραπάνω γραφή αντιστοιχεί σε $n_1 = 0$ η γραφή

$$(\sigma_8,\ \sigma_7,\ \tau_{10},\ \sigma_9, ...) \qquad (5.19)$$

αντιστοιχεί σε $n_1 = 2$, $\eta_{10} = 1$ κλπ.

Τα μαθηματικά μας λένε ότι όλοι οι διαφορετικοί τρόποι γραφής $N + K - 1$ αντικειμένων, δηλ. όλες οι δυνατές αντιμεταθέσεις των αντικειμένων αυτών,

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

είναι (N + K – 1)! Όμως τα σωμάτια δεν είναι διακρίσιμα όπως υποθέσαμε στην αρχή. Άρα οι N! αντιμεταθέσεις των N σωματίων μεταξύ τους μας δίνουν τους ίδιους αριθμούς κατάληψης, που είναι στην ουσία αυτό που μας ενδιαφέρει. Το ίδιο, οι (K–1)! αντιμεταθέσεις των τοιχωμάτων μαζί με τα δεξιά απ' αυτά σωμάτια μεταξύ τους μας δίνουν κι αυτές τους ίδιους αριθμούς κατάληψης. Άρα, λόγω της μη διακρισιμότητας των σωματίων υπάρχουν τελικά* .

$$W_\beta \equiv W_{B.E.} = \frac{(N+K-1)!}{N!\,(K-1)!} = \binom{N+K-1}{N} \qquad (5.20)$$

διαφορετικά σύνολα αριθμών κατάληψης.

Αν υποθέσουμε για παράδειγμα ότι τα σωμάτια του παραδείγματος του εδαφίου 1.2 είναι μη διακρίσιμα, τότε εφ' όσον υπάρχουν δυο υποδοχές: «δεξιά», «αριστερά», για 10 σωμάτια έχουμε

$$\binom{10+2-1}{10} = \binom{11}{10} = 11$$

διαφορετικά σύνολα αριθμών κατάληψης (n_1, n_2). Το n_1 μας δείχνει πόσα σωμάτια βρίσκονται στο αριστερό τμήμα και το n_2 πόσα σωμάτια βρίσκονται στο δεξιό τμήμα. Τα 11 διαφορετικά σύνολα είναι τα (0, 10), (1, 9), (2, 8), (3, 7), (4, 6), (5, 5), (6, 4), (7, 3), (8, 2), (9, 1), (10, 0). Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε τώρα να αντιμετωπίσουμε πολύ εύκολα το παράδειγμα 2 του εδαφίου 5.1.

Μια ειδική κατηγορία μη διακρίσιμων σωματίων είναι αυτά που υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli, και τα οποία θα μας απασχολήσουν λεπτομερέστερα αργότερα. Στην περίπτωση αυτή οι αριθμοί κατάληψης μπορούν να πάρουν μόνο δυο τιμές 0 και 1. Εάν πάρουμε ένα από τα N αυτά σωμάτια έχουμε K δυνατότητες να το τοποθετήσουμε στις K υποδοχές. Έχοντας τοποθετήσει κάπου το σωμάτιο αυτό, υπάρχουν K – 1 δυνατότητες να τοποθετήσουμε ένα δεύτερο σωμάτιο, στη συνέχεια υπάρχουν K – 2 δυνατότητες να τοποθετήσουμε ένα τρίτο κ.ο.κ. Τελικά λοιπόν όλες οι δυνατότητες να τοποθετήσουμε τα N σωμάτια είναι

$$W'_\gamma = K\,(K-1)\,(K-2)\,\ldots\,(K-N+1) = \frac{K!}{(K-N)!} \qquad (5.21)$$

(Απαραίτητη προϋπόθεση για να έχει νόημα η παραπάνω κατανομή είναι να ισχύει $K \geq N$). Μιας, όμως, και τα σωμάτια είναι μη διακρίσιμα, αν, έχοντας κάνει την παραπάνω κατανομή, αντιμεταθέσουμε τα σωμάτια μεταξύ τους, τίποτα δεν αλλάζει. Επειδή δε υπάρχουν N! τέτοιες αντιμεταθέσεις, θα υπάρχουν

* Η σημασία του δείκτη B.E. θα φανεί αργότερα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$W_\gamma \equiv W_{F.D.} = \frac{W'_\gamma}{N!} = \frac{K!}{(K-N)!N!} = \binom{K}{N} \qquad (5.22)$$

διαφορετικά σύνολα αριθμών κατάληψης* .

Θα δώσουμε τώρα ένα παράδειγμα εφαρμογής των παραπάνω.

Παράδειγμα 3

Θα θεωρήσουμε ένα σύστημα από N ταλαντωτές που ο καθένας τους βρίσκεται σε κάποιο καθορισμένο σημείο του χώρου. Η ενέργεια του κάθε ταλαντωτή μπορεί να πάρει τις τιμές

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad , \quad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad (5.23)$$

Υποθέτοντας ότι το σύστημα έχει σταθερή ενέργεια E_0 θα προσπαθήσουμε να βρούμε το στατιστικό του βάρος.

Επειδή η ενέργεια του συστήματος είναι E_0, θα υπάρχουν $\lambda = E_0/\hbar\omega - N/2$ κβάντα ενέργειας $\hbar\omega$ το καθένα που πρέπει να μοιραστούν στους N διακρίσιμους ταλαντωτές. Άρα οι N διακρίσιμοι ταλαντωτές είναι οι υποδοχές για την κατανομή λ μη διακρίσιμων ενεργειακών κβάντων. Σύμφωνα με τη σχέση (5.20) θα έχουμε επομένως για το στατιστικό βάρος του συστήματος

$$W = \frac{(\lambda + N - 1)!}{\lambda!(N-1)!} \qquad (5.24)$$

5.4. Στατιστικός ορισμός της εντροπίας

Στην παράγραφο 3.3 γνωρίσαμε τον θερμοδυναμικό ορισμό της εντροπίας. Εδώ η εντροπία θα οριστεί με καθαρά στατιστικές έννοιες.

Όπως είναι εύκολο να αντιληφθεί κανένας, το στατιστικό βάρος W (E, N, V, ξ) μιας μακροκατάστασης που περιγράφεται από τις μεταβλητές E, V, N, ξ είναι μια πολύπλοκη συνάρτηση που μεταβάλλεται πολύ γρήγορα στην περιοχή της κατάστασης ισορροπίας του συστήματος**. Για το λόγο αυτό συνήθως χρησιμοποιείται όχι απ' ευθείας η συνάρτηση αυτή, αλλά ο λογάριθμος αυτής lnW. Στο τέλος του περασμένου αιώνα ο Boltzmann όρισε την εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος μέσα από τη σχέση

$$S(E, V, N, \xi) = k \ln W(E, V, N, \xi) \qquad (5.25)$$

όπου k μια σταθερά (η ίδια σταθερά του εδ. 1.8 δηλ. η σταθερά του Boltzmann της οποίας η τιμή είναι 1.38054×10^{-16} erg deg^{-1} = $8.617388\ 10^{-8}$ eV/°K). Η

* Η σημασία του δείκτη F.D. θα φανεί αργότερα.

** Το ξ παριστά όλες τις άλλες παραμέτρους που χρειάζονται εκτός από τις E, V, N για τον προσδιορισμό της μακροκατάστασης του συστήματος.

εξίσωση (5.25) είναι γνωστή ως **εξίσωση του Boltzmann** και αποτελεί τον στατιστικό ορισμό της εντροπίας. Αξίζει να παρατηρήσουμε μια σημαντική διαφορά ανάμεσα στην εξίσωση του Boltzmann και την εξίσωση που ορίζει θερμοδυναμικά την εντροπία. Έτσι η μεν δεύτερη ορίζει απόλυτα την εντροπία, ενώ η πρώτη ορίζει μόνο διαφορές εντροπίας. Στο σημείο αυτό το πλεονέκτημα της στατιστικής μηχανικής είναι εμφανές. Η εξίσωση του Boltzmann αποτελεί μια από τις πιο βασικές εξισώσεις της στατιστικής φυσικής, καθόσον βρίσκεται στη βάση της σύνδεσής της με την θερμοδυναμική.

Πέρα απ' το γεγονός ότι η σχέση (5.25) αποτελεί έναν ορισμό της απόλυτης εντροπίας ενός συστήματος στη Στατιστική Φυσική, βλέπουμε ότι, αν συνδυαστεί με την θερμοδυναμική σχέση (3.31), αποτελεί και την έκφραση ενός βασικού φυσικού νόμου.

Είδαμε παραπάνω ότι η πιθανότητα να απαντηθεί ένα σύστημα σε μια μακροκατάσταση (E, V, N, ξ) είναι ανάλογη του στατιστικού βάρους W (E, V, N, ξ) της μακροκατάστασης αυτής. Έτσι είναι προφανές ότι η κατάσταση ισορροπίας ενός συστήματος αντιστοιχεί σ' εκείνη τη μακροκατάσταση που έχει το μέγιστο στατιστικό βάρος. Στην πράξη αποδεικνύεται ότι υπάρχει πάντα μια μακροκατάσταση της οποίας το στατιστικό βάρος είναι πολύ πιο μεγάλο από το στατιστικό βάρος όλων των υπόλοιπων μακροκαταστάσεων, και έτσι η κατάσταση ισορροπίας είναι μια και μοναδική και μπορεί να καθοριστεί με ακρίβεια. Επειδή δε ο λογάριθμος είναι μια μονότονη συνάρτηση, η μεγιστοποίηση του στατιστικού βάρους στην κατάσταση ισορροπίας συνεπάγεται και την μεγιστοποίηση της εντροπίας. Συμπερασματικά λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι η αρχή της ισοπιθανότητας των μικροκαταστάσεων ενός απομονωμένου φυσικού συστήματος σε συνδυασμό με την σχέση (5.25) περιέχει τον 2ο νόμο της θερμοδυναμικής όπως διατυπώθηκε από τον Clausius και τον συναντήσαμε στο εδάφιο 3.3.

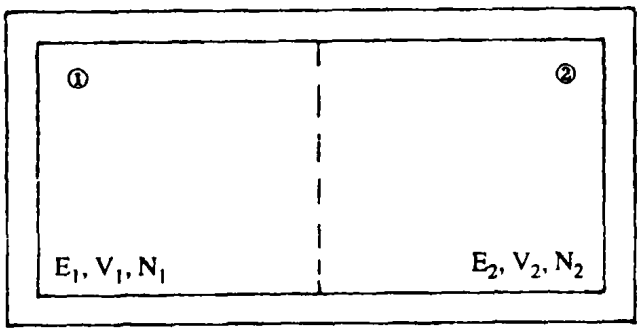
Στην θερμοδυναμική, η αρχή του Clausius ήταν εύκολο να αποδειχθεί (αν θέσουμε στην (3.31) $dQ = 0$). Είναι όμως πολύ ενδιαφέρον το ότι προκύπτει και από τις βασικές αρχές της στατιστικής φυσικής. Παρακάτω θα δούμε ότι η νέα αυτή στατιστική διατύπωση του 2ου θερμοδυναμικού νόμου οδηγεί σε πολλές χρήσιμες σχέσεις.

Η εξίσωση του Boltzmann μας δείχνει αμέσως ότι η εντροπία είναι μια *εκτατική* ή προσθετική ποσότητα. Έτσι, αν ένα τμήμα ενός φυσικού συστήματος έχει εντροπία S_1 και το υπόλοιπο έχει εντροπία S_2, τότε η ολική εντροπία του συστήματος θα είναι ίση με $S_{ολ} = S_1+S_2$. Γενικά σαν εκτατικές ποσότητες ορίζονται οι ποσότητες εκείνες που είναι ανάλογες προς τον αριθμό N των δομικών στοιχείων του συστήματος, και επομένως είναι ανάλογες προς το μέγεθος του συστήματος. Τέτοιες ποσότητες εκτός από την εντροπία είναι ο όγκος V, η εσωτερική ενέργεια U, η μαγνητική ροπή m κλπ. Αντίθετα ποσότητες όπως η πίεση P, η θερμοκρασία T, η πυκνότητα ρ κλπ. δεν έχουν την παραπάνω ιδιότητα και ονομάζονται **εντατικές**. Αφήνεται στον αναγνώστη να δείξει με πειστικά

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

επιχειρήματα ότι πράγματι οι ποσότητες αυτές δεν εξαρτιώνται από το μέγεθος του συστήματος. (Χρησιμοποιείστε για παράδειγμα στοιχεία από το εδάφιο (1.2).

Η εκτατικότητα βέβαια του όγκου ενός φυσικού συστήματος είναι κάτι το προφανές και ίσως μια ταυτολογία. Αντίθετα η εκτατικότητα της εντροπίας δεν είναι κάτι που προκύπτει από «μια πρώτη ματιά». Είναι όμως εύκολο να αποδειχθεί. Πράγματι έστω ότι το φυσικό σύστημα που εξετάζουμε είναι ένα αέριο μέσα σ' ένα δοχείο, όπως δείχνει το σχήμα 5.7. Διαιρούμε τώρα το σύστημα αυτό σε δυο υποσυστήματα 1 και 2. Προφανώς θα έχουμε



Σχήμα 5.7 Το σύστημα έχει ενέργεια Ε, όγκο V, αριθμό σωματίων N και είναι απομονωμένο. Το σύστημα αυτό χωρίζεται με ένα διάφραγμα σε δυο μέρη (E_1, V_1, N_1) και (E_2, V_2, N_2). Το καθένα από τα υποσυστήματα βρίσκεται σε ισορροπία με τον εαυτό του.

$$E_1 + E_2 = E \qquad \text{(διατήρησης της ενέργειας, απουσία αλληλεπίδρασης των ① και ②)} \qquad (5.26\alpha)$$

$$V_1 + V_2 = V \quad \text{(εκ κατασκευής)} \qquad (5.26\beta)$$

$$N_1 + N_2 = N \quad \text{(διατήρηση του αριθμού των σωματίων)} \qquad (5.26\gamma)$$

όπου E, V, N είναι οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το αρχικό σύστημα. Ας υποθέσουμε ότι το διάφραγμα που χωρίζει το αέριο σε δυο μέρη είναι διαθερμικό, οπότε επιτρέπει την ανταλλαγή ενέργειας. Ας υποθέσουμε παραπέρα ότι το διάφραγμα αυτό είναι κινητό και επιτρέπει και την ανταλλαγή σωματίων. Ας θεωρήσουμε τώρα μια μακροκατάσταση του συστήματος η οποία καθορίζεται για μεν το αριστερό τμήμα από τις παραμέτρους E_1, V_1, N_1 για δε το δεξιό από τις παραμέτρους E_2, V_2, N_2. Συνολικά για την περιγραφή του συστήματος μπορούμε να διαλέξουμε είτε τις παραπάνω έξι παράμετρες είτε τις E, V, N, E_1, V_1 N_1. Το στατιστικό βάρος που αντιστοιχεί σ' αυτή τη μακροκατάσταση θα συνδυάζει όλες τις μικροκαταστάσεις του αριστερού τμήματος με όλες τις μικροκαταστάσεις του δεξιού τμήματος, δηλαδή θα έχουμε

$$W(E, V, N, E_1, V_1 N_1) = W_1(E_1, V_1 N_1)\, W_2(E_2, V_2 N_2) \qquad (5.27)$$

όπου $E_2 = E - E_1$, $V_2 = V - V_1$, $N_2 = N - N_1$ και W_1, W_2 είναι τα στατιστικά βάρη των τμημάτων ① και ② αντίστοιχα. Αν έχετε δυσκολία να δείτε πως προκύπτει η εξίσωση (5.27) σκεφτείτε ότι κάθε μικροκατάσταση του ενός τμήματος είναι

στατιστικά ανεξάρτητη από κάθε μικροκατάσταση του άλλου τμήματος. Επομένως κάθε μικροκατάσταση του ενός τμήματος συνδυάζεται με όλες τις μικροκαταστάσεις του άλλου τμήματος. Η χρήση τώρα του λογάριθμου στον ορισμό της εντροπίας μας επιτρέπει να οδηγηθούμε από την (5.27) στην

$$S(E, V, N, E_1, V_1 N_1) = S_1(E_1, V_1 N_1) + S_2(E_2, V_2 N_2) \qquad (5.28)$$

που μας αποδεικνύει αμέσως ότι η εντροπία είναι εκτατική.

Είναι σημαντικό όμως το ότι μπορούμε να αποδείξουμε και το αντίστροφο. Αν δηλαδή ισχύουν τα εξής: (i) υπάρχει μια συνάρτηση S(W) του στατιστικού βάρους W ενός συστήματος. (ii) Η συνάρτηση αυτή υπακούει στην εκτατική ιδιότητα, δηλαδή αν για n συστήματα η συνάρτηση αυτή έχει την τιμή $S(W_i)$, i = 1, 2, ..., n, τότε η τιμή της S(W) για το ενιαίο σύνολο των n συστημάτων δίνεται από την σχέση

$$S(W) = \sum_{i=1}^{n} S(W_i) \quad \text{όπου} \quad W = \prod_{i=1}^{n} W_i \qquad (5.29)$$

τότε η συνάρτηση αυτή είναι η S = C ln W, όπου C = σταθερά.

Πράγματι, για n = 2 θα έχουμε

$$S(W_1 \cdot W_2) = S(W_1)\, S(W_2)$$

Παραγωγίζοντας την εξίσωση αυτή ως προς W_1 θα έχουμε

$$\frac{d\,S(W_1 W_2)}{d\,W_1} = \frac{d\,S(W_1)}{d\,W_1}$$

ή

$$\frac{d\,S}{d\,W_1} = \frac{d\,S(W_1 W_2)}{d(W_1 W_2)} \frac{d(W_1 W_2)}{d\,W_1} = \frac{d\,S(W_1 W_2)}{d(W_1 W_2)} W_2$$

μιας και οι μεταβλητές W_1 και W_2 είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Παραγωγίζουμε και πάλι την τελευταία εξίσωση ως προς W_2 οπότε έχουμε

$$\frac{d\,S(W_1 \cdot W_2)}{d(W_1 \cdot W_2)} + W_2 \frac{d}{d\,W_2}\left(\frac{d\,S(W_1 \cdot W_2)}{d(W_1 \cdot W_2)}\right) = 0$$

ή

$$\frac{d\,S(W)}{dW} + W \frac{d^2 S(W)}{d\,W^2} = 0$$

Ολοκληρώνοντας (π.χ. θέτοντας $z = \frac{d\,S}{dW}$) την τελική εξίσωση παίρνουμε σα λύση της την

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\ln\left(\frac{d\,S\,(W)}{dW}\right) + \ln\,(W) = C' \qquad (5.30)$$

όπου C′ = σταθερά, ή

$$d\,S\,(W) = \frac{dW}{W} e^{C'}$$

Ολοκληρώνουμε και πάλι την εξίσωση αυτή, οπότε παίρνουμε

$$S\,(W) = C \ln W + C_1 \qquad (5.31)$$

όπου C και C_1 σταθερές. Αποδείξαμε λοιπόν αυτό που θέλαμε, (εκτός από δυο αυθαίρετες σταθερές).

Το πιο αδύνατο σημείο των όσων είπαμε παραπάνω είναι η υπόθεσή μας ότι έχουμε τη δυνατότητα να εκφράσουμε την S ως συνάρτηση του W. Δεν φαίνεται όμως να υπάρχει κάποιος ιδιαίτερος λόγος που να μην ισχύει αυτό.

Η σχέση (5.25) είναι, όπως είπαμε και προηγούμενα, μια από τις πιο σημαντικές σχέσεις της στατιστικής μηχανικής, μιας και αποτελεί τον συνδετικό κρίκο ανάμεσα στον μικρόκοσμο, που αντιπροσωπεύεται από το στατιστικό βάρος W, και τον μακρόκοσμο, που αντιπροσωπεύεται από την εντροπία S. Βέβαια ο υπολογισμός του στατιστικού βάρους ενός φυσικού συστήματος δεν είναι, όπως είδαμε και όπως θα δούμε και στα επόμενα, μια εύκολη υπόθεση, και περιέχει πολύ υπολογιστική δουλειά. Πάντως αυτό δεν είναι ένα αξεπέραστο εμπόδιο, και έτσι η (5.25) μπορεί πάντοτε, άλλοτε εύκολα και άλλοτε δύσκολα, να μας οδηγήσει στον υπολογισμό της εντροπίας.

Εύκολη περίπτωση είναι π.χ. αυτή του απομονωμένου συστήματος των N διακρίσιμων διπόλων.

$$W\left(\frac{N}{2},N\right) = \frac{N!}{\left(\left(\frac{N}{2}\right)!\right)^2} \quad \Rightarrow$$

$$S = k \ln W = \left\{N\,(\ln N - 1) - 2\frac{N}{2}\left(\ln\frac{N}{2} - 1\right)\right\} = Nk\left\{\ln\frac{N}{N/2}\right\} = Nk \ln 2 \qquad (5.32\alpha)$$

όπου έχουμε εφαρμόσει την προσέγγιση Stirling.
Η εντροπία S_1 του ενός διπόλου θα είναι ίση με

$$S_1 = k \ln 2 \qquad (5.32\beta)$$

μιας και 2 είναι οι δυνατοί προσανατολισμοί του διπόλου. Η (5.32α) μπορεί επομένως να γραφεί

$$S = N\,S_1 \qquad (5.33)$$

που αποδεικνύει την εκτατική ιδιότητα της εντροπίας.

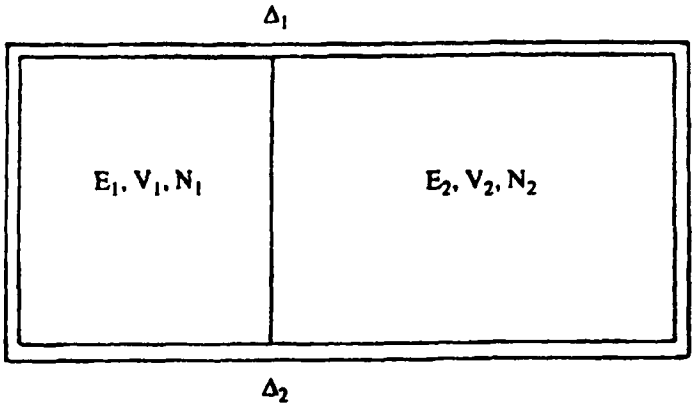
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Με βάση τώρα τα όσα είπαμε παραπάνω μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε την εντροπία του συστήματος των N ταλαντωτών του παραδείγματος του εδαφίου 5.3. Πράγματι, από την (5.24) παίρνουμε:

$$S = k\,[\lambda + N)\ln(\lambda + N) - \lambda \ln \lambda - N \ln N]$$

5.5. Κατάσταση ισορροπίας απομονωμένου συστήματος

Ας θεωρήσουμε το απομονωμένο σύστημα που δείχνει το σχήμα 5.8, και ας αναζητήσουμε να βρούμε τις συνθήκες κάτω από τις οποίες αυτό ισορροπεί. Όπως είναι προφανές οι συνθήκες αυτές θα προκύψουν από την Βασική αρχή που διατυπώσαμε στο προηγούμενο εδάφιο, δηλαδή από το ότι στην κατάσταση ισορροπίας η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος παίρνει την μεγαλύτερη δυνατή τιμή. Ανάλογα με το είδος του διαφράγματος $\Delta_1\Delta_2$ που χωρίζει τα δυο τμήματα του δοχείου διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις.



Σχήμα 5.8 Ένα απομονωμένο δοχείο χωρίζεται με το διάφραγμα $\Delta_1\,\Delta_2$ σε δυο τμήματα. Κάθε τμήμα χαρακτηρίζεται από τις μεταβλητές E_i, V_i, N_i, $i = 1, 2$.

α) Διαθερμικό διάφραγμα – Θερμική ισορροπία.

Στην περίπτωση αυτή το διάφραγμα επιτρέπει την ανταλλαγή ενέργειας ανάμεσα στα δυο τμήματα ① και ②. Αντίθετα δεν επιτρέπει ούτε ανταλλαγή όγκου, (δεν έχει δηλαδή κινητά τα τοιχώματα) ούτε ανταλλαγή σωματίων. Θα έχουμε επομένως V_1, V_2, N_1, N_2 = σταθ.. Η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος θα προκύπτει όπως είναι προφανές από μεταβολή των παραμέτρων E_1 και E_2 (αλλά έτσι ώστε $E_1 + E_2 = E$ = σταθ.). Στην κατάσταση ισορροπίας θα έχουμε

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V_1,N_1} d\,E_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} d\,E_1 = 0 \qquad (5.34)$$

Αλλά

$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} = -\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2,N_2} \qquad (5.35)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

και έτσι η (5.34) μας δίνει

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2,N_2} \qquad (5.36)$$

Η σχέση αυτή είναι αυτή που ζητάμε και μας δείχνει ότι στην κατάσταση ισορροπίας υπάρχει μια παράμετρος $(\partial E_i/\partial S_i)_{V_i,N_i}$, i = 1, 2, που είναι ίση για τα δυο τμήματα (ενώ γενικά $N_1 \neq N_2$, $V_1 \neq V_2$, $E_1 \neq E_2$). Την παράμετρο αυτή την ονομάζουμε *απόλυτη θερμοκρασία** και την συμβολίζουμε με T. Έχουμε δηλαδή

$$T \underset{\text{ορ}}{\equiv} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \qquad (5.37)$$

Η θερμοκρασία αυτή είναι απόλυτη καθ' όσον ορίζεται και μετριέται ανεξάρτητα από κάποιο συγκεκριμένο θερμόμετρο. Αποδεικνύεται δε ότι ο πιο πάνω ορισμός της απόλυτης θερμοκρασίας ταυτίζεται τόσο με την απόλυτη θερμοδυναμική κλίμακα που ορίστηκε στην θερμοδυναμική όσο και με την απόλυτη κλίμακα του τέλειου ιδανικού αέριου (κοίταξε εδ. 3.10) αν θέσουμε U = E.

Η εξίσωση (5.36) μας δείχνει λοιπόν ότι η ανταλλαγή ενέργειας ανάμεσα στα δυο τμήματα του δοχείου σταματάει (δηλαδή πετυχαίνουμε θερμική ισορροπία) όταν

$$T_1 = T_2 \qquad (5.38)$$

Η σχέση αυτή είναι λοιπόν η συνθήκη θερμικής ισορροπίας.

Ας θεωρήσουμε τώρα το σύστημα καθώς πηγαίνει στην κατάσταση ισορροπίας χωρίς να 'χει φτάσει σ' αυτή. Τότε, καθώς περνάει ο χρόνος η εντροπία μεταβάλλεται αυξάνοντας συνεχώς, δηλαδή dS/dt > 0. Από την σχέση αυτή παίρνουμε

$$0 < \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{V,N} = \frac{\partial S}{\partial E_1}\frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)\frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{dE_1}{dt}$$

ή

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{dE_1}{dt} > 0 \qquad (5.39)$$

Έτσι θα έχουμε είτε $T_1 > T_2$, $dE_1/dt < 0$ είτε $T_2 > T_1$, $dE_1/dt > 0$. Στην πρώτη περίπτωση το σύστημα ① είναι αρχικά πιο θερμό και χάνει συνεχώς ενέργεια, ενώ στην δεύτερη περίπτωση συμβαίνει το αντίθετο. Και στις δυο περιπτώσεις το σύστημα με την μικρότερη θερμοκρασία κερδίζει ενέργεια, ενώ το σύστημα με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία χάνει ενέργεια.

* Προφανώς η σχέση 5.36 είναι δυνατή λόγω της εξ. 5.35. Η τελευταία είναι απόρροια της διατήρησης της ενέργειας.

Όταν η θερμοκρασία έχει οριστεί από τα πριν, όπως εδώ μέσω της εξίσωσης (5.37), τότε η θερμότητα μπορεί να οριστεί ως εκείνη η μορφή ενέργειας που ρέει από το θερμόμετρο προς το ψυχρότερο σύστημα, όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή. Αποδεικνύουμε έτσι τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο όπως διατυπώθηκε από τον Clausius (βλέπε εδάφιο 3.4).

Αλλά και η διατύπωση του νόμου αυτού από τους Kelvin - Plank αποδεικνύεται εύκολα. Πράγματι έστω ότι έχουμε μια θερμοδυναμική μηχανή που λειτουργεί κυκλικά και μετατρέπει εξ ολοκλήρου ένα ποσό θερμότητας σε μηχανικό έργο, όπως δείχνει το σχήμα 3.1. Το έργο αυτό δίνεται σ' ένα τρίτο σώμα Β κατά τέτοιο τρόπο που η εντροπία του δεν μεταβάλλεται (π.χ. για την ανύψωση του Β μέσα στο πεδίο βαρύτητας). Έτσι, μετά από ένα πλήρη κύκλο λειτουργίας της μηχανής η συνολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος θα είναι η μεταβολή της εντροπίας του λουτρού, δηλαδή

$$\Delta S_{\text{ολ}} = \Delta S_{\text{λουτρού}} = \frac{Q}{T_0} \qquad (5.40)$$

όπου Q η θερμότητα που απορροφήθηκε από το λουτρό και T_0 η σταθερή θερμοκρασία του. Αλλά επειδή το λουτρό χάνει θερμότητα θα έχουμε $Q < 0$. Αν λοιπόν $T_0 > 0$ τότε η διατύπωση των Kelvin - Plank είναι σωστή μιας και η (5.40) μας δίνει $\Delta S_{\text{ολ}} < 0$ *άτοπο.*

Σε όλα τα κλασικά συστήματα για δοσμένα V και N η εντροπία S(E, V, N) είναι αύξουσα συνάρτηση της ενέργειας, οπότε η απόλυτη θερμοκρασία T όπως ορίζεται από την (5.37) είναι πάντοτε θετική, $T > 0$. Σε κβαντικά όμως συστήματα αυτό μπορεί να μην ισχύει (κοίταξε εδ. 5.7). Στην περίπτωση αυτή η διατύπωση Kelvin - Plank δεν ισχύει.

Από την σχέση (5.37) μπορούμε τώρα εύκολα να υπολογίσουμε την θερμοκρασία του συστήματος των N ταλαντωτών του παραδείγματος 3 του εδαφίου 5.3. Πραγματικά από την 5.24 παίρνουμε.

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)\left(\frac{\partial \lambda}{\partial E}\right) = \frac{k}{\hbar\omega} \ln \frac{\lambda + N}{\lambda} = \frac{k}{\hbar\omega} \ln \frac{E_0 + \frac{N}{2}\hbar\omega}{E_0 - \frac{N}{2}\hbar\omega}$$

Από τη σχέση αυτή παίρνουμε

$$E = N \frac{h\omega}{2} \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad , \quad \beta = kT$$

και επομένως για τη μέση ενέργεια του ενός ταλαντωτή

$$\langle E_1 \rangle = \frac{E}{N} = \frac{h\omega}{2} \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Όταν $\hbar\omega/kT << 1$ τότε $\langle E_1 \rangle \to kT$. Αν $\hbar\omega >> kT$, $E_1 \approx (\hbar\omega)/2$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

β) Κινητό διάφραγμα – Μηχανική ισορροπία

Αν το διάφραγμα επιτρέπει εκτός από την ανταλλαγή ενέργειας και ανταλλαγή όγκου, είναι δηλαδή κινητό, τότε η συνθήκη ισορροπίας είναι η

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial V_1}\right)_{N_1,E_1} dV_1 = 0$$

ή

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_1,V_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_1,N_1} dV_1 = 0 \qquad (5.41)$$

Από την σχέση αυτή παίρνουμε ότι στην κατάσταση ισορροπίας θα ισχύει $T_1 = T_2$ και

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1,N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2,N_2} \qquad (5.42)$$

Τώρα δηλαδή εκτός της θερμοκρασίας υπάρχει και μια άλλη παράμετρος των δυο τμημάτων, η $(\partial S_i/\partial V_i)_{E_i,N_i}$, i = 1, 2, που εξισώνεται. Η παράμετρος αυτή μας χρησιμεύει για τον ορισμό της *πίεσης* P ενός συστήματος μέσω της σχέσης

$$P \underset{\text{ορ}}{\equiv} T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} \qquad (5.43)$$

Η συνθήκη λοιπόν μηχανικής ισορροπίας είναι η

$$P_1 = P_2 \qquad (5.44)$$

Τελείως ανάλογα όπως και προηγούμενα αποδεικνύεται ότι καθώς το σύστημα οδεύει προς την κατάσταση ισορροπίας θα έχουμε

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{E,N} = \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)\frac{dV_1}{dt} > 0 \qquad (5.45\alpha)$$

Συνεπώς όταν έχει ήδη αποκατασταθεί θερμική ισορροπία ($T_1 = T_2 = T$) θα πρέπει καθ' οδόν προς τη μηχανική ισορροπία να ισχύει

$$\frac{1}{T}(P_1 - P_2)\frac{dV_1}{dt} > 0 \qquad (5.45\beta)$$

Έτσι για $T > 0$ θα έχουμε είτε $P_1 > P_2$, $dV_1/dt > 0$ είτε $P_1 < P_2$, $dV_1/dt < 0$. Το σύστημα επομένως με τη μεγαλύτερη πίεση εκτονώνεται, ενώ εκείνο με τη μικρότερη συστέλλεται.

Στη θερμοδυναμική η σχέση (5.43) δεν αποτελεί προφανώς ορισμό της πίεσης αλλά συνέπεια των αξιωμάτων αυτής. (Κοίταξε σχ. 3.59).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

γ) Διαπερατό διάφραγμα – Χημική ισορροπία

Το διάφραγμα τώρα επιτρέπει και την ανταλλαγή σωματίων ανάμεσα στα δυο τμήματα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί για παράδειγμα όταν έχουμε ένα χημικό σύστημα το οποίο μπορεί να ακολουθήσει μια αμφίδρομη αντίδραση, όπως π.χ. μίγμα CO και O_2, το οποίο μας δίνει

$$2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$$

Αν λοιπόν η συγκέντρωση των πιο πάνω στοιχείων είναι διαφορετική στα δυο τμήματα ① και ② τότε θα έχουμε μέσω του περατού διαφράγματος μετάβαση μορίων από το ένα τμήμα στο άλλο, μέχρις ότου αποκατασταθεί χημική ισορροπία. Και σ' αυτή την περίπτωση η εντροπία του συστήματος θα γίνει μέγιστη.

Στην κατάσταση ισορροπίας θα έχουμε τώρα.

$$dS = \left\{\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2,N_2}\right\} dE_1 + \left\{\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1,N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2,N_2}\right\} dV_1$$

$$+ \left\{\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E_1,V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2,V_2}\right\} dN_1 = 0$$

ή $T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$ και

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E_1,V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2,V_2} \qquad (5.46)$$

Τώρα υπάρχει δηλαδή και μια τρίτη παράμετρος, η $(\partial S_1/\partial N_i)_{E_i,V_i}$, i = 1, 2, η οποία εξισώνεται στα δυο τμήματα του δοχείου. Η παράμετρος αυτή μας βοηθάει στο να ορίσουμε το *χημικό δυναμικό* μ ενός συστήματος* , μέσω της σχέσης

$$\mu \underset{\text{op}}{\equiv} -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} \qquad (5.47)$$

Η σχέση (5.47) παράχθηκε και στη θερμοδυναμική κατά τρόπο πάντως λιγότερο διαυγή (εξ. 3.60).

Ανακεφαλαιώνοντας λοιπόν έχουμε για τις συνθήκες ισορροπίας των δυο τμημάτων ① και ②

* Προφανώς το χημικό δυναμικό ορίζεται λόγω της διατήρησης του ολικού αριθμού σωματίων. Γενικά για κάθε εσωτερική συμμετρία ορίζεται μία διατηρούμενη ποσότητα και κατ' επέκταση ένα «χημικό» δυναμικό.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \quad \text{(θερμική ισορροπία)} \\ P_1 &= P_2 \quad \text{(μηχανική ισορροπία)} \\ \mu_1 &= \mu_2 \quad \text{(χημική ισορροπία)} \end{aligned} \tag{5.48}$$

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε τα εξής. Ένα απομονωμένο σύστημα περιγράφεται πλήρως όταν είναι γνωστή η εντροπία του ή ισοδύναμα το στατιστικό βάρος του ως συνάρτηση των μεταβλητών E, V, N. Από την εντροπία ορίζονται στη συνέχεια όλες οι άλλες θερμοδυναμικές μεταβλητές του συστήματος: θερμοκρασία T, πίεση P, και χημικό δυναμικό μ, μέσω των σχέσεων, (5.37), (5.43) και (5.47) αντίστοιχα. Ξέροντας κι αυτές τις μεταβλητές μπορούμε να υπολογίσουμε οποιαδήποτε άλλη ποσότητα θέλουμε. Οι μεταβλητές E, V, N είναι έτσι οι ανεξάρτητες μεταβλητές ενώ οι T, P, μ είναι οι εξαρτημένες. Η εντροπία ως συνάρτηση των E, V, N είναι, όπως λέμε, ένα *θερμοδυναμικό δυναμικό* με την έννοια ότι απ' αυτή προκύπτουν όλες οι ιδιότητες του συστήματος. Στην περίπτωση αυτή οι μεταβλητές E, V, N λέγονται *φυσιολογικές μεταβλητές*. Η εντροπία λοιπόν είναι ένα θερμοδυναμικό δυναμικό μόνο όταν είναι γνωστή σα συνάρτηση των φυσιολογικών της μεταβλητών. Όταν είναι συνάρτηση άλλων μεταβλητών δεν είναι θερμοδυναμικό δυναμικό και μπορεί να μην αρκεί για την περιγραφή του συστήματος που εξετάζουμε

5.6. Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής για απομονωμένα συστήματα

Σύμφωνα με όσα είπαμε στο προηγούμενο εδάφιο θα έχουμε

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN = \frac{1}{T}\{dE + PdV - \mu dN\} \tag{5.49}$$

όπου έγινε χρήση των (5.37), (5.43) και (5.48). Η (5.49) μας δείχνει αμέσως γιατί οι E, V, N είναι οι φυσιολογικές μεταβλητές της εντροπίας.

Ταυτίζοντας τώρα την E με την εσωτερική ενέργεια U ενός συστήματος η (5.49) γράφεται

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \tag{5.50}$$

Η σχέση αυτή μας δείχνει ότι η εσωτερική ενέργεια U είναι ένα άλλο θερμοδυναμικό δυναμικό του οποίου οι φυσιολογικές μεταβλητές είναι οι S, V, N. Αν ξέρουμε την U τότε από την (5.50) παίρνουμε για την πίεση, την θερμοκρασία και το χημικό δυναμικό

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} , \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} , \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \tag{5.51}$$

Οι σχέσεις αυτές βέβαια είναι ισοδύναμες με τις (5.37), (5.43) και (5.48).

Αργότερα θα δούμε ότι εκτός από την εντροπία και την εσωτερική ενέργεια υπάρχουν και άλλα θερμοδυναμικά δυναμικά.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Όταν ο αριθμός των μορίων ενός συστήματος μένει σταθερός, N = σταθ., τότε η (5.50) μας δίνει

$$TdS = dU + PdV \qquad (5.52)$$

Η σχέση αυτή αποτελεί μια επαναδιατύπωση του 2ου θερμοδυναμικού νόμου.

Για αντιστρεπτές μεταβολές ισχύει PdV = dW. Για τέτοιες μεταβολές, χρησιμοποιώντας και τον 1° θερμοδυναμικό νόμο, η (5.52) μας δίνει

$$dQ = TdS \qquad (5.53\alpha)$$

ή ολοκληρώνοντας

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \qquad (A \rightarrow B \text{ αντιστρεπτή}) \qquad (5.53\beta)$$

Αν η μεταβολή δεν είναι αντιστρεπτή, τότε θα έχουμε PdV > dW, ή

$$TdS > dU + dW = dQ$$

ή

$$dS > \frac{dQ}{T} \qquad (5.54)$$

Για απομονωμένο λοιπόν σύστημα γενικά θα έχουμε

$$\Delta S \geq 0 \qquad (5.55)$$

που είναι η ανισότητα του Clausius.

5.7. Αρνητικές απόλυτες θερμοκρασίες

Στα προηγούμενα κάναμε κάποια νύξη για εμφάνιση σε ορισμένα κβαντικά συστήματα αρνητικών απόλυτων θερμοκρασιών. Στο εδάφιο αυτό θα μελετήσουμε το φαινόμενο αυτό κάπως πιο αναλυτικά. Ας θεωρήσουμε ένα παραμαγνητικό υλικό που αποτελείται από N δίπολα και βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο **B**. Αν n από τα παραπάνω δίπολα δείχνουν προς τη θετική διεύθυνση, τότε το στατιστικό βάρος του συστήματος θα είναι

$$W(n, N) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}$$

Η εντροπία S θα δίνεται από τη σχέση

$$S(n) = k \ln W(N, n) = k \{ \ln N! - \ln n! - \ln (N-n)! \}$$

Εάν τα n και N είναι αρκετά μεγάλοι αριθμοί, η προσέγγιση του Stirling μας δίνει

$$S(n) = k \{ N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n) \} \qquad (5.56)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Κατά τα γνωστά η ενέργεια του συστήματος θα δίνεται από τη σχέση

$$E = -\eta\mu B + (N - n)\,\mu B = (N - 2n)\,\mu B \qquad (5.57\alpha)$$

Η θερμοκρασία του συστήματος θα βρεθεί από τη σχέση

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n}\frac{dn}{dE} = -\frac{k}{2\mu B}\ln\frac{N-n}{n} \qquad (5.58)$$

Απ' όπου παίρνουμε

$$n = \frac{N}{1+e^{-2x}} \qquad (5.59)$$

όπου $x = \mu B/kT$. Αντικαθιστώντας την τιμή αυτή του n στην (5.57α) έχουμε για την ενέργεια

$$E = -N\mu B \tanh x \qquad (5.57\beta)$$

Η μαγνητική ροπή m θα δίνεται τέλος από τη σχέση

$$m = \eta\mu - (N - n)\,\mu = (2n - N)\,\mu = N\mu \tanh x \qquad (5.60)$$

Για $x << 1$, δηλαδή για σχετικά μεγάλες θερμοκρασίες ή σχετικά ασθενή μαγνητικά πεδία, $\tanh x \approx x$ και

$$m = \frac{N\mu^2}{k}\frac{B}{T} \qquad (5.61\alpha)$$

που είναι ο νόμος του Curie. Στο όριο όπου $T \to \infty$ ή $B \to 0$ έχουμε λοιπόν $m = 0$, δηλαδή $n = N/2$ και το υλικό είναι αμαγνήτιστο. Για $x \to \infty$ $\tanh x \approx 1$ και

$$m = N\mu \qquad (5.61\beta)$$

Έχουμε δηλαδή πλήρη προσανατολισμό ή $n \approx N$. Όταν λοιπόν $T \to 0$ ή $B \to \infty$ όλα τα δίπολα είναι παράλληλα προς το μαγνητικό πεδίο και η μαγνήτιση του υλικού γίνεται μέγιστη.

Το ενδιαφέρον όμως στοιχείο δεν είναι τώρα η μαγνήτιση του υλικού αλλά η θερμοκρασία του. Έτσι από την (5.58) βλέπουμε ότι για $(N-n)/n > 1$ ή $n < N/2$ έχουμε $T < 0$, δηλαδή το σύστημά μας έχει αρνητική απόλυτη θερμοκρασία. Αυτό είναι άμεση συνέπεια του γεγονός ότι στο σύστημά μας η εντροπία δεν είναι πάντοτε αύξουσα συνάρτηση της ενέργειας E. Πράγματι από τις (5.56), (5.59) και (5.57β) παίρνουμε

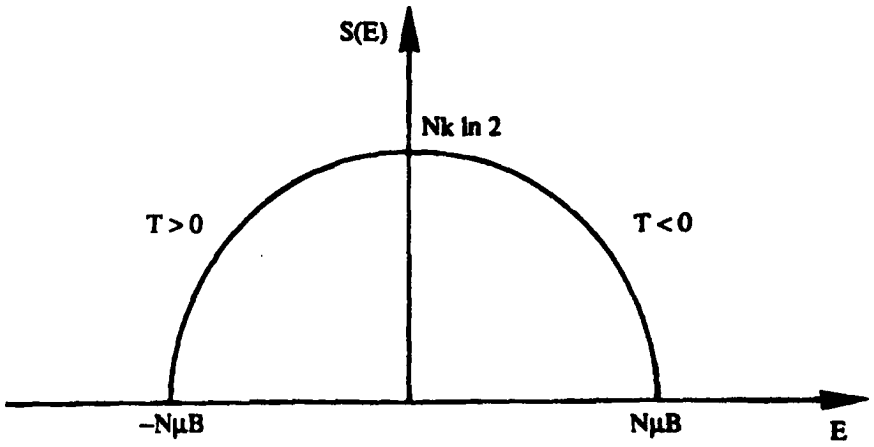
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

$$S(E) = Nk\left\{\ln 2 - \frac{1}{2}\left(1-\frac{E}{N\mu B}\right)\ln\left(1-\frac{E}{N\mu B}\right) - \frac{1}{2}\left(1+\frac{E}{N\mu B}\right)\ln\left(1+\frac{E}{N\mu B}\right)\right\}$$

$$= Nk\left\{\ln 2 - \frac{1}{2}(1-\varepsilon)\ln(1-\varepsilon) - \frac{1}{2}(1+\varepsilon)\ln(1+\varepsilon)\right\} \qquad (5.62)$$

όπου $\varepsilon = E/N\mu B$ και $-1 \le \varepsilon \le 1$. Παρατηρούμε ότι η $S(\varepsilon, N)$ είναι άρτια συνάρτηση της ε, και ότι

$$\frac{S(\varepsilon,N)}{Nk} = \begin{cases} \ln 2 & \varepsilon \to 0 \\ 0 & \varepsilon \to \pm 1 \end{cases}$$

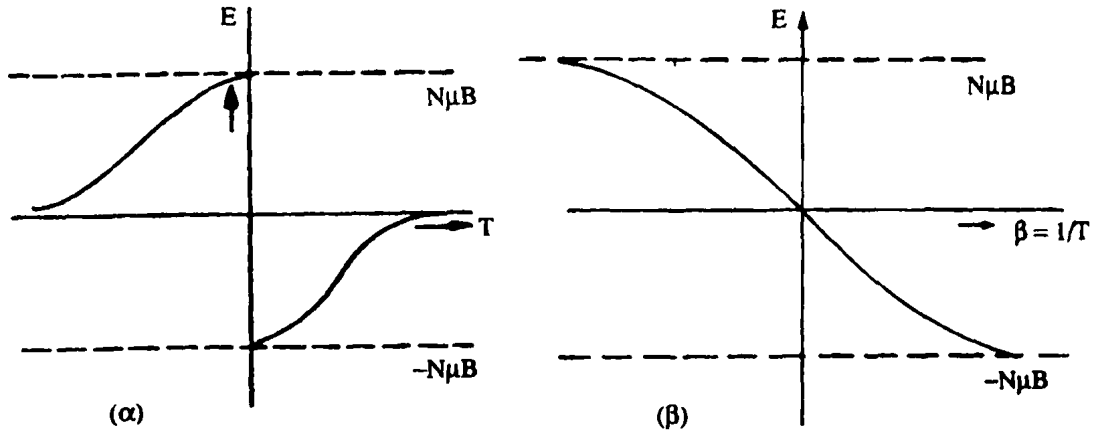


Σχήμα 5.9 Εξάρτηση της εντροπίας ενός παραμαγνητικού υλικού από την ενέργεια.

Έτσι για δοσμένα N και B η $S(\varepsilon)$ είναι αύξουσα συνάρτηση του ε στην περιοχή $-1 \le \varepsilon \le 0$, και φθίνουσα συνάρτηση στην περιοχή $0 \le \varepsilon \le 1$, όπως δείχνει το σχήμα (5.9). Στην δεύτερη αυτή περιοχή έχουμε την εμφάνιση τόσο θετικών όσο και αρνητικών απόλυτων θερμοκρασιών. Η εμφάνιση τέτοιων θερμοκρασιών είναι ένα καθαρά κβαντικό φαινόμενο και δεν απαντάται στην κλασική θερμοδυναμική.

Αν σχεδιάσουμε την ενέργεια E του παραμαγνητικού υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του T (ή της 1/T) παίρνουμε το διάγραμμα του σχήματος (5.10).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 5.10 Γραφική παράσταση της ενέργειας Ε του παραμαγνητικού υλικού σα συνάρτηση (α) της θερμοκρασίας Τ. (β) της ποσότητας 1/Τ (για θετικές και αρνητικές τιμές).

5.8. Μη απομονωμένα συστήματα

Αν το σύστημα το οποίο εξετάζουμε δεν είναι απομονωμένο αλλά βρίσκεται σε επαφή με άλλα συστήματα, τότε πολλά απ' όσα αναφέραμε παραπάνω αλλάζουν. Το πρώτο σημαντικό στοιχείο είναι ότι τώρα η αρχή της ισοπιθανότητας των μικροκαταστάσεων δεν ισχύει πια. Έτσι οι διάφορες μικροκαταστάσεις r = 1, 2,... στις οποίες μπορεί να βρεθεί το σύστημα έχουν διαφορετική πιθανότητα P_r να απαντηθούν.

Σκοπός της Στατιστικής Μηχανικής είναι να υπολογίσει την πιθανότητα P_r για κάθε μια μικροκατάσταση που είναι συμβιβαστή με τους περιορισμούς που καθορίζουν το σύστημα.

Αν υποθέσουμε ότι ξέρουμε με κάποιο τρόπο τις πιθανότητες αυτές P_r, τότε η εντροπία του συστήματος ορίζεται μέσα από τη σχέση

$$S \underset{\text{ορ}}{\equiv} -k \sum_r P_r \ln P_r \qquad (5.63)$$

Η σχέση αυτή μας δίνει την εντροπία ενός μη απομονωμένου φυσικού συστήματος, και είναι μια γενίκευση της εξίσωσης του Boltzmann (5.25). Πράγματι, αν το σύστημα είναι απομονωμένο θα έχουμε

$$P_r = \frac{1}{W(E, V, N)} \quad , \quad r = 1, 2, ..., W \qquad (5.64)$$

Συνεπώς η (5.63) γίνεται

$$S = -k \sum P_r \ln \frac{1}{W} = k \ln W \sum P_r = k \ln W$$

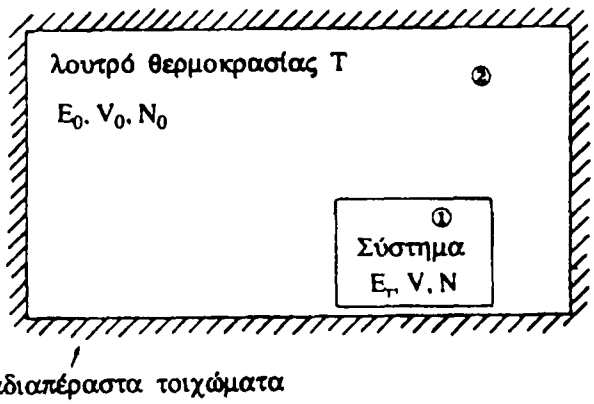
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μας δίνει δηλαδή την εξίσωση του Boltzmann, όπως θα έπρεπε. Καθώς θα δούμε αργότερα η σχέση (5.63) μπορεί να προκύψει από την (5.25) χρησιμοποιώντας μια κατάλληλη συλλογή συστημάτων.

Εφόσον το σύστημα που εξετάζουμε δεν είναι απομονωμένο είναι λογικό να περιμένουμε ότι η πιθανότητα P_r θα εξαρτάται από το είδος της αλληλεπίδρασης που αναπτύσσεται ανάμεσα σ' αυτό και τα συστήματα με τα οποία έρχεται σε επαφή. Το είδος της αλληλεπίδρασης θα καθορίσει παραπέρα και το ποιες είναι οι ανεξάρτητες μεταβλητές που περιγράφουν το σύστημα, συναρτήσει των οποίων θα οριστούν οι υπόλοιπες. Στην συνέχεια θα υπολογίσουμε την πιθανότητα P_r και τις κατάλληλες αυτές μακροσκοπικές μεταβλητές στην περίπτωση που το σύστημα ανταλλάσσει μόνο ενέργεια με το περιβάλλον.

5.9. Ισορροπία συστήματος σε λουτρό θερμότητας. Κατανομή Boltzmann

Θα θεωρήσουμε ένα σύστημα που δεν ανταλλάσσει ούτε όγκο ούτε σωμάτια με άλλα συστήματα. Έχει επομένως σταθερό αριθμό σωματίων N και καθορισμένο όγκο V. Το σύστημα όμως μπορεί να ανταλλάσσει ενέργεια με τα άλλα συστήματα. Στην γενική περίπτωση η αντιμετώπιση μιας τέτοιας κατάστασης είναι αρκετά δύσκολη. Το όλο, όμως, πρόβλημα απλοποιείται σημαντικά στην πολύ ενδιαφέρουσα περίπτωση που το σύστημα που μας ενδιαφέρει είναι σε επαφή με ένα λουτρό θερμότητας, όπως δείχνει το σχήμα 5.11.



Σχήμα 5.11 Σχηματική παράσταση ενός συστήματος με ενέργεια E_r όγκο V και αριθμό σωματίων N μέσα σε λουτρό θερμότητας. E_0, V_0, N_0 είναι η ολική ενέργεια, ο ολικός όγκος και ο ολικός αριθμός των σωματίων του ενιαίου συστήματος αντίστοιχα.

Υπενθυμίζουμε ότι το λουτρό θερμότητας είναι ένα σύστημα που ενώ ανταλλάσσει θερμότητα με τα συστήματα που έρχονται σ' επαφή μαζί του, εν τούτοις η θερμοκρασία του παραμένει σταθερή. Αυτό συμβαίνει αν το λουτρό αυτό είναι πολύ πιο μεγάλο σε σχέση με τα συστήματα με τα οποία έρχεται σε επαφή. Η ατμόσφαιρα μιας πόλης, η μια μεγάλη θαλάσσια περιοχή είναι παραδείγματα λουτρών θερμότητας.

Στην ουσία επομένως έχουμε να κάνουμε με δυο υποσυστήματα που χωρίζονται με ένα διαθερμικό διάφραγμα, και στο σύνολό τους αποτελούν ένα απομονωμένο σύστημα. Το πρόβλημα αυτό το εξετάσαμε στο εδάφιο 5.4. Ας δούμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τώρα τι ιδιαιτερότητες παρουσιάζει το παραπάνω πρόβλημα στην περίπτωση που το ένα από τα δυο υποσυστήματα (το λουτρό θερμότητας) είναι πολύ πιο μεγάλο από τ' άλλο.

Έστω E_0, V_0, N_0, η ενέργεια, ο όγκος και ο αριθμός των σωματίων αντίστοιχα του ενιαίου συστήματος (λουτρό θερμότητας – σύστημα που μας ενδιαφέρει). Προφανώς οι παράμετροι αυτοί παραμένουν σταθερές. Το ενιαίο σύστημα θα χαρακτηρίζεται από ένα σύνολο W_0 μικροκαταστάσεων, όλες τους συμβιβαστές με τις τιμές E_0, V_0, N_0. Το W_0 είναι δηλαδή το στατιστικό βάρος του ενιαίου συστήματος. Αν W_λ και W_Σ είναι τα στατιστικά βάρη του λουτρού θερμότητας και του συστήματος Σ αντίστοιχα, τότε θα έχουμε

$$W(E_0, V_0, N_0) = W_\lambda (E_0 - E, V_0 - V, N_0 - N)\, W_\Sigma (E, V, N)$$

Η σχέση αυτή μας δείχνει ότι το στατιστικό βάρος του συνολικού συστήματος που αντιστοιχεί σε μια δεδομένη μικροκατάσταση E_r, V, N του συστήματος Σ, θα είναι ίση με το στατιστικό βάρος του λουτρού θερμότητας. Δηλαδή

$$W(E_0, V_0, N_0, E_r, V, N) = W_\lambda (E - E_r, V_0 - V, N_0 - N)$$

Έχουμε υποθέσει ότι οι W_0 μικροκαταστάσεις αριθμούνται κατά κάποιο τρόπο και δηλώνονται από ένα δείκτη r που παίρνει τις τιμές r = 1, 2, ... E_r, r = 1, 2, ... είναι οι ενέργειες που αντιστοιχούν σε κάθε μικροκατάσταση. Επιπλέον υποθέτουμε ότι οι διάφορες μικροκαταστάσεις διατάσσονται με κάποιο τρόπο, π.χ. σύμφωνα με τις ενέργειές τους, δηλ.

$$E_1 \le E_2 \le \ldots \le E_r \le \ldots$$

Η πιθανότητα P_r επομένως να απαντηθεί το σύστημα Σ σε μια μικροκατάσταση r θα είναι ανάλογη του στατιστικού βάρους του λουτρού $W_\lambda (E - E_r, V_0 - V, N_0 - N)$. Δηλαδή

$$P_r = C'\, W_\lambda (E_0 - E_r, V_0 - V, N_0 - N) \qquad (5.65)$$

όπου C΄ μια σταθερά για δοσμένα T, V, N. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Boltzmann (5.25) η (5.65) γίνεται

$$P_r = C' \exp\left\{\frac{S_\lambda (E_0 - E_r, V_0 - V, N_0 - V}{k}\right\} \qquad (5.66)$$

Επειδή το σύστημα Σ είναι πολύ μικρό σε σχέση με το λουτρό, θα έχουμε $E_r << E_0$ ή $E_\lambda = E_0 - E_r \approx E_0$, όπου E_λ η ενέργεια του λουτρού. Μπορούμε επομένως να αναπτύξουμε την S_λ σε μια σειρά Taylor, ως εξής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$S_\lambda (E_0-E_r) = S_\lambda (E_0-E_r)|_{E_r=0} + \frac{E_r}{1!}\left|\frac{\partial S_\lambda (E_0 - E_r)}{\partial E_r}\right|_{E_r=0} + \frac{E_r^2}{2!}\left|\frac{\partial^2 S_\lambda (E_0 - E_r)}{\partial E_r^2}\right|_{E_r=0} + \ldots$$

αλλά

$$\left.\frac{\partial\, S_\lambda (E_0 - E_r)}{\partial\, E_r}\right|_{E_r=0} = \frac{\partial S_\lambda (E_0 - E_r)}{\partial\,(E_0 - E_r)} \cdot \left.\frac{\partial\,(E_0 - E_r)}{\partial\, E_r}\right|_{E_r=0} = -\frac{\partial S_\lambda (E_0)}{\partial E_0}$$

κ.λπ. Συνεπώς

$$S_\lambda (E_0-E_r) = S_\lambda (E_0) - \frac{E_r}{1!}\frac{\partial S_\lambda (E_0)}{\partial E_0} + \frac{E_r^2}{2!}\frac{\partial^2 S_\lambda (E_0)}{\partial\, E_0^2} + \ldots$$

Αλλά, επειδή, όπως είπαμε, $E_r << E_0$ οι δυο πρώτοι όροι μας αρκούν στο παραπάνω ανάπτυγμα. Έτσι

$$S_\lambda (E - E_r) \approx S_\lambda (E_0) - \frac{E_r}{T} \qquad (5.67)$$

όπου σύμφωνα με την εξ. (5.37)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_\lambda (E_0)}{\partial E_0}$$

Παίρνουμε λοιπόν τελικά

$$P_r = C' \exp\left\{\frac{S_\lambda (E_0)}{k} - \frac{E_r}{kT}\right\} = C \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) \qquad (5.68)$$

όπου C μια καινούρια σταθερά. Απαιτούμε τώρα οι P_r να είναι κανονικοποιημένες, δηλαδή

$$\sum P_r = 1$$

οπότε θα έχουμε για την C

$$\frac{1}{C} = \sum_r e^{-E_r/kT} = Z\,(T, V, N) \qquad (5.69)$$

Η ποσότητα Z (T, V, N) ονομάζεται **συνάρτηση επιμερισμού** και είναι μια από τις πιο βασικές ποσότητες της στατιστικής μηχανικής. Με την εισαγωγή της συνάρτησης επιμερισμού η πιθανότητα P_r γράφεται

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-E_r/kT} \qquad (5.70)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Όπως βλέπουμε η P_r ελαττώνεται, για δοσμένη θερμοκρασία T, καθώς η ενέργεια E_r της μικροκατάστασης αυξάνει. Συνεπώς **οι μεγάλες ενέργειες έχουν μικρότερη πιθανότητα να απαντηθούν.**

Η κατανομή πιθανοτήτων των μικροκαταστάσεων r που δίνεται από την (5.70) ονομάζεται **κατανομή Boltzmann**.

$$S = k \sum_r P_r \ln P_r = -k \sum_r P_r \left(\frac{E_r}{kT} - \ln Z \right) = k \ln Z + \frac{k}{\beta Z} \sum_r E_r \exp(-\beta E_r)$$

$$S = k \ln Z - \frac{k}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad , \quad \beta = \frac{1}{kT} \Rightarrow S = k \left(\ln z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

για πλήρη περιγραφή κοίταξε εδ. 5.11.

Θα δώσουμε τώρα κάποια παραδείγματα της κατανομής Boltzmann.

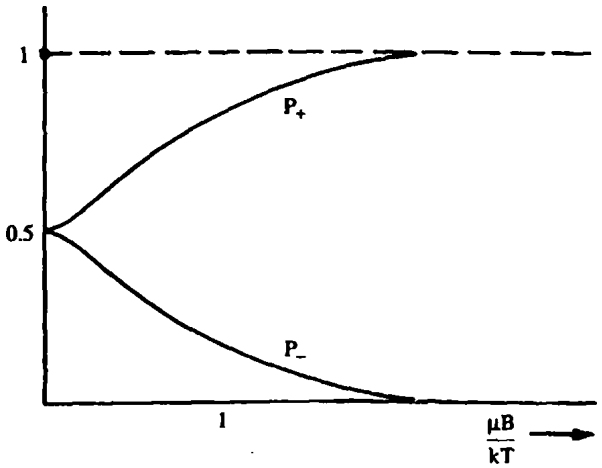
Παράδειγμα 1. Το πρόβλημα δυο ενεργειακών καταστάσεων

Αν θεωρήσουμε ένα παραμαγνητικό διπολικό μόριο, τότε η πιθανότητα P_+ να είναι το μόριο προσανατολισμένο παράλληλα στο μαγνητικό πεδίο B είναι σύμφωνα με την (5.70) ίση με

$$P_+ = \frac{e^x}{e^x + e^x} \quad , \quad x = \frac{\mu B}{kT} \qquad (5.71\alpha)$$

ενώ η πιθανότητα $P_- = 1 - P_+$ να είναι προσανατολισμένο αντίθετα είναι ίση με

$$P_- = \frac{e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \qquad (5.71\beta)$$



Σχήμα 5.12 Η μεταβολή των πιθανοτήτων P_+ και P_- σα συνάρτηση του $x = \mu B/kT$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η συνάρτηση επιμερισμού του ενός μορίου είναι $Z_1 = e^x + e^{-x}$. Στο σχήμα (5.12) δείχνουμε την μεταβολή των P_+ και P_- ως συνάρτηση του x. Όπως βλέπουμε, όταν $x \to 0$ τότε $P_+ = P_- = 1/2$. Έχουμε δηλαδή έναν τυχαίο προσανατολισμό. ($x \to 0$ σημαίνει είτε $B \to 0$, είτε $T \to \infty$, είτε και τα δυο μαζί). Αντίθετα, όταν $x \to \infty$ οι P_+ και P_- έχουν διαφορετικές συμπεριφορές. Έχουμε συγκεκριμένα:

$$P_+ \underset{x\to\infty}{\to} 1 \quad \text{και} \quad P_- \underset{x\to\infty}{\to} 0$$

($x \to \infty$ σημαίνει είτε $B \to \infty$, είτε $T \to 0$ είτε και τα δυο μαζί).

Προφανώς, για N μόρια που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ, η πιθανότητα P να έχουμε n μόρια προσανατολισμένα παράλληλα στο B θα είναι

$$P_n = \binom{N}{n} \frac{e^{nx}\, e^{-(N-n)x}}{\left(e^x + e^{-x}\right)^N} \qquad (5.72)$$

Τα πιο πάνω ισχύουν για κάθε πρόβλημα με δυο ενεργειακές καταστάσεις ε_1 και ε_2 διαθέσιμες σε μη αλληλεπιδρώντα σωμάτια.

Παράδειγμα 2. Γήινη ατμόσφαιρα

Μια πρακτική εφαρμογή της (5.70) μπορούμε να έχουμε όταν θέλουμε να υπολογίσουμε την καθ' ύψος κατανομή των σωματίων στην γήινη ατμόσφαιρα.

Βέβαια για να έχουμε κάποια ποσοτικά αποτελέσματα θα χρειαστεί να κάνουμε κάποιες προσεγγίσεις όπως π.χ. ότι η ατμόσφαιρα είναι ισόθερμη, και ότι το γήινο βαρυτικό πεδίο είναι ομογενές. Η ενέργεια ε ενός μορίου της ατμόσφαιρας θα δίνεται από την σχέση

$$\varepsilon = mg\, z + \varepsilon_{\kappa\iota\nu} \approx mg\, z + \frac{3}{2}\, kT$$

όπου z το ύψος στο οποίο βρίσκεται το μόριο, m η μάζα του και T η σταθερή θερμοκρασία της ατμόσφαιρας. Επειδή η κινητική ενέργεια ενός μορίου είναι κατά μέσον όρο σταθερή μπορούμε να την αγνοήσουμε. (Σε θερμοκρασία T = 283 °K μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου αέρα (N_2) είναι περίπου ίση με 6×10^{-14} erg. Της ίδιας τάξης μεγέθους ($\approx 2.5 \times 10^{-14}$ erg) είναι και η δυναμική ενέργεια του μορίου σε ύψος z = 5 Km).

Η πιθανότητα P(z) dz να βρούμε ένα σωμάτιο της ατμόσφαιρας σε ύψος μεταξύ z και z + dz είναι ίση με

$$P(z)\, dz = \frac{e^{-mg\, z\beta}\, dz}{\int_0^\infty e^{-mg\, z\beta}\, dz} = \frac{e^{-mg\, z\beta}\, dz}{\frac{kT}{mg}}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα η σχετική πιθανότητα να βρούμε ένα σωμάτιο σε δοσμένο όγκο στα ύψη z = 0 και z = z είναι ίση με

$$\frac{P(z)}{P(0)} = e^{-mg\,z\,\beta}$$

Έτσι, αν ρ_0 είναι η πυκνότητα στην επιφάνεια της θάλασσας, σε ύψος z η πυκνότητα θα είναι ίση με

$$\rho(z) = \rho_0\, e^{-mg\,z\,\beta}$$

Φτάνοντας σε ύψος $z_0 = \frac{kT}{mg}$ βλέπουμε ότι η πυκνότητα έχει γίνει ίση με

$$\rho(z_0) = \frac{\rho_0}{e}$$

Για $m = 5 \times 10^{-23}$ gr, που είναι η τυπική μάζα ενός μορίου της ατμόσφαιρας, και T = 300 °K (= 27 °C), παίρνουμε $z_0 \approx 10$ Km.

Ξαναγυρίζοντας στην θεωρητική περιγραφή σημειώνουμε πως είναι ενδιαφέρον να εξετάσουμε μια πολύ συχνή στα κβαντομηχανικά συστήματα περίπτωση, όπου έχουμε εκφυλισμό. Στην περίπτωση αυτή, αν $g(E_r)$ μικροκαταστάσεις έχουν ενέργεια E_r, τότε είναι εύκολο να δει κανένας ότι οι εξισώσεις (5.70) και (5.69) γίνονται

$$P(E_r) = \frac{g(E_r)}{Z}\, e^{-E_r/kT} \qquad (5.73)$$

$$Z = \sum_{E_r} g(E_r) e^{-E_r/kT} \qquad (5.74)$$

Η απλούστερη περίπτωση εκφυλισμού εμφανίζεται όταν όλες οι μικροκαταστάσεις ενός συστήματος που αντιστοιχούν σε μια μακροκατάσταση είναι εκφυλισμένες. Τότε στην εξίσωση (5.74) η άθροιση γίνεται ως προς τις μακροκαταστάσεις (κοίταξε το παράδειγμα του επομένου εδάφιου). Η ποσότητα $g(E_r)$ που μετρά τον εκφυλισμό της ενέργειας E_r είναι τότε ταυτόχρονα και το στατιστικό βάρος της αντίστοιχης μακροκατάστασης.

5.10. Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz

Κατά την μελέτη του απομονωμένου συστήματος είδαμε ότι η εντροπία S (U, V, N) και η εσωτερική ενέργεια U (S, V, N) αποτελούν θερμοδυναμικά δυναμικά, δηλαδή. περιγράφουν πλήρως ένα θερμοδυναμικό σύστημα. Τα θερ-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μοδυναμικά αυτά δυναμικά δεν είναι πολύ πρακτικά γιατί υποθέτουν ως ανεξάρτητες μεταβλητές τις σχετικά πολύπλοκες παραμέτρους U και S αντίστοιχα. Θα δούμε τώρα ότι με τη βοήθεια των εξισώσεων(5.65) και (5.70) μπορούμε να εισάγουμε ένα βολικότερο θερμοδυναμικό δυναμικό, *την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz F.*
Η εξίσωση (5.70) μας δίνει

$$\ln P_r = -\frac{E_r}{kT} - \ln Z \qquad (5.75)$$

οπότε

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r = k \sum_r P_r \ln Z + \frac{1}{T} \sum_r E_r P_r$$

ή

$$S = k \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \qquad (5.76)$$

όπου έγινε χρήση του ορισμού της μέσης τιμής ενός μεγέθους (κοίταξε εδάφιο 1.8). Άρα

$$-k\,T \ln Z = \langle E \rangle - TS \qquad (5.77)$$

Θέτοντας $U = \langle E \rangle$ = εσωτερική ενέργεια ορίζουμε την ελεύθερη ενέργεια F (V, T, N) ως εξής

$$F \equiv -kT \ln Z \qquad (5.78)$$

Τότε η εξ. (5.77) γράφεται

$$F = U - TS \qquad (5.79\alpha)$$

Παρατηρούμε ότι η (5.78β) μπορεί να γραφεί και ως εξής:

$$F = U - SU_S \quad , \qquad \text{όπου} \qquad U_S = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \qquad (5.79\beta)$$

δηλαδή σε μια τέτοια μορφή ώστε να αναγνωρίζεται *ως μετασχηματισμός* Legendre. Αποτέλεσμα του μετασχηματισμού αυτού είναι ότι η συνάρτηση F (V, T, N) είναι ένα θερμοδυναμικό δυναμικό με «φυσιολογικές» μεταβλητές V, T, N. (κοίταξε και εδ. 4.3). Τούτο συμβαίνει καθ' όσον η ποσότητα:

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

είναι τέλειο διαφορικό. Επειδή έχουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

παίρνουμε τελικά:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \qquad (5.80)$$

απ' όπου φαίνεται ότι οι φυσιολογικές μεταβλητές της F είναι οι T, V, N.

Όταν η F είναι γνωστή ως συνάρτηση των φυσιολογικών της μεταβλητών (T, V, N) εύκολα προκύπτουν όλες οι ιδιότητες του συστήματος. Πραγματικά από την (5.87) παίρνουμε

$$S = -F_T \quad , \quad P = -F_V \quad , \quad \mu = F_N \qquad (5.81)$$

Συνεπώς η συνάρτηση F, ή ελεύθερη ενέργεια Helmholtz, όταν είναι γνωστή σαν συνάρτηση των T, V και N δηλ. F = F (T, V, N), αποτελεί ένα άλλο θερμοδυναμικό δυναμικό. Τούτο είναι βολικότερο από την U (S, V, N) καθόσον δεν περιέχει την κάπως στρυφνή παράμετρο S (εντροπία) ως ανεξάρτητη μεταβλητή.

Σαν συμπέρασμα λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι: Όταν η συνάρτηση επιμερισμού Z (T, V, N) είναι γνωστή, η θερμοδυναμική περιγραφή του συστήματος είναι πλήρης καθόσον από αυτή υπολογίζεται μέσω της (5.85α) το θερμοδυναμικό δυναμικό της ελεύθερης ενέργειας.

Βασικός λοιπόν στόχος της στατιστικής μηχανικής είναι ο υπολογισμός της συνάρτησης επιμερισμού Z (V, T, N) από την μικροσκοπική περιγραφή του συστήματος, δηλαδή από τις ιδιοενέργειες και τις πιθανές μικροκαταστάσεις αυτού.

Μιας και όπως είπαμε η συνάρτηση επιμερισμού χρησιμοποιείται για την πλήρη θερμοδυναμική περιγραφή ενός συστήματος, είναι απαραίτητο να δούμε πως αυτή εξαρτιέται από τις μεταβλητές T, V, N. Από την εξίσωση (5.69) φαίνεται καθαρά ότι η συνάρτηση επιμερισμού είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η εξάρτησή της από τον αριθμό των μορίων N είναι επίσης σχετικά προφανής, καθόσον ο ολικός αριθμός των μικροκαταστάσεων είναι συνάρτηση του N. Η εξάρτηση όμως από άλλες μακροσκοπικές μεταβλητές (όγκος κλπ.) είναι έμμεση και δεν φαίνεται.

Μπορεί όμως εύκολα να αποδειχθεί (κοίταξε εδ. 10.1) από το ότι κβαντομηχανικά οι ιδιοενέργειες E_r του συστήματος εξαρτώνται από τις μεταβλητέ αυτές. Σαν την πιο απλή περίπτωση θα θεωρήσουμε ένα κβαντομηχανικό σωμάτιο που κινείται ελεύθερα, στο χώρο ενός κύβου ακμής L. Τότε ξέρουμε ότι οι ιδιοενέργειές του είναι:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8mL^2} \underbrace{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)}_{n^2} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} n^2 \qquad (5.82)$$

όπου n_1 , n_2 , n_3 , ακέραιοι θετικοί. Άρα και η εξάρτηση από τον όγκο αποδεικνύεται. Επίσης γνωρίζουμε ήδη ότι οι ιδιοενέργειες ενός παραμαγνητικού υλι-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

κού μέσα σε μαγνητικό πεδίο εξαρτώνται από το μαγνητικό πεδίο. Άρα στην περίπτωση αυτή η συνάρτηση επιμερισμού εξαρτάται και από το Β.

Θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι *η κατανομή Boltzmann* είναι μια *τελείως γενική κατανομή*. Παρήχθηκε για τα συστήματα τα οποία βρίσκονται σε επαφή με ένα λουτρό θερμότητας με την προϋπόθεση ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ λουτρού και συστήματος είναι σχετικά μικρή συγκρινόμενη με τις ιδιοενέργειες του συστήματος και ότι οι ενέργειες E_r είναι πολύ μικρότερες από την ενέργεια του λουτρού.

Τελειώνοντας να σημειώσουμε ότι η εξίσωση (5.80) δίνει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ δυο γειτονικών καταστάσεων (T, V, N) και (T + dT, V + dV, N + dN) του συστήματος. Αν υποθέσουμε τώρα ότι μια απειροστή μεταβολή του συστήματος είναι ισόθερμη (dT = 0) και επίσης δεν συνοδεύεται από μεταβολή του αριθμού των σωματίων (dN = 0) τότε η (5.80) μας δίνει

$$dF = -P\,dV \leq -dW \qquad (5.83\alpha)$$

ή

$$F_1 - F_2 \geq W\,(1 \rightarrow 2) \qquad (5.83\beta)$$

όπου W (1 → 2) το μηχανικό έργο σε μια μεταβολή 1 → 2. Δηλαδή η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ορίζει το μέγιστο έργο που μπορεί να δώσει ισόθερμα ένα σύστημα.

5.11. Υπολογισμός της συνάρτησης επιμερισμού

Ο υπολογισμός της συνάρτησης επιμερισμού Z (T, V, N) είναι ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα, γιατί περιγράφει πλήρως ένα θερμοδυναμικό σύστημα. Στο παράδειγμα 1 που θεωρήσαμε στο προηγούμενο εδάφιο οι δυνατές τιμές του r ήταν μόνο δυο. Αυτή όμως είναι μια πολύ απλή περίπτωση. Συνήθως το r παίρνει πολλές τιμές, ακόμη και άπειρες. Έτσι η άθροιση μπορεί να γίνει μόνο σε ειδικές περιπτώσεις.

Ένα στοιχείο που διευκολύνει πολύ τον υπολογισμό της συνάρτησης επιμερισμού είναι και το εξής. Αν το σύστημα Σ μπορεί να διαιρεθεί σε δυο διακρίσιμα υποσυστήματα Α και Β τα οποία δεν αλληλεπιδρούν, η συνάρτηση επιμερισμού δίνεται από τη σχέση

$$Z = Z_A\,Z_B \qquad (5.84)$$

όπου Z_A , Z_B οι συναρτήσεις επιμερισμού των υποσυστημάτων Α και Β αντίστοιχα. Αν το σύστημά μας παραπέρα διαιρείται σε περισσότερα υποσυστήματα Α, Β, Γ, ..., όλα διακρίσιμα μεταξύ τους που δεν αλληλεπιδρούν, τότε η (5.84) γενικεύεται και παίρνουμε

$$Z = Z_A \cdot Z_B \cdot Z_\Gamma \ldots \qquad (5.85)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Θα αποδείξουμε τώρα την (5.86). Έστω ότι οι μικροκαταστάσεις του υποσυστήματος Α έχουν ενέργεια $E_{\alpha r}$, r = 1, 2, ..., και είναι διατεταγμένες έτσι ώστε

$$E_{\alpha 1} \leq E_{\alpha 2} \leq E_{\alpha 3} \leq ... \leq E_{\alpha r} \leq ...$$

Αντίστοιχα οι μικροκαταστάσεις του υποσυστήματος Β έχουν ενέργεια $E_{\beta r}$, r = 1, 2, ..., διατεταγμένες έτσι ώστε

$$E_{\beta 1} \leq E_{\beta 2} \leq E_{\beta 3} \leq ... \leq E_{\beta r} \leq ...$$

Η ολική ενέργεια του ενιαίου συστήματος όταν τα δυο υποσυστήματα βρίσκονται στις μικροκαταστάσεις α_r και β_r αντίστοιχα θα είναι ίση με

$$E_r = E_{\alpha r} + E_{\beta r} + E_{\alpha\lambda\lambda.} \qquad (5.86)$$

όπου ο δείκτης r χαρακτηρίζει μια μικροκατάσταση του ενιαίου συστήματος και αντιστοιχεί στους δυο δείκτες α_r και β_r, και $E_{\alpha\lambda\lambda.}$ η ενέργεια αλληλεπίδρασης. Επειδή όμως έχουμε δεχτεί ότι η τελευταία αυτή είναι αμελητέα σε σχέση με τους άλλους δυο όρους, η συνάρτηση επιμερισμού του ενιαίου συστήματος θα είναι

$$Z = \sum_r e^{-E_r/kT} = \sum_{\alpha_r,\beta_r} e^{-(E\alpha_r + E\beta_r)/kT} = \sum_{\alpha_r} e^{-E\alpha_r/kT} \sum_{\beta_r} e^{-E\beta_r/kT} = Z_A Z_B$$

Όμοια για τις αντίστοιχες πιθανότητες θα έχουμε

$$P(r) = P(\alpha_r , \beta_r) = \frac{e^{-(E\alpha r + E\beta r)}}{\frac{kT}{Z_A Z_B}} = P_A(\alpha_r) P_B(\beta_r) \qquad (5.87)$$

Σύμφωνα με όσα έχουμε πει στο εδάφιο (1.8) η εξίσωση (5.87) εκφράζει τη στατιστική ανεξαρτησία των υποσυστημάτων Α και Β. Η στατιστική ανεξαρτησία είναι βέβαια συνέπεια του γεγονότος ότι $E_{\alpha\lambda\lambda.} \approx 0$. Συνεχίζοντας με τον ίδιο τρόπο για περισσότερα υποσυστήματα Α, Β, Γ... προκύπτει η 5.85.

Στην περίπτωση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί η (5.85) ο υπολογισμός της συνάρτησης επιμερισμού απλοποιείται σημαντικά, μιας και αποφεύγεται μια αρκετά μεγάλη άθροιση ως προς όλες τις μικροκαταστάσεις του ενιαίου συστήματος. Για Ν διακρίσιμα σωμάτια έχουμε

$$Z = (Z_1)^N \qquad (5.88)$$

δηλαδή αρκεί να βρεθεί η συνάρτηση επιμερισμού ενός σωματίου. Τούτο σε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πολλές περιπτώσεις είναι αρκετά εύκολο, όπως φαίνεται από τα πιο κάτω παραδείγματα.

Παράδειγμα 3: Παραμαγνητικό δίπολο

Να βρεθεί η συνάρτηση επιμερισμού του συστήματος των N-διπόλων του εδαφίου 1.3.

Με βάση τα όσα είπαμε παραπάνω, επειδή τα N δίπολα είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, αν Z_1 είναι η συνάρτηση επιμερισμού του ενός απ' αυτά, η συνάρτηση επιμερισμού Z του συστήματος των N διπόλων θα είναι

$$Z = (Z_1)^N$$

Αλλά θα έχουμε

$$Z_1 = e^{-\mu B/kT} + e^{\mu B/kT} = e^x + x^{-x}$$

όπου $x = \mu B/kT$. Άρα

$$Z = (e^x + x^{-x})^N$$

Στην παραπάνω σχέση θα φθάναμε και αν πηγαίναμε να υπολογίσουμε την Z απευθείας και όχι μέσω της (5.77β). Πράγματι, αν n δίπολα δείχνουν επάνω και N–η κάτω, τότε η συνάρτηση επιμερισμού θα δίνεται από την σχέση

$$Z = \sum_n g_n e^{-E_n/kT} = \sum_n \binom{N}{n} e^{-(n-2n)x} = (e^x + x^{-x})^N \qquad (5.89\alpha)$$

όπου g_n είναι ο εκφυλισμός της στάθμης E_n.
Η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος θα είναι ίση με

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln (e^x + e^{-x})$$

Η εντροπία S βρίσκεται από την (5.88)

$$S = -F_T = Nk \ln (e^x + e^{-x}) - Nkx \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad \text{ή}$$

$$S = kN \{\ln (2 \cosh x) - x \tanh x\} \qquad (5.89\beta)$$

Παρατηρούμε από τη σχέση αυτή ότι

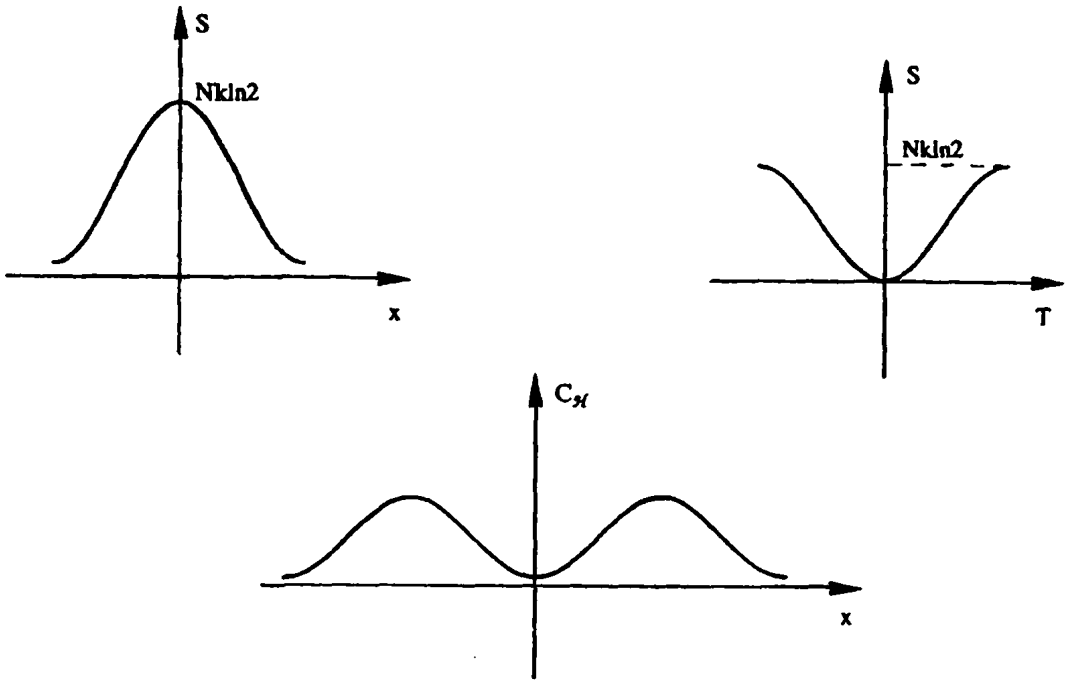
$$\underset{T\to 0}{S \to 0} \quad , \quad \underset{T\to \pm\infty}{S \to} Nk\ln 2 \neq 0$$

Επίσης για τη θερμοχωρητικότητα $C_{\mathcal{H}}$ θα έχουμε

$$C_{\mathcal{H}} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\mathcal{H}} = -x\frac{dS}{dx} = Nk\left(\frac{x}{\cosh x}\right)^2$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η μεταβολή των S και $C_{\mathcal{H}}$ σα συνάρτηση του x ή του T δείχνεται στο σχήμα 5.13.



Σχήμα 5.13. Η μεταβολή των S και $C_{\mathcal{H}}$ ως συνάρτηση του x ή του T. Σημειώστε ότι η απόλυτη θερμοκρασία παίρνει τόσο θετικές όσο και αρνητικές τιμές.

Για την μέση ενέργεια του συστήματος παίρνουμε

$$\langle E\rangle = F + TS = -N\mu B \tanh x = N\langle E_1\rangle \qquad (5.90)$$

Ενώ για την μέση μαγνήτιση έχουμε

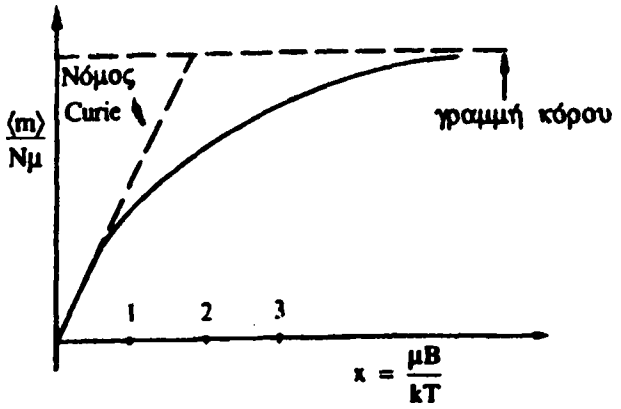
$$\langle m\rangle = -\frac{\langle E\rangle}{B} = N\mu \tanh x \qquad (5.91)$$

Η σχέση αυτή προκύπτει και ως εξής

$$\langle m\rangle = N\langle m_1\rangle = N\left(\mu\frac{e^{+x}}{e^{x}+e^{-x}} - \mu\frac{e^{-x}}{e^{x}+e^{-x}}\right) = N\mu \tanh x$$

Στο σχήμα 5.14 δείχνουμε την $\langle m\rangle$ / Nμ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T. Μιας και η ελεύθερη ενέργεια του ιδανικού παραμαγνητικού υλικού δεν εξαρτάται από τον όγκο τότε συνάγουμε ότι η μηχανική του πίεση είναι ίση με μηδέν.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 5.14 Η μέγιστη μαγνητική ροπή κάθε ιόντος ενός παραμαγνητικού υλικού ⟨m⟩ / Nμ σαν συνάρτηση της ποσότητας x = μB/kT. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στο νόμο του Curie.

Παράδειγμα 4: N διακρίσιμοι αρμονικοί ταλαντωτές.
Έχουμε

$$Z = Z_1)^N$$

Η ενέργεια ενός μονοδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή είναι

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad , \quad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad (5.92\alpha)$$

όπου h, ω = σταθ.. Αντικαθιστώντας στην (5.69) παίρνουμε τότε για ένα σωμάτιο

$$Z_1 = e^{-\hbar\omega/2kT} \sum_n e^{-n\hbar\omega/kT} = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT}}$$

Όπου έγινε χρήση της σχέσης

$$\sum x^\eta = \frac{1}{1-x} \quad , \quad |x| < 1$$

που μας δίνει το άθροισμα απείρων όρων φθίνουσας γεωμετρικής προόδου.
Έτσι βρίσκουμε

$$Z_1 = \frac{2}{\sinh(x/2)} \quad , \quad x = \frac{\hbar\omega}{kT} \qquad (5.91\beta)$$

5.12. Στατιστικές αποκλίσεις

Όταν ένα σύστημα βρίσκεται σε επαφή με ένα λουτρό θερμότητας θα ανταλλάσσει ενέργεια με αυτό, και επομένως δεν θα χαρακτηρίζεται όπως το απομονωμένο σύστημα από μια σταθερή τιμή της ενέργειάς του, αλλά από μια μέση τιμή ⟨E⟩ αυτής. Για να υπολογίσουμε την ⟨E⟩ εργαζόμαστε ως εξής:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\langle E\rangle = \sum_r P_r E_r = \sum_r \frac{g(E_r)\, e^{-\beta E_r}}{Z} E_r =$$

$$= -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum g(E_r)\, e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} \qquad (5.93)$$

Μας ενδιαφέρει τώρα να ξέρουμε ποιες είναι οι στατιστικές αποκλίσεις της ενέργειας του συστήματος από την παραπάνω μέση τιμή $\langle E\rangle$. Μια ποσότητα που μετρά τις αποκλίσεις αυτές είναι η σχετική απόκλιση $(\Delta E)/\langle E\rangle$ (κοίταξε εδάφιο 1.8). Για να βρούμε την (ΔE) πρέπει να γνωρίζουμε την $\langle E^2\rangle$. Θα έχουμε

$$\langle E^2\rangle = \sum_r E_r^2\, g(E_r)\, \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2} \qquad (5.94)$$

Άρα

$$(\Delta E)^2 = \frac{1}{Z}\left[\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2} - \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right)^2\right] = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\beta^2}$$

ή

$$(\Delta E)^2 = -\frac{\partial}{\partial\beta}\langle E\rangle = kT^2\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} \qquad (5.95\alpha)$$

Αλλά

$$\left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\right)_{V,N} = C_V = Nc_V \qquad (5.95\beta)$$

όπου c_V η ειδική θερμότητα δηλαδή η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο του ενός δομικού στοιχείου του συστήματος. Η C_V είναι συνήθως μια ομαλή συνάρτηση των V, T, N και όπως δείχνει η σχέση (5.95β) είναι εκτατική ποσότητα. Για το ιδανικό κλασικό αέριο πιο συγκεκριμένα έχουμε $C_V = 3/2\ Nk$ και άρα $c_V = 3/2\ k$. Άρα για την σχετική απόκλιση παίρνουμε

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\langle E\rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\langle E\rangle} \qquad (5.96\alpha)$$

όπου $\langle E\rangle$ η μέση ενέργεια του ενός δομικού στοιχείου.

Από την σχέση (5.96α) βλέπουμε ότι εφόσον η θερμοκρασία παίρνει λογικές τιμές και η ποσότητα $kT^2\, C_V/\langle E\rangle$ είναι τάξης όχι πολύ μεγαλύτερης της μονάδας θα ισχύει

$$\sigma \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \qquad (5.96\beta)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για το ιδανικό κλασικό αέριο έχουμε

$$\sigma = \left(\frac{2}{3N}\right)^{1/2} \qquad (5.96\gamma)$$

Η σχέση (5.96β) μας δείχνει ότι η στατιστική περιγραφή ενός συστήματος είναι πολύ ακριβής όταν το σύστημα είναι μακροσκοπικό οπότε $N^{-1/2} \sim 10^{-11}$, αλλά παύει να είναι ακριβής όταν ο αριθμός N είναι σχετικά μικρός.

Μπορούμε μάλιστα να δείξουμε ότι η κατανομή $P_r(E)$ είναι τύπου Gauss. Πραγματικά αν $\langle E\rangle$ είναι η μέση τιμή της ενέργειας του συστήματος που εξετάζουμε, τότε η πιθανότητα να βρούμε το σύστημα στην ενεργειακή στάθμη $\langle E\rangle + \varepsilon$ είναι ίση με

$$P(\langle E\rangle + \varepsilon) = g(\langle E\rangle + \varepsilon)\frac{e^{-\beta(\langle E\rangle+\varepsilon)}}{Z}$$

Λογαριθμίζοντας τη σχέση αυτή παίρνουμε

$$\ln P(\langle E\rangle + \varepsilon) = \ln g(\langle E\rangle + \varepsilon) - \beta(\langle E\rangle + \varepsilon) - \ln Z$$

Αναπτύσσουμε τώρα τη συνάρτηση $\ln g(\langle E\rangle + \varepsilon)$ γύρω από το σημείο $\langle E\rangle$, οπότε παίρνουμε

$$\ln g(\langle E\rangle + \varepsilon) = \ln g(\langle E\rangle + \varepsilon\left|\frac{\partial \ln g(E)}{\partial E}\right|_{E=\langle E\rangle} + \frac{\varepsilon^2}{2}\left|\frac{\partial^2 \ln g(E)}{\partial E^2}\right|_{E=\langle E\rangle} + \ldots$$

Θα πρέπει όμως να ισχύει

$$\frac{\partial}{\partial E}\left|\left(g(E)\frac{e^{-\beta E}}{Z}\right)\right|_{E=\langle E\rangle} = 0$$

οπότε

$$\left|\frac{\partial \ln g(E)}{\partial E}\right|_{E=\langle E\rangle} = \frac{1}{kT}$$

και

$$\left|\frac{\partial^2 \ln g(E)}{\partial E^2}\right|_{E=\langle E\rangle} = -\frac{\frac{1}{kT^2}}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{E=\langle E\rangle}} = -\frac{1}{C_V kT^2}$$

Άρα

$$\ln g(\langle E\rangle + \varepsilon) = \ln g(\langle E\rangle + \frac{\varepsilon}{kT} - \frac{\varepsilon^2}{2\,C_V kT^2}$$

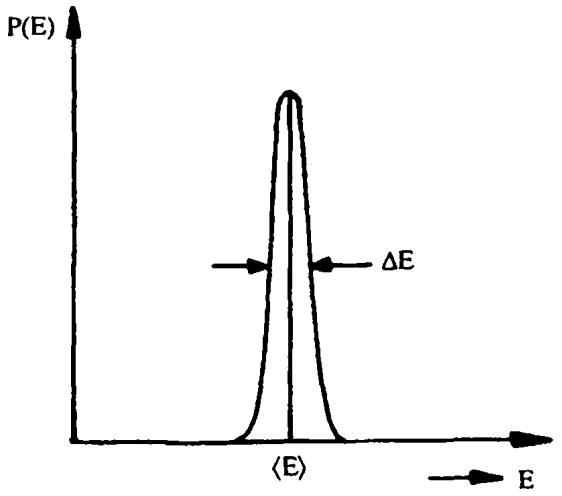
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

και $$\ln P(\langle E\rangle + \varepsilon) = \ln g(\langle E\rangle) + \beta \langle E\rangle \frac{\varepsilon^2}{2 C_V k T^2} - \ln Z$$

ή

$$P(\langle E\rangle + \varepsilon) = \frac{g(\langle E\rangle)\, e^{-\beta\langle E\rangle}}{Z} e^{-\varepsilon^2/2C_V kT^2}$$

Μπορούμε λοιπόν να πούμε ότι για μακροσκοπικά συστήματα οι στατιστικές διακυμάνσεις είναι αμελητέες. Και αυτό ισχύει όχι μόνο για την ενέργεια αλλά και για άλλες ποσότητες. Αυτός είναι και ο βαθύτερος λόγος, όπως έχουμε ήδη αναφέρει πολλές φορές στα προηγούμενα και ιδιαίτερα στην εισαγωγή, για τον οποίου «δουλεύει» η στατιστική μηχανική. Στην συγκεκριμένη περίπτωση μπορούμε λοιπόν να στοιχηματίσουμε σχεδόν με βεβαιότητα ότι ένα μακροσκοπικό σύστημα που βρίσκεται σε επαφή με λουτρό θερμότητας θα χαρακτηρίζεται από μια καθορισμένη ενέργεια E = ⟨E⟩. Στο σχήμα 5.18 δείχνουμε την κατανομή πιθανότητας P (E) για ένα τέτοιο σύστημα ap συνάρτηση της ενέργειας E, που είναι όπως είπαμε τύπου Gauss.



Σχήμα 5.18 Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής πιθανότητας σα συνάρτηση της ενέργειας E. Όταν το N είναι μεγάλο η ποσότητα ΔE είναι πολύ μικρή σε σχέση με την ⟨E⟩ (πολύ λεπτό κουδούνι).

Μια ακραία περίπτωση στην οποία η στατιστική δεν δουλεύει είναι όταν N = 1. Αυτό συμβαίνει όταν εστιάζουμε την προσοχή μας σ' ένα μόνο δομικό στοιχείο του συστήματος που βρίσκεται στο λουτρό θερμότητας που σχηματίζουν όλα τα υπόλοιπα στοιχεία. Αν για παράδειγμα το σύστημά μας είναι ένα αέριο, τότε οι διακυμάνσεις της ενέργειας ενός μορίου μετά από κάθε σύγκρουσή του με ένα άλλο μόριο θα είναι τεράστιες. Επίσης η στατιστική περιγραφή ενός πυρήνα που αποτελείται από A νουκλεόνια έχει ασάφειες της τάξης του $A^{-1/2}$, που είναι γύρω στο 10%.

5.13 Παραμαγνητικά υλικά – Η συνάρτηση Brillouin

Στο εδάφιο αυτό θα ασχοληθούμε κάπως πιο λεπτομερειακά με τα παραμαγνητικά υλικά. Οι δομικοί λίθοι των υλικών αυτών (άτομα, μόρια, κλπ.) έχουν συνολική στροφορμή $\mathbf{j} = \boldsymbol{\ell} + \mathbf{s}$, όπου $\boldsymbol{\ell}$ η τροχιακή στροφορμή και $\mathbf{s}$ το σπιν (σε μονάδες $\hbar$). Η διπολική μαγνητική ροπή $\boldsymbol{\mu}$ των παραπάνω δομικών στοιχείων δίνεται από την σχέση

$$\boldsymbol{\mu} = g_j \mu_B \mathbf{j} \qquad (5.97a)$$

όπου

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0.932 \times 10^{-23} \text{ J s C / kgr} = 0.932 \times 10^{-23} \text{ J/T}$$

είναι η μαγνητόνη του Bohr, g_j είναι μια σταθερή ποσότητα που εξαρτάται από το υλικό και q το φορτίο σε μονάδες e (J/T = Joule/Tesla). Όταν η τροχιακή στροφορμή $\boldsymbol{\ell}$ είναι μηδέν ή ασήμαντη, πράγμα που καλύπτει την πλειοψηφία των περιπτώσεων, τότε η μαγνητική διπολική ροπή παίρνει τη μορφή

$$\boldsymbol{\mu} = g_s \mu_B \mathbf{s} \qquad (5.97\beta)$$

Επειδή η στροφορμή είναι κβαντισμένη πάνω σε μια συγκεκριμένη διεύθυνση και παίρνει τις τιμές $-j, -j+1, \ldots, j-1, j$, κβαντισμένη θα είναι και η μαγνητική διπολική ροπή, η οποία θα παίρνει τις τιμές

$$\mu = g_j \mu_B m_j \left(\frac{q}{e}\right), \quad m_j = j, j-1, \ldots, -j+1, -j \qquad (5.98)$$

Για παράδειγμα, για ένα ηλεκτρόνιο ($\ell = 0$, $s = 1/2$, $q = -e$) θα έχουμε

$$\mu = -g_s \mu_B m_s \quad , \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad , \quad g_s = 2 \qquad (5.99)$$

Πολλά υλικά έχουν μαγνητική διπολική ροπή όταν είναι σε μοριακή κατάσταση (π.χ. όταν είναι σε αέρια φάση) αλλά την χάνουν όταν σχηματίσουν κρυσταλλικό στερεό. Αυτό συμβαίνει επειδή δίνουν ή παίρνουν ηλεκτρόνια έτσι ώστε το ιόν που απομένει να έχει συνολική στροφορμή μηδέν. Υπάρχουν όμως και υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται από μόνιμη μαγνητική διπολική ροπή και στη μορφή ιόντων. Τέτοια είναι π.χ. τα ιόντα Fe^{+++}, Cr^{+++} και Co^{+++}. Για τα ιόντα Fe^{+++} έχουμε $j = 5/2$ και οι δυνατές καταστάσεις του χαρακτηρίζονται από τις 6 τιμές του m_j στην (5.94) δηλ. $m_j = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$. Το ιόν Cr^{+++} έχει, $j = 3/2$, δηλαδή υπάρχουν τέσσερις δυνατοί προσανατολισμοί της μαγνητικής διπολικής ροπής, με $m_j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$.

Από την μελέτη του εδάφιου 5.2 ξέρουμε ότι ένα παραμαγνητικό υλικό δεν

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

έχει μακροσκοπική διπολική ροπή εφόσον δεν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Τούτο οφείλεται στο ότι όλοι οι δυνατοί προσανατολισμοί είναι ισοπίθανοι, δηλαδή $\langle m \rangle = 0$. Όταν όμως το υλικό τοποθετηθεί μέσα σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι διάφοροι προσανατολισμοί δεν είναι πλέον ισοπίθανοι, οπότε εμφανίζεται μακροσκοπική διπολική ροπή διάφορη του μηδενός, $\langle m \rangle \neq 0$. Η διπολική αυτή ροπή περιμένουμε να είναι μεγαλύτερη όσο το μαγνητικό πεδίο αυξάνει ή η απόλυτη θερμοκρασία ελαττώνεται. Περιμένουμε επίσης ότι στο όριο που το μαγνητικό πεδίο γίνεται άπειρο το υλικό θα πάρει την τιμή κόρου

$$\langle m \rangle = N \mu_j = N g_j \mu_B j \qquad (5.100)$$

όπου N ο αριθμός των δομικών του στοιχείων.

Επειδή οι δομικοί λίθοι ενός παραμαγνητικού στερεού είναι ακίνητοι, είναι κατ' αρχήν διακρίσιμοι μεταξύ τους. (Διακρίνονται από την χωρική συντεταγμένη τους). Κατά συνέπεια, σύμφωνα με όσα είπαμε στα προηγούμενα, αν Z_1 είναι η συνάρτηση επιμερισμού του ενός μαγνητικού διπόλου, η συνάρτηση επιμερισμού του υλικού θα είναι ίση με

$$Z = [Z_1]^N \qquad (5.101)$$

Για τον υπολογισμό της Z_1 θα υποθέσουμε ότι το υλικό είναι *αμιγώς μαγνητικό* δηλαδή δεν έχουμε άλλες μηχανικές μεταβλητές εκτός από το πεδίο B. Κατά συνέπεια η ενέργεια ενός διπόλου θα είναι

$$\varepsilon = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = - g_j \mu_B \left(\frac{q}{e}\right) \mathbf{j} \cdot \mathbf{B} \qquad (5.102a)$$

Αν επομένως επιλέξουμε τον άξονα του μαγνητικού πεδίου **B** ως άξονα κβάντωσης θα έχουμε

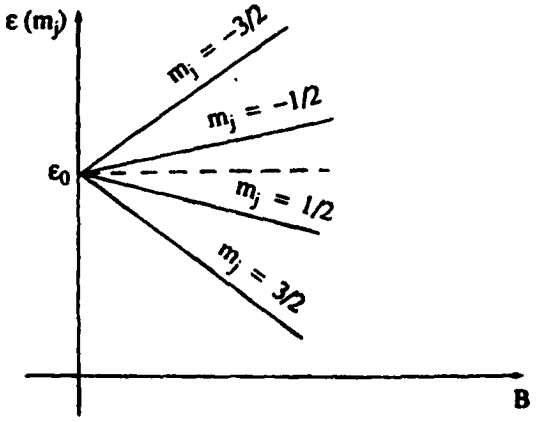
$$\varepsilon (m_j) = - g_j \mu_B \left(\frac{q}{e}\right) m_j B \quad , \quad -j \leq m_j \leq j \qquad (5.103)$$

Κατά συνέπεια οι $2j + 1$ καταστάσεις $(j, m\rangle$ που είναι αρχικά εκφυλισμένες με ενέργεια π.χ. ίση με ε_0, μέσα στο μαγνητικό πεδίο διασπώνται σε $2j + 1$ ενεργειακές καταστάσεις όπως δίνει η (5.103) και δείχνουμε στο σχήμα (5.15)

Θα έχουμε λοιπόν για τη Z_1

$$Z_1 = \sum_{m_j=-j}^{j} \exp\left\{\frac{g_j \mu_B m_j B}{kT}\right\} = \sum_{m_j=-j}^{j} \exp \{m_j y\} \qquad (5.104)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 5.15 Το σπάσιμο της στάθμης του ιόντος Gr^{+++} με στροφορμή j = 3/2 σε 4 στάθμες σα συνάρτηση του πεδίου B. Δεχθήκαμε ότι q/e = 1.

όπου

$$y = \frac{\mu_j B}{jkT} \quad , \quad \mu_j = g_j \mu_B j \qquad (5.105\alpha)$$

Η (5.104) είναι ένα άθροισμα 2j + 1 όρων γεωμετρικής προόδου με λόγο e^y. Άρα

$$Z_1 = \frac{e^{-yj} - e^{y(j+1)}}{1-e^y} = \frac{e^{-y(j+1/2)} - e^{y(j+1/2)}}{e^{-y/2} - e^{y/2}} = \frac{\sin h\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)y\right]}{\sin h\frac{x}{2}} \qquad (5.105\beta)$$

Από τις (5.88) και (5.105β) παίρνουμε για την ελεύθερη ενέργεια F του υλικού

$$F = -kT \ln Z = -NkT \left\{\ln \sin h\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)y\right]\right\} - \ln \sin h\frac{y}{2} \qquad (5.106\alpha)$$

Η έκφραση αυτή είναι πολύπλοκη επειδή μας δίνει την F ως συνάρτηση των B, N, T αντί των φυσιολογικών μεταβλητών $\mathcal{H}$, N, T. Όμως για τα παραμαγνητικά υλικά ισχύει $M << \mathcal{H}$, όπου M = m/V. Άρα $B = \mu_0 \mathcal{H}$ και

$$F(N, \mathcal{H}, T) = -NkT\,\Phi(y) \quad , \quad y = \frac{\mu_j \mathcal{H}}{j\,k\,T}\,\mu_0 \qquad (5.106\beta)$$

όπου

$$\Phi(x) = \ln \sin h\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)y\right] - \ln \sin h\frac{y}{2} \qquad (5.106\gamma)$$

Η F περιγράφει πλήρως ένα παραμαγνητικό υλικό. Επειδή η F δεν εξαρτάται από τον όγκο, θα έχουμε $P = -F_V = 0$, οπότε από την σχέση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$dF = -SdT - md\mathcal{H} \qquad (5.107\alpha)$$

βρίσκουμε

$$m = -F_{\mathcal{H}} \ , \ S = -F_T \qquad (5.107\beta)$$

Με άλλα λόγια*

$$m = NkT \left\{ \cot h\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)y\right]\frac{\left(j+\frac{1}{2}\right)\mu_j}{jkT} - \cot h\frac{y}{2}\frac{\mu_j}{jkT}\right\} = N\mu_j B_j(y) \qquad (5.108)$$

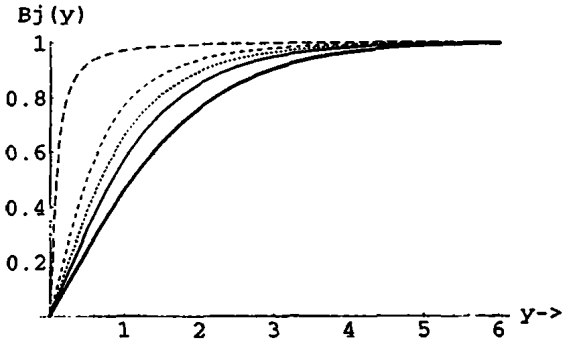
$$S = Nk\{\Phi(y) - yj\,B_j(y)\} \qquad (5.109)$$

όπου

$$B_j(y) = \frac{j+\frac{1}{2}}{j}\cot h\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)y\right] - \frac{1}{2j}\cot h\frac{y}{2} \qquad (5.110)$$

Η συνάρτηση $B_j(y)$ είναι γνωστή σα συνάρτηση Brillouin (κοίταξε σχήμα 5.16α). Αποδεικνύεται εύκολα ότι

$$B_j(y) \underset{y\to\infty}{\to} 1 \quad , \quad B_j(y) \approx \frac{j+1}{3}y \ \text{ για } \ y << 1 \qquad (5.111)$$



Σχήμα 5.16 (α) Η συνάρτηση Brillouin $B_j(y)$ για διάφορες τιμές του j ως εξής:
$j = \frac{1}{2}$ (—), $j = 1$ (——), $j = \frac{3}{2}$ (.....), $j = \frac{5}{2}$ (-----) και $j = 20$ (– – –).
(β) Η συνάρτηση Langevin L (x). Σημειώστε ότι η L(x) διαφέρει από την $B_j(y)$ για $j >> 1$ (η μετάβαση στο όριο $j \to \infty$ έγινε με την προϋπόθεση $g_j j$ = σταθερό).

* Σύμφωνα με το εδ. 2.6 στην εξ. 5.103 όπου γράφουμε m εννοούμε μm (μ = διαπερατότητα).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επίσης

$$B_{1/2}(y) = \tanh(x) \quad , \quad x = \frac{y}{2} \tag{5.112}$$

σε πλήρη συμφωνία με την (5.92). Τέλος για $j \to \infty$ (το $g_j \to 0$, έτσι ώστε $g_j\, j$ = πεπερασμένο) βρίσκουμε

$$B_j(y) \xrightarrow[j \to \infty]{\mu_j = \text{σταθ.}} L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad , \quad x = \frac{\mu_j \mathcal{H}}{kT}\mu_0 \tag{5.113}$$

Η L (x) είναι η συνάρτηση Langevin (σχήμα 5.16β).

Για πολύ μικρές τιμές του y, δηλαδή μικρά πεδία $\mathcal{H}$ και όχι πολύ χαμηλές απόλυτες θερμοκρασίες T, βρίσκουμε ότι*

$$m \approx N\,\mu_j \frac{j+1}{3j}\frac{\mu_j \mathcal{H}}{kT}\mu_0 = C_C\, N \frac{\mathcal{H}}{T} \tag{5.114α}$$

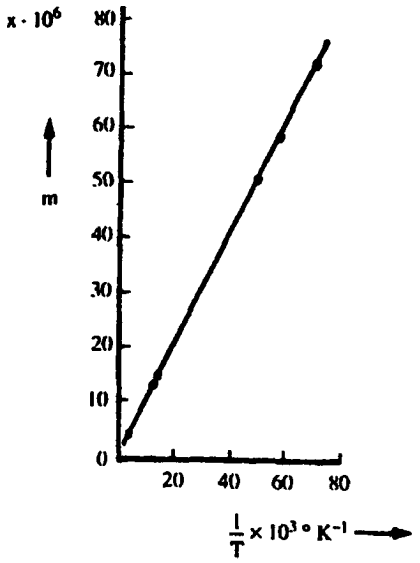
Η μαγνητική επιδεκτικότητα χ_m ορίζεται από τη σχέση

$$\chi_m = \frac{m}{V\mathcal{H}} = C_C \frac{N/V}{T} \tag{5.114β}$$

όπου C_C η σταθερά Curie

$$C_C = \frac{(j+1)}{3j}\frac{\mu_j^2}{k}\mu_0$$

Η (5.110α) είναι ο νόμος του Curie (κοίταξε σχήμα 5.17).



Σχήμα 5.17 Η συνάρτηση m=m (T^{-1}) για πολύ μικρές τιμές του x.

* Πολλοί συγγραφείς προτιμούν τις σχέσεις

$$m = N\,C_C\,B/T \quad , \quad C_C = \frac{j+1}{3j}\frac{\mu_j^2}{k}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η εντροπία ενός παραμαγνητικού υλικού θα δίνεται από την σχέση

$$S = Nk \{\Phi (y) - jy\, B_j (y)\} \qquad (5.115)$$

όπου οι Φ (y) και B_j (y) δίνονται από τις σχέσεις (5.106γ) και (5.110) αντίστοιχα. Επίσης για την θερμοχωρητικότητα C_m (εδ.4.6) παίρνουμε

$$C_m = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_m$$

Επειδή όμως τόσο η μαγνητική ροπή όσο και η εντροπία S εξαρτώνται μόνο από το y, m = σταθ. συνεπάγεται S = σταθ. Άρα

$$C_m = 0 \text{ (αμιγώς μαγνητικό υλικό)} \qquad (5.116)$$

Τέλος για την θερμοχωρητικότητα $C_{\mathcal{H}}$ παίρνουμε

$$C_{\mathcal{H}} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\mathcal{H}} = T\frac{dS}{dy}\left(\frac{dy}{dT}\right)_{\mathcal{H}} = -y\frac{dS}{dy} \qquad (5.117)$$

Αλλά Φ' (y) = j B_j (y), οπότε

$$C_{\mathcal{H}} = Nkj\, y^2 \frac{dB_j}{dy} \quad \text{(αμιγώς μαγνητικό υλικό)} \qquad (5.118)$$

Από τα παραπάνω έχουμε να κάνουμε τις εξής δυο παρατηρήσεις.

Παρατήρηση 1. Στην θερμοδυναμική, αφετηρία για τη μελέτη του παραμαγνητικού υλικού αποτελεί η εξίσωση (5.108), η οποία παίζει το ρόλο καταστατικής εξίσωσης. Η εξίσωση βέβαια αυτή από μόνη της δεν αρκεί για την πλήρη περιγραφή του συστήματος. Απαιτείται μια επιπλέον συνθήκη, που μπορεί να είναι η εξίσωση (5.116).

Παρατήρηση 2. Δεν είναι απαραίτητο να περάσει κανείς από την εξίσωση (5.103) για τον υπολογισμό της μαγνήτισης του υλικού. Πράγματι η μαγνητική ροπή ενός σωματίου είναι:

$$\mu (m_j) = g_j \mu_B m_j = \frac{\mu_j}{j} m_j \qquad (5.119)$$

και για την κατανομή πιθανοτήτων των υποσταθμών m_j

$$P (m_j) = \frac{1}{Z_1}\exp\left\{\frac{g_j \mu_B m_j B}{kT}\right\} = \frac{1}{Z_1} \exp (m_j y) \qquad (5.120)$$

Άρα για την ποσότητα $\langle\mu\rangle$ θα έχουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\langle \mu \rangle = \sum_{m_j} \mu (m_j) P (m_j) = \frac{\mu_j}{j} \sum_{m_j} m_j \frac{\exp (y m_j)}{Z_1} \tag{5.121}$$

$$= \frac{\mu_j}{j} \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial y} = \frac{\mu_j}{j} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}$$

Δηλαδή

$$\langle \mu \rangle = \mu_j B_j (y)$$

οπότε

$$m = N \langle \mu \rangle = N \mu_j B_j (y) \tag{5.122}$$

Η τελευταία σχέση είναι ίδια με την 5.108, όπως πρέπει. Δεν αποτελεί όμως καταστατική εξίσωση, επειδή το y εξαρτάται από την διπολική ροπή μέσω της σχέσης

$$B \approx B_\ell \approx \mu_0 \left(\mathcal{H} + \lambda \frac{m}{V} \right) \tag{5.123}$$

όπου B_ℓ το τοπικό μαγνητικό πεδίο και λ μια σταθερά που λαβαίνει υπόψη της την αλληλεπίδραση μεταξύ των διπόλων.

Η ενδιαφέρουσα αυτή περίπτωση*, στην οποία υπάγεται και ο σιδηρομαγνητισμός, θα εξεταστεί στο κεφ. 19.

5.14. Η έννοια της συλλογής

Μέχρι τώρα η στατιστική περιγραφή ενός συστήματος συνίστατο στην επί μακρό χρόνο παρατήρηση του συστήματος αυτού, είτε αυτό ήταν απομονωμένο είτε ήταν σε επαφή με ένα λουτρό θερμότητας. Υπάρχει όμως και μια άλλη δυνατότητα. Έτσι, αντί για ένα μόνο σύστημα θεωρούμε ότι έχουμε ένα μεγάλο αριθμό N από πανομοιότυπα τέτοια συστήματα (στην ιδανική περίπτωση $N \to \infty$). Τα συστήματα αυτά αποτελούν μέλη μιας *συλλογής* (ensemble) και μπορούν να είναι είτε διακρίσιμα μεταξύ τους, αν είναι μακροσκοπικά για παράδειγμα, είτε όχι, όπως συμβαίνει αν είναι μικροσκοπικά. Διακρίνουμε τώρα τις εξής περιπτώσεις.

α) Όταν τα συστήματα είναι απομονωμένα μεταξύ τους, οπότε θα έχουν όλα την ίδια καθορισμένη ενέργεια, η συλλογή θα λέγεται **μικροκανονική**.

---

* Κοίταξε:

- Ι. Δ. Βέργαδος, Κλασσική Ηλεκτροδυναμική, Εκδόσεις Συμεών 1993, Κεφ. 8.
- Ε. Ν. Οικονόμου, Ασκήσεις Στατιστικής Φυσικής και Θερμοδυναμικής, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 1994, εδ. 4.8.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

T, V, N	T, V, N	T, V, N	T, V, N
T, V, N	T, V, N	T, V, N	T, V, N
T, V, N	T, V, N	T, V, N	T, V, N
T, V, N	T, V, N	T, V, N	T, V, N

Σχήμα 5.19 Ένας μεγάλος αριθμός συστημάτων που αλληλεπιδρούν θερμικά μεταξύ τους αποτελούν την κανονική συλλογή.

β) Όταν τα συστήματα αλληλεπιδρούν ασθενώς μεταξύ τους, οπότε η ενέργειά τους θα παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις γύρω από μια μέση τιμή, η συλλογή θα λέγεται **κανονική.** Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να θεωρήσουμε ότι καθένα από τα συστήματα βρίσκεται στο λουτρό θερμότητας που σχηματίζουν τα υπόλοιπα N – 1 (σχήμα 5.19).

γ) Όταν τα συστήματα ανταλλάσσουν επιπλέον και σωμάτια, η συλλογή θα λέγεται **μεγαλοκανονική.** Τέτοιες συλλογές θα μας απασχολήσουν αργότερα.

Στις περιπτώσεις α και β έστω ότι μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή κάνουμε μια παρατήρηση και βρίσκουμε ότι n_i συστήματα βρίσκονται στην μικροκατάσταση r. Ορίζουμε τότε την συχνότητα εμφάνισης της μικροκατάστασης αυτής στην παραπάνω συλλογή μέσα από την σχέση

$$P_i = \frac{n_i}{N} \qquad (5.127)$$

Ας εξειδικεύσουμε τα πιο πάνω στις εξής δύο περιπτώσεις:

α) *Μικροκανονική κατανομή* (κοίταξε εδ. 9.3) για $\Delta = E/2$)

Έτσι βρίσκουμε

$$S = k\left\{\frac{3N}{2}\ln\frac{2\pi m}{h^2}+\frac{5N}{2}+\frac{3N}{2}\ln\frac{2E}{3N}+N\ln\frac{V}{N}+\ln\frac{3N}{2}\right\}$$

που οδηγεί

$$E = \left(\frac{3}{2}\right)nRT \quad , \quad PV = nRT$$

Είναι τώρα πολύ λογικό να υποθέσουμε, αν και δεν μπορούμε να τ' αποδείξουμε απ' ευθείας, ότι στην περίπτωση που $N \to \infty$ η συχνότητα εμφάνισης μιας μικροκατάστασης r ταυτίζεται με την πιθανότητα να απαντηθεί η μικροκα-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τάσταση αυτή σε ένα μόνο από τα παραπάνω συστήματα, αφού το παρατηρήσουμε επί πολύ χρόνο.

Με την έννοια αυτή η συλλογή συστημάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την στατιστική περιγραφή ενός συστήματος, και μάλιστα μπορεί να αναπαράγει όλες τις βασικές σχέσεις της στατιστικής μηχανικής. Η έννοια της συλλογής εισήχθη και μελετήθηκε στις αρχές του αιώνα μας από τον Y. Gibbs, αποτελεί δε, καθώς θα δούμε αργότερα, μια πολύ κομψή και χρήσιμή ιδέα της στατιστικής μηχανικής.

β) *Κανονική κατανομή*

Θα προσπαθήσουμε να παράγουμε τη σχέση (5.63) και την κατανομή Boltzmann (5.70) ξεκινώντας από την εξίσωση του Boltzmann (5.25). Θεωρούμε λοιπόν N πανομοιότυπα συστήματα τα οποία βρίσκονται σε θερμική αλληλεπίδραση. Το ενιαίο σύνολο των συστημάτων είναι απομονωμένο. Θα υποθέσουμε ότι τα συστήματά μας είναι μακροσκοπικά, και επομένως διακρίσιμα. Αν n_1 συστήματα βρίσκονται στην κατάσταση 1, n_2 στην κατάσταση 2 κ.ο.κ., τότε το στατιστικό βάρος W_N του ενιαίου συνόλου των N συστημάτων θα δίνεται από τη σχέση (κοίταξε εδάφιο 5.3, περίπτωση α)

$$W_N = \frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots} \tag{5.128}$$

Άρα η εντροπία της συλλογής θα είναι

$$S_N = k \ln W_N = k \left[\ln N! - \sum_i \ln n_i! \right] \tag{5.129}$$

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Stirling θα έχουμε παραπέρα

$$S_N = k \left[N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \right]$$

ή

$$S_N = k \left[N \ln N - \sum_{i=1}^{N} n_i \ln n_i \right] \tag{5.130}$$

μιας και $\sum_i n_i = N$. Η πιθανότητα τώρα P_i να έχουμε n_i συστήματα στην κατάσταση i ορίστηκε από την σχέση (5.127). Αντικαθιστώντας απ' τη σχέση αυτή την τιμή του n_i στην (5.130) έχουμε

$$S_N = -N k \sum_i P_i \ln P_i$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα η εντροπία S του ενός συστήματος της συλλογής θα είναι ίση με

$$S = \frac{S_N}{N} = -k \sum_i P_i \ln P_i \qquad (5.131)$$

Αποδείξαμε λοιπόν τη σχέση (5.63).

Για να βρούμε την ακριβή έκφραση της πιθανότητας P_i εργαζόμαστε στη συνέχεια ως εξής. Επειδή η συλλογή είναι απομονωμένη, η εντροπία της S_N όπως δίνεται από την σχέση (5.129) θα έχει στην κατάσταση ισορροπίας την μέγιστη δυνατή τιμή. Άρα πρέπει να βρούμε τις τιμές των n_i που μεγιστοποιούν την (5.129). Όμως αυτό δεν μπορεί να γίνει γενικά και αόριστα, αλλά κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες που ικανοποιεί η συλλογή. Κι αυτές είναι οι

$$\sum n_i = N \qquad (5.132\alpha)$$

$$\sum n_i \, \varepsilon_i = E \qquad (5.132\beta)$$

όπου ε_i η ενέργεια της i-κατάστασης. Η συνθήκη (5.132β) είναι απόρροια του γεγονότος ότι παρά τις αλληλεπιδράσεις που υπάρχουν ανάμεσα στα συστήματα της συλλογής, η ολική ενέργεια E της συλλογής είναι σταθερή. Για να βρούμε την μέγιστη τιμή της (5.129) κάτω απ' τις συνθήκες (5.132α, β) χρησιμοποιούμε την μέθοδο των πολλαπλασιασμών του Lagrange. Έτσι, αν α και β σταθερές, ζητάμε να μεγιστοποιήσουμε την συνάρτηση

$$f = \ln N! - \sum_i \ln n_i! - \alpha \sum_i n_i + \alpha N - \beta \sum_i n_i \, \varepsilon_i + \beta E \qquad (5.133)$$

Για το σκοπό αυτό θα πρέπει να ισχύει

$$\frac{\partial f}{\partial n_i} = 0 \qquad (5.134)$$

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Stirling στην (5.133) και μετά από πράξεις η (5.134) μας δίνει

$$\frac{\partial f}{\partial n_i} = -\ln n_i - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

ή

$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} \qquad (5.135)$$

Λόγω της συνθήκης (5.132α) θα έχουμε

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα η (5.135) γίνεται τελικά

$$n_i = \frac{N\, e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} \qquad (5.136\alpha)$$

Απ' όπου παίρνουμε αμέσως ότι

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} \qquad (5.136\beta)$$

Μπορούμε να δείξουμε χρησιμοποιώντας την (5.132β) ότι η σταθερά β είναι ίση με $\beta = 1/kT$ (κοίταξε πρόβλημα 5.17).

5.15. Παραγωγή του 2ου νόμου της θερμοδυναμικής μέσω της κανονικής κατανομής

Στο εδάφιο 5.6 καταλήξαμε στην σχέση (5.54) που αποτελεί μια έκφραση του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής για ένα απομονωμένο σύστημα (ή ισοδύναμα, στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής). Για το σκοπό αυτό ξεκινήσαμε από την εξίσωση του Boltzmann και χρησιμοποιήσαμε το γεγονός ότι η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος γίνεται μέγιστη στην κατάσταση ισορροπίας. Είδαμε επίσης ότι όπως ένα σύστημα μπορεί να περιγραφεί από την εντροπία του S, από την οποία υπολογίζονται όλες οι άλλες ποσότητες που μας ενδιαφέρουν, το ίδιο καλά μπορεί να περιγραφεί και από το θερμοδυναμικό δυναμικό της ελεύθερης ενέργειας F (T, V, N). Η απόδειξη βέβαια στηρίχθηκε στο ότι η εσωτερική ενέργεια U, (S, V, N) είναι ήδη ένα τέτοιο θερμοδυναμικό δυναμικό.

Στο εδάφιο αυτό θα δούμε ότι ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος με την έκφραση (5.50) μπορεί να προκύψει και για ένα σύστημα σε επαφή με λουτρό θερμότητας, ή ισοδύναμα στα πλαίσια της κανονικής κατανομής.

Ξεκινώντας από την σχέση*

$$U = \langle E \rangle = \sum_r p_r E_r \qquad (5.137\alpha)$$

παίρνουμε

$$dU = \sum_r p_r\, d E_r + \sum E_r\, d p_r \qquad (5.137\beta)$$

* Στο εδάφιο αυτό για να μην υπάρξει σύγχυση με την πίεση, η πιθανότητα θα συμβολίζεται με μικρό p.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Όπως έχουμε εξηγήσει στα προηγούμενα η ενέργεια κάθε μικροκατάστασης εξαρτάται από τον όγκο, δηλαδή $E_r = E_r(V)$, ενώ θα ισχύει επίσης $p_r = p_r(V, T)$. Η p_r θα δίνεται από την (5.70), οπότε θα έχουμε λύνοντας ως προς E_r

$$E_r = -kT(\ln Z + \ln p_r)$$

Από την σχέση αυτή παίρνουμε

$$\sum E_r\, dp_r = -kT \ln Z \sum_r dp_r - kT \sum \ln p_r\, dp_r = -kT \sum \ln p_r\, d\, p_r \quad (5.138)$$

μιας και $\sum dp_r = 0$. Από την (5.63) παίρνουμε επίσης

$$dS = -k \sum \ln p_r\, dp_r - k \sum dp_r = -k \sum \ln p_r\, dp_r$$

Άρα, συγκρίνοντας με την (5.138)

$$\sum_r E_r\, dp_r = TdS \quad (5.139)$$

Η εξίσωση (5.139) αποτελεί την πρώτη βασική σχέση μας.

Θα υποθέσουμε τώρα ότι το σύστημά μας υφίσταται μια στοιχειώδη μεταβολή του όγκου του, αλλά παρότι $E_r = E_r(V)$ δεν γίνονται μεταπτώσεις (transitions) από μια ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη. Δηλαδή παρότι απ' την αλλαγή του όγκου επέρχεται μια αλλαγή στις ενεργειακές στάθμες (κοίταξε την (5.82)) δεν έχουμε ανακατανομή των σωματίων στις στάθμες αυτές. Προφανώς για να συμβαίνει αυτό θα πρέπει η μεταβολή να είναι ημιστατική, δηλαδή αντιστρεπτή. Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε

$$dE_r = \frac{dE_r}{dV} dV$$

Αν $(dW_r)_{\alpha\nu\tau.}$ είναι το αντιστρεπτό έργο που παράγει το σύστημά μας, θα ισχύει

$$(dW_r)_{\alpha\nu\tau.} = -dE_r = -\frac{dE_r}{dV} dV \quad (5.140)$$

Ορίζουμε τώρα την πίεση που αντιστοιχεί στην μικροκατάσταση r ως εξής

$$P_r = -\frac{dE_r}{dV} \quad (5.141\alpha)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

οπότε η μέση πίεση θα είναι

$$P = \langle P \rangle = \sum_r P_r \, p_r \qquad (5.141\beta)$$

δηλαδή

$$\sum_r p_r \, dE_r = -dV \sum_r P_r \, p_r$$

ή τελικά

$$\sum p_r \, dE_r = -PdV \qquad (5.142)$$

Η εξίσωση (5.142) αποτελεί το δεύτερο βασικό αποτέλεσμα του εδαφίου αυτού. Συνδιάζοντας τις (5.137β), (5.139) και (5.142) βρίσκουμε ότι για N = σταθερό ισχύει

$$dU = TdS - PdV \quad (N = \text{σταθ.}) \qquad (5.143)$$

Δηλαδή παράχθηκε κατά ένα άλλο τρόπο η εξίσωση (5.50). Αυτό αποδεικνύει ότι οι δυο ορισμοί της πίεσης όπως δοθήκανε αντίστοιχα από την εξίσωση (5.43) και την εξίσωση (5.141α) είναι τελείως ισοδύναμοι.

Επίσης η (5.140) συνεπάγεται:

$$(dW)_{\text{αντ.}} = -\sum_r p_r \, d\, E_r = -PdV$$

Συνεπώς βλέπουμε για μια ακόμα φορά και κατά ένα διαφορετικό τρόπο ότι η εξίσωση της θερμοδυναμικής

$$dQ = dU + dW$$

για μια αντιστρεπτή μεταβολή γίνεται

$$dQ = dU + PdV \quad (\text{αντιστρεπτή})$$

οπότε χρησιμοποιώντας τις (5.137β), (5.143) και (5.139) βρίσκουμε

$$(dQ)_{\text{αντ.}} = TdS \quad \text{ή} \quad dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{αντ.}} \quad \text{ή} \quad S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{αντ.}}$$

Η εξίσωση αυτή συμπίπτει τόσο με την εξίσωση (5.53β) όσο και με την (3.29) της θερμοδυναμικής. Προχωρώντας όπως και στο εδάφιο 5.6 προκύπτει η βασική εξίσωση (5.54).

Μ' άλλα λόγια τα αποτελέσματα που βρήκαμε είναι τελείως ανάλογα με εκείνα που βρήκαμε στο εδάφιο 5.6, στα πλαίσια της μικροκανονικής συλλογής.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Ένα παραμαγνητικό υλικό αποτελείται από N σωμάτια που έχουν σπιν s = 1. Το σύστημα βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο **B**. Η πιθανότητα το σπιν ενός σωμάτιου να δείχνει στην διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου είναι ίση με 1/2 και αντίθετα στην διεύθυνση είναι ίση με 1/5. Είναι οι τιμές αυτές ακριβείς ή κατά προσέγγιση;

i) Ποιος είναι ο ελάχιστος αριθμός πληροφοριών που πρέπει να ξέρετε για να καθορίσετε μια *μακροκατάσταση* του συστήματος;

ii) Αν υποθέσουμε ότι η απάντησή σας στο παραπάνω ερώτημα είναι ότι: «Πρέπει να ξέρουμε τις ποσότητες q_1, q_2, ..., q_K, δώστε κάποιους αριθμούς στις παραπάνω ποσότητες και βρείτε μια *μικροκατάσταση* συμβιβαστή με τους αριθμούς αυτούς και την πιθανότητα που έχουμε να παρατηρήσουμε την μικροκατάσταση αυτή. Υπάρχουν κι άλλες μικροκαταστάσεις που έχουν την ίδια πιθανότητα να παρατηρηθούν και πόσες είναι αυτές:

iii) Να βρεθεί η μαγνητική ροπή του συστήματος σε μια συγκεκριμένη μακροκατάσταση.

iv) Να βρεθεί η μέση μαγνητική ροπή $\langle m \rangle$ του συστήματος.

v) Να δοθούν εκφράσεις που δίνουν την εντροπία του συστήματος και την θερμοχωρητικότητα ως συναρτήσεις της ποσότητας $y = (\mu_1 B)/kT = (\mu_1 \mu_0 \mathcal{H}) / kT$.

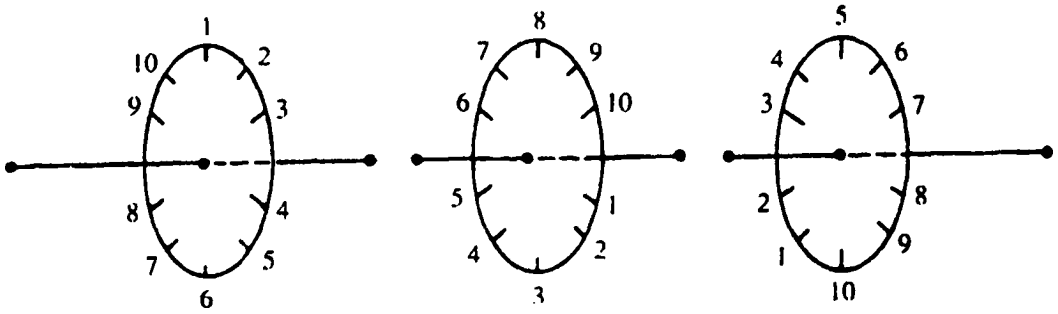
2. Έχουμε 40 όμοια χαρτιά του ίδιου ορθογώνιου σχήματος που το καθένα τους έχει έναν αριθμό από το 1 έως το 10 και είναι χρωματισμένο είτε μπλε (μ), είτε κόκκινο (κ), είτε πράσινο (π), είτε ροζ (ρ). Έχουμε έτσι τέσσερα 1 (ένα κόκκινο, ένα μπλε, ένα πράσινο, ένα ροζ), τέσσερα 2, κ.ο.κ. Τραβάμε στα τυφλά το ένα μετά το άλλο τέσσερα χαρτιά.

α) Τί είναι πιο πιθανό, να έχουμε τέσσερα δεκάρια διαφορετικού χρώματος το καθένα, ή τον συνδυασμό 1κ, 5π, 8π, 9ρ;

β) Τί έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να συμβεί, να έχουμε 4 χαρτιά διαφορετικού χρώματος αλλά με τον ίδιο αριθμό (οποιοδήποτε) ή τέσσερα χαρτιά με διαφορετικό αριθμό αλλά του ίδιου χρώματος;

3. Τρία ομοαξονικά κυκλικά ελάσματα μπορούν να περιστρέφονται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, γύρω από τον κοινό τους οριζόντιο άξονα, όπως δείχνει το σχήμα 5.20.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 5.20

Στην εξωτερική πλευρά κάθε ελάσματος και ανά 36° είναι χαραγμένοι οι αριθμοί 1, 2, ..., 10. Ένας μηχανισμός θέτει σε κίνηση τα ελάσματα και στη συνέχεια μετά από λίγη ώρα τα σταματάει στην τύχη, και ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, έτσι όμως ώστε στην κορυφή του κάθε ελάσματος να βρίσκεται ένας αριθμός. Εάν οι τρεις αριθμοί που θα βρεθούν στην κορυφή μετά από μια κίνηση είναι διαφορετικοί χάνετε. Εάν δυο από τους αριθμούς είναι ίδιοι ούτε χάνετε αλλά ούτε και κερδίζετε τίποτα. Εάν τέλος οι τρεις αριθμοί είναι ίδιοι κερδίζετε.

Να βρεθεί η πιθανότητα να παρατηρηθεί κάθε μια από τις παραπάνω περιπτώσεις.

4. Θεωρείστε τη συζήτηση της κατανομής 52 χαρτιών μιας τράπουλας σε τέσσερις παίκτες bridge, όπως περιγράφεται στο εδάφιο 5.2. Να υπολογίσετε πόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα να πάρει ένας παίκτης την τρίτη κατανομή από τις δύο πρώτες, αν υποθέσουμε ότι τραβάει τα φύλλα στην τύχη και ένα-ένα.

5. Ένα φυσικό σύστημα αποτελείται από τρία ίδια διακρίσιμα σωμάτια που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Το ενεργειακό φάσμα του ενός σωματίου είναι 0, ε, 2ε.
   α) Να βρεθεί ο αριθμός των μικροκαταστάσεων του συστήματος.
   β) Να βρεθεί ο αριθμός των μακροκαταστάσεων του συστήματος, αν κάθε μακροκατάσταση μας είναι γνωστή όταν ξέρουμε τους αριθμούς κατάληψης κάθε στάθμης.
   γ) Να βρεθεί ο βαθμός εκφυλισμού κάθε μακροκατάστασης.
   δ) Εάν ξέρουμε ότι το σύστημα είναι απομονωμένο και έχει ενέργεια $E_{ολ} = 3ε$ είναι δυνατόν να βρείτε σε ποια μακροκατάσταση είναι πιο πιθανόν να βρίσκεται το σύστημα;
   ε) Διαλέξτε δυο μακροκαταστάσεις α και β, όποιες θέλετε εσείς, και να βρείτε το λόγο $P_α/P_β$ των πιθανοτήτων που έχουν να παρατηρηθούν.
   ζ) Να υπολογιστεί η εντροπία S του συστήματος.
   η) Να απαντηθούν οι παραπάνω ερωτήσεις όταν τα σωμάτια είναι μη διακρίσιμα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

6. Θεωρείστε το φυσικό σύστημα της προηγούμενης άσκησης, το οποίο τώρα βρίσκεται σε επαφή με λουτρό θερμότητας Τ.

α) Ισχύει για το σύστημα αυτό η αρχή της ισοθανατότητας των μικροκαταστάσεων;

β) Διαλέξτε μια οποιαδήποτε μικροκατάσταση θέλετε και υπολογίστε τί πιθανότητα έχουμε να την παρατηρήσουμε.

γ) Να υπολογιστεί η μέση ενέργεια του συστήματος με δυο τρόπους. Χρησιμοποιώντας πρώτα την σχέση (1.18) και μετά χρησιμοποιώντας την σχέση (5.93).

δ) Να υπολογιστεί η εντροπία S του συστήματος. Να συγκριθεί η τιμή της S όταν T>> με την τιμή που βρήκατε στο ερώτημα (ζ) της προηγούμενης άσκησης. Να βρεθεί επίσης η τιμή της S όταν T<<.

ε) Εάν ξέρουμε ότι στην πρώτη στάθμη βρίσκονται δυο σωμάτια, που είναι πιο πιθανό να βρίσκεται το τρίτο σωμάτιο;

ζ) Να βρεθεί η πιθανότητα να παρατηρήσουμε την μακροκατάσταση (1, 1, 1).

η) Εάν ε/kT << 1 και γνωρίζουμε ότι ένα σωμάτιο έχει πιθανότητα $P_1 = P$ να βρίσκεται στην πρώτη στάθμη να βρεθούν οι πιθανότητες P_2 και P_3 να βρίσκεται στην δεύτερη και την τρίτη στάθμη αντίστοιχα.

7. Ένα φυσικό σύστημα είναι τελείως απομονωμένο απ' το περιβάλλον του και αποτελείται από N διακρίσιμα σωμάτια που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Το κάθε ένα από τα σωμάτια αυτά μπορεί να καταλάβει μια από τις δυο ενεργειακές στάθμες –ε και +ε, ε > 0. Τα σωμάτια έχουν τις αριθμημένες «ταμπέλες» 1, 2, 3, ..., N.

α) Τι πιθανότητα έχουμε ώστε τα σωμάτια 1, 2, 3, ..., m - 1, m να βρίσκονται στην στάθμη –ε και τα m + 1, m + 2, ..., N - 1 N να βρίσκονται στη στάθμη +ε;

β) Τι πιθανότητα έχουμε ώστε m οποιαδήποτε σωμάτια να βρίσκονται στη στάθμη –ε και N – m στη στάθμη +ε;

γ) Να υπολογιστεί η θερμοκρασία Τ του συστήματος όπως κι η εντροπία του S.

8. Εάν το σύστημα της προηγούμενης άσκησης δεν ήταν απομονωμένο απ' το περιβάλλον του αλλά ήταν σε επαφή με λουτρό θερμότητας Τ κατά πόσο διαφοροποιείται η απάντησή σας στα ερωτήματα (α) και (β) της προηγούμενης άσκησης;

9. Ένα μακροσκοπικό σύστημα αποτελείται από $N = 10^{24}$ διακρίσιμα σωμάτια που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Κάθε σωμάτιο μπορεί να καταλάβει τέσσερις ενεργειακές στάθμες $E_n = n\varepsilon_0$, n = 0, 1, 2, 3. Εάν η ολική ενέργεια του συστήματος είναι ίση με $3\varepsilon_0$ να αποδειχθεί ότι το σύστημα μπορεί να βρεθεί σε τρεις μακροκαταστάσεις 1, 2 και 3 με πιθανότητες

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

παρατήρησης που διατάσσονται $P_1 > P_2 > P_3$ και ικανοποιούν την σχέση:

$$P_1 : P_2 : P_3 = \frac{N^3}{6} : \frac{N^2}{2} : N$$

10. Ποια θα ήταν η διάταξη και σχέση της προηγούμενης άσκησης αν N = 10;

11. Ένα σύστημα αποτελείται από 1000 ίδια σωμάτια. Το ενεργειακό φάσμα του κάθε σωμάτιου δίνεται από τη σχέση

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad , \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

Εάν το σύστημα διατηρείται στην σταθερή θερμοκρασία $T = h\nu/2k$ να βρεθεί ο πιο πιθανός πληθυσμός των τριών χαμηλότερων ενεργειακών του σταθμών.

12. Το ενεργειακό φάσμα ενός σωμάτιου είναι $E = n\varepsilon$, όπου n = 0, 1, 2, 3, 4. Εάν έχουμε 10 τέτοια διακρίσιμα σωμάτια σε θερμοκρασία $T = 10\ \varepsilon/k$ °K, να βρεθεί η πιο πιθανή κατανομή τους στις παραπάνω στάθμες, όπως και η πιθανότητα να παρατηρηθεί αυτή. Να συγκριθεί η πιθανότητα αυτή με την πιθανότητα να έχουμε $n_0 = 3$, $n_1 = 3$, $n_1 = 3$, $n_3 = 1$, $n_4 = 0$, όπου n_i, i = 0, 1, 2, 3, 4 είναι ο αριθμός κατάληψης της i-στάθμης.

13. Να αποδειχθεί η σχέση (5.96γ).

14. Θεωρείστε το σύστημα αρμονικών ταλαντωτών του εδ. 5.3. Να παρασταθεί γραφικά η εντροπία ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T.
Υπόδειξη: Θεωρείστε θερμοκρασίες τέτοιες ώστε ισχύει η προσέγγιση Stirling.

15. Τρία συστήματα αποτελούνται από τον ίδιο αριθμό N από μαγνητικά δίπολα με σπιν 1/2 και μαγνητική ροπή μ και βρίσκονται στην ίδια μακροκατάσταση (N, n). Τα δίπολα κατέχουν μια συγκεκριμένη θέση στο χώρο και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Το πρώτο σύστημα βρίσκεται μέσα σ' ένα μαγνητικό πεδίο **B**, το δεύτερο σ' ένα μαγνητικό πεδίο **–B** ενώ το τρίτο σ' ένα μαγνητικό πεδίο **2B**. Να υπολογιστούν οι θερμοκρασίες των συστημάτων.

16. Να υπολογιστεί η εντροπία S ενός συστήματος N διακρίσιμων σωμάτιων, σα συνάρτηση του όγκου V που κατέχουν και της θερμοκρασίας τους T. Να γίνει σύγκριση της σχέσης που βρήκατε με την (3.33β). (Υπόδειξη: Διαβάστε πρώτα το παράρτημα στο τέλος του βιβλίου).

17. Να αποδειχθεί ότι η σταθερά β στην (5.136β) είναι $\beta = 1/kT$.

18. Ένα σύστημα αποτελείται από N πρωτόνια που το καθένα τους έχει σπιν 1/2 και μαγνητική ροπή μ. Εάν στο σύστημα αυτό εφαρμοστεί μια ραδιο-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

συχνότητα (ηλεκτρομαγνητικό πεδίο), τότε μπορούν να συμβούν μεταπηδήσεις από τη στάθμη $E_1 = -\mu_0 m\mathcal{H}$ στην άλλη $E_2 = \mu_0 m\mathcal{H}$, αρκεί να ισχύει για τη συχνότητα η κβαντική συνθήκη $E_2 - E_1 = 2\mu_0 m\mathcal{H} = h\nu$. Η ισχύς που απορροφά στην περίπτωση αυτή το σύστημα από την ακτινοβολία είναι ανάλογη με την διαφορά των ενεργειακών πληθυσμών καθεμιάς από τις δυο στάθμες. Εάν το σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον του, και μάλιστα σε τιμή της T ώστε να ισχύει $\mu_0 m\mathcal{H} << kT$, να υπολογιστεί η εξάρτηση της απορροφούμενης ισχύος από τη θερμοκρασία T.

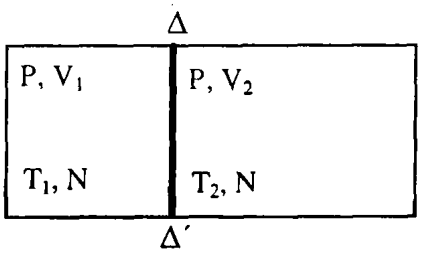
19. Να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα 14 όταν οι N ταλαντωτές είναι διακρίσιμοι.

20. Δυο όμοια συστήματα A και B χωρίζονται από ένα ακίνητο, διαθερμικό και μη περατό τοίχωμα. Το ενιαίο σύστημα A + B είναι απομονωμένο από το περιβάλλον. Η εντροπία καθενός από τα συστήματα δίνεται από την σχέση

$$S_i = C\,(N_i\,V_i\,E_i)^{1/3}, \qquad i = A, B$$

όπου C = σταθερά, και τα N, V και E δηλώνουν τον αριθμό των δομικών στοιχείων, τον όγκο και την εσωτερική ενέργεια του καθενός, συστήματος. Εάν μας είναι γνωστές οι αρχικές τιμές των N_i, V_i, E_i πριν την αποκατάσταση ισορροπίας, να βρεθούν οι τελικές τιμές τους μετά την αποκατάσταση ισορροπίας.

21. Το δοχείο του σχήματος 5.21 είναι τελείως απομονωμένο από το περιβάλλον του και περιέχει στα δυο του τμήματα (που χωρίζονται με το *διαθερμικό* και *κινητό* διάφραγμα ΔΔ΄) δύο ποσότητες του ίδιου ιδανικού αερίου.



Σχήμα 5.21

Αρχικά οι μεταβλητές πίεση, όγκος, θερμοκρασία και αριθμός μορίων για τις δυο ποσότητες έχουν τις τιμές που δίνονται στο σχήμα. Δίνεται ότι $T_2 > T_1$, $V_2 > V_1$. Να σχεδιαστούν οι καμπύλες $\xi = \xi(t)$, όπου $\xi = P_i, V_i, S_i, S_{ολ}$, $i = 1, 2$, καθώς το σύστημα πηγαίνει προς την κατάσταση ισορροπίας.

22. Ένα σωμάτιο με σπιν $s = 1$ και μαγνητική ροπή $\boldsymbol{\mu}$ όταν βρεθεί μέσα σε μαγνητικό πεδίο **B** έχει ενεργειακό φάσμα $-\mu B$, 0, μB ανάλογα με το αν το σπιν του δείχνει προς την διεύθυνση **B**, είναι κάθετο σ' αυτή, ή αντίθετο σ' αυτή. Θεωρείστε ένα παραμαγνητικό υλικό από N τέτοια διακρίσιμα σω-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

μάτια το οποίο βρίσκεται σε επαφή με λουτρό θερμότητας Τ. Να βρεθεί:
α) Η συνάρτηση επιμερισμού Z του συστήματος.
β) Η μέση ενέργεια ⟨E⟩ του συστήματος.
γ) Η εντροπία S του συστήματος.
δ) Η μέση μαγνητική ροπή ⟨m⟩ του συστήματος.
ε) Η έκφραση για τις S και ⟨m⟩ όταν i) $x = \mu B/kT >> 1$ και ii) $x << 1$.

23. Ένα απομονωμένο ιδανικό κλασικό αέριο αποτελείται από N μόρια, έχει ενέργεια E και κατέχει όγκο V. Να δείξετε ότι το στατιστικό βάρος W (V, E, N) του συστήματος αυτού είναι ανάλογο του V^N, και επομένως ότι η καταστατική του εξίσωση είναι η

$$PV = NkT$$

24. Ένα απομονωμένο σύστημα μπορεί να βρεθεί σε W μικροκαταστάσεις. Να αποδειχθεί ότι η εντροπία του συστήματος όπως δίνεται από τη σχέση (5.63) γίνεται μέγιστη όταν όλες οι μικροκαταστάσεις έχουν την ίδια πιθανότητα να παρατηρηθούν.

25. Ένα σύστημα έχει πιθανότητα P_1 να βρεθεί σε κάποια ενεργειακή στάθμη από ένα σύνολο g_1 εκφυλισμένων και ισοπίθανων τέτοιων σταθμών ενέργειας ε_1, και πιθανότητα P_2 να βρεθεί σε κάποια ενεργειακή στάθμη από ένα δεύτερο σύνολο g_2 εκφυλισμένων και ισοπίθανων σταθμών ενέργειας ε_2, $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$. Ισχύει $P_1 + P_2 = 1$. Να δειχθεί ότι:

i) Η έκφραση

$$S = -k\,(P_1 \ln P_1 + P_2 \ln P_2)$$

δεν υπολογίζει σωστά την εντροπία του συστήματος, εκτός κι αν $g_1 = g_2 = 1$.

ii) Ως συνάρτηση των g_1, g_2 και $x = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT$ η εντροπία του συστήματος είναι

$$S = k\left\{\ln g_1 + \ln\left(1 + \frac{g_2}{g_1}e^{-x}\right) + \frac{x}{1 + \frac{g_1}{g_2}\exp(x)}\right\}$$

iii) στο όριο $T \to 0$ έχουμε $S = k \ln g_1$.

26. Μια αλυσίδα αποτελείται από N κρίκους που ο καθένας τους έχει μήκος α. Εάν ρίξουμε την αλυσίδα σ' ένα τραπέζι έτσι ώστε να διαταχθεί σε ευθεία μήκους L τότε έστω ότι n_+ κρίκοι πηγαίνουν προς τη θετική κατεύθυνση και n_- προς την αρνητική. Εάν η ενεργειακή κατάσταση του κάθε κρίκου δεν εξαρτιέται από το αν πάει προς τη θετική ή την αρνητική κατεύθυνση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

να βρεθεί η «πίεσή» τους $P = T\,(\partial S/\partial L)$, όπου T και S η θερμοκρασία και η εντροπία της αλυσίδας.

27. Σε μια περιοχή θερμοκρασίας, γύρω από τη θερμοκρασία T, η τάση F που αναπτύσσεται σε μια πλαστική ράβδο όταν προσπαθήσουμε να το επιμηκύνουμε από μήκος L_0 σε μήκος L είναι $F = \alpha T^2 (L - L_0)$, όπου α = σταθερά. Στο μήκος L_0 η θερμοχωρητικότητα της ράβδου μετρημένη σε σταθερό μήκος C_L δίνεται από τη σχέση $C_{L_0} = bT$, όπου b = σταθ.

i) Να γραφεί η θεμελιώδης θερμοδυναμική σχέση για το σύστημα εκφράζοντας το dS μέσω των dE και dL.

ii) Αν S = S (T, L) είναι η εντροπία του συστήματος, να υπολογιστεί το $(\partial S/\partial L)_T$. Γνωρίζοντας την τιμή της εντροπίας του συστήματος στην κατάσταση (T_0, L_0) να βρεθεί η εντροπία σ' οποιαδήποτε άλλη κατάσταση (T, L).
(Υπόδειξη: Υποθέστε ότι το σύστημα πηγαίνει από την αρχική στην τελική κατάσταση μέσω μιας ενδιάμεσης κατάστασης (T, L_0)).

iii) Αν, αρχίζοντας από την κατάσταση (T_0, L_0), επιμηκύνουμε τη ράβδο ημιστατικά μέχρι το μήκος L, ποια θα είναι η νέα θερμοκρασία T;

iv) Να υπολογιστεί η θερμοχωρητικότητας C_L (T, L) σ' οποιοδήποτε μήκος L. (Θεωρούμε ότι η εσωτερική ενέργεια της ράβδου είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας της).

28. N μόρια ενός αερίου κινούνται όλα με την ίδια ταχύτητα **υ** και προς την ίδια διεύθυνση. Να βρεθούν: Η εσωτερική ενέργεια U, η εντροπία S και η θερμοκρασία T του αερίου.

29. Να σχολιάσετε τις παρακάτω προτάσεις.

i) Οι σχέσεις (5.20) και (5.22) μας δίνουν τόσο τον αριθμό των μακροκαταστάσεων όσο και τον αριθμό των μικροκαταστάσεων του αντίστοιχου συστήματος.

ii) Η πιθανότητα να κάνουμε μια μέτρηση της ενέργειας ενός συστήματος που βρίσκεται σε επαφή με λουτρό θερμότητας T και να βρούμε τιμή που να αποκλίνει αισθητά από αυτή που δίνει η σχέση (5.93) είναι πάρα πολύ μικρή μεν, αλλά πεπερασμένη.

iii) Έστω δυο συστήματα A και B τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Τότε η συνάρτηση επιμερισμού Z του σύνθετου συστήματος A + B δίνεται από την σχέση

$$Z = Z_A \cdot Z_B \cdot Z_{\alpha\lambda\lambda.}$$

όπου $Z_{\alpha\lambda\lambda.}$ η συνάρτηση επιμερισμού που αντιστοιχεί στο ενεργειακό φάσμα της αλληλεπίδρασης.

ν) Κάθε μακροκατάσταση ενός απομονωμένου συστήματος έχει την ίδια πιθανότητα να παρατηρηθεί.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

vi) Όλες οι μικροκαταστάσεις ενός στατιστικού συστήματος είναι ισοπίθανες.

vii) Στην κατάσταση ισορροπίας η μακροκατάσταση ενός συστήματος είναι ανεξάρτητη από τον χρόνο.

viii) Το αστρικό νέφος της άσκησης 2.14 δεν βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία.

30. Οι ενεργειακές ιδιοτιμές ενός ℓ– διάστατου αρμονικού ταλαντωτή δίνονται από την σχέση

$$E_n = \left(n + \frac{\ell}{2}\right)\hbar\omega \quad , \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

Θεωρείστε ένα σύστημα από N διακρίσιμους και ανεξάρτητους τέτοιους ταλαντωτές. Να υπολογιστούν οι βασικές θερμοδυναμικές ποσότητες του συστήματος. Διαφέρει το σύστημα αυτό από ένα σύστημα μονοδιαστάτων διακρίσιμων και ανεξαρτήτων αρμονικών ταλαντωτών; Δικαιολογείστε την απάντησή σας. Να εξειδικευτεί η απάντηση αν $\ell = 3$.

31. Ένα παραμαγνητικό υλικό αποτελείται από N σωμάτια με σπιν s = 1/2 και βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο **B**. Χρησιμοποιώντας τη θεωρία του εδάφιου 5.12 να υπολογιστεί η κατανομή P (<n> + n).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6
Ο ΔΡΟΜΟΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΑΠΟΛΥΤΟ ΜΗΔΕΝ

...Χωρίς να το εύχεσαι, είναι μακρύς!

Ο δρόμος προς το απόλυτο μηδέν, όνειρο του ανθρώπου επί αιώνες, ήταν μια σκυταλοδρομία εκπλήξεων τον περασμένο αιώνα*. Περνάει από τη θερμοδυναμική κατανόηση της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων και των παραμαγνητικών υλικών. Καταλήγει ακόμα και στην εκμετάλλευση των μαγνητικών ιδιοτήτων του πυρήνα. Συνοδεύεται τέλος από την ανακάλυψη σπουδαίων φυσικών φαινομένων με μεγάλη τεχνολογική σημασία.

6.1. Λίγα λόγια για τα πραγματικά αέρια

Τα αέρια που απαντιώνται στη φύση δεν έχουν τις ιδιότητες που δεχτήκαμε για τα ιδανικά αέρια. Συνεπώς εκτός των άλλων και η καταστατική εξίσωση που τα περιγράφει θα αποκλίνει σε άλλα περισσότερο και σε άλλα λιγότερο από την καταστατική εξίσωση του τελείου αερίου.

Η καταστατική τους εξίσωση είναι δυνατό να προκύψει από τις αρχές της Στατιστικής Φυσικής. Αυτό θα γίνει στο κεφάλαιο 7.

Εδώ απλά θα αναφέρουμε ορισμένες εκφράσεις της καταστατικής εξίσωσης που προέκυψαν με εμπειρικό τρόπο. Ας δούμε τις εκφράσεις αυτές:

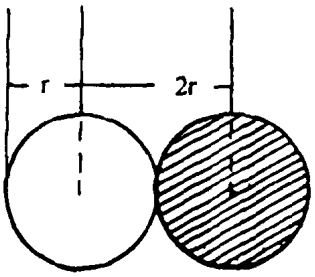
6.1.1. Η εξίσωση του Clausius

$$P(V - Nb') = NkT \quad , \quad b' = \sigma\tau\alpha\theta. \qquad (\text{εξ. Clausius}) \qquad (6.1)$$

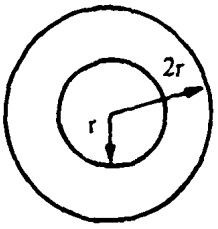
Η εξίσωση αυτή λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι τα ίδια τα σωμάτια έχουν όγκο (οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ηλεκτρονίων δεν αφήνουν τους πυρήνες να αγγίζουν ο ένας τον άλλο). Άρα ο διαθέσιμος όγκος δεν είναι ο όγκος του δοχείου V αλλά ο $V' = V - Nb'$. Το b' είναι χονδρικά ο όγκος που κατά μέσον όρο δεν είναι διαθέσιμος στα σωμάτια κατά τη σύγκρουσή τους (σχ. 6.1). Κατά συνέπεια η πραγματική σύγκρουση είναι ισοδύναμη με την σύγκρουση ενός σημειακού σωματίου Α και ενός άλλου Β μη σημειακού, με ακτίνα 2r (r είναι η πραγματική ακτίνα του καθενός). Ο όγκος που εξαιρείται έτσι είναι ίσος με $4/3\ \pi\ (2r)^3$, («απαγορευτική σφαίρα», σχήμα 6.2). Όμως μόνο η μισή σφαίρα «βρίσκεται προς το μέρος του Α» και έτσι

* Κοίταξε π.χ. Ι. Δ. Βέργαδου, Βασική Φυσική, Ιωάννινα 1990, K. Mendelssohn, The Quest for Absolute Zero, World Univ. Library 1966.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 6.1 Πραγματική σύγκρουση (r) = ακτίνα μορίου).



Σχήμα 6.2 Ισοδύναμη σύγκρουση σημειακών σωματίων. Ο όγκος $4/3\ \pi\ (2r)^3$ δεν είναι διαθέσιμος.

$$b' = \frac{1}{2}\ \frac{4}{3}\pi\,(2r)^3 = \frac{16}{3}\pi r^3 \qquad (6.2)$$

Θέτοντας

$$NkT = \frac{N}{N_0}\,(N_0\,k)\;T = nRT$$

(όπου n ο αριθμός γραμμομορίων – γραμμοατόμων του αερίου) παίρνουμε την πιο συνηθισμένη εξίσωση του Clausius

$$P\,(\upsilon - b) = RT \qquad (6.3)$$

όπου $b = N_0\ b'$ (N_0 = αριθμός Avogadro = $6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$), $\upsilon = V/n$ και $R = N_0 k$ ($k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/°K, R = 8.31 J/(mol °K)). Πιο ακριβείς υπολογισμοί δείχνουν ότι το b δεν είναι σταθερό αλλά συνάρτηση της θερμοκρασίας.

6.1.2. Επεκτάσεις ισχυρότητας (virial expansion)

Μια άλλη γενίκευση της καταστατικής εξίσωσης του τελείου αερίου είναι η

$$PV = NkT\left[1 + a_1(T)\frac{N}{V} + a_2(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \ldots\right] \qquad (6.4)$$

ενώ μια άλλη ισοδύναμη διατύπωση είναι*:

$$P\upsilon = RT\left[1 + \tilde{a}_1(T)\frac{1}{\upsilon} + \tilde{a}_2(T)\frac{1}{\upsilon^2} + \ldots\right] \qquad (6.5)$$

όπου $\tilde{a}_1\,(T) = N_0\ a_1\ (T)$, $\tilde{a}_2\,(T) = N_0\ a_2\ (T)$ κλπ. $n = N/N_0$, $\upsilon = V/n$, όπου N_0 ο αριθμός Avogadro.

* Ας μην συγχέεται το $\upsilon = V/N$ με την ταχύτητα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι συντελεστές a_1 (T), a_2 (T), ... (ή $\tilde{a}_1$ (T), $\tilde{a}_2$ (T), ...) εξαρτώνται από την θερμοκρασία και λέγονται **συντελεστές ισχυρότητας** (Virial coefficients)

Μια άλλη επέκταση Virial είναι η εξής

$$PV = NkT\,(1 + b_1\,(T)\,P + b_2\,(T)\,P^2 + ...) \qquad (6.6)$$

ή

$$P\upsilon = RT\,(1 + b_1\,(T)\,P + b_2\,(T)\,P^2 + ...) \qquad (6.7)$$

Οι b_1 (T), b_2 (T) είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας και λέγονται επίσης συντελεστές ισχυρότητας.

Οι πρώτοι όροι των εξ. (6.6), (6.7) για κάπως αραιά αέρια μπορούν να προκύψουν με τη μέθοδο της στατιστικής μηχανικής πράγμα που θα γίνει στο κεφάλαιο 17 όπως προαναφέραμε.

Εννοείται ότι για το τέλειο αέριο όλοι οι συντελεστές Virial είναι μηδέν.

6.1.3. Η εξίσωση Van der Waals

Ο Van der Waals το 1873 κατάφερε να βρει μια εμπειρική σχέση με μόνο δυο εμπειρικές παραμέτρους η οποία περιγράφει τα πραγματικά αέρια σε μια αρκετά μεγάλη περιοχή πίεσης, όγκου και θερμοκρασίας. Η εξίσωση αυτή παίρνει τη μορφή

$$\left[P + a'\left(\frac{N}{V}\right)^2\right](V - Nb') = NkT \qquad \text{(εξίσωση Van der Waals)} \qquad (6.8)$$

Ο Van der Waals παρήγαγε αυτή την εξίσωση κάνοντας μια ακόμα διόρθωση στην εξίσωση του Clausius η οποία πάλι κατά κάποιο τρόπο λαβαίνει υπόψη της την αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του αερίου.

Πράγματι ακολουθώντας τον Van der Waals ας υποθέσουμε ότι μεταξύ των μορίων του αερίου ασκούνται αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις) ελκτικές οι οποίες όμως ελαττώνονται πολύ γρήγορα με την απόσταση (κοίταξε σχήμα 6.3) π.χ. είναι της μορφής

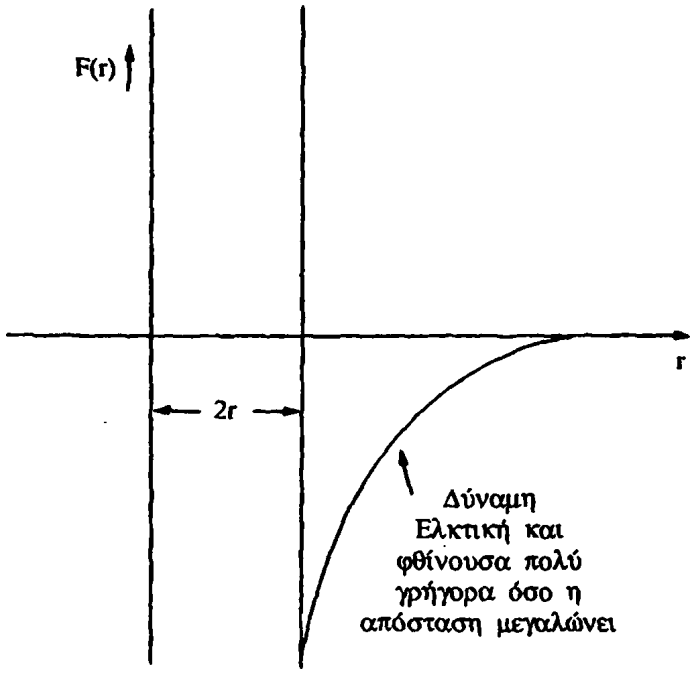
$$F\,(r) = \frac{\alpha}{r^7} \quad , \quad \alpha = \text{σταθ.} \quad \text{(Δύναμη Van der Waals)}$$

(η διεύθυνσή της είναι στην ευθεία που ενώνει τα μόρια). Τότε τα μόρια καταλαβαίνουν αυτή την δύναμη, μόλις είναι πολύ κοντά το ένα στο άλλο. Από την άλλη μεριά τα μόρια που βρίσκονται μακριά από την επιφάνεια έλκονται εξίσου προς όλες τις διευθύνσεις (ισοτροπία και ομογένεια). Αυτό όμως δεν ισχύει στην επιφάνεια. Κατά συνέπεια το τοίχωμα του δοχείου θα πρέπει να ασκήσει δύναμη που θα είναι μικρότερη παρά αν δεν υπήρχαν οι ελκτικές αυτές δυνάμεις. Άρα η πίεση P που ασκεί το τοίχωμα θα είναι μικρότερη της πίεσης P′ την

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

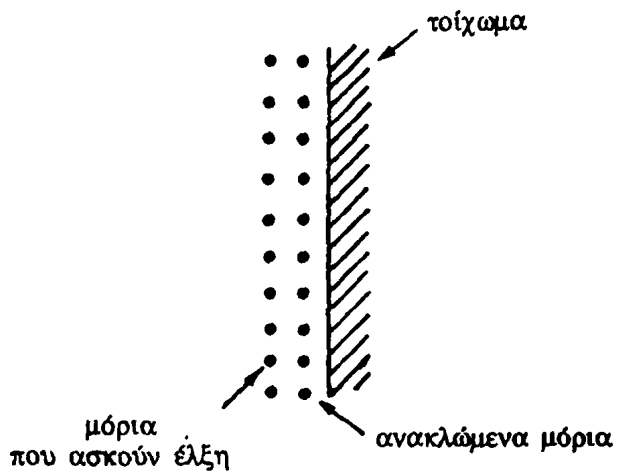
οποία θα μετρούσε κανείς στο εσωτερικό του αερίου λόγω μοριακών συγκρούσεων. Υπάρχει λοιπόν μια διαφορά ΔP στην πίεση,

$$\Delta P = P' - P$$



Σχήμα 6.3. Συναρτησιακή εξάρτηση της δύναμης μεταξύ των μορίων από την απόσταση.

Αν υποθέσουμε ότι η ελκτική δύναμη είναι πολύ ασθενής πέρα από την επόμενη στιβάδα (σχ. 6.4) βρίσκουμε ότι το ΔP είναι ανάλογο:
1. Της πυκνότητας των μορίων που ανακλώνται (N/V).
2. Της πυκνότητας των μορίων της αμέσως γειτονικής στοιβάδας (N/V) δηλ.



Σχήμα 6.4 Οι δυο πιο κοντινές στοιβάδες στο τοίχωμα ενός δοχείου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Delta P = a' \left(\frac{N}{V}\right)^2 \Rightarrow P' \approx P + a' \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

Συνεπώς η εξίσωση του Clausius γίνεται

$$\left(P + a'\left(\frac{N}{V}\right)^2\right)(V - Nb') = NkT \qquad (6.9\alpha)$$

ή

$$\left(P + \frac{a}{\upsilon^2}\right)(\upsilon - b) = RT \qquad (6.9\beta)$$

με

$$a = a' \, N_0^2 \qquad (6.10)$$

Αν υποθέσουμε ότι μια καταστατική εξίσωση των πραγματικών αερίων που δίνεται από τις επεκτάσεις ισχυρότητας, από την (6.4) για παράδειγμα, είναι συμβιβαστή με την εξίσωση Van der Waals, τότε είναι εύκολο να υπολογίσουμε τους συντελεστές ισχυρότητας $a_1(T)$, $a_2(T)$, ... Πραγματικά, η εξίσωση (6.9β) γράφεται

$$P = \frac{RT}{\upsilon\left(1 - \frac{b}{\upsilon}\right)} - \frac{a}{\upsilon^2}$$

Για μικρές τιμές του b/υ ο παρανομαστής της σχέσης αυτής προσεγγίζεται ως εξής

$$\left(1 - \frac{b}{\upsilon}\right)^{-1} \approx 1 + \frac{b}{\upsilon} + \left(\frac{b}{\upsilon}\right)^2 + \ldots$$

Οπότε η (6.9β) γίνεται

$$P = \frac{RT}{\upsilon}\left(1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{\upsilon} + \left(\frac{b}{\upsilon}\right)^2 + \ldots\right)$$

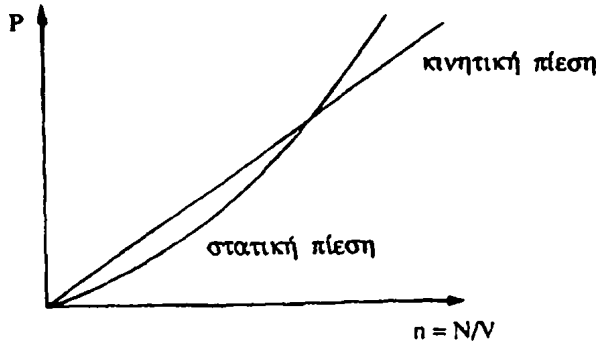
Συγκρίνοντας με την (6.4) παίρνουμε

$$\tilde{a}_1 = b - \frac{a}{RT} \quad , \quad \tilde{a}_n(T) = b^n \quad , \quad n = 2, 3, \ldots$$

Ο όρος $a' \, (N/V)^2$ στην (6.9α) μπορεί να θεωρηθεί ότι οφείλεται στην «στατική πίεση» των μορίων του αερίου, σε αντίθεση με τον όρο N/V που οφείλεται στην «κινητική πίεση». Ο όρος στατική πίεση σημαίνει ότι τα μόρια ασκούν αυτή την πίεση ακόμη κι αν δεν κινούνται, μιας και απορρέει απ' την μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Η πίεση αυτή είναι θετική αν οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων είναι απωστικές και αρνητική αν είναι ελκτικές. Ενώ η κινητική πίεση είναι γραμμική με την πυκνότητα σωματίων N/V (σχήμα 6.5), η στατική

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πίεση μεταβάλλεται με το τετράγωνο της πυκνότητας. Έτσι, γίνεται πολύ σημαντική για μεγάλες τιμές του N/V. Θα πρέπει πάντως να σημειώσουμε ότι ακόμα και σήμερα είναι δύσκολο να παραχθεί η εξίσωση (6.9β) από τις αρχές της Στατιστικής Μηχανικής.



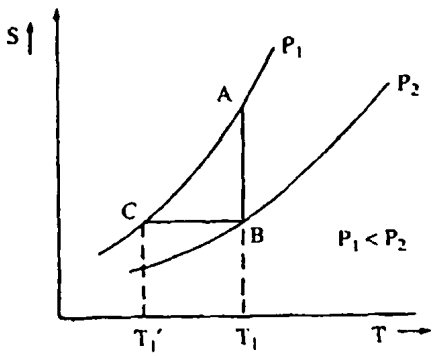
Σχήμα 6.5 Η μεταβολή της «στατικής» και της «κινητικής» πίεσης σα συνάρτηση του n.

Ας έρθουμε τώρα να συζητήσουμε μια άλλη ιδιότητα των πραγματικών αερίων και συγκεκριμένα της ψύξης τους καθώς εκτονώνονται.

Αρχικά πιστευόταν πως η ψύξη θα επιτευχθεί εάν υγροποιηθεί ο αέρας. Δηλαδή, αν τα μόρια πλησιάσουν το ένα το άλλο. Επεχείρησαν λοιπόν την υγροποίηση ασκώντας μια τεράστια πίεση. Όμως κατά τη διαδικασία ο σωλήνας έσπασε και εμφανίστηκαν σταγονίδια. Αυτά σίγουρα θα εμφανίστηκαν όταν το αέριο εκτονώθηκε. Η εκτόνωση οδηγεί στην ψύξη!

Στα τέλεια αέρια η εσωτερική ενέργεια είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας και συνεπώς η αδιαβατική ελεύθερη εκτόνωση δεν ψύχει τα ιδανικά αέρια. Ψύχει όμως τα πραγματικά. Ο λόγος είναι ότι, αφού η μεταβολή είναι ελεύθερη αδιαβατική, η ολική ενέργεια διατηρείται. Εφόσον όμως το αέριο εκτονώνεται η δυναμική ενέργεια αυξάνει καθόσον οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων κατά μέσο όρο ελαττώνονται. Άρα η θερμοκρασία, ως μέτρο της μέσης κινητικής ενέργειας των μορίων, πέφτει! Αυτό έρχεται, καθώς ήδη αναφέρθηκε πιο πάνω, σε αντίθεση με την εμπειρία μας από τα εύκολα υγροποιούμενα αέρια (η NH_3 υγροποιείται κάτω από πίεση).

Από πρώτη άποψη θα μπορούσε να φανταστεί κανείς ψύξη η οποία συνίσταται από τις εξής μεταβολές ενός αερίου (ακόμα και ιδανικού)



Σχήμα 6.6 Ισόθερμη συμπίεση AB και ισεντροπική εκτόνωση BC. Τελικά $T_1' < T_1$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

i) Ισόθερμη συμπίεση (μεταβολή A → B του σχ. 6.6).
ii) Αδιαβατική αντιστρεπτή εκτόνωση (μεταβολή B → C του σχ. 6.6).

Από την εξίσωση (3.34α) βλέπουμε ότι η εντροπία είναι αύξουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας και φθίνουσα συνάρτηση της πίεσης. Περιμένουμε ότι ανάλογη σχέση πρέπει προσεγγιστικά να ισχύει και για τα πραγματικά αέρια. Για τέτοια αέρια οι ισοβαρείς καμπύλες δείχνονται στο σχήμα 6.6. Όμως η διαδικασία αυτή δεν είναι πολύ αποτελεσματική σε χαμηλές θερμοκρασίες καθόσον οι δυο ισοβαρείς καμπύλες P_1 και P_2 συγκλίνουν καθώς μειώνεται η T και έτσι το τμήμα BC μικραίνει συνεχώς. Για το λόγο αυτό θα ασχοληθούμε με δυο εξυπνότερες μεθόδους ψύξης, που στηρίζονται στο φαινόμενο Joule και στο φαινόμενο Joule-Thomson.

6.2. Το Φαινόμενο (μεταβολή) Joule

Η μεταβολή Joule είναι μια αδιαβατική ελεύθερη εκτόνωση ενός αερίου κατά τη διάρκεια της οποίας η εσωτερική ενέργεια του αερίου μένει σταθερή. Είναι μια μη αντιστρεπτή μεταβολή πλην όμως η αρχική και τελική κατάσταση του αερίου είναι καταστάσεις ισορροπίας. Η μεταβολή Joule χαρακτηρίζεται από τον συντελεστή α_J (συντελεστής Joule) που ορίζεται ως εξής:

$$\alpha_J = \left(\frac{dT}{dV}\right)_U \qquad (6.11)$$

Διακρίνουμε τώρα τις εξής περιπτώσεις:
i) $\alpha_J > 0$. Τότε η αδιαβατική ελεύθερη εκτόνωση θερμαίνει το αέριο.
ii) $\alpha_J < 0$. Τότε η αδιαβατική ελεύθερη εκτόνωση ψύχει το αέριο.
iii) $\alpha_J = 0$. Τότε η θερμοκρασία του αερίου μένει αμετάβλητη.

Ο συντελεστής α_J υπολογίζεται με μια μέθοδο ανάλογη προς το παράδειγμα 2 του εδαφίου 4.7, χρησιμοποιώντας το θερμοδυναμικό δυναμικό της ελεύθερης ενέργειας F (V, T). Έχουμε, για τη μεταβολή που εξετάζουμε

$$(dU)_U = 0 \Rightarrow d(F + TS)_U = 0 \Rightarrow d(F - TF_T)_U = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow F_V (dV)_U + F_T (dT)_U - F_T (dT)_U - T[F_{TT} (dT)_U - F_{TV} (dV)_U] = 0$$

ή

$$(F_V - TF_{TV})(dV)_U - T F_{TT} (dT)_U = 0$$

ή

$$\alpha_J = \left(\frac{dT}{dV}\right)_U = \frac{F_V - T F_{VT}}{T F_{TT}}$$

αλλά

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$-TF_{TT} = C_V > 0 \quad , \quad F_V = -P \quad \text{και} \quad F_{VT} = -\left(\frac{dP}{dT}\right)_V$$

δηλαδή τελικά

$$\alpha_J = \frac{P - T\left(\frac{dP}{dT}\right)_V}{C_V} \tag{6.12}$$

Επειδή $C_V > 0$, η μεταβολή ψύχει ($\alpha_J < 0$) αν

$$\frac{P}{T} < \left(\frac{dP}{dT}\right)_V \qquad \text{(συνθήκη ψύξης)} \tag{6.13}$$

Η συνθήκη ψύξης μπορεί να προκύψει από μόνη την καταστατική εξίσωση $P = P(N, V, T)$.

Θα εξετάσουμε τώρα μερικές ενδιαφέρουσες περιπτώσεις της μεταβολής Joule.

Περίπτωση 1: Ιδανικό αέριο

Για το αέριο αυτό ισχύουν οι σχέσεις

$$PV = NkT \rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{Nk}{V} = \frac{P}{T}$$

Συνεπώς $\alpha_J = 0$. Δηλαδή η αδιαβατική ελεύθερη εκτόνωση ενός ιδανικού αερίου δεν μεταβάλει τη θερμοκρασία του.

Περίπτωση 2: Αέριο Van der Waals

Υποθέτοντας ότι η ποσότητα του αερίου που εξετάζουμε παραμένει σταθερή, η εξίσωση (6.9β) μας δίνει

$$P = \frac{RT}{\upsilon - b} - \frac{a}{\upsilon^2} \rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_\upsilon = \frac{R}{\upsilon - b} \tag{6.14}$$

Συνεπώς για το συντελεστή α_J παίρνουμε

$$\alpha_J = \frac{P - T\left(\frac{dP}{dT}\right)_V}{c_V} = -\frac{a}{c_V}\frac{1}{\upsilon^2} < 0 \tag{6.15}$$

Δηλαδή η ελεύθερη εκτόνωση ενός τέτοιου αερίου συνοδεύεται πάντοτε από ψύξη του αερίου αυτού.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Περίπτωση 3: Πραγματικό αέριο με ένα μόνο μη μηδενικό συντελεστή ισχυρότητας δηλαδή με καταστατική εξίσωση.

$$P\upsilon = RT\left(1+\frac{\tilde{a}_1(T)}{\upsilon}\right) \qquad (6.16)$$

Έχουμε

$$P = \frac{RT}{\upsilon}+\tilde{a}_1(T)\frac{RT}{\upsilon^2} \rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_v = \frac{R}{\upsilon}+\tilde{a}_1\frac{R}{\upsilon^2}+\frac{RT}{\upsilon}\frac{d\tilde{a}_1}{dT}$$

και

$$P-\left(\frac{dP}{dT}\right)_v T = -\frac{RT^2}{\upsilon}\frac{d\tilde{a}_1}{dT} \qquad (6.17)$$

Ο συντελεστής α_J θα είναι λοιπόν

$$\alpha_J = -\frac{RT^2}{c_V\,\upsilon^2}\frac{d\tilde{a}_1}{dT} \Rightarrow \begin{cases} <0 & \text{αν} \quad \dfrac{d\tilde{a}_1}{dT} > 0 \\ >0 & \text{αν} \quad \dfrac{d\tilde{a}_1}{dT} < 0 \end{cases} \qquad (6.18\alpha)$$

Άρα

$$\text{αν} \quad \frac{d\tilde{a}_1}{dT} > 0 \text{ έχουμε ψύξη} \qquad (6.18\beta)$$

$$\text{αν} \quad \frac{d\tilde{a}_1}{dT} < 0 \text{ έχουμε θέρμανση} \qquad (6.18\gamma)$$

Για το αέριο Ar (σχήμα 6.7) κάτω από κανονικές συνθήκες βρίσκουμε

$$\frac{d\,\tilde{a}_1(T)}{dT} = 0.25\ \text{cm}^3/^\circ\text{K} \approx 2.5\times10^{-7}\ \text{m}^3/^\circ\text{K}$$

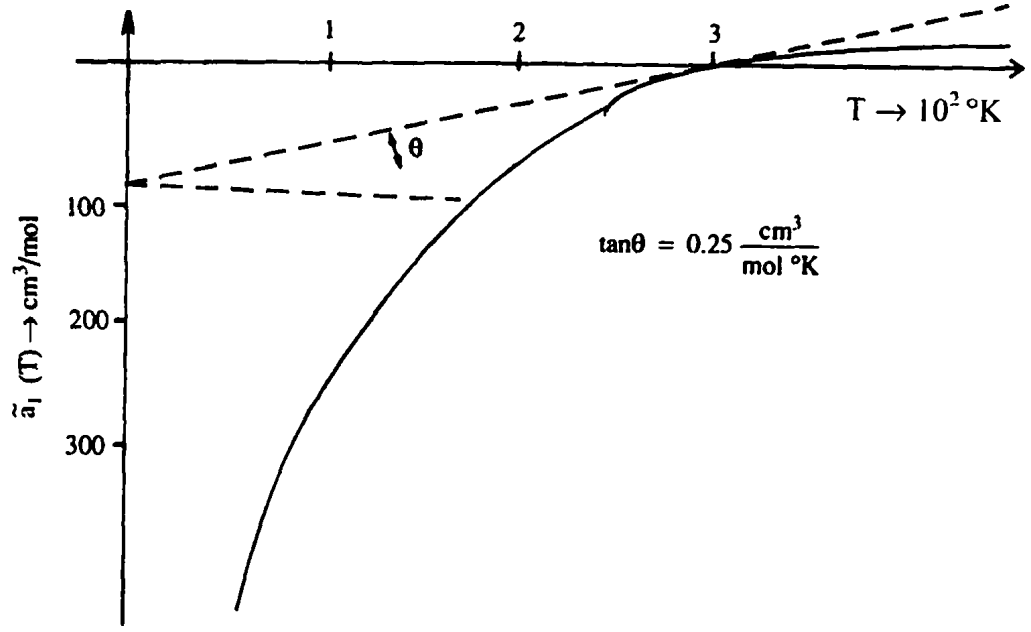
δηλαδή έχουμε ψύξη. Θέτοντας τώρα στην (6.18α) τις τιμές

$$c_V = \frac{3}{2}R\ ,\quad \upsilon = 22.4\ \text{lt} = 2.24\times10^{-2}\ \text{m}^2\ ,\quad T = 273^\circ\ \text{K}$$

παίρνουμε

$$\alpha_J \approx -25\ ^\circ\text{K/m}^3$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 6.7 Ο συντελεστής Virial $\tilde{a}_1(T) = Na_1(T)$ σα συνάρτηση της θερμοκρασίας για το αέριο Ar (American Institute of Physics Handbook, 2nd Ed. Mc Graw Hill New York 1963, P. 4-166).

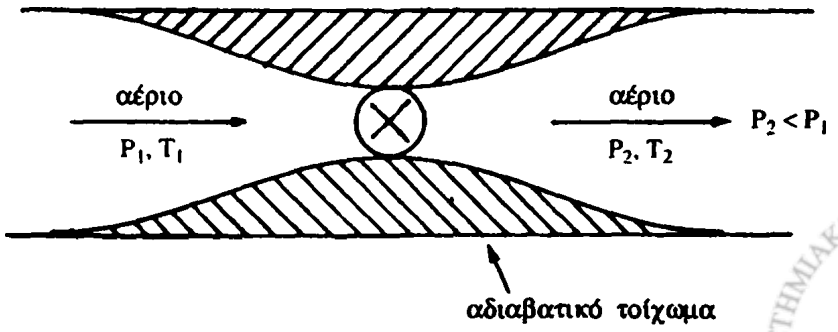
Για μεταβολή του όγκου κατά $\Delta V = \upsilon$ θα έχουμε λοιπόν αντίστοιχη μεταβολή της θερμοκρασίας κατά

$$\Delta T \approx \alpha_J \Delta V \approx \alpha_J \upsilon = -0.56° \text{ K}$$

Με άλλα λόγια παίρνουμε ψίχουλα. Παραπέρα, μεγάλο μειονέκτημα της μεθόδου είναι το ότι δεν είναι επαναληπτική, ώστε να δουλέψουμε με βάση την παροιμία... «φασούλι το φασούλι γεμίζει το σακούλι».

6.3. Το Φαινόμενο Joule-Thomson

Το φαινόμενο αυτό είναι μια αδιαβατική μεταβολή κατά την οποία ένα αέριο υποχρεώνεται να περάσει μέσα από ένα «λαιμό» πορώδους υλικού ή μια



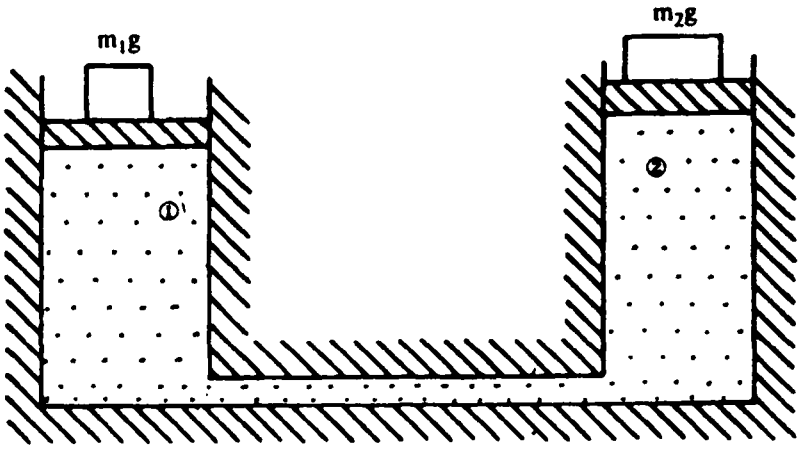
Σχήμα 6.8 Πέρασμα του αερίου μέσα από το λαιμό ⊗ (φαινόμενο Joule-Thomson).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

βαλβίδα με σταθερή παροχή όπως δείχνει το σχ. 6.8. Μετά το πέρασμα από το λαιμό η πίεση του αερίου πέφτει δηλαδή έχουμε μια μεταβολή της μορφής

$$(P_1 , T_1) \rightarrow (P_2 , T_2) \quad \text{με} \quad P_2 < P_1$$

Το πέρασμα του αερίου μέσα από τη βαλβίδα ⊗ είναι μια μεταβολή *μη αντιστρεπτή*, πλην όμως η αρχική και τελική κατάσταση του αερίου είναι καταστάσεις ισορροπίας.



Σχήμα 6.9 Τα δυο αέρια στα δυο δοχεία επικοινωνούν μεταξύ τους με ένα λεπτό σωληνάκι και υφίστανται πίεση λόγω των βαρών $m_1 g$ και $m_2 g$ με $m_1 > m_2$.

Επειδή η πραγματική μεταβολή είναι δύσκολο να μελετηθεί, θα μελετήσουμε μια πολύ απλουστευμένη μορφή της που δείχνουμε στο σχήμα 6.9. Στη μεταβολή αυτή αρχικά όλο το ρευστό βρίσκεται στο αριστερό δοχείο 1 με πίεση P_1 και όγκο V_1. Στην τελική κατάσταση όλο το ρευστό βρίσκεται στο δοχείο 2 με πίεση P_2 και όγκο V_2. Το έργο που παράχθηκε από το σύστημα είναι:

$$W = -m_1 g h_1 + m_2 g h_2 = -\frac{m_1}{A_1} g (A_1 h_1) + \frac{m_2 g}{A_2} (h_2 A_2) = -P_1 V_1 + P_2 V_2$$

δηλαδή

$$W = P_2 V_2 - P_1 V_1 \qquad (6.19)$$

(δεν ισχύει τώρα η σχέση $dW = PdV$). Επειδή η μεταβολή είναι αδιαβατική, θα έχουμε

$$\Delta U + W = 0 \Rightarrow U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = 0 \Rightarrow U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \Rightarrow$$

$$H_1 = H_2 \qquad (6.20)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δηλαδή η μεταβολή του σχήματος (6.9) είναι *ισενθαλπική*. Ανάλογα βρίσκεται ότι η αρχική μεταβολή του σχ. 6.8 είναι κι αυτή ισενθαλπική.

Ψύχει ή θερμαίνει η μεταβολή Joule - Thomson; Αυτό θα εξαρτηθεί από το συντελεστή Joule - Thomson, που ορίζεται από τη σχέση

$$a_{JT} = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H \qquad (6.21)$$

$$\begin{aligned} &\text{Αν } a_{JT} > 0 \Rightarrow dT < 0 \qquad (\text{αφού είναι } dP < 0) \\ &\text{Αν } a_{JT} < 0 \Rightarrow dT > 0 \qquad (\text{αφού είναι } dP < 0) \end{aligned} \qquad (6.22)$$

Για να βρούμε μια χρήσιμη έκφραση του a_{JT} είναι βολικό να χρησιμοποιήσουμε είτε την ενθαλπία είτε ένα δυναμικό που έχει ανεξάρτητες μεταβλητές P και T (δηλαδή τη συνάρτηση Gibbs). Θα προτιμήσουμε την G (P, T). Έχουμε

$$H = G + TS = G - TG_T$$

$$(dH)_H = 0 \Rightarrow d\,(G - TG_T) = 0 \Rightarrow$$

$$G_T\,(dT)_H + G_P\,(dP)_H - G_T\,(dT)_H - T\,[G_{TT}\,(dT)_H + G_{TP}\,(dP)_H] = 0$$

ή

$$(G_P - TG_{PT})\,(dP)_H = T\,G_{TT}\,(dT)_H$$

ή

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{G_P - TG_{PT}}{TG_{TT}} \qquad (6.23)$$

αλλά $TG_{TT} = -C_P$, $G_P = V$, $G_{PT} = (dV/dT)_P$

Άρα

$$a_{JT} = \frac{V}{C_P}\left\{\frac{T}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P - 1\right\} = \frac{T^2}{C_P}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)_P \qquad (6.24)$$

Επειδή $V > 0$ και $C_P > 0$ θα έχουμε $a_{JT} > 0$ (δηλ. ψύξη) αν $(dV/dT)_P > V/T$, δηλαδή θα πρέπει η μεταβολή του όγκου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (υπό σταθερή πίεση) να είναι ταχύτερη από γραμμική.

Είναι αξιοσημείωτο ότι η καταστατική εξίσωση από μόνη της αρκεί για να καθορίσει αν έχουμε πτώση ή άνοδο της θερμοκρασίας ($C_P > 0$ πάντοτε). Η θερμοχωρητικότητα μόνο καθορίζει το ρυθμό με το οποίο γίνεται. Το ίδιο ισχύει και για το συντελεστή Joule (εξ. 6.12).

Θα εξετάσουμε τώρα τις εξής περιπτώσεις:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Περίπτωση 1: Ιδανικό αέριο
Για το αέριο αυτό θα έχουμε

$$V = \frac{NkT}{P} \Rightarrow \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{Nk}{P}$$

οπότε από την (6.24) παίρνουμε

$$a_{JT} = 0$$

Το ιδανικό αέριο επομένως δεν ψύχεται με τη μέθοδο Joule - Thomson.

Περίπτωση 2: Πραγματικό αέριο με πρώτο συντελεστή ισχυρότητας (Virial) μη μηδενικό δηλαδή με καταστατική εξίσωση

$$PV \approx NkT \{ 1 + b_1 (T) P \}$$

Από αυτή παίρνουμε

$$\frac{T}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = (1 + b_1 P + TP \frac{db_1}{dT}) / (1+b_1 P)$$

οπότε

$$a_{JT} = \frac{NkT^2}{C_p}\frac{db_1}{dT} \qquad (6.25)$$

Έτσι θα έχουμε

$$a_{JT} > 0 \quad \text{αν} \quad \frac{db_1}{dT} > 0 \quad (\text{ψύξη})$$

$$a_{JT} < 0 \quad \text{αν} \quad \frac{db_1}{dT} < 0 \ (\text{θέρμανση})$$

Ας υποθέσουμε τώρα ότι για κάποιο αέριο ισχύει

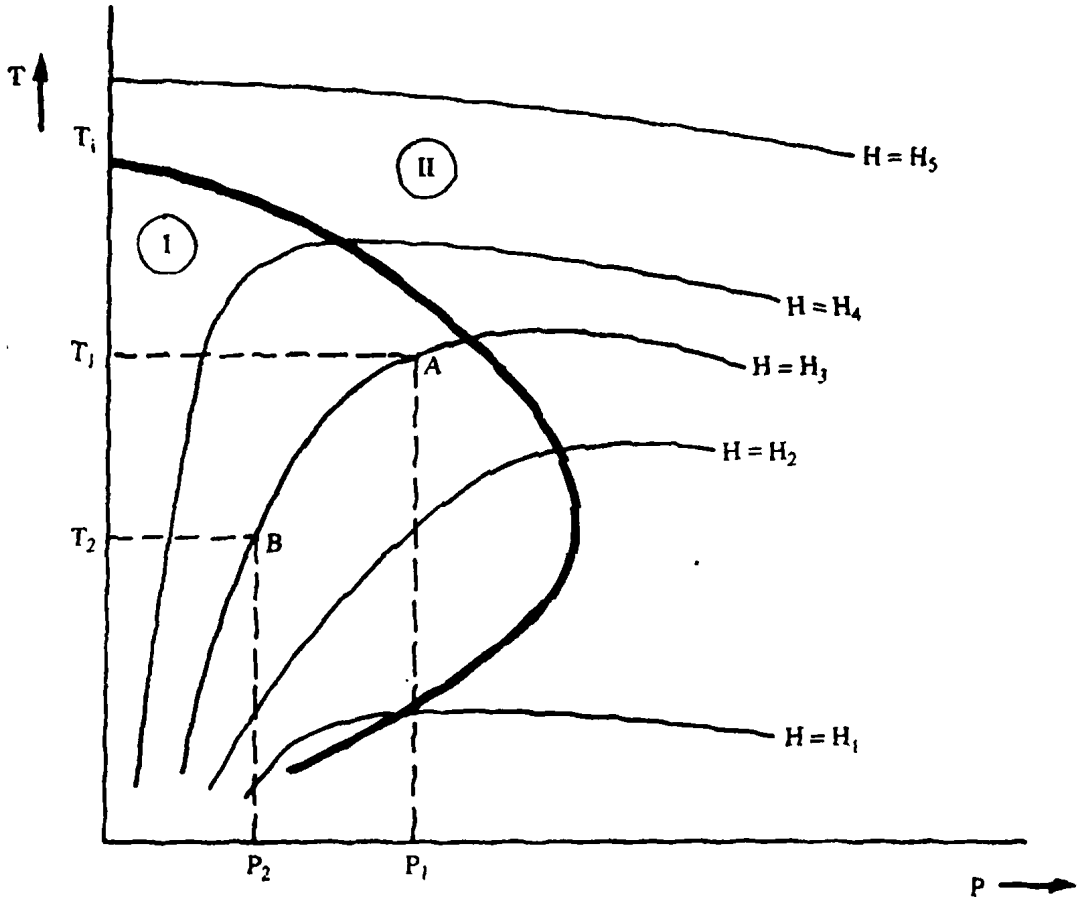
$$b_1 (T) = \frac{\alpha}{T} - \frac{\gamma}{T^2} \quad \text{με} \quad \gamma > 0, \ \alpha \geq 0$$

Βλέπουμε ότι $b_1 (T) \underset{T \to \infty}{\rightarrow} 0$, καθώς, όπως ξέρουμε, σε υψηλές θερμοκρασίες κάθε αέριο συμπεριφέρεται σαν ιδανικό. Από την (6.25) βλέπουμε ότι πετυχαίνουμε ψύξη αν

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$T < T_i\,, \quad \text{όπου} \quad T_i = \begin{cases} \infty & \text{αν} \quad \alpha = 0 \\ \dfrac{2\gamma}{\alpha} & \text{αν} \quad \alpha > 0 \end{cases}$$

Από την εξέταση της περίπτωσης αυτής, όπως κι από το παράδειγμα που θα εξετάσουμε παρακάτω, βλέπουμε κάτι που ισχύει για όλα τα πραγματικά αέρια, ότι δηλαδή η μεταβολή Joule - Thomson ψύχει για θερμοκρασίες μικρότερες μιας δοσμένης θερμοκρασίας T_i, χαρακτηριστικής του αερίου, και θερμαίνει για μεγαλύτερες της T_i. Η θερμοκρασία T_i καλείται *θερμοκρασία αναστροφής* και βρίσκεται εύκολα αν είναι γνωστές οι ισενθαλπικές καμπύλες σ' ένα διάγραμμα P, T όπως στο σχήμα 6.10. Το σχήμα αυτό η καμπύλη αναστροφής είναι ο γεω-



Σχήμα 6.10 Ισενθαλπικές καμπύλες H (P, T) = σταθ.. Η χοντρή καμπύλη είναι η καμπύλη αναστροφής (πάνω σ' αυτή $(dT/dP)_H = 0$). Μέσα (έξω) το αέριο ψύχεται (θερμαίνεται) κατά την εκτόνωση. Π.χ. πηγαίνοντας από το σημείο A στο B με τη μεταβολή Joule - Thomson πετυχαίνουμε ψύξη ($T_2 < T_1$).

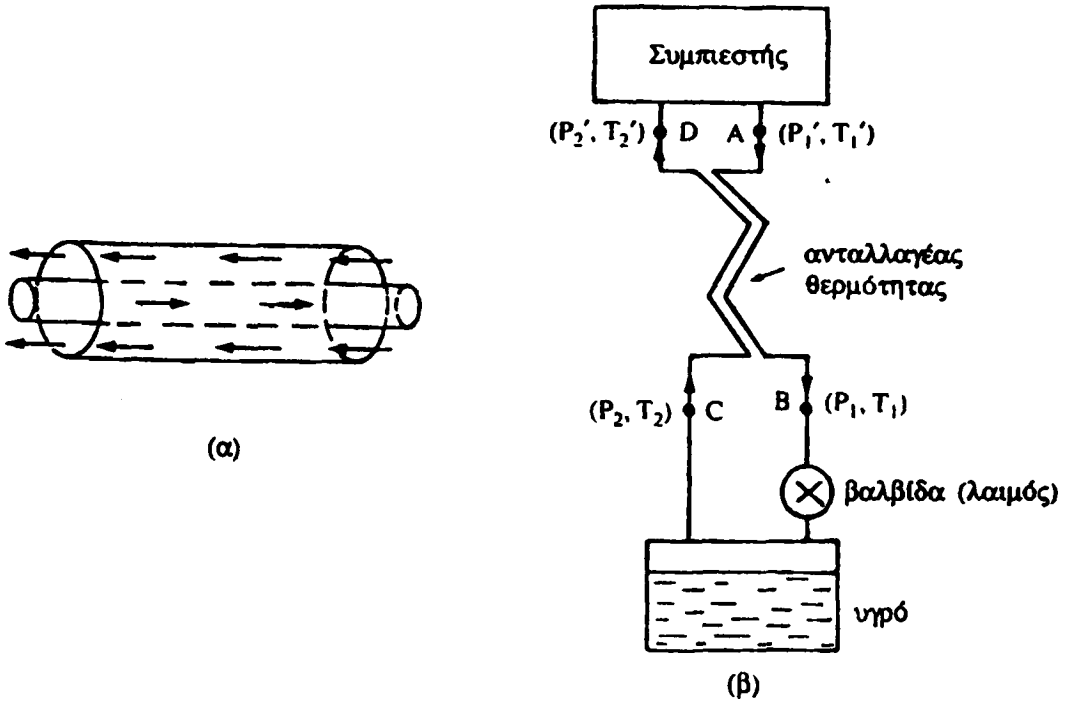
μετρικός τόπος των σημείων τέτοιων ώστε $(dT/dP)_H = 0$. Στο μέρος I αριστερά της καμπύλης αναστροφής η μεταβολή Joule - Thomson ψύχει. Στο άλλο μέρος II δεξιά της καμπύλης η μεταβολή θερμαίνει. Η θερμοκρασία T_i είναι η τομή της καμπύλης αναστροφής και του άξονα των T και ισούται με την υψηλότερη

θερμοκρασία στην οποία η μεταβολή Joule - Thomson ψύχει. Για θερμοκρασίες $T > T_i$ πρέπει να βρεθεί άλλη μέθοδος για να γίνει ψύξη του αερίου. Ευτυχώς που στη φύση παρατηρείται αρκετή ποικιλία θερμοκρασιών T_i και μάλιστα για πολλά αέρια η θερμοκρασία αναστροφής είναι μεγαλύτερη της θερμοκρασίας δωματίου. Το He και το H_2 είναι εξαιρέσεις και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών αν προκρυώσουν με άλλα αέρια π.χ. το H_2 μπορεί να προκρυώσει κάτω από 195° K με υγρό N_2 ή Ar (που έχουν σημείο βρασμού χαμηλότερο των 195° K).

Οι θερμοκρασίες βρασμού και αναστροφής για τα πιο κοινά αέρια είναι οι παρακάτω

	He	H_2	N_2	Ar	O_2
T_i (° K)	23.6	195	621	723	893
$T_{\beta\rho.}$ (° K)	4.6	20.7	77.4	87.6	90.2

Συνεπώς η χαμηλότερη θερμοκρασία που μπορεί με αυτό τον τρόπο να επιτευχθεί είναι 4.60 °K (σημείο υγροποίησης He).



Σχήμα 6.11 (α) Ο απλούστερος δυνατός ανταλλαγέας θερμότητας. Τα βέλη δείχνουν τη φορά των δυο ρευμάτων.

(β) Σχηματική αναπαράσταση συσκευής Linde. Το αέριο αφήνει το συμπιεστή στο A (P_1', T_1') και προκρυώνεται στον ανταλλαγέα θερμότητας από το αέριο που ήδη εκτονώθηκε και κινείται από το C στο D. Εν συνεχεία το αέριο περνάει από τη βαλβίδα (λαιμό) και κρυώνει και κατά την επιστροφή του προκρυώνει το ήδη εξερχόμενο από το συμπιεστή αέριο. Αν $T_{\alpha\rho\chi} < T_i$ το αέριο τελικά υγροποιείται.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το φαινόμενο Joule = Thomson, όπως και το φαινόμενο Joule, δίνουν μικρά αποτελέσματα καθόσον στηρίζονται σε αποκλίσεις στη συμπεριφορά των αερίων από αυτή του ιδανικού αερίου, π.χ. για το Ar κάτω από κανονικές θερμοκρασίες βρίσκεται ότι

$$\alpha_{JT} = 0.5\ ^\circ\ K/Atm$$

Το φαινόμενο Joule Thomson, όμως, έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές, δηλαδή το ήδη εκτονωμένο κρύο αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το προκρύωμα μιας μάζας αερίου πριν από την εκτόνωση. Η συσκευή που χρησιμοποιείται καλείται ανταλλαγέας θερμότητας (heat-exchanger) και δείχνεται στο σχήμα 6.11α. Μια πρακτική ψυκτική συσκευή είναι η μηχανή Linde η οποία παριστάνεται σχηματικά στο σχ. 6.11β.

Μετά από πολλές διαδοχικές εκτονώσεις το αέριο τελικά θα πετύχει μια στατική κατάσταση όταν ένα ποσοστό του ρευστού x υγροποιηθεί δηλ. όταν

$$H_A = xH_L + (1 - x)\, H_D$$

όπου

$H_A\,(P_1', T_1')$ = αρχική ενθαλπία μιας δοθείσας μάζας (π.χ. ενός mol)

$H_L\,(P_2', T_2')$ = ενθαλπία / mol του υγρού

$H_D\,(P_2', T_2')$ = ενθαλπία / mol του αερίου που έμεινε

Προφανώς

$$x = \frac{H_A - H_D}{H_L - H_D}$$

Η πίεση P_1' και η θερμοκρασία T_1' είναι τέτοια ώστε το σημείο Α κείται μέσα από την καμπύλη αναστροφής, ενώ

P_2' = Ατμοσφαιρική πίεση

T_2' = Σημείο βρασμού του υγρού

Χρησιμοποιώντας αντλία για την απομάκρυνση των ατμών του υγρού, δηλαδή με έντονη εξάτμιση, μπορεί κανείς να πετύχει θερμοκρασίες κατώτερες από το σημείο βρασμού του υγρού. Η κατώτερη θερμοκρασία που επιτεύχθηκε κατ' αυτόν τον τρόπο είναι 1° K, δηλαδή αρκετά μακριά από το απόλυτο μηδέν. Η σκυτάλη όμως δεν έμεινε εκεί! Ο Μαραθώνιος προς το απόλυτο μηδέν συνεχίζεται! Μόνο που τώρα τη σκυτάλη θα πάρουν υλικά με μαγνητικές ιδιότητες.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Περίπτωση 3: Αέριο Van der Waals

Θα επιχειρήσουμε να βρούμε την εξίσωση της καμπύλης αναστροφής και την θερμοκρασία αναστροφής για το πραγματικό αέριο Van der Waals. Από την εξίσωση (6.9β) παίρνουμε

$$P = \frac{RT}{\upsilon - b} - \frac{a}{\upsilon^2} \Rightarrow \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = (\upsilon - b)\left\{T - \frac{2a}{R\upsilon^3}\left(1 - \frac{b}{\upsilon}\right)^2\right\}^{-1}$$

οπότε

$$\alpha_{JT} = \left(\frac{2a}{RT}\left(1 - \frac{b}{\upsilon}\right)^2 - b\right) \Big/ \left(1 - \frac{2a(b\upsilon)^2}{RT\upsilon^3}\right) \qquad (6.26)$$

Η εξίσωση της καμπύλης αναστροφής είναι $(\partial T/\partial P)_H = 0$ ή $\alpha_{JT} = 0$. Οπότε από την (6.26) παίρνουμε

$$\frac{2a}{RT}\left(1 - \frac{b}{\upsilon}\right)^2 = b \qquad (6.27)$$

Επειδή $P \to 0 \Leftrightarrow \upsilon = \infty$ βρίσκουμε

$$T_i = \frac{2a}{bR}$$

6.6. Κρυογενική (αδιαβατική απομαγνήτιση)

Η επιτυχία χαμηλών θερμοκρασιών είναι ένα ακόμη δείγμα θερμοδυναμικής λογικής. Καθώς πλησιάζουμε το απόλυτο μηδέν η μέση κινητική ενέργεια των σωματίων ελαττώνεται (η κίνηση των σωματίων ενός αερίου, οι ταλαντώσεις του πλέγματος ενός στερεού κλπ. γίνονται λιγότερο έντονες). Με άλλα λόγια σε κάθε περίπτωση κατά τη διαδικασία αυτή η αταξία ελαττώνεται δηλαδή η εντροπία μικραίνει.

Συνεπώς για να πλησιάσουμε στο απόλυτο μηδέν θα πρέπει να «στίψουμε» εντροπία από το σύστημα. Στην περίπτωση ενός μαγνητικού υλικού η εντροπία σχετίζεται με τον προσανατολισμό των διπόλων μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, δηλαδή είναι συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου και της θερμοκρασίας. Αν κατά κάποιο τρόπο ελαττώσουμε το μαγνητικό πεδίο διατηρώντας την εντροπία σταθερή (π.χ. με μια μεταβολή που είναι αδιαβατική αντιστρεπτή) η θερμοκρασία θα πρέπει να πέσει (έτσι θα διατηρηθεί το ίδιο ποσό αταξίας).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Συνεπώς η αδιαβατική απομαγνήτιση[*] *ψύχει.* Παρόλο που αυτό είναι αλήθεια σ' όλες τις θερμοκρασίες, καλά αποτελέσματα πετυχαίνονται στις θερμοκρασίες εκείνες που η εντροπία εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία, δηλαδή γύρω στους 1° K, και όταν επικρατούν σχετικά ισχυρά πεδία, γύρω στο 1 tesla = 10^4 Gauss.

Πριν προχωρήσουμε στην ποσοτική περιγραφή του φαινομένου αυτού θα κάνουμε μερικές παρατηρήσεις:

1. Σε ένα μαγνητικό στερεό διακρίνουμε δυο υποσυστήματα:
   α) Τους μικρούς μαγνήτες που ταλαντώνονται γύρω από τη θέση ισορροπίας τους και είναι κάπως προσανατολισμένοι.
   β) Τα ιόντα του πλέγματος, όχι αναγκαστικά όλα με μαγνητικές ιδιότητες, τα οποία ταλαντώνονται κι αυτά γύρω από τη θέση ισορροπίας τους.
2. Καθένα από τα πιο πάνω υποσυστήματα *μπορεί να χαρακτηριστεί από τη δική του θερμοκρασία.*

Συνεπώς για να ψυχθεί ολόκληρο το σύστημα και όχι μόνο το μαγνητικό υποσύστημα θα πρέπει να ικανοποιούνται οι εξής συνθήκες:

1. Τα μαγνητικά δίπολα πρέπει να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους αρκετά ισχυρά ώστε γρήγορα να αποκατασταθεί θερμική ισορροπία μεταξύ τους.
2. Το μη μαγνητικό σύστημα θα πρέπει να είναι ήδη «παγωμένο» δηλαδή πραχτικά να μην έχει θερμοχωρητικότητα στις χαμηλές θερμοκρασίες που μας ενδιαφέρουν. Με άλλα λόγια δεν θα πρέπει να μεταφέρεται θερμότητα από το μαγνητικό υποσύστημα στο υποσύστημα του πλέγματος.
3. Θα πρέπει σχετικά γρήγορα να αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ των δυο υποσυστημάτων.

Η μελέτη του φαινομένου στη γενική περίπτωση είναι πολύ δύσκολη. Γι' αυτό θα απλοποιήσουμε το πρόβλημα υποθέτοντας ότι:

i) Τα εσωτερικά μαγνητικά πεδία είναι μικρά οπότε ισχύει

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\varepsilon\sigma.} \approx \mathbf{B}_0 \approx \mu_0 \mathcal{H}$$

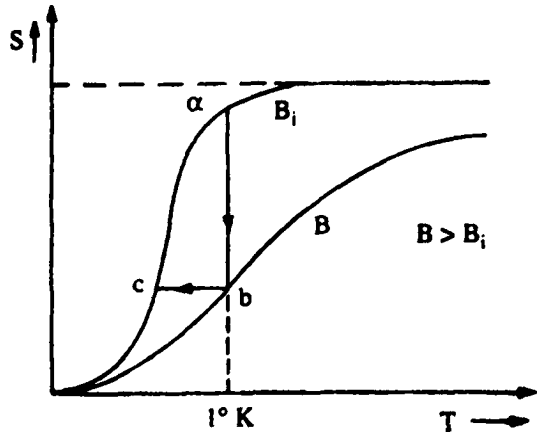
ii) Η διπολιτική αλλεπίδραση μεταξύ των διπόλων είναι μικρή μεν σε σχέση με την όλη μαγνητική ενέργεια, αρκετή όμως για να αποκαθίσταται γρήγορα ισορροπία μεταξύ των διπόλων.

Αρχικά, το μαγνητικό υλικό είναι κρυωμένο στους 1° K με τη μέθοδο που αναπτύξαμε στο προηγούμενο εδάφιο. Στη συνέχεια μαγνητίζεται ισόθερμα θέτοντάς το σ' ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. ύστερα το μαγνητικό πεδίο ελαττώνεται στο μηδέν αδιαβατικά αντιστρεπτά δηλαδή τώρα η εντροπία παραμένει σταθερή.

Η μεταβολή παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 6.12 το οποίο είναι ανάλογο του σχήματος 6.5 στις κατάλληλες μηχανικές μεταβλητές.

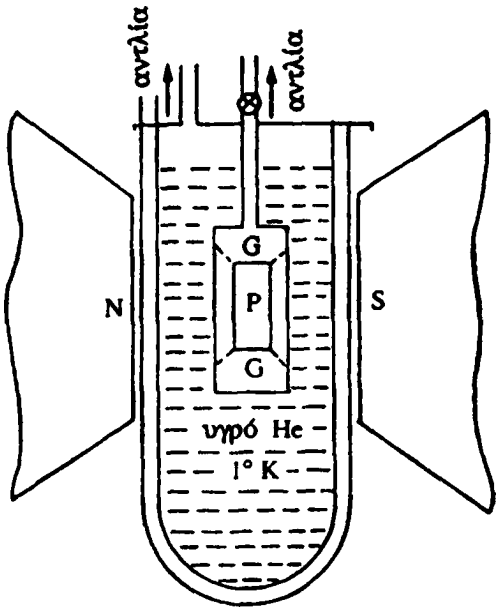
[*] Εδώ απομαγνήτιση σημαίνει ελάττωση του μαγνητικού πεδίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 6.12 Παράσταση της εντροπίας σα συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου. Ακόμη και χωρίς εξωτερικό πεδίο στις θερμοκρασίες αυτές υπάρχει εσωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η μεταβολή ab είναι ισόθερμη μαγνήτιση (το μαγνητικό πεδίο αυξάνει). Η μεταβολή bc είναι ισεντροπική απομαγνήτιση. Είναι $T_c < T_a$ (ψύξη).

Προφανώς όσο η θερμοκρασία μικραίνει το τμήμα bc μικραίνει και η μέθοδος χάνει την αποδοτικότητά της. Το απόλυτο μηδέν, λοιπόν, δύσκολα φτάνεται! Η χρησιμοποιούμενη συσκευή παριστάνεται στο σχ. 6.13.



Σχήμα 6.13 Σχηματικό διάγραμμα συσκευής ψύξης με αδιαβατική απομαγνήτιση.
Ρ είναι το παραμαγνητικό αλάτι. Ο χώρος G είναι αέριο Ήλιο ή είναι κενός.
Ν και S είναι οι πόλοι του μαγνήτη.
(Από: F. Mandl, Στατιστική Φυσική, Εκδόσεις Γ. Α. Πνευματικού).

Όπως και στα εδάφια 6.4 και 6.5 ο ρυθμός της ψύξης καθορίζεται από το συντελεστή.

$$\alpha_D = \left(\frac{dT}{d\mathcal{H}}\right)_S \qquad (6.29)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου $\mathcal{H} = B_0/\mu_0$ (εξωτερικό μαγνητικό πεδίο).

Για $d\mathcal{H} < 0$ (ελάττωση μαγνητικού πεδίου) θα έχουμε πτώση της θερμοκρασίας ($dT < 0$) εφόσον $\alpha_D > 0$ δηλ.

$$\left(\frac{dT}{d\mathcal{H}}\right)_S > 0 \qquad \text{(συνθήκη ψύξης)} \tag{6.30}$$

Ή εφόσον η εντροπία μετράει την τάξη υποψιαζόμαστε ότι ελάττωση του μαγνητικού πεδίου θα πρέπει να συνεπάγεται πτώση της θερμοκρασίας κατά μία ισεντροπική μεταβολή.

Άλλες ισοδύναμες συνθήκες βρίσκονται με τη μέθοδο του εδ. 6.5 (η αντιστοιχία είναι* $P \to \mathcal{H}$, $V \to -m$)

Για ένα σύστημα που η εξάρτηση από τις μηχανικές μεταβλητές P και V είναι αμελητέα έχουμε**

$$(dW)_{\alpha\nu\tau} = -\mathcal{H}dm$$

Δηλαδή για N = σταθερό παίρνουμε

$$TdS = dU - \mathcal{H}dm \quad \text{ή} \quad dU = TdS + \mathcal{H}dm \tag{6.31α}$$

δηλαδή το U(S, m) είναι ένα θερμοδυναμικό δυναμικό. Έχουμε λοιπόν

$$T = U_S \qquad \mathcal{H} = U_m \tag{6.31β}$$

Όμοια βρίσκουμε:

$$F(m, T) = U - S\,U_S = U - TS$$

$$dF = -SdT + \mathcal{H}dm \tag{6.32α}$$

$$S = -F_T \quad , \quad \mathcal{H} = F_m \tag{6.32β}$$

Επίσης:

$$G(\mathcal{H}, T) = F - mF_m = F - m\mathcal{H}$$

$$dG = -SdT - md\mathcal{H} \tag{6.33α}$$

$$S = -G_T \quad , \quad m = -G_{\mathcal{H}} \tag{6.33β}$$

Η ενθαλπία H είναι

$$H(S, \mathcal{H}) = U - mU_m = U - m\mathcal{H}$$

---

* Προσοχή να μην γίνει σύγχυση μεταξύ ενθαλπίας H και έντασης μαγνητικού πεδίου $\mathcal{H}$.

** Ακολουθώντας τη συνταγή του εδαφίου 2.6. Όπου γράφουμε m εννοούμε $\mu_0 m$. Αν αντί του ορισμού (2.14) είχαμε θέσει $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H} + \mathbf{M}$ οι σχέσεις που ακολουθούν θα ήταν ακριβείς, όχι όμως και η 4.37α. (Κοίταξε Ι. Δ. Βέργαδου, Κλασική Ηλεκτροδυναμική, εδ. Π. ΙΙΙ.3).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$dH = TdS - md\mathcal{H} \qquad (6.34\alpha)$$

$$T = H_S \qquad m = -H_{\mathcal{H}} \qquad (6.34\beta)$$

Η εξίσωση (6.29) μπορεί να πάρει απλούστερη μορφή χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση Gibbs ως εξής:

$$(dS)_S = 0 = -d\,(G_T)_S = -G_{TT}\,(dT)_S - G_{T\mathcal{H}}\,(d\mathcal{H})_S$$

ή

$$\left(\frac{dT}{d\mathcal{H}}\right)_S = -\frac{G_{T\mathcal{H}}}{G_{TT}} = \frac{TG_{T\mathcal{H}}}{-TG_{TT}} = \frac{TG_{\mathcal{H}T}}{C_{\mathcal{H}}}$$

όπου θέσαμε

$$C_{\mathcal{H}} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\mathcal{H}} = -T\,G_{TT}$$

αλλά

$$G_{T\mathcal{H}} = \frac{\partial G_{\mathcal{H}}}{\partial T} = -\left(\frac{dm}{dT}\right)_{\mathcal{H}}$$

οπότε

$$\alpha_D = -\frac{T}{C_{\mathcal{H}}}\left(\frac{dm}{dT}\right)_{\mathcal{H}} \qquad (6.35)$$

όπου $C_{\mathcal{H}}$ η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό πεδίο. Εφόσον $T/C_{\mathcal{H}} > 0$ η συνθήκη $\alpha_D > 0$ γράφεται

$$C_{\mathcal{H}} > 0\,, \quad \left(\frac{dm}{dT}\right)_{\mathcal{H}} < 0 \qquad (6.36)$$

Η συνθήκη (6.36) βρίσκεται πειραματικά ότι ισχύει για όλους τους μαγνήτες εκτός από την περίπτωση των υπεραγωγών. *Άρα η αδιαβατική απομαγνήτιση πάντοτε ψύχει.* Μια άλλη συνθήκη βρίσκεται από την εξίσωση (6.29). Χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Maxwell (4.40δ) με ($P \to \mathcal{H}$, $V \to -m$) παίρνουμε

$$\left(\frac{dT}{d\mathcal{H}}\right)_S = -\left(\frac{dm}{dS}\right)_{\mathcal{H}}$$

(η οποία προκύπτει και απ' ευθείας χρησιμοποιώντας την ενθαλπία). Συνεπώς η συνθήκη ψύξης είναι

$$\left(\frac{dm}{dS}\right)_{\mathcal{H}} < 0 \qquad (6.37)$$

Γενικά λοιπόν εφόσον σε οποιοδήποτε πρότυπο μαγνητισμού ισχύουν οι (6.30) ή (6.36) ή (6.37) έχουμε ψύξη. Θα εξετάσουμε τώρα μερικές εφαρμογές.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εφαρμογή 1. Θα εφαρμόσουμε τα παραπάνω στην περίπτωση ενός αμιγώς παραμαγνητικού υλικού, για το οποίο ισχύει $m/V << \mathcal{H}$. Τότε, όπως είδαμε στο εδάφιο 5.12, θα έχουμε

$$G(N, \mathcal{H}, T) = -NkT\,\Phi(y) \tag{6.38}$$

$$m = N\mu_j\, B_j(y) \tag{6.39}$$

$$S = Nk\,\{\Phi(y) - jxB_j(y)\} \tag{6.40}$$

όπου j η στροφορμή του ιόντος σε μονάδες $\hbar$, $y = \dfrac{\mu_j \mu_0 \mathcal{H}}{jkT}$, ($\mu_j$ = η μαγνητική διπολική ροή). Οι συναρτήσεις $B_j(y)$ και $\Phi(y)$ δίνονται από τις σχέσεις (5.110) και (5.106γ) αντίστοιχα. Για το υλικό που εξετάζουμε οι ισεντροπικές καμπύλες δίνονται από την εξίσωση

$$\frac{\mathcal{H}}{T} = \text{σταθ.} \quad \text{(ισεντροπικές καμπύλες)} \tag{6.41}$$

Κατά συνέπεια κατά την αδιαβατική απομαγνήτισηθα έχουμε

$$\frac{\mathcal{H}_i}{T_i} = \frac{\mathcal{H}_f}{T_f} \quad \text{ή} \quad T_f = T_i\,\frac{\mathcal{H}_f}{\mathcal{H}_i} \tag{6.42}$$

όπου το i (f) δηλώνει την αρχική (τελική) κατάσταση. Από τη σχέση αυτή βλέπουμε ότι εφόσον $\mathcal{H}_f < \mathcal{H}_i$ θα έχουμε $T_f < T_i$, δηλαδή η αδιαβατική απομαγνήτιση πάντοτε ψύχει ένα τέτοιο υλικό.

Αν επιπλέον το υλικό υπακούει την εξίσωση Curie

$$m = C_C\, N\,\frac{\mathcal{H}}{T}, \quad C_C = \text{σταθ.} \tag{6.43}$$

η μαγνητική επιδεκτικότητα γράφεται

$$\chi = \frac{\dfrac{m}{V}}{\mathcal{H}} = C_C\,\frac{N}{V}\,\frac{1}{T} = \frac{\text{σταθ.}}{T} \tag{6.44}$$

Με άλλα λόγια μια ηλεκτρική μέτρηση του χ αρκεί για τη μέτρηση της απόλυτης θερμοκρασίας του υλικού. Ευτυχώς που υπάρχουν υλικά που ικανοποιούν την εξίσωση (6.44) μέχρι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Για παράδειγμα το άλας Ce – Mg υπακούει το νόμο του Curie μέχρι θερμοκρασίες $T = 0.01°$ K. Έτσι τέτοιες ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες ως θερμόμετρα. Η εξίσωση (6.42) φαίνεται να παραβιάζει τον τρίτο νόμο της θερ-

μοδυναμικής (κοίταξε το επόμενο κεφάλαιο) με την έννοια ότι $T_f = 0$ όταν $\mathcal{H}_f = 0$. Τούτο όμως δεν συμβαίνει καθόσον στην κυριολεξία κανένα υλικό δεν είναι αμιγώς μαγνητικό, δηλαδή η θερμοχωρητικότητα C_m δεν μηδενίζεται. Αυτό μπορεί να φανεί απ' το γεγονός ότι η συνάρτηση επιμερισμού Z_1 (T, $\mathcal{H}$) της εξίσωσης (5.105β) αγνοεί τελείως την ύπαρξη του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού. Με άλλα λόγια θα έχουμε παίρνοντας υπ' όψη μας το κρυσταλλικό πλέγμα

$$\varepsilon (k, m_j) = \delta_\kappa + \varepsilon (m_j) \qquad (6.45)$$

όπου δ_κ είναι η ενέργεια που οφείλεται στο γεγονός ότι η συμμετρία των κρυστάλλων έχει σπάσει τη σφαιρική συμμετρία. Γράφοντας την εξίσωση (6:45) έχουμε αγνοήσει την αλληλεπίδραση ανάμεσα στους κρυσταλλικούς και μαγνητικούς βαθμούς ελευθερίας.

Επειδή η ενέργεια είναι αθροιστική, γράφεται δηλαδή σαν άθροισμα ενεργειών, η συνάρτηση επιμερισμού ενός σωματίου γράφεται με τη μορφή

$$Z_{1,\,\text{ολ.}} = Z_{1\,\text{μαγν.}} \cdot Z_{1\,\text{κρυστ.}} \qquad (6.46)$$

όπου η $Z_{1\,\text{μαγν.}}$ δίνεται από την εξίσωση (5.105β) και η $Z_{1\,\text{κρυστ.}}$ από τη σχέση

$$Z_{1\,\text{κρυστ.}} = \sum_\kappa \exp\left(-\frac{\delta_\kappa}{kT}\right) \qquad (6.47)$$

Για απλότητα θα υποθέσουμε ότι η δ_κ κυριαρχείται από δυο στάθμες

$$\delta_0 = 0 \quad \text{και} \quad \delta_1 > 0$$

Σε κάθε τέτοια στάθμη έστω ότι αντιστοιχούν περισσότερες από μια κρυσταλλικές καταστάσεις, οπότε έχουμε εκφυλισμό g_0 και g_1 αντίστοιχα. Τότε

$$Z_{1\,\text{κρυστ.}} = g_0 + g_1\, e^{-\delta_1/kT} \qquad (6.48)$$

Κατά συνέπεια θα έχουμε για την συνάρτηση Gibbs

$$G = -NkT\,\Phi(x) - NkT \ln (g_0 + g_1\, e^{-\delta_1/kT}) \qquad (6.49)$$

Ο δεύτερος όρος του δεξιού μέλους της σχέσης αυτής συνεισφέρει στη θερμοχωρητικότητα C_m. Πράγματι, θα έχουμε

$$S_{\text{κρυστ.}} = Nk \left\{ \ln (g_0 + g_1\, e^{-\delta_1/kT}) + \frac{\delta_1}{kT} \frac{g_1\, e^{-\delta_1/kT}}{g_0 + g_1\, e^{-\delta_1/kT}} \right\} \qquad (6.50)$$

απ' όπου

$$C_m = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_m = Nk\frac{\delta_1^2}{(kT)^2}\frac{\frac{g_0}{g_1}e^{\delta_1/kT}}{\left(1+\frac{g_0}{g_1}e^{\delta_1/kT}\right)^2} \qquad (6.51)$$

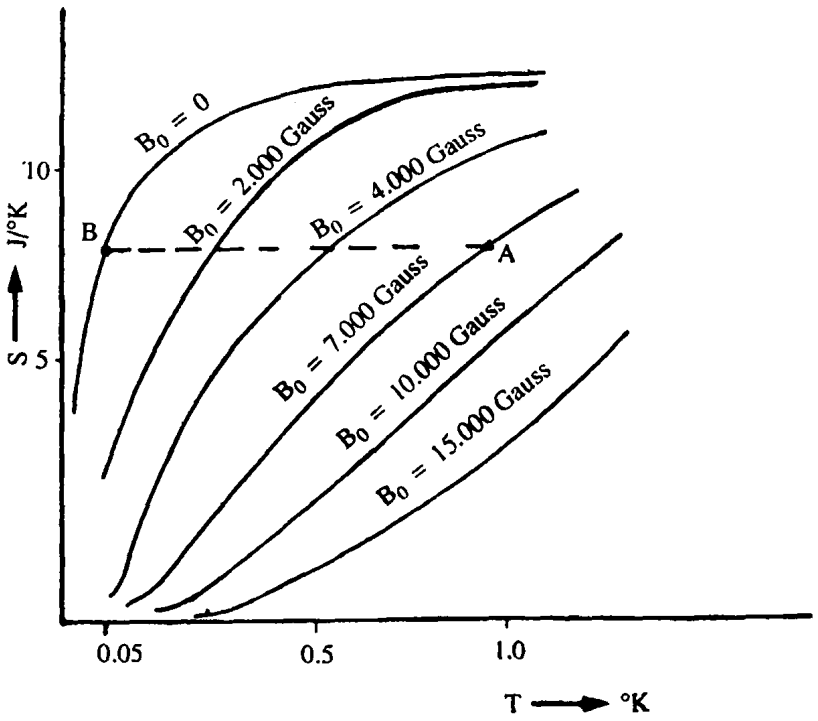
Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή σαν *εξίσωση Shottky*. Όπως βλέπουμε η εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας C_m από την θερμοκρασία είναι πολύπλοκη. Όμως στην ειδική περίπτωση που ισχύει $\delta_1 << kT$ (που καλύπτει τις κρυογενικές εφαρμογές) βρίσκουμε

$$C_m = \frac{A}{T^2} \qquad \text{(μη αμιγώς μαγνητικό υλικό0} \qquad (6.52)$$

Για τέτοια υλικά η σχέση $\mathcal{H}_f = 0$ δεν συνεπάγεται $T_f = 0$ (κοίταξε άσκηση 9). Πιο συγκεκριμένα όταν ισχύει ο νόμος του Curie βρίσκουμε

$$T_f \approx T_i\left(1+\frac{C_C}{A}\mathcal{H}_i^2\right)^{-1/2}$$

Συνοψίζοντας δίνουμε στο σχήμα 6.14 τις πειραματικές καμπύλες που παρέχουν την εντροπία S σα συνάρτηση της θερμοκρασίας T για διάφορα μαγνητικά πεδία.



Σχήμα 6.14 Καμπύλες εντροπίας – θερμοκρασίας για διάφορα μαγνητικά πεδία για το υλικό $N H_4 Fe (SO_4)_2 \cdot H_2O$.
(Από: Heer Barnes and Baunt, Rev. Sci. Inst. 25, 1088 (1954).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι μπορούμε να πετύχουμε τελικές θερμοκρασίες της τάξης $T_f \approx 0.05°$ K. Το υλικό του σχήματος είναι σιδηρομαγνητικό. Όμως, επειδή η συγκέντρωση των ιόντων σιδήρου είναι μικρή, δηλαδή η μέση απόσταση ανάμεσα στα ιόντα είναι μεγάλη, η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δίπολα μπορεί να αγνοηθεί. Μπορούμε λοιπόν να εφαρμόσουμε τα πιο πάνω αποτελέσματα.

6.7. Πυρηνική κρυογενική

Καθώς είδαμε πιο πάνω η αδιαβατική απομαγνήτιση ψύχει εφόσον ικανοποιούνται οι συνθήκες (6.36) και (6.37). Καθώς όμως πλησιάζουμε κοντά στο απόλυτο μηδέν οι συνθήκες αυτές δεν πληρούνται. Τα στερεά υλικά έχουν πεπερασμένη θερμοχωρητικότητα $C_m \neq 0$ καθώς το $m \to 0$, και η διπολική αλληλεπίδραση μεταξύ στοιχειωδών μαγνητικών διπόλων δεν μπορεί να αγνοηθεί.

Η φύση, όμως, είναι γενναιόδωρη! Η σκυτάλη προς το απόλυτο μηδέν μπορεί να συνεχιστεί αν στηριχτούμε στο ότι και οι πυρήνες των ατόμων έχουν μαγνητικές ιδιότητες. Μέχρι τώρα δεν ασχοληθήκαμε ιδιαίτερα με τη στοιχειώδη διπολική ροπή μ των νουκλεονίων. Γνωρίζουμε όμως από την Κβαντομηχανική ότι έχουμε για την ποσότητα αυτή $\mu = g\mu_B$. Η ενέργεια του διπόλου είναι $\varepsilon = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. Η ποσότητα g (παράγων g), εξαρτάται από τις ιδιότητες του σωματίου και

$$\mu_B = \text{μαγνητόνη Bohr} = \frac{e\hbar}{2m}$$

όπου m η μάζα του σωματίου. Στην περίπτωση του ηλεκτρονίου*.

$$\mu_B\,(e) = 9.3 \times 10^{-24}\ \text{J/T}$$

Για μαγνητικό πεδίο της τάξης $B_0 \approx 1\ \text{T} = 10^4$ Gauss βρίσκουμε ότι $\varepsilon = \mu B \approx 2\mu_B B \approx 2 \times 10^{-23}$ J.

Θέτοντας $\varepsilon = 3/2\ kT$ βρίσκουμε ότι η θερμική ενέργεια γίνεται ίση με την μαγνητική ενέργεια σε θερμοκρασίες

$$T \approx \frac{2}{3}\,\frac{\mu B}{k} \approx 1°\ \text{K}$$

Αν όμως αντί για ατομικό μαγνητισμό θεωρήσουμε τις μαγνητικές ιδιότητες των πυρήνων έχουμε

* Σε μονάδες Gauss $\mu_B = eh/2mc$. Για το ηλεκτρόνιο $\mu_B = 9.3 \times 10^{-21}$ erg/Gauss.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$g\ (\text{πρωτόνιο}) = \begin{cases} g_s = 5.58 \\ g_\ell = 1.00 \end{cases} \qquad g\ (\text{νετρόνια}) = \begin{cases} g_s = -3.82 \\ g_\ell = 0.00 \end{cases}$$

Όπου η g_s σχετίζεται με το spin, ενώ η g_ℓ σχετίζεται με την τροχιακή στροφορμή

$$\mu\ (\text{πρωτόνιο}) \approx \frac{m_e}{m_p}\ \mu_B\ (\text{ηλεκτρόνιο}) \approx .51 \times 10^{-26}\ \text{J/Te}$$

Συνεπώς για πεδίο B = 1 Te βρίσκουμε ότι η πυρηνική απομαγνήτιση γίνεται σημαντική για θερμοκρασίες $T \approx 10^{-3}$ °K.

Στις θερμοκρασίες αυτές μετά την αδιαβατική απομαγνήτιση οι στοιχειώδεις ατομικοί μαγνήτες είναι σχεδόν πλήρως προσανατολισμένοι. Συνεπώς δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο. Τεχνολογικά αυτό μπορούμε να το εκμεταλλευτούμε κάνοντας αδιαβατική απομαγνήτιση των πυρήνων στο μαγνητικό πεδίο των ατόμων. Η διαδικασία τώρα είναι η εξής:

Από το σημείο που σταμάτησε η ηλεκτρονική (ατομική) απομαγνήτιση ($B_0 \approx 0$, $T = 10^{-2}$ K), εφαρμόζουμε μια ισόθερμη μαγνήτιση των πυρήνων ($B_0 \approx 5$ T). Ύστερα απομαγνητίσουμε αδιαβατικά σε $B_0 = 0$. Τότε $T_f \approx 10^{-6}$ °K.

Δεν θα ασχοληθούμε με περισσότερες λεπτομέρειες. Ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης παραπέμπεται στη σχετική βιβλιογραφία*.

Πρόσφατα (1993) ο William D. Philips και οι συνεργάτες του διαμόρφωσαν μια νέα τεχνική ψύξης των ατόμων, που είναι γνωστή ως «οπτικά πλέγματα ατόμων», χρησιμοποιώντας ακτίνες ισχυρού Laser. Ελάττωση της έντασης του Laser εξασθενίζει την αλληλεπίδραση των ατόμων με το ηλεκτρικό πεδίο. Με αυτό τον τρόπο το άτομο καταλαμβάνει μεγαλύτερο χώρο, «εκτονώνεται» και κατ' επέκταση ψύχεται. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να επιτευχθούν θερμοκρασίες** μέχρι 10^{-7} °K. Μια από τις εφαρμογές της μεθόδου είναι κατασκευή ακριβέστερων ρολογιών***.

---

* Κοίταξε:
- M. W. Zemansky, Heat and Thermodynamics, Mc-Graw Hill,1968.
- N. Kurti, F. N. Robinson, F. E. Simon, d. A. Spohr, Nature 178 (1956) 450.
- N. Kurti, Phisica B-C 109-110 (1982) 1737).

** A. Kastberg at al., Phys. Un. Lett. 74 (1995) 1542. Κοίταξε επίσης Physics Today, June 1993, p. 17.

*** Physics Today, April 1993, p. 39.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 6.1. Ο 100-χρονος μαραθώνιος δρόμος προς το απόλυτο μηδέν*.

ΗΜΕΡ/ΝΙΑ	ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ	ΧΩΡΑ	ΕΞΕΛΙΞΗ	Τ °Κ
1860	Kirk	Σκωτία	Πρώτο βήμα προς χαμηλές θερμοκρασίες. Έφτασε κάτω από το σημείο πήξης του Hg	234.0
1877	Caillelet	Γαλλία	Υγροποίηση του O_2 με φαινόμενο Joule - Thomson. Είδε μόνο ομίχλη	90.2
1884	Olzewski Wroblewski	Πολωνία	Οι πρώτες μελέτες ιδιοτήτων σωμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μίγμα O_2 + N_2	77.3
1898	Dewar	Αγγλία	Πρώτη υγροποίηση Υδρογόνου. Χρησιμοποίησε το φαινόμενο Joule-Thomson με ανταλλαγείς θερμότητας.	20.4
1908	Onnes	Δανία	Πρώτη υγροποίηση ηλίου. Χρησιμοποίησε τη μέθοδο Dewar. Αργότερα οι ίδιοι ερευνητές πέτυχαν 1°Κ αντλώντας τους ατμούς πάνω από ήλιο που έβραζε	4.2
1927	Simon	Αγγλία και Γερμανία	Κατασκεύασε την πρώτη μεγάλη μηχανή υγροποίησης Ηε.	4.2
1933	Giaaque	Η.Π.Α.	Πρώτη αδιαβατική απομαγνήτιση. (Η μέθοδος είχε ήδη προταθεί από τους Giaaque (1895–) και Debye (1884–1966) το 1926).	0.25
1946	Callius	Η.Π.Α.	Σχεδίασε την πρώτη βιομηχανική συσκευή υγροποίησης ηλίου	2.0
1956	Kurti	Αγγλία	Πρώτη πυρηνική απομαγνήτιση	10^{-5}
1960	Kurti	Αγγλία	Η χαμηλότερη θερμοκρασία που επιτεύχθηκε με αδιαβατική απομαγνήτιση	10^{-6}
1995	Kastbery et al	ΗΠΑ	Η χαμηλότερη ατομική θερμοκρασία	7×10^{-7}

* Κοίταξε Physics Today, Dec. 1979, p. 32.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για τη δυσκολία τέτοιων πειραμάτων αναφέρουμε τα λόγια ενός των πρωταγωνιστών τους, του N. Kurti: «Η αυστηρότητα των συνθηκών που πρέπει να ισχύουν κατά την διάρκεια του πειράματος μπορεί να φανεί από την παρατήρηση ότι, ακόμη και ένα απειροστό ποσό θερμότητας, όπως αυτό που προκαλεί το πέσιμο μιας βελόνας από ύψος 1/8 ίντσας, μπορεί να θερμάνει ένα αρκετά μεγάλο σύστημα αρκετών ουγκιών (35 ουγκιές ≈ 1 kgr) από 10^{-6} °K στην αρχική θερμοκρασία των 10^{-2} °K και να χαλάσει το πείραμα. Ακόμα και ρεύματα Eddy πρέπει να εμποδιστούν».

Με απλά λόγια καθώς πλησιάζει κανείς το απόλυτο μηδέν η δυσκολία γίνεται λογαριθμική. Δηλαδή για να πάει κανείς από τους 10^{-5} στους 10^{-6} °K, απαιτείται η ίδια προσπάθεια όση και από τους 10° στους 10^{-1} °K κ.ο.κ. Φαίνεται σαν να υπάρχει λοιπόν μια συνομωσία της φύσης που μας εμποδίζει να φτάσουμε το τρόπαιο του απολύτου μηδενός (Τρίτο Θερμοδυναμικό Αξίωμα).

Οι καρποί της μέχρι τώρα σκυταλοδρομίας για το απόλυτο μηδέν δίνονται στον πίνακα Ι.

Σημειώνουμε τέλος ότι σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να επιτύχει κανένας και πυρηνική τάξη (αυθόρμητη μαγνήτιση) παρόλο που η διπολική αλληλεπίδραση είναι πολύ ασθενέστερη εκείνης μεταξύ των ηλεκτρονίων

$$\left(\frac{\mu_p}{\mu_e}\right) \approx 10^{-6}$$

Πυρηνικός «σιδηρομαγνητισμός» έχει παρατηρηθεί τόσο σε μονωτικά υλικά (CaF_2, LiH) όσο και σε μέταλλα (π.χ. Cu) με κρίσιμες θερμοκρασίες $T_C \approx 58$ n°K $\approx 5.8 \times 10^{-8}$ °K. Στις θερμοκρασίες αυτές έχουμε

$$kT < V_{\pi\upsilon\rho.} \qquad \text{(διπολική)}$$

Στην πραγματικότητα ο κρύσταλλος Cu για θερμοκρασίες $T < T_C$ εμφανίζει τρεις αντισιδηρομαγνητικές φάσεις. Το ρεκόρ κατέχει κρύσταλλος σιδήρου* με θερμοκρασία μετατροπής $T_C \approx 2 \times 10^{-9}$ °K.

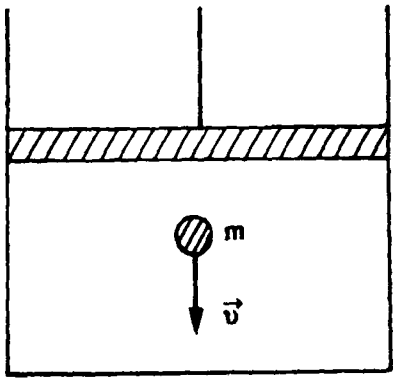
Θα πρέπει βέβαια να υπογραμμίσουμε ότι η πιο πάνω θερμοκρασία χαρακτηρίζει το μαγνητικό υποσύστημα. Η θερμοκρασία αυτή αποκαθίσταται σε χρόνο $\tau_2 \sim 10^{-3}$ s (χαρακτηριστική για $V_{\pi\upsilon\rho.}$ (διπολική)). Αντίθετα η αλληλεπίδραση σπιν-πλέγματος, που οδηγεί σε ισορροπία μεταξύ πυρήνων και ηλεκτρονίων αγωγιμότητας, χαρακτηρίζεται από πολύ μακρότερο χρόνο τ_1, $\tau_1 \approx 100\ \tau_2$. Άρα κατά τη διάρκεια του πειράματος δεν έχει αποκατασταθεί τέτοια ισορροπία.

* M. T. Huitu et al (Helsinki group). J. Low Temp. Phys, 62 (1986) 433, D. V. Lounasmaa, Physics Today, October 1989, p. 26.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Ο κατακόρυφος κύλινδρος του σχήματος 6.15 κλείνει στο πάνω μέρος με ένα έμβολο που κινείται χωρίς τριβή. Ο κύλινδρος περιέχει ένα σφαιρικό σώμα μάζας m και ακτίνας r που κινείται κατακόρυφα πάνω κάτω. Η σύγκρουση της σφαίρας με το έμβολο και τη βάση του κυλίνδρου είναι τελείως ελαστική, έτσι ώστε η σφαίρα να έχει σταθερό το μέτρο της ταχύτητάς της υ.



Σχήμα 6.15

i) Εάν αγνοήσουμε κατ' αρχήν τις διαστάσεις της σφαίρας να δειχτεί ότι σε μια κατάσταση ισορροπίας όπου η σφαίρα κινείται με πολύ μεγάλη ταχύτητα και το έμβολο πρακτικά ακινητεί ισχύει η σχέση PV = 2E, όπου P είναι η μέση πίεση που ασκεί η σφαίρα στο έμβολο, V ο όγκος του κυλίνδρου και E η κινητική ενέργεια της σφαίρας.

ii) Εάν λάβουμε υπόψη μας τις διαστάσεις της σφαίρας να δείξετε ότι η παραπάνω σχέση γίνεται P (V – 2r A) = 2E, όπου A είναι το εμβαδόν της βάσης του κυλίνδρου.

2. Θεωρείστε το αέριο Van der Waals της άσκησης 4.1.

i) Να δοθεί μια έκφραση για την πτώση ΔT της θερμοκρασίας σα συνάρτηση του $\Delta V = V' - V$, όταν το αέριο υφίσταται μια ελεύθερη εκτόνωση στο κενό από όγκο V σε όγκο V′.

ii) Να υπολογιστεί η μεταβολή εντροπίας S που συνοδεύει την ισόθερμη ανάμιξη δυο τέτοιων αερίων (N_1, V_1) και (N_2, V_2) σε θερμοκρασία T.

3. i) Να αποδειχθεί ότι για ένα αέριο Van der Waals ικανοποιείται η σχέση

$$C_P - C_V = Nk \left\{1 - \frac{2a}{kT\upsilon^2}(\upsilon - b)\right\}^{-1}$$

όπου $\upsilon = V/N$

ii) Αν C_V = σταθ. τότε να αποδειχθεί ότι η εξίσωση των αδιαβατικών καμπύλων του αερίου είναι $\eta(\upsilon - b')\, T^{C_V/kN}$ = σταθ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4. Ένα πραγματικό αέριο ικανοποιεί την καταστατική εξίσωση

$$\frac{PV}{kT} = N \sum_{\ell=1}^{\infty} a_\ell (T) \left(\frac{N}{V} \frac{C}{T^{3/2}} \right)^{\ell-1}$$

όπου C = σταθ. Να υπολογιστεί ο συντελεστής Joule - Thomson σε πρώτης τάξης προσέγγιση ως προς a_2 (T), όταν a_1 (T) = 1 και a_2 (T) << 1.

5. Ένα αέριο περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση (εξίσωση Dieterici)

$$P (V-b) = RT \exp \left[-\frac{a}{RTV} \right], \quad a, b = \text{σταθ.}$$

Να βρεθεί η καμπύλη αναστροφής και η θερμοκρασία αναστροφής του αερίου.

6. Σε θερμοκρασία T = 1° K τα N ιόντα ενός μαγνητικού άλατος (CMN) έχουν τυχαίους προσανατολισμούς. Κάθε ιόν έχει σπιν 5/2.
   i) Να υπολογιστεί η «εντροπία προσανατολισμού» του συστήματος.
   ii) Υποθέτοντας ότι τα ιόντα ταλαντώνονται γύρω από τη θέση ισορροπίας τους (ταλαντώσεις πλέγματος) η θεωρία Debye μας λέει ότι η θερμοχωρητικότητα C_V των ταλαντώσεων αυτών δίνεται από τη σχέση

$$C_V = \left(\frac{125\ T}{\Theta_D} \right)^3 \times 10^{-3}\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

όπου Θ_D = 60° K. Να υπολογιστεί η «εντροπία των ταλαντώσεων πλέγματος», και να συγκριθεί με την «εντροπία προσανατολισμού».

7. Θεωρείστε 1 mol ενός υλικού. Σε θερμοκρασία T υποθέτουμε ότι η ολική ενέργεια U του υλικού έχει έναν κινητικό όρο που είναι ίσος με 3/2 k N_0 T και έναν όρο που αντιστοιχεί στις δυναμικές αλληλεπιδράσεις των μορίων. Να συμπληρωθούν οι στήλες του παρακάτω πίνακα και να εξετάσετε σε ποια περίπτωση το σύστημα συμπεριφέρεται σαν ιδανικό και σε ποια όχι.

T ° K	Κινητική Ενέργεια J mol^{-1}	Δυναμική Ενέργεια J mol^{-1}	U J mol^{-1}
273			3.397
150			75
87.3			1069

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

8. Ένα πραγματικό αέριο υπακούει στη σχέση
$Pυ = RT\,(1 + b_1\,p + b_2\,p^2)$, υ = όγκος ενός mol, R = σταθ., όπου b_1 και b_2 είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας μόνον. Να δοθούν εκφράσεις που δίνουν τον συντελεστή Joule-Thomson, την εξίσωση της καμπύλης αναστροφής και την θερμοκρασία αναστροφής. Ως εφαρμογή θεωρείστε ότι $b_1\,(T)$ = πολυώνυμο $2^{ου}$ βαθμού και $b_2\,(T)$ = πολυώνυμο πρώτου βαθμού.

9. Δίνεται ένα παραμαγνητικό αλάτι το οποίο ακόμη και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες υπακούει το νόμο του Curie.

$$m = C_C\,\frac{\mathcal{H}}{T}$$

C_C = σταθερά > 0, $\mathcal{H}$ = εσωτερικό μαγνητικό πεδίο,
m = μαγνητική διπολική ροπή

Είναι επίσης εξακριβωμένο ότι

$$C_m \underset{m\to 0}{\to} A/T^2 \quad , \quad A > 0 \text{ (σταθερό)},$$

C_m = θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή μαγνήτιση

Το σύστημα υφίσταται αδιαβατική «απομαγνήτιση» δηλαδή $\mathcal{H}_i \to \mathcal{H}_f$ αδιαβατικά αντιστρεπτά με $\mathcal{H}_f < \mathcal{H}_i$

a) Να δοθεί μια έκφραση που δίνει το λόγο T_f/T_i ως συνάρτηση των $\mathcal{H}_i$, $\mathcal{H}_f$, A και C_C.

b) Αν $\mathcal{H}_f = 0$, $\mathcal{H}_i = 1000$ A/m, $T_i = 1.2°$ K για τις τιμές $C_C/A = 1.32\ (A/m)^{-2}$, $0.44\ (A/m)^{-2}$, $0.29\ (A/m)^{-2}$, ποια είναι η τελική θερμοκρασία T_f αντίστοιχα;

10. Περιγράψτε ποιοτικά τι συμβαίνει σε ένα πραγματικό αέριο το οποίο δίνει συνεχώς θερμότητα στο περιβάλλον του αλλά όχι μηχανικό έργο. Τι θα συνέβαινε αν το αέριο ήταν ιδανικό.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7
ΑΡΝΗΤΙΚΕΣ ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ
Ο ΤΡΙΤΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε αρχικά με το θεωρητικά ενδιαφέρον θέμα που σχετίζεται με την ύπαρξη απόλυτων θερμοκρασιών. Ύστερα θα διατυπώσουμε τον τρίτο θερμοδυναμικό νόμο, ο οποίος αντίθετα με τους δύο προηγούμενους, αφορά μόνο ορισμένες θερμοκρασίες τις οποίες θα ονομάσουμε *ανώμαλες θερμοκρασίες*. Ο νόμος αυτός έχει τα τελευταία χρόνια αποκτήσει ξεχωριστή σημασία εξαιτίας των σπουδαίων κβαντικών φαινομένων που εμφανίζονται κοντά στο απόλυτο μηδέν.

7.1. Αρνητικές απόλυτες θερμοκρασίες

Μέχρι τώρα χειριστήκαμε την απόλυτη θερμοκρασία T σαν μια θετική ποσότητα. Κατ' εξαίρεση απλώς κάναμε μνεία της αρνητικής απόλυτης θερμοκρασίας στο εδάφιο 5.7 καθώς και στο κεφάλαιο 4.

Στο εδάφιο αυτό θα ασχοληθούμε περισσότερο με το ενδιαφέρον αυτό φαινόμενο το οποίο παρουσιάζεται σ' ορισμένα μη κλασικά συστήματα.

Στα πλαίσια της κλασικής θερμοδυναμικής η απόλυτη θερμοκρασία είναι βάσει του ορισμού της θερμοδυναμικής κλίμακας πάντοτε θετική. Πραγματικά η θερμοδυναμική κλίμακα ορίσθηκε στο εδάφιο 3.5. Χρησιμοποιώντας τον κύκλο του Carnot έχουμε

$$-\frac{Q_H}{Q_C}=\frac{T_H}{T_C}\Rightarrow T=-\left(\frac{Q}{Q_S}\right)T_S \qquad (7.1)$$

όπου T_S είναι μια θερμοκρασία αναφοράς (Standard) η οποία επιλέγηκε αυθαίρετα: $T_S = T_t = 273.16°$ K (θερμοκρασία τριπλού σημείου του νερού). Επειδή δε η ποσότητα $-Q/Q_S$, καθώς δέχτηκε στο εδάφιο 3.5., είναι *πάντα* θετική, η απόλυτη θερμοκρασία T έχει πάντα το ίδιο σημείο με εκείνο της θερμοκρασίας αναφοράς T_S. Έτσι στην κλίμακα αυτή η ελάχιστη θερμοκρασία είναι το 0 ($Q = 0$) και η μέγιστη είναι το ∞ ($Q = \infty$).

Κανένας από τους νόμους της θερμοδυναμικής δεν θα άλλαζε αν είχαμε επιλέξει $T_S < 0$. Τότε όλες οι απόλυτες θερμοκρασίες θα ήτανε αρνητικές. Μόνο που τώρα θα είχαμε ένα παράδοξο, από πρώτη άποψη, το εξής: Η ζεστότερη θερμοκρασία θα ήτανε η $T = -\infty$ (μέγιστο του $-Q/Q_S$) και η ψυχρότερη θα ήτανε το 0 ($-Q/Q_S = 0$)! Το παράδοξο αυτό δεν έχει καμιά επίπτωση πάνω στη θερμοδυναμική. (Η διάταξη των θερμοκρασιών καθώς είδαμε γίνεται από τον β΄ νόμο της θερμοδυναμικής ακόμα και χωρίς την ύπαρξη θερμοκρασιακής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

κλίμακας!). Αυτό μπορεί να αποφευχθεί, ακόμη και με διατήρηση των αρνητικών θερμοκρασιών, αν ορίσουμε μια νέα θερμοκρασία T^*, μέσα από τη σχέση

$$T^* = -\left(\frac{Q_s}{Q}\right)T_s \qquad (7.2)$$

Ο ορισμός (7.2) συμφωνεί με τους βασικούς νόμους της θερμοδυναμικής (κοίταξε εξ. 3.9β). Τότε η ψυχρότερη θερμοκρασία θα ήταν η $T^*=-\infty$ ($-Q/Q_S= 0$) και η θερμότερη $T^* = 0$ ($-Q/Q_S = \infty$) (πράγμα που συμφωνεί με την άλγεβρα!).

Στη Στατιστική Μηχανική δεν έγινε καμιά ιδιαίτερη μνεία για το σημείο της απόλυτης θερμομετρικής κλίμακας. Η εξ. 5.37 για τα κλασικά θερμοδυναμικά συστήματα, για τα οποία η εντροπία είναι αύξουσα συνάρτηση της εσωτερικής ενέργειας (για δοσμένο όγκο και μάζα), δίνει θετικές απόλυτες θερμοκρασίες. Υπάρχουν όμως και μη κλασικά συστήματα για τα οποία η καμπύλη $S = S(E)$ έχει μέγιστο (κοίταξε εδάφιο 5.7). Από το σχήμα 5.9 φαίνεται πως η απόλυτη θερμοκρασία είναι θετική για $E < 0$ και αρνητική για $E > 0$. Δηλαδή για τα συστήματα αυτά έχουμε *ταυτόχρονα θετικές και αρνητικές απόλυτες θερμοκρασίες. Με άλλα λόγια εδώ ανεξάρτητα από την επιλογή της θερμοκρασίας αναφοράς δεν μπορούμε να αποφύγουμε την ύπαρξη αρνητικών απόλυτων θερμοκρασιών.*

Στο εδάφιο 5.7 είδαμε ότι για ένα παραμαγνητικό υλικό έχουμε

$$T = -\frac{2\mu B}{k}\left(\ln\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^{-1}, \quad \varepsilon = \frac{E}{N\mu B}, \quad -1 < \varepsilon < +1 \qquad (7.3)$$

Παρατηρούμε τώρα ότι* :

$$\lim_{\varepsilon \to 1_-} T(\varepsilon) = 0_- \qquad (7.4)$$

$$\lim_{\varepsilon \to 1_+} T(\varepsilon) = 0_+$$

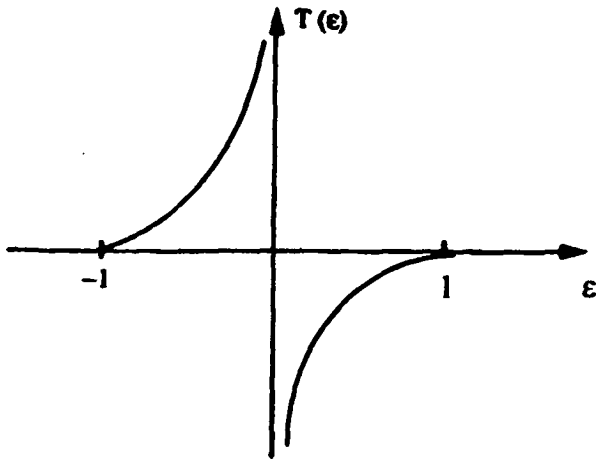
$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} T(\varepsilon) = -\infty$$

$$\lim_{\varepsilon \to 0_-} T(\varepsilon) = +\infty$$

όπως δείχνουμε στο σχήμα 7.1.

* 0_+ σημαίνει ότι προσεγγίζουμε το 0 από θετικές τιμές και 0_- από αρνητικές.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 7.1. Η συνάρτηση T = T(ε), όπου ε = E/NμB, για ένα παραμαγνητικό υλικό.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι οι θερμοκρασίες T = ∞ και T = −∞ βρίσκονται πάρα πολύ κοντά η μια στην άλλη. (Το σύστημα έχει την ίδια ενέργεια E = 0 τόσο τη μια όσο και στην άλλη). Αντίθετα οι θερμοκρασίες 0_+ και 0_- βρίσκονται όσο μακρύτερα γίνεται. Το σύστημα έχει την μέγιστη ενέργεια στην θερμοκρασία 0_- και την ελάχιστη στη θερμοκρασία 0_+. Συνεπώς η 0_+ είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία για το σύστημά μας (απόλυτο μηδέν) και η 0_- είναι η υψηλότερη. Η θερμοκρασία T = ∞ είναι μια ενδιάμεση θερμοκρασία μεταξύ 0_+ και 0_-.

Το φαινόμενο αυτό, που παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 5.10α, καθώς ήδη αναφέραμε φαίνεται κάπως παράδοξο αλλά δεν έχει καμιά θερμοδυναμική συνέπεια. Θα μπορούσε εύκολα να αποφευχθεί αν χρησιμοποιότανε για τον ορισμό της απόλυτης θερμοκρασίας ο θερμοδυναμικός ορισμός (7.2) ή αν στη Στατιστική Μηχανική η απόλυτη θερμοκρασία οριζότανε ως εξής* :

$$T^* = -\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} \qquad (7.5)$$

Η κλίμακα αυτή λέγεται negciptemp.

Τότε θα είχαμε την εξής αντιστοιχία

$$T = 0_+ \leftrightarrow T^* = -\infty, \quad T = \pm\infty \leftrightarrow T^* = 0, \quad T = 0_- \leftrightarrow T^* = +\infty$$

Στην κλίμακα T^* η διάταξη «ψυχρότερος–θερμότερος» ακολουθεί την αλγεβρική διάταξη χωρίς να υπάρχει πήδημα γύρω από το μηδέν (κοίταξε σχήμα 5.10.β).

---

* Αυτό υποδεικνύει πως στη στατιστική μηχανική η ποσότητα β = 1/kT είναι πιο βασική από την απόλυτη θερμοκρασία T. (κοίταξε σχήμα 5.10β).

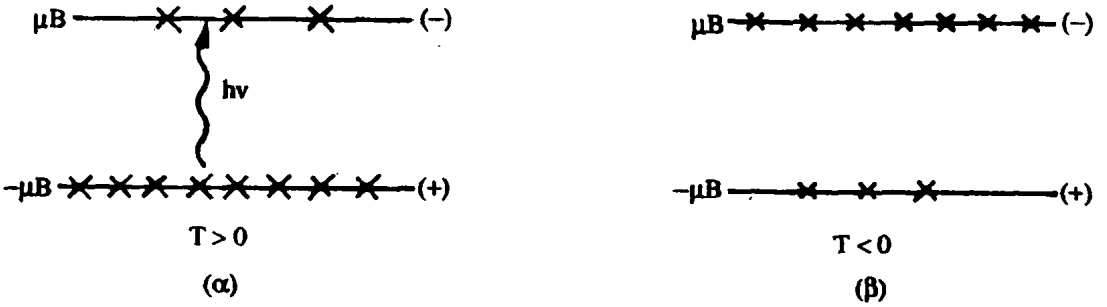
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παρόλα όσα είπαμε πιο πάνω εξακολουθεί να μας βασανίζει η ιδέα της αρνητικής απόλυτης θερμοκρασίας. Ποια είναι η φυσική της σημασία; Μπορεί να διαπιστωθεί πειραματικά η ύπαρξη απόλυτων αρνητικών θερμοκρασιών; Υπάρχει αδιαβατική αντιστρεπτή μεταβολή που να συνδέει αρνητικές και θετικές θερμοκρασίες;

Για να απαντήσουμε στο πρώτο ερώτημα θα ξαναγυρίσουμε στο παράδειγμα του παραμαγνητικού υλικού με σπιν s = 1/2. Σύμφωνα με την εξίσωση (5.71α, β) οι πιθανότητες προσανατολισμού στις διευθύνσεις (+) και (–) είναι αντίστοιχα:

$$P_+ = \frac{e^x}{e^x + e^{-x}}, \quad P_- = \frac{e^{-x}}{e^x + e^{-x}}, \quad x = \frac{\mu B}{kT} \tag{7.6}$$

Από τις σχέσεις αυτές βρίσκουμε ότι $P_+ > P_-$ αν $T > 0$ (πράγμα που περιμένουμε), αλλά $P_+ < P_-$ αν $T < 0$. Δηλαδή όταν η απόλυτη θερμοκρασία είναι αρνητική η ενεργειακή στάθμη με την χαμηλότερη ενέργεια έχει στην κατάσταση ισορροπίας μικρότερη πιθανότητα να καταληφθεί (αναστροφή των πληθυσμών). Αυτό παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 7.2.



Σχήμα 7.2. Η στάθμη (+) με ενέργεια –μB έχει 2 φορές μεγαλύτερη πιθανότητα να καταληφθεί από την στάθμη (–) με ενέργεια μB όταν $T > 0$ (περίπτωση (α)). Το αντίθετο συμβαίνει αν $T < 0$ (περίπτωση (β)).

Αν πραγματικά έτσι έχει το πράγμα θα μπορούσε εύκολα να διαπιστωθεί η ύπαρξη αρνητικής θερμοκρασίας εφαρμόζοντας ένα πρόσθετο εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο με συχνότητα ν τέτοια ώστε: hν = διαφορά δύο διαδοχικών σταθμών. Τότε, σύμφωνα με την κβαντομηχανική, θα έχουμε απορρόφηση αν η κατώτερη ενεργειακή στάθμη έχει μεγαλύτερη πιθανότητα κατάληψης και ενίσχυση αν συμβαίνει το αντίθετο. (Υποθέτουμε ότι τα δίπολα που διεγέρθηκαν στην ανώτερη στάθμη θα μείνουν εκεί όσο διαρκεί το πείραμα). Το πείραμα δυστυχώς δεν είναι τόσο απλό. Θα πρέπει να εξασφαλιστούν οι εξής προϋποθέσεις:

1. Τα δίπολα να μπορούν να έλθουν σε ισορροπία πάρα πολύ γρήγορα. Με αυτό εννοούμε το εξής: Είναι δυνατόν ένα δίπολο να μεταπέσει από την ανώτερη στην κατώτερη στάθμη εκπέμποντας ένα φωτόνιο με ενέργεια hν. Το φωτόνιο αυτό απορροφάται από ένα άλλο δίπολο και το διεγείρει στην

ανώτερη στάθμη. Ισορροπία αποκαθίσταται όταν οι πληθυσμοί των δυο σταθμών παραμένουν αμετάβλητοι*.

2. Είτε το θέλουμε είτε όχι τα μαγνητικά δίπολα αλληλεπιδρούν με το πλέγμα του κρυστάλλου. Η αλληλεπίδραση θα πρέπει να είναι αρκετά ασθενής ώστε η ισορροπία πλέγματος–διπόλων να αποκατασταθεί σε πολύ μεγαλύτερο χρόνο από όσο διαρκεί το πείραμα.
3. Η ειδική θερμότητα του πλέγματος θα πρέπει να είναι πάρα πολύ μεγάλη ώστε η θερμοκρασία του να διατηρείται σταθερή έστω και αν ανταλλάσσει ενέργεια. Το πλέγμα πρέπει να διατηρείται λοιπόν σε υψηλή θερμοκρασία.

Με τις προϋποθέσεις αυτές το υποσύστημα των διπόλων μπορεί να χαρακτηρισθεί σαν απομονωμένο. Οι απαιτήσεις αυτές ήτανε δύσκολο να ικανοποιηθούν πριν αποκαλυφθεί και χρησιμοποιηθεί ο πυρηνικός παραμαγνητισμός (κοίταξε εδάφιο 6.7).

Έτσι το πρώτο πείραμα της κατηγορίας αυτής έγινε από τους Pound-Purcell και Ramsey** το 1951. Σαν δείγμα χρησιμοποίησαν τον πυρήνα ^7L_i στην μορφή του κρυστάλλου φθοριούχου λιθίου (LiF). Ο πυρήνας αυτός έχει σπιν s = 3/2 (συνεπώς έχει 4 ενεργειακές στάθμες), έρχεται σε ισορροπία με τον εαυτό του σχετικά γρήγορα (10^{-5} sec) και σε ισορροπία με το κρυσταλλικό πλέγμα σχετικά αργά (~ 2 min).

Το πείραμα αυτό έδειξε ενίσχυση και όχι απορρόφηση και έτσι επιβεβαίωσε την ύπαρξη αρνητικών απολύτων θερμοκρασιών. Πιο συγκεκριμένα το πείραμα παριστάνεται γραφικά σ' ένα διάγραμμα ενθαλπίας–εντροπίας (H–S) στο σχ. 7.3α, ενώ στο σχήμα 7.4 δείχνουμε μια τυπική καταγραφή του πειράματος των Purcell και Pound. Περιλάμβανε τα εξής στάδια:

i) Αδιαβατική απομαγνήτιση: $\mathcal{H}_i \rightarrow \mathcal{H}_f$ (τμήμα α → b του σχ. 7.3α) με $\mathcal{H}_f < \mathcal{H}_i$. Αυτό είχε σαν συνέπεια την μεταβολή της θερμοκρασίας, $T_i \rightarrow T_f$, με $T_f < T_i$. Η μεταβολή είναι αδιαβατική αντιστρεπτή (ισεντροπική).

ii) Ξαφνική αλλαγή της πολικότητας του πεδίου από $\mathcal{H}_f$ σε $-\mathcal{H}_f$. Η θερμοκρασία τώρα είναι $T_f' < 0$. Η μεταβολή αυτή παρίσταται από το τμήμα b → c του σχήματος 7.3α. Η γραμμή bc είναι διακεκομμένη επειδή καθώς θα ιδούμε πιο κάτω δεν υπάρχει «δρόμος» που να οδηγεί από το b στο c.

iii) Αδιαβατική μαγνήτιση: $-\mathcal{H}_f \rightarrow -\mathcal{H}_i$ (τμήμα c → d του σχ. 7.3α). Η θερμοκρασία τώρα αυξάνει αλλά εξακολουθεί να παραμένει αρνητική ($T_i' < 0$).

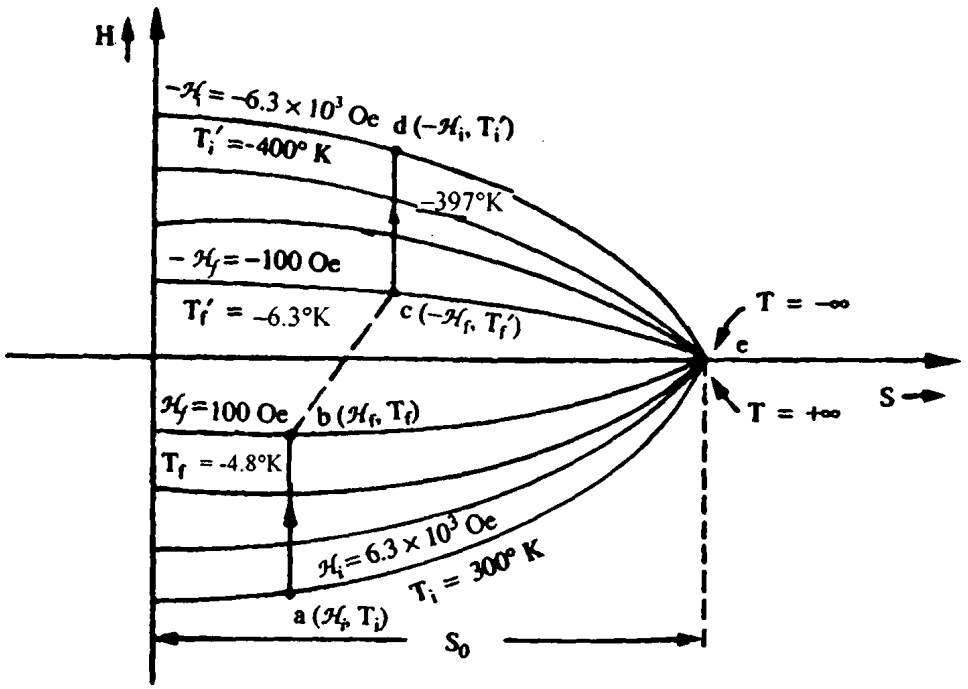
iv) Μετά από αρκετό χρονικό διάστημα λόγω της αλληλεπίδρασης με το πλέγμα το σύστημα από μόνο του γυρίζει πάλι σε θετική θερμοκρασία T_i περνώντας από την θερμοκρασία $T = -\infty$ που είναι η ίδια με την θερμοκρασία $T = +\infty$. Δηλαδή ακολουθώντας τον δρόμο d → e → a.

---

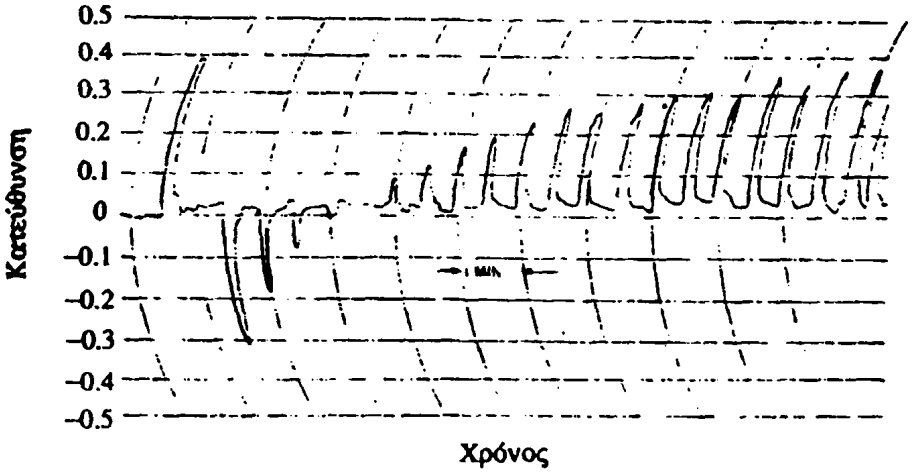
* Οι μεταπτώσεις από την στάθμη στην άλλη παίζουν για την ισορροπία το ρόλο των συγκρούσεων στην περίπτωση των αερίων.

** Κοίταξε π.χ. E.M. Pourcell and R.V. Pound, Phys. Rev. 81, 279 (1951).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



*Σχήμα 7.3*a Διάγραμμα H. S που περιγράφει το πείραμα των Pound–Purcell και Ramsey. Παρίστανται οι καμπύλες ίσου μαγνητικού πεδίου ($\mathcal{H}$ = σταθ.). Η αρχική κατάσταση αντιστοιχεί σε $\mathcal{H}_i = 6.3 \times 10^3$ Oe και $T_i = 300°$ K. Στο τέλος της αδιαβατικής αντιστρεπτής μεταβολής a → b έχουμε $\mathcal{H}_f = 100$ Oe και $T_f = 5°$ K. Αντιστροφή του μαγνητικού πεδίου από το b στο c έτσι ώστε $\mathcal{H}_c = -\mathcal{H}_f = -100$ Oe και $T_f' = -10°$ K. Αδιαβατική αντιστρεπτή μαγνήτιση c → d ώστε $\mathcal{H}_d = -6.3 \times 10^3$ Oe και $T_d = -400°$ K. Ύστερα από αρκετό χρόνο. σε σχέση με την χρονική κλίμακα του πειράματος, το σύστημα λόγω της αλληλεπίδρασης με το πλέγμα ακολουθεί τη μεταβολή d → e → a και γυρίζει στην αρχική κατάσταση.



Σχήμα 7.4 Μια τυπική καταγραφή του πειράματος Purcell–Pound που έγινε το 1951. Στα αριστερά υπάρχει μια κορυφή που αντιστοιχεί σε θετική θερμοκρασία T ≈ 300° K. όπου τα περισσότερα δίπολα είναι προσανατολισμένα προς την κατεύθυνση του πεδίου. Η επόμενη κορυφή αντιστοιχεί σε αρνητική θερμοκρασία T ≈ –400° K. η οποία καταλήγει περνώντας από το T = –∞ στο T = +∞ (μηδενική εκτροπή της βελόνας) στην καινούργια κατάσταση ισορροπίας.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Η θερμοδυναμική περιγραφή του παραμαγνητικού υλικού έγινε στα εδάφια 5.12 και 6.6. Εδώ κρίνουμε σκόπιμο να κάνουμε την ανάλυση χρησιμοποιώντας την ενθαλπία H (N, $\mathcal{H}$, S) μέσω της σχέσης

$$H = G + TS$$

Με τη βοήθεια των σχέσεων (6.38), (6.40) 5.102 και 5.106 βρίσκουμε

$$H = -NkT\, j\, y\, B_j(y) \quad , \quad y = \frac{\mu_j H \mu_0}{j\, kT}$$

$$S = Nk\, \{\Phi(y) - j\, y\, B_j(y)\}$$

λύνοντας τη δεύτερη ως προς y παίρνουμε

$$y = f\left(\frac{S}{Nk}\right)$$

οπότε

$$H = -N\, \mu_j\, \mathcal{H}\, \mu_0\; B_j\left(f\left(\frac{S}{Nk}\right)\right) \qquad (7.7)$$

Όμως η εύρεση της $f\left(\frac{S}{Nk}\right)$ δεν είναι εύκολη υπόθεση. Για το λόγο αυτό θα περιοριστούμε σε $y << 1$ (Νόμος του Curie). Τότε $\Phi(y) \approx \ln(2j+1)$

$$B_j(y) \approx \frac{j+1}{3} \qquad (7.8)$$

οπότε

$$S = Nk\left(\ln(2j+1) - \frac{j(j+1)}{3}\, y^2\right)$$

ή

$$y = \sqrt{\frac{3}{j(j+1)}}\left[\ln(2j+1) - \frac{S}{Nk}\right]^{1/2}$$

οπότε

$$H = -N\, \mu_j\, \mathcal{H}\, \mu_0 \sqrt{\frac{(j+1)}{3j}}\left[\ln(2j+1) - \frac{S}{Nk}\right]$$

δηλαδή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$H = -\mathcal{H}\sqrt{NC(S_0 - S)} \qquad (7.9)$$

με

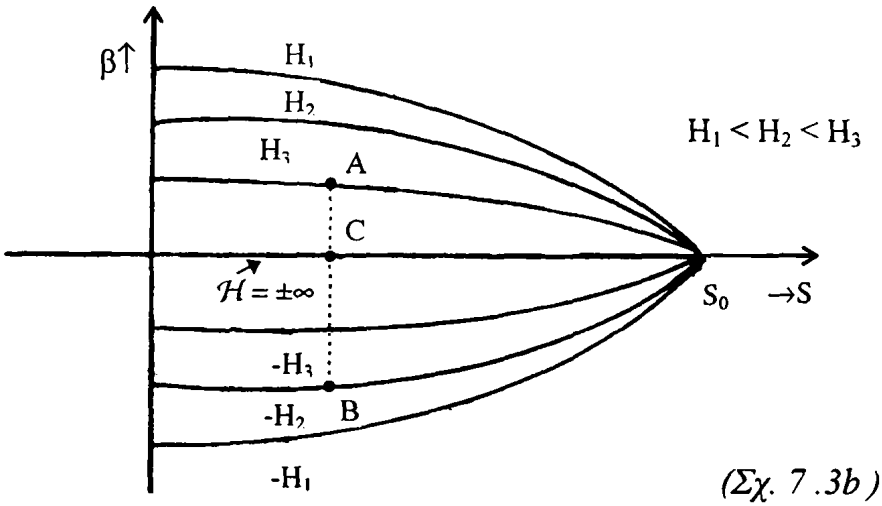
$$S_0 = Nk \ln(2j+1) \quad , \quad C = \frac{(\mu_j \mu_0)^2 (j+1)}{3jk}$$

από αυτή βρίσκουμε

$$T = -\frac{\mathcal{H} N C}{2\sqrt{NC(S - S_0)}} \qquad (7.10)$$

από τη σχέση αυτή παίρνουμε

$$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{2\sqrt{NC(S_0 - S)}}{\mathcal{H} Nk C}$$



(Σχ. 7.3b)

από το σχ. 7.3b βλέπουμε ότι η εντροπία είναι άρτια συνάρτηση της θερμοκρασίας. Επίσης η θερμοκρασία είναι θετική (αρνητική) για $\mathcal{H} > 0$ ($\mathcal{H} < 0$). Παρατηρούμε επίσης ότι για $\mathcal{H}$ πεπερασμένο η $\beta=0$ ($T= \pm\infty$) είναι ισοτροπική με $S=S_0$. Θα ιδούμε πιο κάτω στη διατύπωση του 3ου θερμοδυναμικού νόμου ότι αυτό ισχύει για κάθε σύστημα που υπακούει στον 3° θερμοδυναμικό νόμο. Άρα δεν υπάρχει ισεντροπικός δρόμος που να ενώνει τα Α και Β. Αν υπήρχε, από το C θα περνούσαν δυο ισεντροπικές. Συνεπώς δεν μπορούμε να κατασκευάσουμε διάγραμμα Carnot ανάλογο των σχ. 3.6 και 3.7. Για τον λόγο αυτό η μεταβολή $b \rightarrow c$ του σχ. 7.3α παριστάνεται διακεκομένα.

Αυτό οδήγησε πολλούς στο να πιστέψουν πως δεν υπάρχει κύκλος Carnot που να συνδέει αρνητικές και θετικές απόλυτες θερμοκρασίες. Αν, όμως, αυτό ήτανε αλήθεια θα σήμαινε πως δεν θα ήταν δυνατό να συγκριθούν πειραματικά αρνητικές και θετικές απόλυτες θερμοκρασίες και κατά συνέπεια θα ήτανε αδύ-

νατο να μετρηθούν οι αρνητικές θερμοκρασίες. Αυτό στη Φυσική σημαίνει πως οι αρνητικές θερμοκρασίες είναι σαν να μην υπάρχουν! Συνεπώς κύκλος Carnot ανάμεσα σε θετικές και αρνητικές θερμοκρασίες πρέπει να υπάρχει. Και πράγματι υπάρχει.

Υπάρχει δηλαδή ισεντροπική μεταβολή που συνδέει μια θετική και μια αρνητική ισόθερμη, μόνο που είναι μεν αντιστρεπτή όχι όμως ημιστατική!

Οι ενδιάμεσες καταστάσεις δεν είναι καταστάσεις ισορροπίας δηλ. δεν υπάρχει «δρόμος». Όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 3 τα θεωρήματα που αφορούν θερμοδυναμικές μηχανές, δεν απαιτούν αντιστρεπτότητα σημείο προς σημείο. Αρκεί να είναι δυνατό να αλλάζει η διεύθυνση λειτουργίας της μηχανής χωρίς να αλλοιώνεται το περιβάλλον. Η απότομη αλλαγή της διεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου που συναντήσαμε παραπάνω είναι αδιαβατική αντιστρεπτή μεταβολή που αντιστοιχεί στην λειτουργία μιας μηχανής Carnot. Όσο πιο γρήγορα γίνεται τόσο πιο αντιστρεπτά! Αν για οποιοδήποτε λόγο η μεταβολή διακοπεί κάπου στη μέση, τότε έχουμε $S_f > S_i$, δηλ. μια μη αντιστρεπτή μεταβολή. Συνεπώς οι αρνητικές θερμοκρασίες μπορούν να μετρηθούν με μια μηχανή Carnot ή με οποιοδήποτε άλλο τρόπο.

Μέχρι τώρα η μόνη χρησιμότητα των αρνητικών θερμοκρασιών έχει βρεθεί στους LASERS και MASERS. Θα είναι πολύ ενδιαφέρον αν γίνει δυνατόν στο μέλλον να κατασκευαστούν ψυγεία και θερμικές μηχανές που δουλεύουν μεταξύ αρνητικών απόλυτων θερμοκρασιών.

Ας δούμε τώρα μερικά παραδείγματα:

Παράδειγμα: Μηχανή Carnot που λειτουργεί μεταξύ αρνητικών απολύτων θερμοκρασιών.

Θα μελετήσουμε μια μηχανή Carnot η οποία λειτουργεί μεταξύ δύο λουτρών που έχουν αρνητική θερμοκρασία. Έστω ότι η θερμοκρασία του θερμού λουτρού είναι $T = -10°$ K και του ψυχρού $T = -100°$ K (Το θερμόμετρο βρίσκεται κοντύτερα στο 0_- !). Τότε ο λόγος θερμότητας είναι:

$$R = -\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C} = \frac{-10}{-100} = \frac{1}{10}$$

Δηλαδή εξακολουθεί να είναι θετικός (οι ποσότητες Q_H και Q_C αναφέρονται στη μηχανή).

Διακρίνουμε τώρα τις εξής περιπτώσεις:

i) $Q_H > 0$ (θερμική μηχανή). Τότε $Q_C < 0$ και $|Q_H| = 1/10\ |Q_C|$, δηλαδή στην περίπτωση αυτή μεταφέρθηκε στο ψυχρό λουτρό 10 φορές μεγαλύτερη θερμότητα από εκείνη που πάρθηκε από το θερμό λουτρό. Αυτό, σύμφωνα με τον 1° θερμοδυναμικό νόμο, συνεπάγεται ότι θα πρέπει να καταναλωθεί έργο. Συνεπώς η μηχανή Carnot δεν είναι παρά ένας πολύ δαπανηρός τρόπος να μεταφερθεί θερμότητα από το θερμό στο ψυχρό λουτρό (κάτι που γίνεται τσάμπα αυθόρμητα, δηλαδή μη αντιστρεπτά!).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ii) $Q_H < 0$ (Ψυγείο ή αντλία θερμότητας). Τότε $Q_C > 0$. Στην περίπτωση αυτή δίνεται στο θερμό λουτρό το 1/10 της θερμότητας που πήραμε από το ψυχρό λουτρό. Δηλαδή το ψυγείο όχι μόνο δεν καταναλώνει ενέργεια για τη λειτουργία του αλλά παράγει έργο $W = Q_C + Q_H$. Αυτό όμως σημαίνει ότι παραβιάζεται ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος όπως διατυπώθηκε από τους Kelvin και Planck (κοίταξε εδάφιο 3.2). Είναι η μόνη αρχή της κλασικής φυσικής η οποία παραβιάζεται από την ύπαρξη αρνητικών θερμοκρασιών.

Σημείωση. Στην αυθόρμητη (μη αντιστρεπτή) μεταφορά θερμότητας Q από ένα θερμό σε ένα ψυχρό λουτρό έχουμε αύξηση της εντροπίας όπως ακριβώς και για θετικές θερμοκρασίες. Πράγματι στο πιο πάνω παράδειγμα έχουμε

$$\Delta S = -\frac{Q}{10} + \frac{Q}{100} = -\frac{9}{100}\, Q > 0$$

όπως φυσικά περιμένουμε.

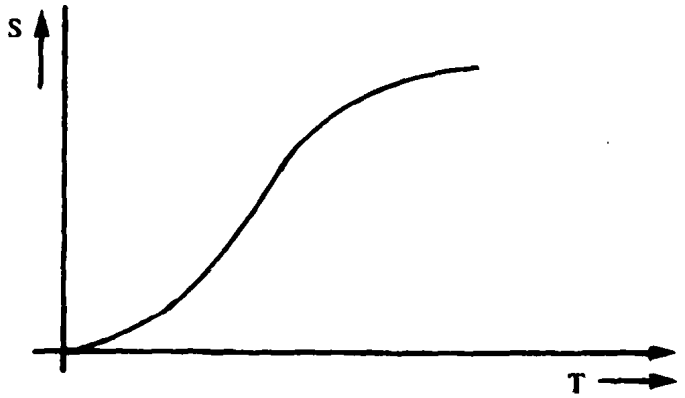
7.2. Ο τρίτος νόμος της Θερμοδυναμικής

Καθώς αναφέραμε στην εισαγωγή του κεφαλαίου αυτού ο τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής, σε αντίθεση με τους δύο προηγούμενους, μιλάει μόνο για ορισμένες θερμοκρασίες. Τέτοιες είναι οι θερμοκρασίες

$$T = 0_-,\ -\infty, +\infty \quad \text{και} \quad 0_+ \Leftrightarrow T^* = +\infty,\ 0, -\infty$$

οι οποίες λέγονται *ανώμαλες* θερμοκρασίες. Παρόλο που ο τρίτος νόμος διατυπώνεται μόνο γι' αυτές τις θερμοκρασίες, επιβάλλει αρκετούς περιορισμούς στα συστήματα τα οποία τον υπακούουν.

Διατύπωση του νόμου: Μια αντιστρεπτή ισόθερμη μεταβολή που λαβαίνει χώρα σε «ανώμαλη» θερμοκρασία δεν συνοδεύεται από μεταβολή ενότητας. Με άλλα λόγια ο νόμος μας λέει ότι στις θερμοκρασίες 0_+, 0_- και $\pm\infty$ οι ισόθερμες καμπύλες είναι και ισεντροπικές (αδιαβατικές αντιστρεπτές) (σχήμα 7.5).



Σχήμα 7.5 Η εντροπία σα συνάρτηση της θερμοκρασίας είναι γενικά πολύπλοκη. Όμως στην περιοχή $T = 0$ και $T = \infty$ είναι $\partial S/\partial T = 0$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι υπάρχουν πολλές καταστάσεις που αντιστοιχούν στην ίδια θερμοκρασία. Ο τρίτος νόμος δεν συνεπάγεται ότι στο $T = 0$ έχουν όλες την ίδια εντροπία, αλλά μόνο εκείνες που συνδέονται μεταξύ τους με ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή. Π.χ. η γλυκερίνη απαντιέται στο $T = 0$ και κάτω από δοσμένη πίεση σε δύο μορφές: Μια κρυσταλλική και μια υαλώδη. Η υαλώδης κατάσταση παράγεται με υπέρψυξη του υγρού κάτω από το σημείο υγροποίησής του ($T = 291°$ K). Και οι δύο μορφές μπορούν να ψυχθούν στην περιοχή του απολύτου μηδενός. Η διαφορά της εντροπίας τους μπορεί εύκολα να μετρηθεί και το πείραμα δείχνει ότι $\Delta S = S_{υαλ.} - S_{κρυσ.} = 19$ J/°K mole. Το πιο πάνω αποτέλεσμα δεν παραβιάζει τον τρίτο νόμο, καθόσον δεν υπάρχει αντιστρεπτή ισόθερμη μεταβολή του που να συνδέει τις δύο καταστάσεις. Η υαλώδης μορφή κρυσταλλοποιείται αυθόρμητα και απότομα.

7.2.1. Η εντροπία στο απόλυτο μηδέν.

Η εντροπία ενός συστήματος τείνει προς ένα ελάχιστο καθώς $T \to 0$.

Η πρόταση αυτή προκύπτει από τον τρίτο νόμο σε συνδυασμό με το βασικό κριτήριο σταθερότητας (κοίταξε εδάφιο 4.10).

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_{W=0} > 0 \qquad (7.11\alpha)$$

Το κριτήριο αυτό μας λέει πως για κάθε σταθερό σύστημα η εσωτερική του ενέργεια κατά μια ά-εργο (χωρίς παραγωγή έργου) μεταβολή είναι αύξουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Το αντιστρεπτό έργο (κοίταξε εδ. 4.1) δίνεται από τη σχέση

$$(dW)_{αντ} = \sum_i Y_i \, d\, X_i$$

η *(7.11α)* γράφεται

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_{X_i} > 0 \qquad (7.11\beta)$$

Συνεπώς η σχέση:

$$TdS = dU + \sum_i Y_i \, d\, X_i$$

συνεπάγεται

$$T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{X_i} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_{X_i} > 0$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Δηλαδή για $T \geq 0$ η (7.11β) συνεπάγεται

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{X_i} > 0 \qquad (7.12)$$

Έτσι, όταν οι μηχανικές μεταβλητές X_i παραμένουν σταθερές η εντροπία είναι μονοτονικά αύξουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας για $0 \leq T \leq \infty$. Συνεπώς, εφόσον η εντροπία στην θερμοδυναμική παραμένει αυθαίρετη, ως προς μια προσθετική σταθερά, μπορούμε να διαλέξουμε τη σταθερά αυτή ώστε

$$S(T = 0) = 0 \qquad \begin{matrix}(\text{τρίτος νόμος} \\ \text{θερμοδυναμικής})\end{matrix} \qquad (7.13)$$

Συνήθως λέγεται ότι ο τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής προσδιορίζει το μηδέν της εντροπίας. Αυτό είναι λάθος. Κανένας νόμος δεν μπορεί να προσδιορίσει κάτι που ούτε καν ορίσθηκε. Το σωστό είναι ότι ο τρίτος νόμος μας επιτρέπει να *διαλέξουμε* το μηδέν της εντροπίας για όλες τις σταθερές καταστάσεις όλων των συστημάτων.

Διαφορετική είναι η κατάσταση στην περίπτωση της Στατιστικής Μηχανικής. Τώρα η εντροπία ορίζεται απόλυτα (εξ. 5.25 και 5.63). Στο απόλυτο μηδέν ή 5.25 γίνεται

$$S = k \ln g \qquad (7.14)$$

όπου $g = W(E, V, N, \xi)|_{T=0}$ είναι ο αριθμός των εκφυλισμένων ιδιοκαταστάσεων του συστήματος στη βασική κατάσταση. Είναι γενικά παραδεκτό, χωρίς όμως να έχει αποδειχτεί, ότι η βασική κατάσταση κάθε συστήματος δεν είναι εκφυλισμένη δηλ. $g = 1$. Συνεπώς παίρνουμε πάντα $S(T) \xrightarrow[T \to 0]{} 0$.

7.2.2. Η θερμοχωρητικότητα στο απόλυτο μηδέν

Πραγματικά έστω ότι εκτός από την θερμοκρασία η κατάσταση ενός συστήματος καθορίζεται από ένα σύνολο από μεταβλητές τις οποίες παριστάνουμε συμβολικά με ξ. Το σύστημα περιγράφεται τότε από την $F(T, \xi)$ ή $G(T, \xi)$. Τότε η εντροπία $S(T, \xi)$ κοντά στο απόλυτο μηδέν γράφεται υπό μορφή σειράς

$$S(T, \xi) = S_0(\xi) + T\alpha_1(\xi) + T^2\alpha_2(\xi) + \ldots \qquad (7.15)$$

Σύμφωνα όμως με τον τρίτο νόμο $S_0(\xi) = 0$ Δηλαδή

$$S(T, \xi) = T\alpha_1(\xi) + T^2\alpha_2(\xi) + T^3\alpha_3(\xi) + \ldots$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επειδή όμως

$$S = -F_T$$

Έχουμε

$$F = F_0(\xi) - \int S(T, \xi)\, dT$$

Οπότε παίρνουμε

$$F(T, \xi) = F_0(\xi) - \frac{T^2}{2}\alpha_1(\xi) - \frac{T^3}{3}\alpha_2(\xi) - \frac{T^4}{4}\alpha_3(\xi) \ldots \qquad (7.16)$$

Συνεπώς:

$$C_\xi = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_\xi = -TF_{TT}$$

ή

$$C_\xi = T\alpha_1(\xi) + 2T^2\alpha_2(\xi) + 3T^3\alpha_3(\xi) + \ldots \qquad (7.17)$$

Συνεπώς

$$C_\xi \xrightarrow[T=0]{} 0 \qquad \text{(τρίτος νόμος θερμοδυναμικής)} \qquad (7.18)$$

Το τέλειο αέριο δεν υπακούει τον τρίτο νόμο της θερμοδυναμικής όπως φαίνεται από την (3.33α). Αυτό όμως δεν μας εκπλήσσει καθόσον όλα τα αέρια έχουν πάψει να είναι ιδανικά καθώς πλησιάζουμε το απόλυτο μηδέν.

Αντίθεα τα παραμαγνητικό υλικό ικανοποιεί τον τρίτο νόμο καθόσον στην περίπτωση αυτή

$$S(N, B, T) = Nk\{\ln(e^x + e^{-x}) - x \tanh x\} \quad , \quad x = \frac{\mu B}{kT}$$

Αλλά καθώς $T \to 0$, δηλ. $x \to \infty$, έχουμε

$$\tanh x \approx 1 \quad \text{και} \quad \ln(e^x + e^{-x}) \approx x$$

δηλαδή

$$S \xrightarrow[T=0]{} 0$$

Αντίθετα το αμιγώς μαγνητικό υλικό που υπακούει τον νόμο του Curie (κοίταξε εδάφιο 6.6) δεν υπακούει τον τρίτο νόμο της θερμοδυναμικής καθόσον

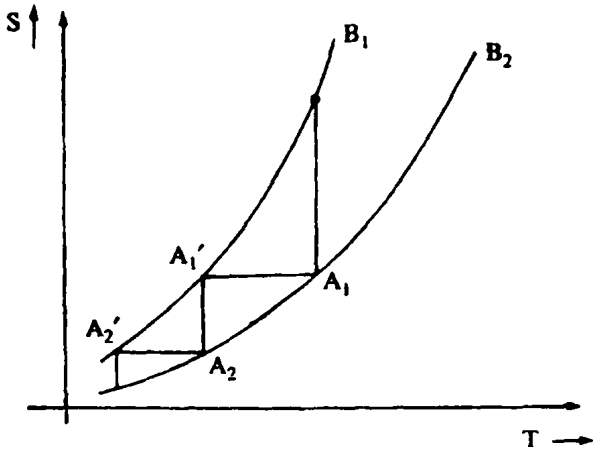
$$F(T, \mathcal{H}) = \frac{m^2 T}{2C} - S_0 T + F_0 \quad , \quad \text{με} \quad S_0 \neq 0$$

Συνεπώς κανένα πραγματικό σύστημα δεν είναι αμιγώς μαγνητικό καθώς $T \to 0$ (δεν ικανοποιείται η εξ. 7.16).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

7.2.3. Το θεώρημα του Nerst – Το απόλυτο μηδέν είναι απρόσιτο.

Ένα θερμοδυναμικό σύστημα δεν μπορεί να φτάσει το απόλυτο μηδέν. Η πρόταση αυτή είναι γνωστή σαν το **θεώρημα του Nerst,** και αφορά την αδυναμία μας να φτάσουμε στο απόλυτο μηδέν. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέραμε στο κεφάλαιο 6. Η αδυναμία μας να προσεγγίσουμε το απόλυτο μηδέν ωφείλεται στο ότι π.χ. οι καμπύλες σταθερού μαγνητικού πεδίου (όπως στο σχ. 7.6) συγκλίνουν καθώς $T \to 0$.



Σχήμα 7.6 Τυπικό διάγραμμα αδιαβατικής απομαγνήτισης. Ισόθερμη μαγνήτιση συνοδεύεται από ισεντροπική απομαγνήτιση. Καθώς πλησιάζουμε το απόλυτο μηδέν η πτώση θερμοκρασίας που συνοδεύει κάθε βήμα ελαττώνεται. Έτσι το απόλυτο μηδέν δεν μπορεί να προσεγγιστεί με πεπερασμένο αριθμό βημάτων.

Θα τελειώσουμε την αναφορά μας στο τρίτο θερμοδυναμικό νόμο με ένα σχόλιο του περιοδικού «The American Scientist», τον Μάρτιο του 1964, P. 40, σε κάπως ελεύθερη μετάφραση:

«Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος έρχεται με μεγάλη όρεξη για να μας αναγγείλει ότι, σε πλήρη συμφωνία με τις δημοκρατικές διαδικασίες, όλες οι ενεργειακές μορφές είναι ισοδύναμες μεταξύ τους. Καμιά δεν είναι πιο πάνω, καμιά πιο κάτω. Όμως, λίγο παραπέρα καραδοκεί ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος. Τέλος πάντων, μας λέει. Ε!, όχι και τελείως ισοδύναμες. Κάποιες ιδιότροπες ενεργειακές μορφές δεν θέλουν να μετατρέπονται με μεγάλη τους χαρά σε άλλες. Πάντως μην απογοητεύεστε. Θα μας κάνει τη χάρη σε μια θερμοκρασία, που θα την ονομάσουμε απόλυτο μηδέν, ώστε όλες οι ενεργειακές μορφές να μετατρέπονται σε όλες. Εκεί, ο συντελεστής μιας θερμοδυναμικής μηχανής που ορίζεται από τη σχέση $\eta = (T_2 - T_1)/T_1$ θα παίρνει την τιμή μονάδα. Κι επάνω που ετοιμάζεστε να αποχωρήσετε με κάποια ανακούφιση, ξεπροβάλει άγριος ο τρίτος θερμοδυναμικός νόμος. Στοπ! λέει. Η περιοχή «απόλυτο μηδέν» είναι αυστηρά απαγορευμένη για πειράματα στους φυσικούς. Μετά απ' όλα αυτά πια δεν σας μένει παρά να εγκαταλείψετε σκεφτικός τον αγώνα βγάζοντας ένα σημαντικό συμπέρασμα. Ζούμε σ' ένα κόσμο όπου ενώ στο ενεργειακό ισοζύγιο καμία ενεργειακή μορφή δεν κερδίζει, ο αγώνας δεν τελειώνει ισόπαλος».

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να αποδειχθεί ότι για ένα σύστημα που υπακούει στον 3° θερμοδυναμικό νόμο ισχύει

$$\frac{C_P - C_V}{C_P} \xrightarrow[T \to 0]{} 0$$

Στην πραγματικότητα εάν $S \sim T^n$ για $T \to 0$, τότε $C_P - C_V \sim T^{2n+1}$.

2. Θεωρείστε το σύστημα της άσκησης 5.25. Να αποδειχθεί ότι

$$S \underset{T \to 0}{\to} k \ln g_1$$

Ποια είναι η φυσική σημασία του αποτελέσματος αυτού;

3. Να εξεταστεί κατά πόσο ισχύει ο τρίτος θερμοδυναμικός νόμος για το σύστημα της άσκησης 5.22 και να δικαιολογήσετε με φυσικά επιχειρήματα την απάντησή σας. Μπορούν να εμφανιστούν στο σύστημα αρνητικές θερμοκρασίες;

4. Ένα σύστημα αποτελείται από N διακρίσιμους αρμονικούς ταλαντωτές που ο καθένας τους έχει ενεργειακό φάσμα που δίνεται από τη σχέση $E_n = (n + 1/2)\,\hbar\omega$, $n = 0, 1, 2, \ldots$ Εάν το σύστημα είναι απομονωμένο και έχει ολική ενέργεια $E_{ολ.}$, να εξεταστεί κατά πόσο υπακούει στον 3° Θερμοδυναμικό νόμο. Εάν οι ταλαντωτές είναι μη διακρίσιμοι, διαφοροποιείται η απάντηση που δώσατε παραπάνω;

5. Ένα υλικό αποτελείται από N άτομα που έχουν σπιν $s = 1/2$. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες η πιθανότητα να δείχνει το σπιν «επάνω» είναι ίση με την πιθανότητα να δείχνει «κάτω». Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όμως υπάρχουν αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σπιν των ατόμων και έτσι αναπτύσσεται μαγνήτιση.

   i) Να βρεθεί η εντροπία του υλικού σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

   ii) Αν το υλικό υπακούει στον τρίτο θερμοδυναμικό νόμο και αν η θερμοχωρητικότητά του δίνεται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας από τη σχέση

$$C(T) = \begin{cases} C_1(2T/T_1 - 1), & T_1/2 < T < T_1 \\ 0, \text{ αλλοιώτικα} \end{cases}$$

   να βρεθεί η τιμή της σταθερής ποσότητας C_1. (Υποθέτουμε ότι καθώς μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία ο όγκος του στερεού παραμένει πρακτικά αμετάβλητος).

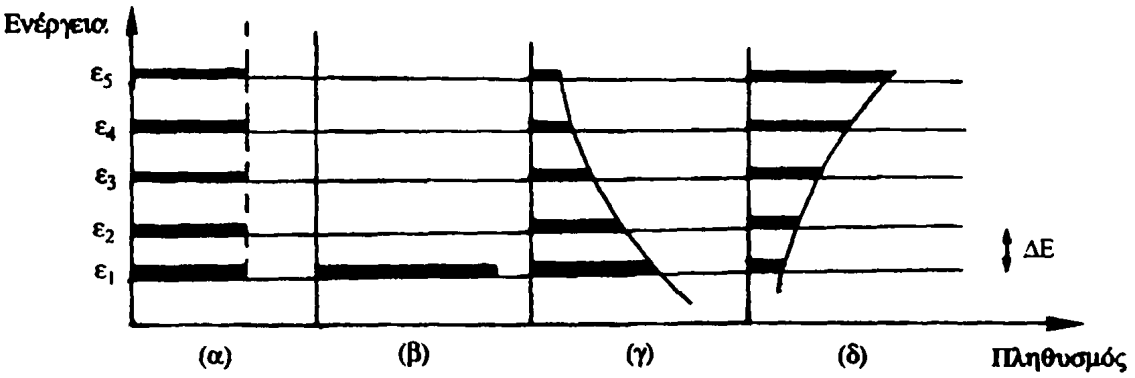
6. Ένα σύστημα από N δίπολα που το καθένα τους έχει σπιν 1/2 έχει ενέργεια $E > 0$ και θερμοκρασία $T < 0$. Το σύστημα αυτό έρχεται σε επαφή με ένα θερμόμετρο ιδανικού αερίου που αποτελείται από N΄ μόρια. Ποια θα είναι η κατάσταση ισορροπίας τους; Θα είναι θετική ή αρνητική η κοινή τους θερμοκρασία, και κατά πόσο αυτό επηρεάζεται από το λόγο N΄/N;

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

7. Ποια από τις παρακάτω σχέσεις είναι γνωστή για ένα παραμαγνητικό υλικό που βρίσκεται σε αρνητική θερμοκρασία;

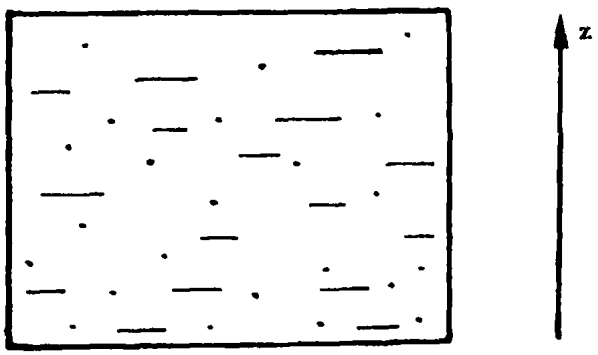
$$C_V > 0 \quad , \quad C_V = 0 \quad , \quad C_V < 0$$

8. Ένα φυσικό σύστημα αποτελείται από 5 ενεργειακά επίπεδα που απέχουν την ίδια απόσταση ΔΕ, όπως δείχνει το σχήμα 7.7. Εάν η παχιά οριζόντια γραμμή σε κάθε επίπεδο είναι ανάλογη του πληθυσμού που βρίσκεται σ' αυτό να βρείτε την θερμοκρασιακή περιοχή Τ στην οποία αντιστοιχούν οι τέσσερις περιπτώσεις α, β, γ και δ.



Σχήμα 7.7

9. Το δοχείο του σχήματος 7.8 είναι κλειστό από όλες τις πλευρές και περιέχει μέχρι επάνω νερό. Μέσα στο νερό έχουμε ρίξει πολύ μικρά αλλά ορατά κομματάκια ενός αδιάλυτου υλικού, που έχουν διασπαρεί σ' όλον τον όγκο του νερού. Εάν το σύστημα ισορροπήσει τότε λόγω του πεδίου βαρύτητας η κατανομή των κομματιών καθ' ύψος ακολουθεί τη σχέση $\rho(z) = \rho_0 e^{-mgz\beta}$ (κοίταξε παράδειγμα 2 του εδαφίου 5.9 για την ισόθερμη ατμόσφαιρα στο γήινο πεδίο βαρύτητας) όπου ρ η πυκνότητα των κομματιών, m η μάζα ενός



Σχήμα 7.8

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

κομματιού και $\beta = 1/kT$. Η σχέση αυτή είναι σύμφωνη με την κατανομή των κομματιών στα διάφορα ενεργειακά επίπεδα που προβλέπει η κατανομή Boltzmann. Εάν στη συνέχεια γυρίσουμε αργά–αργά το δοχείο ανάποδα, προσέχοντας ώστε να μην το αναταράξουμε, θα παρατηρήσουμε ένα φαινόμενο αναστροφής των ενεργειακών πληθυσμών. Είναι σωστό ή όχι να μιλάμε στην περίπτωση αυτή για εμφάνιση αρνητικής θερμοκρασίας;

10. Ένα παραμαγνητικό υλικό αποτελείται από N διακρίσιμα δίπολα που το καθένα τους έχει σπιν $s = 1/2$. Δώστε κάποιες κατάλληλες μακροκαταστάσεις του οι οποίες έχουν θερμοκρασία $T = 0_-, 0_+, +\infty, -\infty, 10^{20}$ °K.

11. Να διαταχθούν τα συστήματα της άσκησης 5.15 από το ψυχρότερο προς το θερμότερο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ

8.1. Συστήματα με πολλές φάσεις

Μέχρι τώρα συγκεντρώσαμε την προσοχή μας σε ομογενή θερμοδυναμικά συστήματα και είδαμε ότι για τα συνηθισμένα συστήματα εκτός από τη μάζα (ή τον αριθμό σωματίων) που ορίζει την ποσότητα του συστήματος, για την πλήρη περιγραφή του χρειάζεται να ξέρουμε μια μηχανική (π.χ. P) και μια θερμική (π.χ. T) μεταβλητή. Τα ομογενή όμως συστήματα δεν είναι τα μόνα που υπάρχουν στη φύση. Πολλές φορές, κάτω από ορισμένες συνθήκες, ένα σύστημα παύει να είναι ομογενές και χωρίζεται σε ομογενή υποσυστήματα, τα οποία καλούμε *φάσεις*. Έτσι π.χ. μιλάμε για την υγρή φάση, την αέρια φάση, την ορθορομβική ή μονοκλινή φάση, την υπέρευστη φάση κ.ό.κ. Γενικά, ως *φάσεις θα ορίσουμε διαφορετικές καταστάσεις της ύλης που μπορούν να υπάρχουν ταυτόχρονα σε ισορροπία και σε επαφή η μια με την άλλη.*

Η θερμοδυναμική περιγραφή τέτοιων φαινομένων είναι σχετικά εύκολη. Αντίθετα η στατιστική περιγραφή είναι αρκετά δύσκολη και μόνο σε λίγες περιπτώσεις έχει γίνει δυνατή.

Στην περίπτωση αυτή τα θερμοδυναμικά δυναμικά θα είναι συνάρτηση του αριθμού των σωματίων (ατόμων ή μορίων) που συγκροτούν τις διάφορες φάσεις του συστήματος π.χ. για r φάσεις θα έχουμε

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots N_r) \qquad (8.1a)$$

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \ldots, N_r) \qquad (8.1b)$$

$$G = G(T, P, N_1, N_2, \ldots N_r) \qquad (8.1c)$$

$$H = H(S, P, N_1, N_2, \ldots, N_r) \qquad (8.1d)$$

Συνήθως για ένα σύστημα ο συνολικός αριθμός των μορίων του είναι δοσμένος οπότε

$$N_1 + N_2 + \ldots + N_r = N$$

Επειδή τα πιο πάνω δυναμικά είναι εκτατικές ποσότητες παίρνουμε:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$U = Nu\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, x_1, x_2, \ldots, x_r\right) \qquad (8.2a)$$

$$F = Nf\left(T, \frac{V}{N}, x_1, x_2, \ldots, x_r\right) \qquad (8.2b)$$

$$G = Ng\,(T, P, x_1, x_2, \ldots, x_r) \qquad (8.2c)$$

$$H = Nh\left(\frac{S}{N}, P, x_1, x_2, \ldots, x_r\right) \qquad (8.2d)$$

όπου $x_i = N_i/N$ είναι η συγκέντρωση της i φάσης (υποσυστήματος). Προφανώς θα ισχύει $x_1 + x + \ldots + x_r = 1$ Διαφορίζοντας την (81.α) παίρνουμε

$$dU = U_s dS + U_v dV + \sum_i \mu_i d\,N_i$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i d\,N_i \qquad (8.3)$$

όπου κατ' αναλογία με την (4.4δ) ορίζουμε το χημικό δυναμικό της φάσης i ως εξής

$$\mu_i = U_{N_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_j}, \quad j \neq i \begin{pmatrix} \text{χημικό} \\ \text{δυναμικό} \\ \text{φάσης i} \end{pmatrix} \qquad (8.4)$$

Συγκρίνοντας την (8.3) με την σχέση

$$dU = dQ - dQ$$

βρίσκουμε ότι

$$(dW)_{\alpha\nu\tau} = PdV + \left(-\sum_i \mu_i dN_i\right) \qquad (8.5)$$

μηχανικό έργο (αντιστρεπτό) — χημικό έργο (αντιστρεπτό)

Κατά τον ίδιο τρόπο βρίσκουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i\, dN_i \quad , \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P,T,N_j} \tag{8.6}$$

$$dF = -SdT + PdV + \sum_i \mu_i\, dN_i \quad , \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V,T,N_j} \tag{8.7}$$

$$dH = -TdS + VdP + \sum_i \mu_i\, dN_i \quad , \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,P,N_j} \tag{8.8}$$

Τα χημικά δυναμικά όπως ορίζονται από τις εξ. (8.4), (8.6), (8.7), (8.8) δίνονται ως συναρτήσεις των φυσιολογικών δυναμικών των αντίστοιχων δυναμικών Επειδή τα θερμοδυναμικά δυναμικά είναι ποσότητες εκτατικές γράφονται ως άθροισμα των επιμέρους ποσοτήτων κάθε φάσης π.χ. η συνάρτηση Gibbs γράφεται:

$$G = G_1 + G_2 + \ldots + G_r \tag{8.9}$$

όπου G_i (P, T, N_i) Η ειδική συνάρτηση Gibbs της i φάσης γράφεται

$$Gi = N_i g_i\,(P, T)$$

Συνεπώς

$$G = N_1\, g_1\,(P, T) + N_2\, g_2\,(P, T) + \ldots + N_r g_r\,(P, T) \tag{8.10}$$

Από την τελευταία σχέση βρίσκουμε ότι:

$$\mu_i = G_{N_i} = g_i\,(P, T)$$

δηλαδή το χημικό δυναμικό της i φάσης είναι η ειδική συνάρτηση Gibbs της φάσης αυτής. Η σχέση (8.10) μπορεί να γραφεί και ως εξής

$$G = N\,\{x_1\mu_1 + x_2\mu_2 + \ldots + x_r\mu_r\} \tag{8.11}$$

Σύμφωνα με την εξίσωση (4.26ε) το ωφέλιμο έργο που παράγεται κατά μια ισόθερμη και ισοβαρή μεταβολή είναι:

$$dW_{\omega\varphi} \leq -dG$$

Αλλά για P = σταθ. και T = σταθ. βρίσκουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$dG = \sum_i \mu_i \, dN_i \qquad (8.12)$$

Συνεπώς το ωφέλιμο έργο είναι:

$$dQ_{\omega\varphi.} \leq - \sum_i \mu_i \, dN_i$$

δηλ.

$$W_{\omega\varphi.}\,(A \rightarrow B) \leq W_{\alpha\nu\tau}^{\chi\eta\mu}\,(A \rightarrow B) \qquad (8.13)$$

Συνεπώς το μέγιστο ωφέλιμο έργο κατά μια σοβαρή και ισόθερμη μεταβολή είναι το αντιστρεπτό χημικό έργο.

8.2. Συνθήκες ισορροπίας φάσεων

Στο εδάφιο αυτό θα μας απασχολήσουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες ένα σύστημα με πολλές φάσεις βρίσκεται σε ισορροπία. Θα ασχοληθούμε ιδιαίτερα με συστήματα που έχουν δύο φάσεις (υποσυστήματα). Σύμφωνα με το εδ. 5.5 θα πρέπει να ισχύουν για τις δύο φάσεις

$P_1 = P_2$ για μηχανική ισορροπία *(8.14a)*

$T_1 = T_2$ για θερμική ισορροπία *(8.14b)*

$\mu_1 = \mu_2$ για χημική ισορροπία *(8.14c)*

Η τελευταία σχέση γράφεται και με την μορφή

$$g_1(P, T) = g_2(P, T) \qquad (8.14d)$$

Η τελευταία σχέση μπορεί να προκύψει και από το κριτήριο (3) του εδαφίου 4.10. Πράγματι στην κατάσταση ισορροπίας θα πρέπει να έχουμε

$$dG = 0 \qquad (8.15)$$

Από τη σχέση (8.11), υποθέτοντας ότι N = σταθ., P = σταθ. και T = σταθ. κατά την μεταβολή, παίρνουμε:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$dG = N\sum_i \mu_i dN_i \qquad (8.16)$$

Στην εξίσωση (8.16) τα dx_i δεν είναι ανεξάρτητα καθόσον θα πρέπει να ικανοποιούν τη συνθήκη $x_1 + x_2 + \ldots + x_r = 1$ δηλ. θα έχουμε

$$dx_1 + dx_2 + \ldots + dx_r = 0 \qquad (8.17\alpha)$$

Πολλαπλασιάζοντας* την εξ. (8.17) επί α και αφαιρώντας την από την (8.16) βρίσκουμε:

$$\sum_i (\mu_i - \alpha)dx_i = 0 \qquad (8.17\beta)$$

Στην εξ. (8.18) τα dx_i μεταβάλλονται ανεξάρτητα και κατά συνέπεια

$$\mu_i = \alpha \qquad \text{(συνάρτηση μόνο των P, T)}$$

Συνεπώς τα χημικά δυναμικά στην κατάσταση ισορροπίας θα πρέπει να είναι όλα τα ίδια.

.8.3. Φαινομενολογική μελέτη ισορροπίας δύο φάσεων

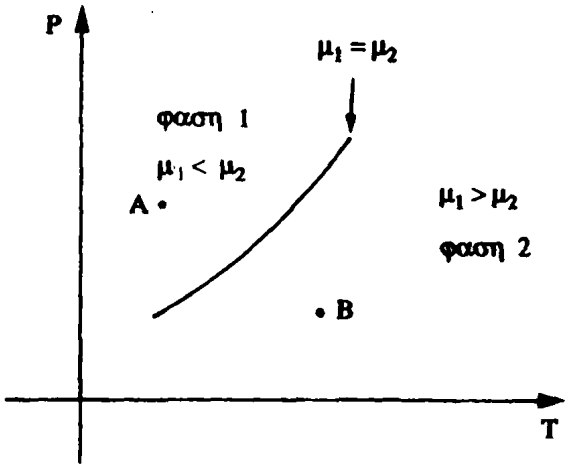
Θα ασχοληθούμε με ένα απλό σύστημα, δηλαδή ένα σύστημα για την περιγραφή του οποίου, εκτός από τις συγκεντρώσεις, μια μηχανική και μια θερμική μεταβλητή αρκούν. Η περιγραφή του συστήματος αυτού μπορεί να γίνει κατά τους εξής τρόπους:

α) Επίπεδο P, T

Στο επίπεδο P, T η σχέση μ_1 (P, T) = μ_2 (P, T) ορίζει μια καμπύλη P = f(T) όπως δείχνει το σχήμα 8.1. Στο ένα μέρος αυτής $\mu_1 < \mu_2$ (η φάη 1 είναι σταθερή). Στο άλλο μέρος $\mu_2 < \mu_1$ (η φάση 2 είναι σταθερή).

* Η μέθοδος είναι γνωστή σαν μέθοδος πολλαπλασιαστών του Lagrange. Την έχουμε ξανασυναντήσει σε προηγούμενα κεφάλαια. Κοίταξε επίσης στο Παράρτημα στο τέλος του βιβλίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 8.1 Κατά μήκος της καμπύλης μ_1 (P, T) = μ_2 (P, T) οι φάσεις 1 και 2 συνυπάρχουν. Αλλά για P, T που αντιστοιχούν στο σημείο A έχουμε μόνο τη φάση 1, ενώ στο σημείο B μόνο την φάση 2.

Αν N_1 και N_2 τα μόρια στις φάσεις 1 και 2 αντίστοιχα ($N_1 + N_2 = N$ = σταθ.) το δυναμικό Gibbs του συστήματος είναι ίσο με

$$G = N_1 g_1 (T, P) + N_2 g_2 (T, P) = N_1 \mu_1 (T, P) + N_2 \mu_2 (T, P)$$

Για το σημείο A του διαγράμματος όπου $\mu_1 < \mu_2$ το δυναμικό Gibbs λαμβάνει ελάχιστη τιμή όταν υπάρχει μόνο η φάση 1 (τότε $N_1 = n$, $N_2 = 0$, $G = Ng_1$ (T, P)). Αντίθετα στο σημείο B το ελάχιστο πραγματοποιείται όταν υπάρχει μόνο η φάση 2. Κατά μήκος της γραμμής P = f (T) επειδή $\mu_1 = \mu_2$ η συνάρτηση Gibbs είναι ανεξάρτητη από τα N_1 και N_2 και οι δύο φάσεις συνυπάρχουν σε ισορροπία μεταξύ τους.

Επειδή κατά μήκος της γραμμής συνύπαρξης μ_1 (P, T) = μ_2 (P, T), δηλαδή P = f (T), μια μόνο μεταβλητή αρκεί για την περιγραφή του συστήματος όταν βρίσκεται πάνω σ' αυτή τη γραμμή.

Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο το νερό βράζει σε 100°C όταν η πίεση είναι 1 Atm. Επίσης πιέζοντας τους ατμούς ενός υγρού, με τους οποίους το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία η πίεση δεν αλλάζει.

Προκειμένου περί συνηθισμένων υλικών έχουμε τρεις φάσεις: στερεά, υγρή και αέρια. Κατά συνέπεια στο επίπεδο P, T έχουμε τρεις καμπύλες ισορροπίας των τριών φάσεων ανά δύο.

- Την καμπύλη εξάτμισης: υγρή και αέρια φάση
- Την καμπύλη τήξης: στερεή και υγρή φάση
- Την καμπύλη εξάχνωσης: στερεή και αέρια φάση.

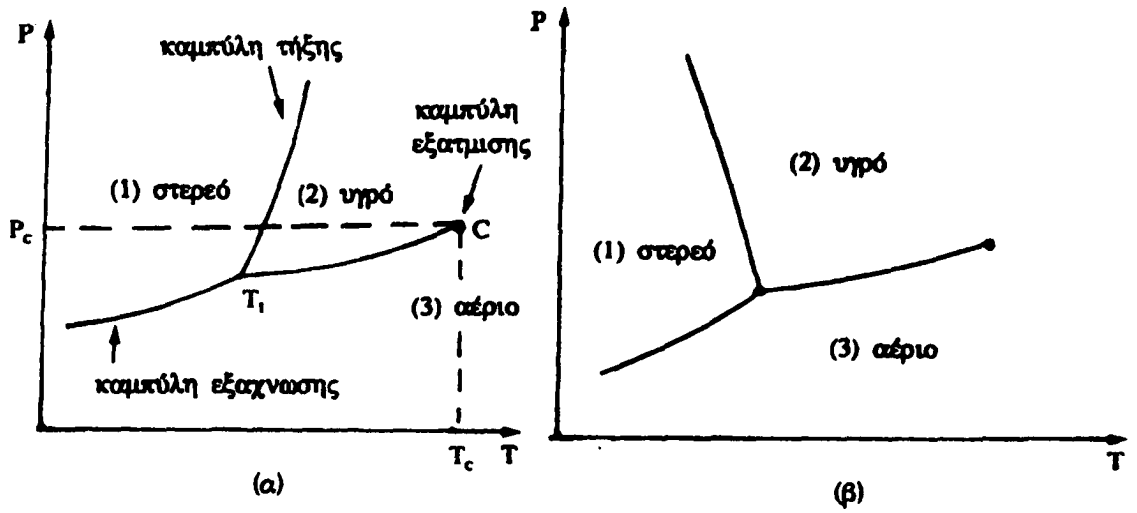
Η καμπύλη υγροποίησης σταματάει απότομα στο σημείο C (σχ. 8.2). Το σημείο αυτό λέγεται *κρίσιμο σημείο*.

Οι τρεις καμπύλες τέμνονται σε ένα σημείο. Αυτό καλείται *τριπλό* σημείο. Στο σημείο αυτό ισχύει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\mu_1 (P, T) = \mu_2 (P, T) = \mu_3 (P, T) \qquad (8.18)$$

Το τριπλό σημείο είναι πλήρως καθορισμένο για μια δοσμένη ουσία. Γι' αυτό το λόγο το τριπλό σημείο του νερού λαμβάνεται και ως το σημείο αναφοράς της απόλυτης θερμοκρασίας, όπου αυθαίρετα βάζουμε $T_1 = 0.01°C = 273.16°K$ (κοίταξε εδάφιο 3.5).



Σχήμα 8.2 Το τριπλό σημείο κοινής ουσίας (α) και του νερού (β). Κατά μήκος της καμπύλης τήξης $dP/dT > 0$. Κατ' εξαίρεση στο νερό $(dP/dT) < 0$.

β) Επίπεδο P, V

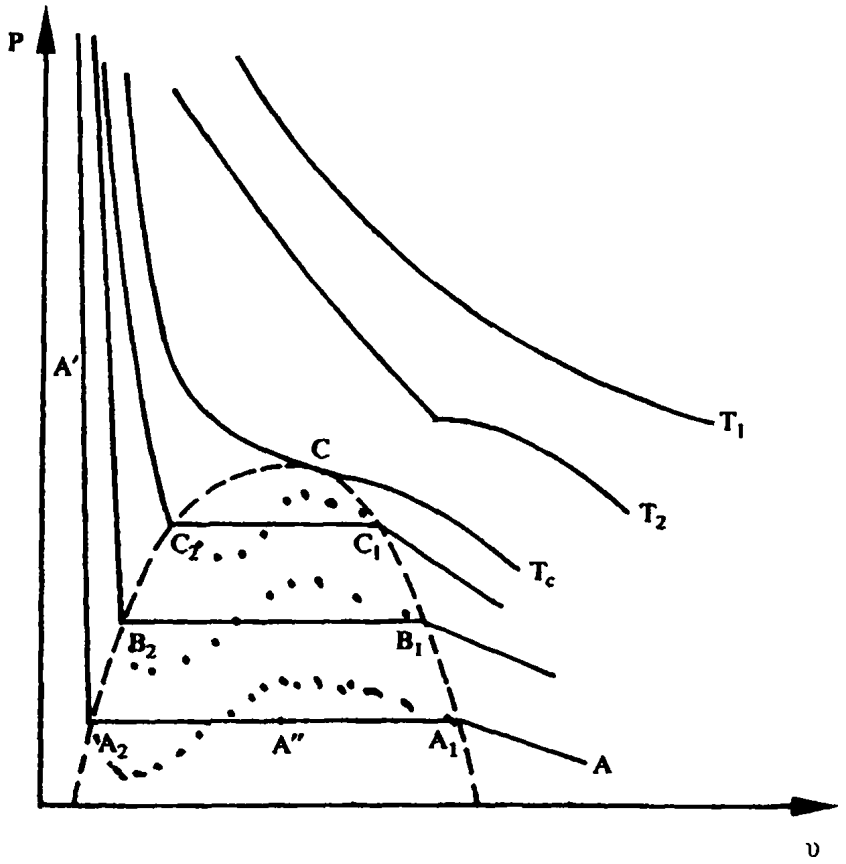
Ας θεωρήσουμε ένα συγκεκριμένο πραγματικό αέριο και ας παραστήσουμε στο επίπεδο (P, V) τις ισόθερμες καμπύλες (σχήμα 8.3).

Σε ψηλές θερμοκρασίες το αέριο συμπεριφέρεται ως τέλειο και οι ισόθερμες καμπύλες είναι της μορφής PV = σταθ. δηλ. οι ισόθερμες με $T = T_1$ είναι υπερβολές. Καθώς η θερμοκρασία ελλαττώνεται για $T = T_2$ παρουσιάζει αποκλίσεις από το τέλειο αέριο πλην όμως το σύστημα παραμένει αέριο για όλες τις τιμές των P και V π.χ. η εξίσωσή του είναι τώρα η

$$\left(P + a'\left(\frac{N}{V}\right)^2\right)(V - Nb') = NkT$$

Κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία, $T = T_C$, η οποία καλείται κρίσιμη, το αέριο υγροποιείται αν ασκηθεί μεγάλη πίεση π.χ. στο Α είναι καθ' ολοκληρία αέριο. Στο A_1 είναι 100% αέριο και 0% υγρό. Στο Α΄΄ έχουμε ένα μέρος υγρό και ένα μέρος αέριο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 8.3 Οι ισόθερμες καμπύλες πραγματικού αερίου σε διάγραμμα P. υ. Τα ευθύγραμμα τμήματα δείχνουν την περιοχή συνύπαρξης υγρής και αέριας φάσης. Το μέρος της καμπύλης που δείχνεται ως ..... αντιστοιχεί στην εξίσωση Van der Waals.

Ελάττωση του όγκου μέχρι το σημείο A_2 δεν αλλάζει την πίεση, αλλά προκαλεί περισσότερη υγροποίηση. Στο σημείο A_2 έχουμε 100% υγρό και 0% αέριο. Από κει και πέρα προς το Α΄ έχουμε μόνο υγρό. Μικρές αλλαγές στον όγκο συνοδεύονται από τεράστιες μεταβολές στην πίεση. Σημειώστε ότι $(C_1C_2) < (B_1B_2) < (A_1A_2)$ δηλαδή στο κρίσιμο σημείο η ευθεία συνύπαρξης εκφυλίζεται σ' ένα σημείο.

Στο κρίσιμο σημείο ($T = T_C$) ο ειδικός όγκος $\upsilon = (V/N)$ του υγρού ισούται με αυτόν του αερίου

$$\upsilon_C \text{ (υγρού)} = \upsilon_C \text{ (αερίου)}$$

Για το νερό $T_C = 374.15°C$. Μακριά από την κρίσιμη θερμοκρασία $T = T_C$ ο ειδικός όγκος του υγρού είναι μικρότερος από αυτόν του αερίου. Για την περίπτωση ενός αερίου Van der Waals η εύρεση των ποσοτήτων P_C, υ_C, T_C είναι μια σχετικά εύκολη υπόθεση (κοίταξε άσκηση 8.1).

Στον πίνακα 8.1 δείχνουμε τις τιμές των ποσοτήτων P_C, T_C και υ_C για διάφορα υλικά.

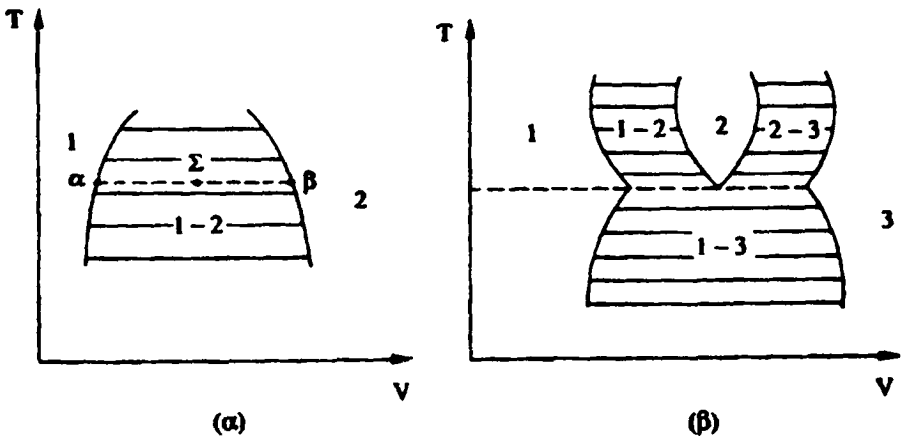
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 8.1

Υλικό	P_C atm	T_C °K	υ_C $m^3\ mol^{-1}$
He (Ηλιο)	2.26	5.2	$5.8 \cdot 10^{-5}$
H_2 (Υδρογόνο)	12.77	32.99	$6.55 \cdot 10^{-5}$
Ne (Νέο)	26.95	44.4	$4.17 \cdot 10^{-5}$
N_2 (Άζωτο)	33.46	126.2	$9.01 \cdot 10^{-5}$
Ar (Αργό)	48.36	150.0	$7.46 \cdot 10^{-5}$
O_2 (Οξυγόνο)	50.14	154.8	$7.8 \cdot 10^{-5}$
Xe (Ξένιο)	58.03	289.7	$11.9 \cdot 10^{-5}$
H_2O (Νερό)	218.31	647.3	$5.91 \cdot 10^{-5}$
Hg (Υδράργυρος)	1490.25	1763	$4.90 \cdot 10^{-5}$

γ) Επίπεδο V, T

Στο επίπεδο V-T οι καταστάσεις που αντιπροσωπεύουν την ταυτόχρονη συνύπαρξη σε ισορροπία δύο φάσεων μιας συγκεκριμένης ποσότητας ύλης δεν αποτελούν πια μια γραμμή, αλλά καταλαμβάνουν μια ολόκληρη περιοχή του επιπέδου, όπως δείχνει το σχήμα 8.4α. Η διαφορά αυτή από ένα αντίστοιχο διάγραμμα P-T οφείλεται στο ότι για τον όγκο, σε αντίθεση με την πίεση, δεν υπάρχει μια σχέση ανάλογη γης (8.14α)

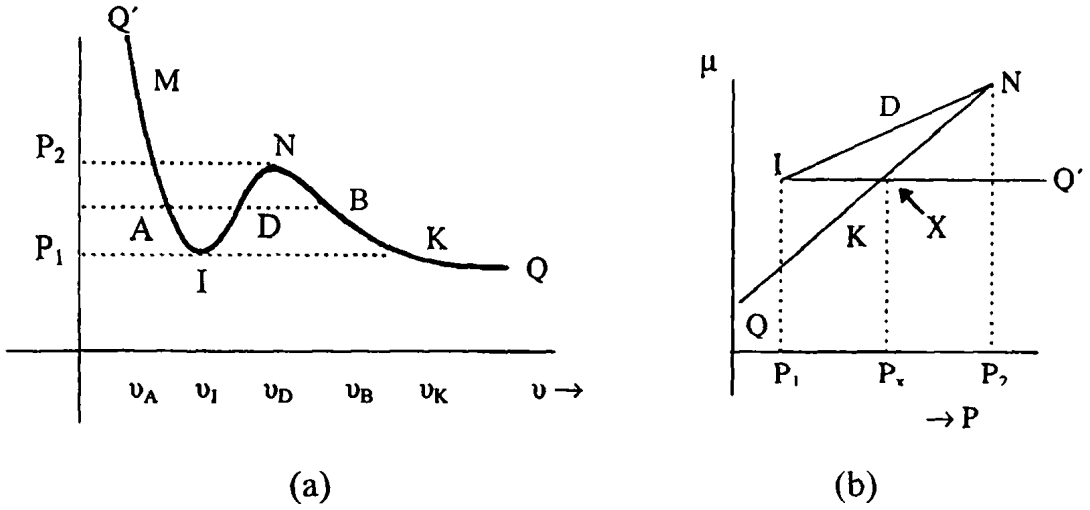


Σχήμα 8.4 Ο γεωμετρικός τόπος των σημείων που αντιστοιχούν σε συνύπαρξη δύο φάσεων σε ισορροπία σ' ένα διάγραμμα V-T είναι μια ολόκληρη περιοχή του επιπέδου (α). Αντίστοιχα διαφοροποιείται και το διάγραμμα για τρεις φάσεις (β). Ο λόγος των μηκών (Σα) και (Σβ) είναι αντίστροφα ανάλογος προς το λόγο των δομικών στοιχείων κάθε φάσης στο Σ, και επομένως είναι και αντίστροφα ανάλογος προς το ποσό της ύλης που περιέχει η κάθε φάση.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι περιοχές 1 και 2 στο διάγραμμα 8.4α αντιστοιχούν σε μια ομογενή φάση (την 1 ή την 2 αντίστοιχα) ενώ η γραμμοσκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί σε ταυτόχρονη συνύπαρξη και των δύο φάσεων. Εάν θεωρήσουμε ένα σημείο Σ σ' αυτή την περιοχή, τότε η τομή της παράλληλης από το σημείο αυτό προς τον άξονα των V με τα όρια της περιοχής ορίζει δύο σημεία α και β. Ο λόγος των μηκών (Σα) και (Σβ) είναι αντίστροφα ανάλογος προς το λόγο των αριθμών των δομικών στοιχείων κάθε φάσης στο Σ, και επομένως είναι και αντίστροφα ανάλογος προς το ποσό της ύλης που έχει η κάθε φάση. Στο σχήμα 8.4β δείχνουμε το αντίστοιχο διάγραμμα του σχήματος 8.2β. T_t είναι η θερμοκρασία του τριπλού σημείου.

Παράδειγμα 1: Ας θεωρήσουμε το αέριο Van der Waals πιο λεπτομερώς. Ας υποθέσουμε ότι κατά κάποιο τρόπο (μετρώντας π.χ. τα P, T) κατασκευάζουμε τις καμπύλες του αερίου στο επίπεδο Pυ, (σχ. 8.5a)



Σχήμα 8.5 Μια ισόθερμη ενός αερίου Van der Waals (a) και η εξάρτηση του χημικού από την πίεση κατά μήκος της ισοθέρμου (b).

Παρατηρούμε ότι για $P < P_1$ έχουμε $\left(\frac{dP}{d\upsilon}\right)_T \leq 0$, δηλαδή σταθερή φύση που αντιστοιχεί στο αέριο. Όμοιο για $P > P_2$ έχουμε επίσης $\left(\frac{dP}{d\upsilon}\right) \leq 0$ δηλαδή μια σταθερή φάση που αντιστοιχεί στο υγρό.

Στην περιοχή $P_1 < P < P_2$ δεν είναι δυνατόν να έχουμε μια σταθερή φάση καθ' όσον i) Για δοσμένη πίεση δεν έχουμε μια συγκεκριμένη τιμή του ειδικού όγκου αλλά τρεις (A, D, B) ii) η κλίση $\left(\frac{dP}{d\upsilon}\right)_T$ δεν είναι παντού μη θετική.

Για να ιδούμε τι συμβαίνει σ' αυτή την περιοχή αν μελετήσουμε το χημικό δυναμικό ως συνάρτηση της πίεσης. Έχουμε

$$d\mu = \upsilon dP \Rightarrow \mu - \mu_0 = \int_{P_0}^{P} \upsilon(P)\, dP$$

όπου P_0 κάποια πίεση αναφοράς.

Το χημικό δυναμικό που προκύπτει παριστάνεται στο σχήμα 8.5b. Το μέρος QXN αντιστοιχεί στο τμήμα της καμπύλης QKBN του σχ. 8.3a. Το μέρος IXMQ΄ αντιστοιχεί στο IAMQ΄ της καμπύλης του σχ. 8.3a.

Βρίσκεται ποτέ το σύστημα στο τμήμα της καμπύλης NDI;

Μελετώντας το χημικό δυναμικό, βλέπουμε ότι για πιέσεις ελαφρώς μεγαλύτερες από P_1 ($P > P_1$) έχουμε $\mu = \mu_K$, δηλαδή το σύστημα βρίσκεται στην αέρια φάση. Καθώς το σύστημα συμπιέζεται με $P < P_K$, εξακολουθεί να βρίσκεται στην αέρια φάση.

Για $P = P_X$ τα χημικά δυναμικά της υγρής και της αέριας φάσης εξισώνονται. Προφανώς και τα δυο σημεία A και B αντιστοιχούν στο ίδιο σημείο X του σχ. 8.5b. Άρα ο ολικός ειδικός όγκος είναι

$$\upsilon = \xi\, \upsilon_B + (1-\xi)\, \upsilon_A$$
$$s = \xi\, s_B + (1-\xi)\, s_A \qquad , \quad \xi = \text{ποσοστό αέριας φάσης}$$

δηλαδή αλλάζουν συνεχώς μεταξύ των τιμών που αντιστοιχούν στα σημεία A και B καθώς το ξ παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1.

Καθώς η πίεση γίνεται ελαφρώς μεγαλύτερη από P_X έχουμε τη φάση με τον μεγαλύτερο ειδικό όγκο ($\upsilon > \upsilon_B$) δηλαδή την υγρή.

Τα σημεία A και B προσδιορίζονται από την απαίτηση οι επιφάνειες BND και DIA να είναι ίσες (πρόβλημα 8.2). Αυτή είναι γνωστή ως νόμος του Maxwell.

8.4. Μετατροπές φάσης. Η εξίσωση Clausius–Clareyron

Έστω ότι το θερμοδυναμικό σύστημα που εξετάζουμε περιλαμβάνει δύο φάσεις. Τότε, όπως προαναφέραμε, κατά την συνύπαρξη των φάσεων θα ισχύουν

$$\mu_1 (P, T) = \mu_2 (P, T)$$

όπου τα χημικά δυναμικά $\mu_1 (P, T)$ και $\mu_2 (P, T)$ περιγράφονται από **διαφορετικές** συναρτήσεις των P και T. Η σχέση αυτή μπορεί να επιλυθεί και να δώσει

$$R = P (T) \quad \text{και} \quad T = T (P)$$

δηλαδή η ανεξάρτητη μεταβλητή είναι μία.
Αν υπάρχουν τρεις φάσεις σε ισορροπία έχουμε

$$\mu_1 (P, T) = \mu_2 (P, T) \quad , \quad \mu_2 (P, T) = \mu_3 (P, T)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αυτές ικανοποιούνται για μία και μόνο τιμή των P, T που χαρακτηρίζει ένα μονοσήμαντα ορισμένο σημείο που λέγεται **τριπλό σημείο.** Άρα στο τριπλό σημείο έχουμε (P_t, T_t, V_t) (Το V_t προκύπτει από την καταστατική εξίσωση).

Επανερχόμενοι στις δύο φάσεις, υπάρχει το ερώτημα: Ποια είναι η συνάρτηση P(T);
Παρατηρούμε ότι έχουμε

$$\mu_1 = \frac{G(P, T, N_1)}{N_1} \quad , \quad \mu_2 = \frac{G(P, T, N_2)}{N_2}$$

Άρα όταν

$$\mu_1 = \mu_2 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T dP$$

αλλά

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s = -\text{ειδική εντροπία}$$

και

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \upsilon = \text{ειδικός όγκος}$$

Άρα παίρνουμε

$$(s_2 - s_1)\, dT + (\upsilon_1 - \upsilon_2)\, dP = 0$$

Διακρίνουμε τώρα τις εξής περιπτώσεις:
i) Έστω ότι στην κατάσταση ισορροπίας $s_1 \neq s_2$. Τότε $\upsilon_1 \neq \upsilon_2$ οπότε

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{συνυπ.}} = \frac{s_2 - s_1}{\upsilon_2 - \upsilon_1} = \frac{\Delta s}{\Delta \upsilon} \qquad (8.19)$$

Μια τέτοια περίπτωση φάσης λέγεται *μετάπτωση φάσης 1ης τάξης* (σχ. 8.5α). Στην περίπτωση ισορροπίας των φάσεων η απορροφούμενη θερμότητα δεν αλλάζει την θερμοκρασία. Γι' αυτό η θερμότητα που συνοδεύει μια τέτοια μεταβολή λέγεται *λανθάνουσα θερμότητα*. Έτσι μιλάμε για λανθάνουσα θερμότητα εξαέρωσης, τήξης, εξάχνωσης κλπ.

Έστω τώρα ότι $\ell = \ell_{1\to 2}$ είναι η λανθάνουσα θερμότητα που απορροφάται όταν πηγαίνουμε αντιστρεπτά από την φάση 1 στην φάση 2. Τότε θα έχουμε:

$$\ell = T(s_2 - s_1) = T\Delta s$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα

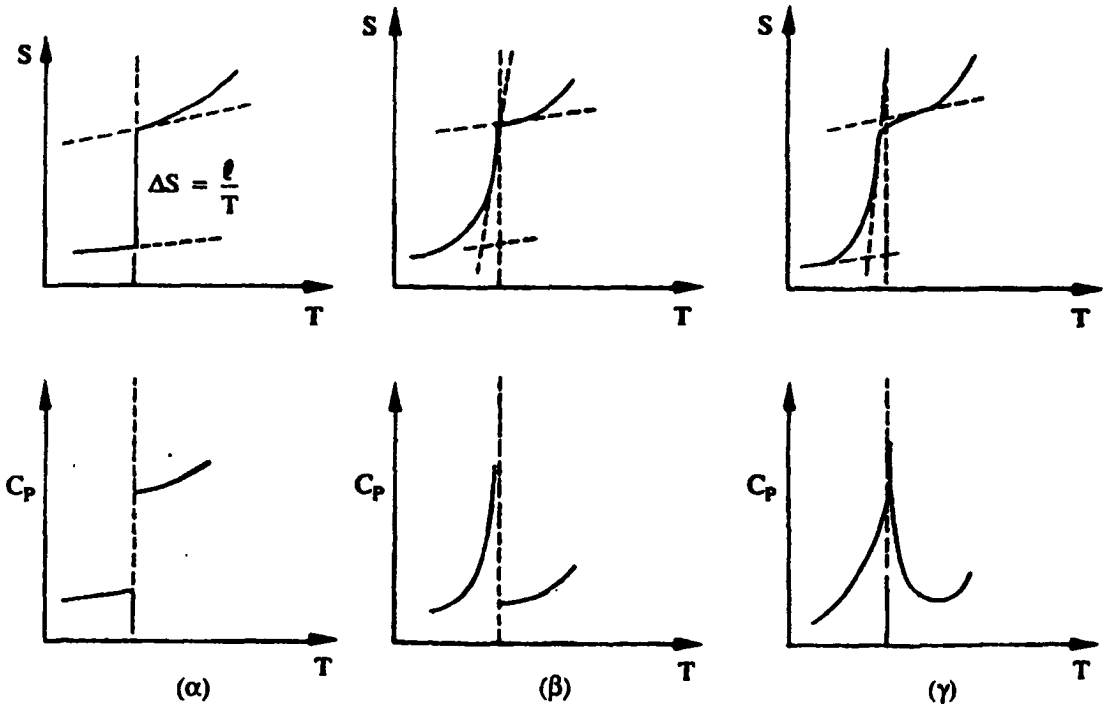
$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{συνυπ.} = \frac{\ell}{T\Delta\upsilon} \qquad (8.20)$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως εξίσωση Clausius–Clapeyron. Είναι μια διαφορική εξίσωση που περιέχει ποσότητες που μετρούνται εύκολα. Η ολοκλήρωση της μας δίνει την καμπύλη συνύπαρξης των δύο φάσεων.

ii) $s_1 = s_2$ οπότε και $\upsilon_1 = \upsilon_2$ (μετατροπή ανώτερης τάξης)

Τώρα δεν ισχύει η εξίσωση του Clausius–Clapeyron αλλά μια άλλη εξίσωση που περιέχει παραγώγους του δυναμικού μεγαλύτερης αξίας. Από την σχέση $s_1 = s_2$ παίρνουμε

$$(\mu_1)_T = (\mu_2)_T \Rightarrow (\mu_1)_{TT}\,dT + (\mu_1)_{TP}\,dP = (\mu_2)_{TT}\,dT + (\mu_2)_{TP}dP$$



Σχήμα 8.5 Η εξάρτηση της εντροπίας S και της ειδικής θερμότητας C_P από την θερμοκρασία σε μετάπτωση πρώτης τάξης (α), μετάπτωση δεύτερης τάξης (β) και μετάπτωση ανώτερης τάξης (σημείο λ) (γ).

Αλλά ως γνωστός: $c_P = -T\,(\mu)_{TT}$ (κοίταξε άσκηση 4.8)

Άρα:

$$-\frac{c_{P_1}}{T}dT + \left(\frac{\partial \upsilon_1}{\partial T}\right)_P dP = -\frac{c_{P_2}}{T}dT + \left(\frac{\partial \upsilon_2}{\partial T}\right)_P dP$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αν $c_{P_2} - c_{P_1} \neq 0$ παίρνουμε:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{συνυπ.} = \frac{\frac{c_{P_2} - c_{P_1}}{T}}{\left(\frac{dv_2}{dT}\right)_P - \left(\frac{dv_1}{dT}\right)_P} \qquad (8.21)$$

Στην περίπτωση αυτή η ειδική θερμότητα παρουσιάζει ασυνέχεια στην περιοχή συνύπαρξης των φάσεων (σχ. 8.5β). Ασυνέχεια επίσης μπορεί να παρουσιάζει και ο συντελεστής της θερμικής διαστολής β ή ο συντελεστής της ισόθερμης συμπιεστικότητας.

Όταν έχουμε $\Delta c_P < \infty$, $\Delta s = 0$ η μετάπτωση καλείται μετάπτωση φάσης δεύτερης τάξης. Θα περίμενε κανείς να υπάρχουν πολλά τέτοια παραδείγματα, όμως περίεργα υπάρχει μόνο ένα: αγώγιμη φάση ↔ υπεραγώγιμη φάση.

Αντίθετα υπάρχουν πολλά παραδείγματα λ–μεταπτώσεων, τα οποία συνιστούν την μετάπτωση τρίτης τάξης (σχήμα 8.5γ) όπου $\Delta c_P = \infty$. Τέτοια είναι τα εξής:

1. Μετασχηματισμός τάξης–αταξίας στα μέταλλα.
2. Η εμφάνιση του σιδηροηλεκτρισμού.
3. Σιδηρομαγνήτης–μαγνήτης στο σημείο Curie
4. Ρευστή–υπέρρευστη φάση του ^{4}He.

Η στατιστική περιγραφή των φαινομένων του σχ. 8.5 σε μερικές απλές περιπτώσεις θα δοθεί αργότερα. Ας δώσουμε όμως και μερικά παραδείγματα.

Παράδειγμα 1: Εξαέρωση υγρού

Ας θεωρήσουμε την καμπύλη εξαέρωσης ενός συστήματος. Θα έχουμε

$$\begin{matrix} \text{φαση 1: υγρή} \\ \text{φαση 2: αέρια} \end{matrix} \quad \text{και } v_2 >> v_1 \Rightarrow \Delta v > 0$$

Επίσης ισχύει $s_2 > s_1$ δηλ. η εντροπία του αερίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του υγρού (μεγαλύτερη αταξία). Άρα παίρνουμε $\ell = T(s_2 - s_1) > 0$
Οπότε από την εξίσωση Clausius-Clapeyron

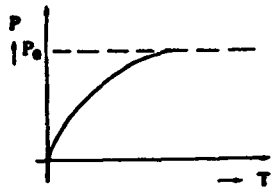
$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{συνυπ.} > 0$$

Έστω τώρα ότι το αέριο είναι τέλειο. Σ' αυτή την περίπτωση έχουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Delta\upsilon = \upsilon_2 - \upsilon_1 \approx \upsilon_2 = \frac{RT}{P} \qquad \text{(για 1 mole αερίου)}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{συνυπ.} = \frac{\ell P}{RT^2}$$



Σχήμα 8.6 Η καμπύλη συνύπαρξης αερίου–υγρού για το τέλειο αέριο. Η καμπύλη που αναπαριστά την εξίσωση (8.22) ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα για μικρή περιοχή τιμών T και P.

Έστω τώρα ότι το ℓ είναι ανεξάρτητο των P και T. Αυτό στην πραγματικότητα συμβαίνει για μικρές περιοχές των P και T. Τότε παίρνουμε

$$\frac{dP}{P} = \frac{\ell}{RT^2}dT \Rightarrow \ln P = -\frac{\ell}{RT} + C_1 \Rightarrow P = P_0 e^{-\ell/RT} \qquad (8.22)$$

όπου ℓ = λανθάνουσα θερμότητα εξαέρωσης (ανά mole). Η πιο πάνω εξίσωση ισχύει για μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας (σχήμα 8.6) Φυσικά δεν ισχύει στο κρίσιμο σημείο. Σαν απλή εφαρμογή ας θεωρήσουμε το σύστημα νερό + υδρατμοί σε θερμοκρασία T = 100° C = 373° K. Το σύστημα αυτό χαρακτηρίζεται από

$$\ell = 500 \text{ cal/gr} = 3.8 \times 10^4 \text{ J/mole}$$

$$\upsilon_2 = 3.02 \times 10^{-2} \text{ m}^3\text{/mole} \ , \ \upsilon_1 = 1.88 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{/mole}$$

οπότε

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{συν.} = 3.37 \times 10^3 \frac{N\tau}{m^2\ °K} = 3.34 \times 10^{-2} \text{ Atm/°K}$$

Παράδειγμα 2: Η τήξη του πάγου

Έχουμε (κοίταξε σχ. 8.2β) (1) ↔ πάγος και (2) ↔ νερό.

$$\ell = 80 \text{ cal/gr} = 6.03 \times 10^3 \text{ J/mole}$$

$$\upsilon_1 = 1.0907 \text{ cm}^3\text{/gr} = 1.96326 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{/mole}$$

$$\upsilon_2 = 1.0013 \text{ cm}^3\text{/gr} = 1.80023 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{/mole}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

οπότε $$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{συν.} = -1.35 \times 10^7 \text{ Nt/m}^2 \cdot {}^\circ\text{K} = -134 \text{ Atm/}^\circ\text{K}$$

Δηλαδή για να ελαττωθεί το σημείο τήξης του πάγου κατά ένα βαθμό πρέπει να αυξηθεί η πίεση κατά 134 Atm!

8.5. Η συνθήκη ισορροπίας αμφίδρομης χημικής αντίδρασης

Έστω ότι οι ουσίες $B_1, \ldots B_\ell$ αντιδρούν και δίνουν τις $B_{\ell+1}, \ldots B_k$ δηλαδή

$$a_1 B_1 + a_2 B_2 + \ldots + a_\ell B_\ell \rightleftarrows b_{\ell+1} B_{\ell+1} + \ldots + b_K B_K \qquad (8.23)$$

όπου a_i, b_i είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές. Συμβολικά γράφουμε

$$-a_1 B_1 - a_2 B_2 \ldots - a_\ell B_\ell + b_{\ell+1} B_{\ell+1} + \ldots + b_K B_K = 0$$

ή

$$\sum_{i=1}^{K} b_\ell B_i = 0 \quad , \quad b_i = -a_i \quad , \quad i = 1, 2, \ell \qquad (8.24)$$

δηλαδή στην (8.24) οι στοιχειομετρικοί συντελεστές του αριστερού μέρους εκλαμβάνονται αρνητικοί.

Στην κατάσταση ισορροπίας θα πρέπει $\Delta G = 0$. Αν η πίεση και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερές, θα έχουμε

$$\sum_{i=1}^{K} \mu_i \, dN_i = 0$$

Όμως

$$dN_i = b_i N_0$$

όπου N_0 κάποιος σταθερός αριθμός μορίων (ο αριθμός των μορίων των αντιδρώντων είναι ανάλογος των στοιχειομετρικών συντελεστών).

Άρα στην κατάσταση ισορροπίας

$$\sum_i b_i \mu_i = 0 \qquad (8.25)$$

Ως παράδειγμα ας θεωρήσουμε την αντίδραση

$$2 H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

θα πρέπει στην κατάσταση ισορροπίας

$$-2 \mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H^2O} = 0$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Τα χημικά δυναμικά υπολογίζονται με μεθόδους Στατιστικής Φυσικής ή μετρώνται πειραματικά (κοίταξε εδ. 10.6). Μπορούν να προκύψουν αν είναι γνωστή η ελευθέρα ενέργεια,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{N_j,V,T} \qquad (8.26)$$

Αν $F = \sum_i F_i$ θα έχουμε

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_i}{\partial N_i}\right)_{V,T} \qquad (8.27)$$

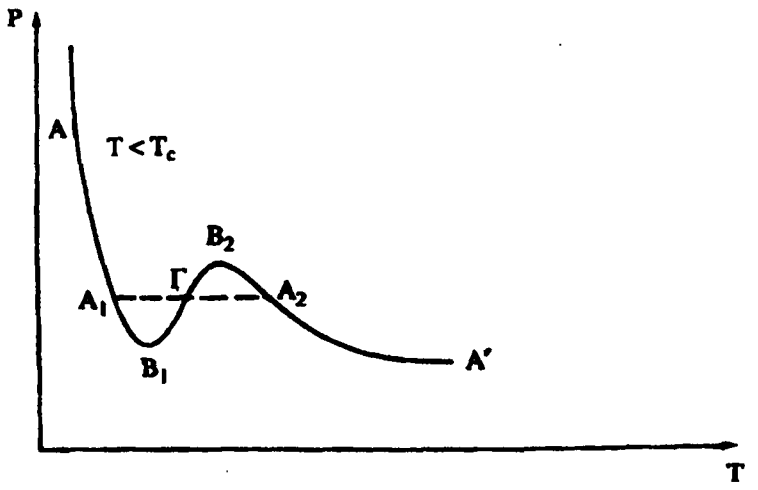
Για εφαρμογές στη Χημεία κοίταξε εδ. 10.6.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. i) Δεδομένου ότι στο κρίσιμο σημείο έχουμε $(\partial P/\partial V)_T = 0$, $(\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$ να βρεθούν ο τιμές P_C, υ_C, T_C του σημείου αυτού για ένα αέριο Van der Waals.

ii) Χρησιμοποιώντας το αποτέλεσμα που βρήκατε όπως και τα δεδομένα του πίνακα 8.1 να βρεθούν οι τιμές των a και b στην εξίσωση Van der Waals για το He και το Ar. Τι συμπεράσματα βγάζετε;

2. Εάν παραστήσουμε γραφικά την εξίσωση Van der Waals για $T < T_C$ τότε παίρνουμε την ισόθερμη καμπύλη του σχήματος 8.7. Παρατηρούμε δηλαδή



Σχήμα 8.7

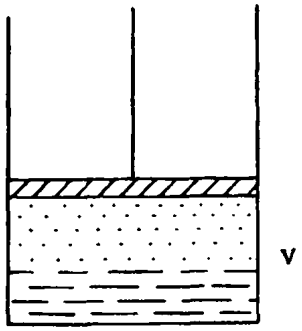
ότι για $T < T_C$ η καμπύλη έχει ένα τοπικό ελάχιστο στο σημείο B_1 και ένα τοπικό μέγιστο στο σημείο B_2. Στην πραγματικότητα η καμπύλη $A_1B_1B_2A_2$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δεν παρατηρείται στη φύση, αλλά έχουμε, όπως είπαμε στο εδάφιο 8.3 την γραμμή A_1 Γ A_2. Να αποδειχθεί ότι οι δυο περιοχές A_1 B_1 Γ και Γ B_2 A_2 έχουν το ίδιο εμβαδόν (Νόμος του Maxwell).

3. Να υπολογιστεί η θερμοχωρητικότητα C μιας ποσότητας κεκορεσμένων ατμών, που συνυπάρχει σε ισορροπία με την υγρή φάση. Οι ατμοί θεωρούνται σαν τέλειο κλασικό αέριο.
Σημείωση: Η θερμοχωρητικότητα C δεν έχει καμιά σχέση με τις γνωστές θερμοχωρητικότητες C_P και C_V. C είναι η θερμοχωρητικότητα μιας μεταβολής στην οποία το υγρό είναι πάντα σε ισορροπία με τους ατμούς του.

4. Στο σύστημα του σχήματος 8.8 έχουμε ισορροπία της υγρής και της αέριας φάσης ενός υλικού. Τα τοιχώματα του κυλίνδρου είναι διαθερμικά, έτσι ώστε το υλικό να έχει την σταθερή θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Εάν αρχικά η πίεση των ατμών μέσα στον κύλινδρο είναι P, ποια θα είναι η νέα πίεση όταν διπλασιάσουμε τον όγκο του κυλίνδρου μετακινώντας το έμβολο: μικρότερη ή ίση με την P; Τι θα συμβεί τελικά εάν συνεχίσουμε να αυξάνουμε ισόθερμα τον όγκο του κυλίνδρου;



Σχήμα 8.8

5. Να σχολιάσετε την παρακάτω πρόταση: «Εάν οι ατμοί ενός υλικού που συνυπάρχουν με την υγρή φάση του υλικού αυτού αποτελούνται από μόρια που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, τότε οι ατμοί ακολουθούν το νόμο των τέλειων ιδανικών αερίων PV = NkT».

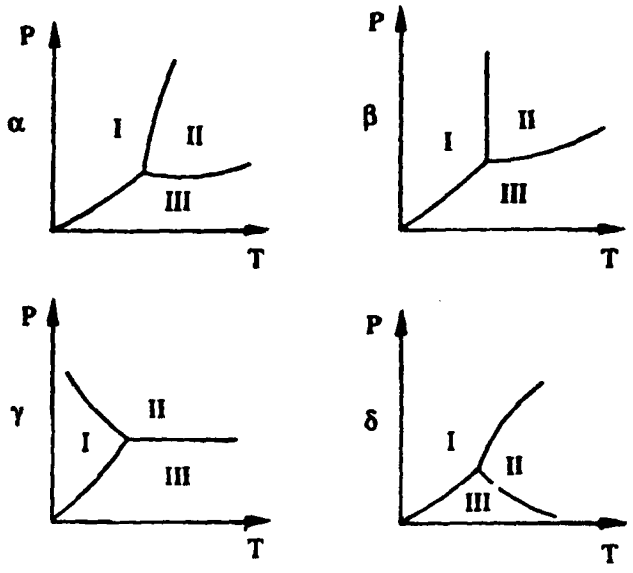
6. Ένα αέριο υπακούει στην καταστατική εξίσωση (εξίσωση Dieterici).

$$P(\upsilon - b) = RT \exp\left[-\frac{a}{RT\upsilon}\right], \qquad a, b = \sigma\tau\alpha\theta.$$

Οι ισόθερμες του αερίου αυτού έχουν πολλές ομοιότητες με τις ισόθερμες Van der Waals. Να βρεθεί από τις σχέσεις $(\partial P/\partial V)_T = (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$ η τιμή των κρίσιμων ποσοτήτων P_C, υ_C, T_C του αερίου αυτού.

7. Τα παρακάτω διαγράμματα P-T του σχήματος 8.9 είναι τελείως θεωρητικά και δεν αντιστοιχούν σε κάποιο συγκεκριμένο υλικό.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 8.9

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Clausius - Clapeyron να υπολογίσετε αν η μεταβολή Δυ του ειδικού όγκου στις μετατροπές I → II, II → III είναι θετική, αρνητική, μηδέν ή άπειρη.

8. Να αποδειχθεί ότι σε μια μετατροπή φάσης πρώτης τάξης η μεταβολή ΔU της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος δίνεται από τη σχέση

$$\Delta U = \ell \left(1 - \frac{d\ln T}{d\ln P}\right)$$

όπου ℓ η λανθάνουσα θερμότητα.

9. Μια ουσία απαντιέται σε μια αέρια φάση με καταστατική εξίσωση

$$Pv = RT,\ R = \text{σταθερά}$$

και μια υγρή φάση με καταστατική εξίσωση

$$v = v_0 e^{-P/P_0}\left(1 + \frac{T}{T_0}\right)$$

όπου υ = ειδικός όγκος, και v_0, P_0, T_0 σταθερές.

i) Προσδιορίζουν το σύστημα οι πιο πάνω εξισώσεις; Προσδιορίστε, όσο είναι δυνατόν, ένα θερμοδυναμικό της επιλογής σας. Υπάρχουν ασάφειες;

ii) Να δειχθεί ότι σε χαμηλές πιέσεις η αέρια φάση είναι σταθερή ενώ σε υψηλές πιέσεις σταθερή γίνεται η υγρή φάση.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

iii) Απαλύνετε όσες ασάφειες είναι δυνατόν αν δίνεται η πρόσθετη πληροφορία για τη θερμοχωρητικότητα

$$C_P = C_0 \quad , \quad \text{αέριο}$$

$$C_P = \gamma T^3 \quad , \quad \text{υγρό}$$

όπου C_0, γ = σταθερές

iv) Σε κάποια πίεση P^* και κάποια θερμοκρασία T^* βρίσκεται πειραματικά ότι η λανθάνουσα θερμότητα μετατροπής είναι ℓ^*. Βοηθάει αυτό στο να αρθούν τυχόν εναπομένουσες ασάφειες; Αν το σύστημα είναι υπερορισμένο ποια σχέση υπάρχει μεταξύ των P^*, T^* και ℓ^*.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9
ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ

9.1. Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο 4 είδαμε ότι η στατιστική περιγραφή ενός συστήματος μπορεί να γίνει είτε i) μέσω του στατιστικού του βάρους W, αν το σύστημα είναι απομονωμένο, είτε ii) μέσω της συνάρτησης επιμερισμού Z(T, V, N) αν θεωρηθεί σε επαφή με λουτρό θερμότητας. Και στη μια και στην άλλη περίπτωση πάντως απαραίτητη προϋπόθεση είναι: α) η εύρεση και β) η ταξινόμηση όλων των μικροκαταστάσεων του συστήματος που είναι συμβιβαστές με ορισμένους μακροσκοπικούς περιορισμούς.

Στο κλασικό επίπεδο η στατιστική περιγραφή ενός συστήματος είναι αναγκαία μόνον εφόσον το σύστημα αυτό αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό δομικών στοιχείων. Διαφορετικά, αν δηλαδή έχουμε ένα σύστημα που αποτελείται από ένα μικρό αριθμό δομικών στοιχείων (π.χ. 3 ή 4), η στατιστική περιγραφή δεν έχει να μας προσφέρει τίποτα. Λύνουμε τις δυναμικές εξισώσεις που περιγράφουν το σύστημα με τον πιο πρόσφορο τρόπο, (ακόμη και προσεγγιστικά) και έχουμε απευθείας τις απαντήσεις που χρειαζόμαστε.

Με τον ερχομό της κβαντικής Μηχανικής στις αρχές του αιώνα μας κατανοήσαμε ακόμη καλύτερα ότι η στατιστική περιγραφή της φύσης δεν είναι μόνο χρήσιμη αλλά και αναπόφευκτη. Κι αυτό συμβαίνει ακόμη και στο θεμελιακό επίπεδο. Η κβαντική μηχανική μας έμαθε για παράδειγμα ότι δεν είναι δυνατόν να μετρήσουμε ταυτόχρονα όλες τις κλασικές επιτρεπτές μεταβλητές. Έτσι, η αρχή της αβεβαιότητας του Heisengerg για τη θέση x και την ορμή p_x.

$$(\Delta x)\,(\Delta p_x) \geq \frac{\hbar}{2}$$

μας απαγορεύει την ταυτόχρονη μέτρηση των δύο αυτών μεταβλητών.

Στην κβαντική μηχανική επίσης δύο ή περισσότερα ταυτά (ίδια) σώματια είναι μη διακρίσιμα. Πραγματικά, εάν έχουμε δυο ίδια σωμάτια στο ίδιο δοχείο, τότε για να έχουμε συμφωνία με το πείραμα πρέπει να υποθέσουμε ότι είναι αδύνατον να ξεχωρίσουμε τα δυο αυτά σώματα. Το μόνο που μπορούμε να πούμε είναι ότι κάποιο σωμάτιο είναι σε μια κατάσταση και το άλλο είναι σε μια άλλη κατάσταση. Δεν μπορούμε να πούμε ότι *αυτό* το σωμάτιο είναι σε μια κατάσταση και *εκείνο* σε μια άλλη.

Στο κεφάλαιο αυτό θα προσπαθήσουμε να δώσουμε τις βασικές ιδέες που μας χρειάζονται για τη στατιστική περιγραφή ενός μακροσκοπικού κβαντικού συστήματος.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

9.2. Κβαντικές μικροκατασκευές

Στην κβαντική μηχανική η μικροκατάσταση ενός συστήματος N σωματίων περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση

$$\psi_\lambda = \psi_\lambda (\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N) \qquad (9.1)$$

όπου το ξ_i καθορίζει τις παραμέτρους που προσδιορίζουν την κυματοσυνάρτηση του i-σωμάτιου. Τέτοιες π.χ. μπορεί να είναι η θέση του ή η ορμή του $\mathbf{p}_i$ το σπιν του s_i, η τροχιακή του στροφορμή ℓ_i κλπ. Η κυματοσυνάρτηση ψ_β μιας κατάστασης ισορροπίας του συστήματος προσδιορίζεται από την ανεξάρτητη του χρόνου εξίσωση του Schrödinger

$$H \psi_\lambda = E_\lambda \psi_\lambda \qquad (9.2)$$

όπου $H = H (\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N)$ είναι η συνάρτηση Hamilton του συστήματος των N σωματίων, κάτω από τους δοσμένους περιορισμούς. Συνήθως το σύστημα που εξετάζουμε περιορίζεται να καταναλαμβάνει δοσμένο όγκο V, οπότε η παράμετρος λ στην (9.2) παίρνει διακρίσιμες τιμές και μπορεί να παριστάνει συμβολικά ένα σύνολο από ακέραιες τιμές που σχετίζονται με τους κβαντικούς αριθμούς που περιγράφουν το σύστημα.

Το σύστημα των N σωματίων που μελετάμε θα πρέπει προφανώς να βρίσκεται υποχρεωτικά σε μια από τις καταστάσεις $|\lambda\rangle$ της (9.2), οι οποίες περιγράφονται από την κυματοσυνάρτηση ψ_λ. Μπορούμε λοιπόν να ταυτίσουμε τις μικροκαταστάσεις του συστήματος, τις οποίες έστω ότι συμβολίζουμε με τον δείκτη r με τις κβαντικές αυτές καταστάσεις, δηλαδή

$$r \leftrightarrow |\lambda\rangle \qquad (9.3)$$

Ο δείκτης r παίρνει φυσικά ακέραιες τιμές. Αυτή είναι η πρώτη υπόθεση με την οποία ξεκινά η στατιστική περιγραφή των κβαντικών συστημάτων. Το ερώτημα τώρα που ξεπηδά αμέσως μετά την παραπάνω υπόθεση είναι το εξής: Ποια είναι η πιθανότητα P_r να απαντηθεί η μικροκατάσταση r; Και έτσι ερχόμαστε στην δεύτερη υπόθεση, η οποία μας λέει ότι *η πιθανότητα* P_r *είναι η ίδια για όλες τις μικροκαταστάσεις που έχουν την ίδια ενέργεια* E_r. Η υπόθεση αυτή στηρίζεται στα ίδια επιχειρήματα που αναφέραμε στο εδάφιο (5.2) για την αρχή της ισοπιθανότητας των μικροκαταστάσεων ενός συστήματος. Επιπλέον η πιθανότητα P_r είναι συνάρτηση της ενέργειας E_r στην οποία αναφέρεται, δηλαδή

$$P_r = P_r (E_r) \qquad (9.4α)$$

Συμπερασματικά λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι: *Όταν ένα μικροσκοπικό*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

κβαντικό σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας όλες οι σταθερές καταστάσεις του που έχουν την ίδια ενέργεια είναι ισοπίθανες.

Αν υποθέσουμε λοιπόν ότι υπάρχουν g_r μικροκαταστάσεις με την ίδια ενέργεια E_r, τότε η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε μια κατάσταση με την παραπάνω ενέργεια είναι ίση με

$$P_{E_r} = g(E_r)\, P_r(E_r) \qquad (9.4b)$$

Η ποσότητα $g(E_r)$ είναι γνωστή σαν εκφυλισμός της ενεργειακής στάθμης E_r και εξαρτάται άμεσα από την ενέργεια E_r. Συνήθως είναι μια έντονα αύξουσα συνάρτηση της ενέργειας. Αυτό βέβαια δεν αποτελεί έκπληξη. Ισχύει ακόμη και για συστήματα ενός σωματίου. Π.χ. η ενέργεια του αρμονικού ταλαντωτή είναι $E_N = (N + 3/2)\,\hbar\omega$ (αύξουσα συνάρτηση του N) και $g_N = 1/2\,(N + 1)\,(N + 2)$. Η ενέργεια του υδρογονοειδούς ατόμου είναι

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}(\alpha Z)^2\, mc^2$$

(αύξουσα συνάρτηση του n) και $g_n = n^2$ ($g_n = 2n^2$ αν το σωμάτιο έχει σπιν 1/2).

9.3. Η έννοια της συλλογής

Την έννοια και τη χρησιμότητα της συλλογής στην στατιστική μηχανική μας δόθηκε η ευκαιρία να συζητήσουμε στο εδάφιο 5.14. Όπως είπαμε, την έννοια αυτή την εισήγαγε στην στατιστική μηχανική ο Gibbs. Η βάση της έννοιας της συλλογής είναι το ότι η μακροσκοπική συμπεριφορά ενός συστήματος προσδιορίζεται από τις μέσες τιμές ορισμένων ποσοτήτων, έτσι όπως οι τιμές αυτές υπολογίζονται από ένα δείγμα (συλλογή) τυχαίων ιδεατών αντιγράφων (replicas) του συστήματος που μας ενδιαφέρει.

Αν και η εισαγωγή της έννοιας της συλλογής από τον Gibbs προηγήθηκε της κβαντικής μηχανικής, παίρνει όμως πιο ξεκάθαρο νόημα στα πλαίσια της μηχανικής αυτής. Έτσι θα υποθέσουμε ότι τα μέλη μιας συλλογής αντιστοιχούν στις κβαντικές καταστάσεις του συστήματος που εξετάζουμε και αριθμούνται από αυτές, δηλαδή

$$\text{συλλογή } r \leftrightarrow \text{κβαντική κατάσταση } |r\rangle \leftrightarrow \psi_r$$

Όπως είπαμε και στο εδάφιο 5.14 διακρίνουμε τις εξής ειδικές περιπτώσεις.

9.3.1 Η Μικροκανονική συλλογή

Η συλλογή αυτή αντιστοιχεί στην μικροκανονική κατανομή του εδάφιου 5.14. Τα μέλη της είναι απομονωμένα μεταξύ τους, όπως απομονωμένο είναι και το σύστημα που εξετάζουμε, δηλαδή υπάρχει ο περιορισμός το σύστημα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αυτό να έχει καθορισμένη ενέργεια Ε. Κατά συνέπεια θα έχουμε για την πιθανότητα $P(E_r)$

$$P(E_r) = \begin{cases} 0 \text{ αν } E_r \neq E \\ 1 \text{ αν } E_r = E \end{cases} \qquad (9.5)$$

Αν g_r είναι ο εκφυλισμός της κατάστασης με ενέργεια Ε, τότε είναι προφανές να υποθέσουμε ότι έχουμε

$$g_r = W(E, V, N) \ , \ E_r = E \qquad (9.6)$$

δηλαδή ότι το g_r ταυτίζεται μ' αυτό που ονομάσαμε στα προηγούμενα στατιστικό βάρος. Η εξάρτηση του g_r από τον όγκο V στην 9.6 είναι έμμεση μέσα από το ενεργειακό φάσμα E_r το οποίο εξαρτάται όπως ξέρουμε από τον όγκο V μέσα στον οποίον κβαντίζεται το σύστημα (κύτταξε εδάφιο 5.10 και παράδειγμα 1 πιο κάτω).

Σύμφωνα με τη βασική αρχή που αναφέραμε στο εδάφιο 9.2 θα έχουμε

$$P_r = \begin{cases} \frac{1}{W} , & \text{αν } E_r = E \\ 0 , & \text{αν } E_r \neq E \end{cases} \qquad (9.7)$$

Επειδή πάντως στην κβαντική μηχανική δεν είναι δυνατόν να καθορίσουμε με ακρίβεια 100% την ενέργεια ενός συστήματος, μιας και η αρχή της απροσδιοριστίας μας λέει ότι

$$(\delta E)(\delta t) \geq \frac{\hbar}{2} \qquad (9.8)$$

(δt είναι ο διαθέσιμος για παρατήρηση χρόνος) είναι προφανές ότι η (9.7) θα πρέπει να διαφοροποιηθεί λίγο, αφήνοντας την δυνατότητα κάποιων διακυμάνσεων στην κατανομή πιθανότητας της μικροκανονικής συλλογής. Έτσι θα γράφουμε

$$P_r = \begin{cases} \frac{1}{W} & \text{αν } E - \frac{\Delta}{2} < E_r < E + \frac{\Delta}{2} \\ 0 & \text{για άλλες τιμές της } E_r \end{cases} \qquad (9.9)$$

Η ποσότητα Δ που μετρά την διακύμανση είναι αρκετά μεγαλύτερη από την αβεβαιότητα (ΔΕ) που συνεπάγεται η (9.8), η δε ενεργειακή περιοχή ανάμεσα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

στο $E - (\Delta/2)$ και $E + (\Delta/2)$ ονομάζεται συνήθως εργοδικό κέλυφος. Η κατανομή (9.9) είναι σε συμφωνία με το σχήμα 5.1. Στην καινούρια εικόνα που συνεπάγεται η (9.9) το W είναι πια ο αριθμός των καταστάσεων στο διάστημα από $E - (\Delta/2)$ έως $E + (\Delta/2)$.

9.3.2. Η Κανονική Συλλογή

Η μικροκανονική συλλογή παρέχει, όπως έχουμε ήδη αναφέρει στο κεφάλαιο 5, τη βάση για τη στατιστική περιγραφή ενός συστήματος και οδηγεί στην παραγωγή των ορθών θερμοδυναμικών σχέσεων. Έχει όμως αρκετά μειονεκτήματα. Μεταξύ αυτών είναι το ότι βασικά ξεκινάει από τη μελέτη απομονωμένων συστημάτων, τα οποία δύσκολα αναπαράγονται στο εργαστήριο. Επίσης είναί δύσκολο να αναπαραχθεί και το εύρος Δ του εργοδικού κελύφους της εξίσωσης (9.9). Η θερμοκρασία τέλος εισάγεται στην συλλογή αυτή κατά τρόπο μάλλον επιφανειακό μέσω της εξίσωσης (5.37). Για το λόγο αυτό κρίνεται βολικότερο να εισαχθεί μια συλλογή στην οποία θα αποφεύγονται οι παραπάνω δυσκολίες και η θερμοκρασία θα εισάγεται πιο άμεσα. Αυτή είναι η κανονική συλλογή. Τα μέλη της συλλογής αυτής είναι εκείνα που επιτρέπει η αρχική υπόθεση, ότι δηλαδή το σύστημα που εξετάζουμε βρίσκεται σε επαφή με λουτρό σταθερής θερμοκρασίας Τ. Σύμφωνα με όσα είπαμε στο εδάφιο 5.9 η κατανομή πιθανότητας θα δίνεται από τον τύπο του Boltzmann

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \qquad (9.10)$$

Βασική ποσότητα τώρα που αντικαθιστά το στατιστικό βάρος W είναι η συνάρτηση επιμερισμού Z, η οποία κατ' αρχήν υπολογίζεται από την σχέση

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad , \quad \beta = \frac{1}{kT} \qquad (9.11)$$

Συνδυάζοντας την σχέση αυτή με την (5.63) παίρνουμε την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz

$$F = -kT \ln Z \qquad (9.12)$$

από την οποία απορρέουν, καθώς ήδη γνωρίζουμε, όλες οι θερμοδυναμικές σχέσεις που χαρακτηρίζουν το σύστημά μας. Όπως είπαμε και προηγούμενα θα έχουμε $E_r = E_r(N, V)$, άρα $Z = Z(T, V, N)$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

9.3.3. Η Μεγαλοκανονική Συλλογή

Όπως θα διαπιστώσουμε παρακάτω η άθροιση της εξίσωσης (9.11) είναι συνήθως δυσχερής. Άρα ο υπολογισμός της συνάρτησης επιμερισμού στην κανονική συλλογή δεν είναι μια εύκολη υπόθεση. Για το λόγο αυτό προτιμιέται μια νέα (τρίτη) συλλογή που είναι γνωστή ως *μεγαλοκανονική*. Τα μέλη της συλλογής αυτής μπορούν τώρα, επιπλέον των όσων επιτρέπεται να κάνουν τα μέλη της κανονικής συλλογής, να ανταλλάσσουν μεταξύ τους και σωμάτια, θεωρώντας ότι βρίσκονται σε επαφή με ένα λουτρό σωματίων. Όπως θα δούμε στο εδάφιο 12.1, η κατανομή πιθανότητα δίνεται τώρα από τη σχέση

$$P_r = \frac{1}{\mathcal{L}(V, T, \mu)} \exp\{(\mu N_r - E_r)\beta\} \qquad (9.12)$$

όπου μ είναι το χημικό δυναμικό (κοίταξε σχέση 5.48), και N_r ο αριθμός των σωματίων του r μέλους της συλλογής. Η συνάρτηση $\mathcal{L}$ (V, T, μ) δίνεται από τη σχέση κανονικοποίησης

$$\mathcal{L}(T, V, \mu) = \sum_{N_r, r} \exp\{(\mu N_r - E_r)\beta\} \qquad (9.13)$$

9.4. Ιδανικά συστήματα

Όσα αναφέραμε πιο πάνω είναι τόσο γενικά που, όπως έχουν, είναι ταυτόχρονα και άχρηστα. Στην πραγματικότητα είναι αδύνατον να λυθεί η εξίσωση (9.2) ακόμη και για μικρές τιμές του N.

Στην κλασσική περιγραφή ενός ιδανικού συστήματος, τα δομικά στοιχεία του συστήματος αυτού δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, εκτός από την περίπτωση όπου συγκρούονται μεταξύ τους. Αυτό μπορεί να γίνει γιατί το καθένα από τα δομικά στοιχεία βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή σε ένα καθορισμένο σημείο του χώρου. Αυτό όμως δεν ισχύει στην κβαντική περιγραφή, όπου μια συγκεκριμένα χρονική στιγμή το κάθε στοιχείο έχει μια μη μηδενική πιθανότητα να βρίσκεται σ' οποιοδήποτε σημείου του χώρου που καταλαμβάνει το σύστημα. Έτσι λοιπόν οι κβαντομηχανικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα δομικά στοιχεία του συστήματος δεν μπορούν ποτέ να απαλειφθούν τελείως. Πως ορίζουμε λοιπόν το ιδανικό κβαντομηχανικό σύστημα;

Αν θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα ιδανικό σύστημα N–σωματίων τότε η συνάρτηση Hamilton του συστήματος αυτούς παίρνει τη μορφή

$$H = \sum_{\ell} H_{\ell} \qquad (9.14)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου H_ℓ η αντίστοιχη συνάρτηση του ℓ–σωματίου. Τότε η κυματοσυνάρτηση ψ_r του συστήματος θα είναι κατάλληλος συνδυασμός συναρτήσεων της μορφής

$$\psi_\alpha(1), \psi_\beta(2), \ldots, \psi_\omega(n), \ldots \qquad (9.15)$$

οι οποίες ικανοποιούν την εξίσωση

$$H_\ell\, \psi_i(\ell) = \varepsilon_i\, \psi_i(\ell) \qquad (9.16)$$

όπου $i = \alpha, \beta, \gamma, \ldots, \omega, \ldots$ είναι το σύνολο των επιτρεπτών κβαντικών αριθμών της εξίσωσης του Schrolinger του ℓ –σωμάτιου, $\ell = 1, 2, \ldots, N$.

Ας υποθέσουμε τώρα ότι οι συναρτήσεις $\psi_\alpha, \psi_\beta, \ldots$ με αντίστοιχες ενέργειες $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta, \ldots$ είναι γνωστές. Πως κατασκευάζεται απ' αυτές η συνάρτηση ψ_r; Απάντηση στο ερώτημα αυτό έδωσε η μεγαλοφυΐα του Pauli ως εξής:

1. Αν τα σωμάτια που αποτελούν το σύστημα έχουν ακέραιο σπιν, αν είναι δηλαδή μποζόνια, η συνάρτηση ψ_r κατασκευάζεται έτσι ώστε να είναι συμμετρική ως προς την ανταλλαγή δυο οποιονδήποτε απ' αυτά. Για παράδειγμα όταν $N = 2$ έχουμε $(\psi_r = \psi_s)$ όπου

$$\psi_s = \psi_\alpha(1)\, \psi_\alpha(2) \qquad (9.17)$$

$$\alpha = \beta$$

$$\psi_s = \psi_\beta(1)\, \psi_\beta(2) \qquad (9.18)$$

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_\alpha(1)\, \psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\, \psi_\alpha(2)\right), \qquad \alpha \neq \beta \qquad (9.19)$$

Ο παράγοντας $1/\sqrt{2}$ στην (9.19) μπαίνει για λόγους κανονικοποίησης. Οι περιπτώσεις όπου $N \geq$ είναι πιο περίπλοκες και δεν θα ασχοληθούμε εδώ μ' αυτές. Ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης παραπέμπεται σε πιο ειδικά βιβλία(*).

2. Αν τα σωμάτια έχουν ημιακέραιο σπιν, είναι δηλαδή φερμιόνια, τότε η ψ_r κατασκευάζεται έτσι ώστε να είναι αντισυμμετρική ως προς την ανταλλαγή δυο οποιονδήποτε απ' αυτά $(\psi_r = \psi_A)$. Παίρνοντας και πάλι $N = 2$, η μόνη δυνατότητα είναι:

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_\alpha(1)\, \psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\, \psi_\alpha(2)\right), \qquad (9.20)$$

Η (9.20) μας λέει ότι δυο φερμιόνια δεν μπορούν να καταλάβουν την ίδια κατάσταση. Χρησιμοποιώντας τις ιδιότητες των οριζουσών για N σωμάτια μπορούμε να γράψουμε

(*) Κοίταξε π.χ. Ι. Δ. Βέργαδου, Μαθηματικές Μέθοδοι Φυσικής, Τόμος ΙΙΙ, εδάφιο 5.1.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

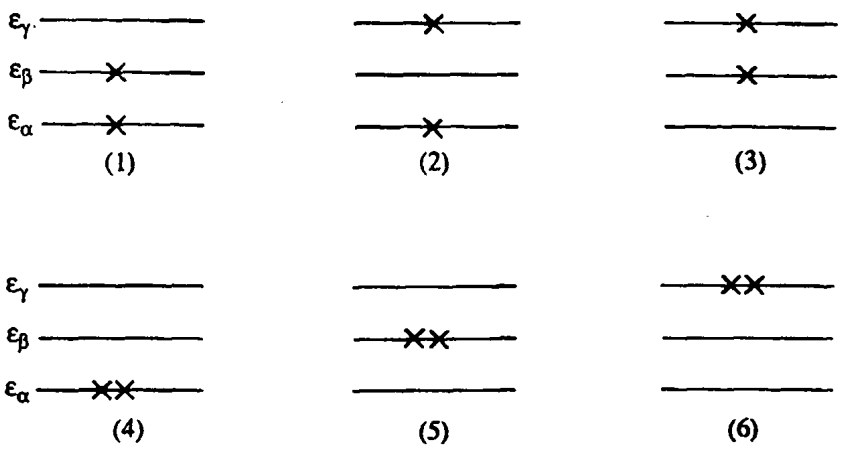
$$\psi_r = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) & \dots & \psi_\alpha(N) \\ \psi_\beta(1) & \psi_\beta(2) & \dots & \psi_\beta(N) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \psi_\omega(1) & \psi_\omega(2) & \dots & \psi_\omega(N) \end{vmatrix}, \omega \geq N \qquad (9.21)$$

Η πιο πάνω ορίζουσα είναι γνωστή σαν ορίζουσα Slatter.

Όταν το σύστημα των N φερμινίων που εξετάζουμε δεν είναι ιδανικό, τότε η κυματοσυνάρτηση του ψ_r είναι πολύπλοκη. Μπορεί και πάλι να γραφεί σαν επαλληλία συναρτήσεων της πιο πάνω μορφής ψ_A, δηλαδή

$$\psi_r = \sum_A C_A \Psi_A \qquad (9.22)$$

όμως οι συντελεστές C_A είναι τώρα δύσκολο να υπολογιστούν.



Σχήμα 9.1. Οι δυνατές μικροκατασκευές 2 μη διακρίσιμων σωματίων σε τρεις στάθμες. Για τα φερμιόνια μόνον οι μικροκαταστάσεις (1), (2) και (3) είναι επιτρεπτές.

Για να επεξηγήσουμε τα παραπάνω ας θεωρήσουμε δυο ταυτά, δηλαδή μη διακρισιμα σωμάτια, τα οποία μπορούν να καταλάβουν τρεις ιδιοκαταστάσεις α, β, γ με ενέργειες ε_α, ε_β και ε_γ αντίστοιχα, όπως δείχνει ο πίνακας 9.1.

Κατασκευάζουμε τώρα τον εξής πίνακα που μας δίνει τις δυνατότητες που έχουμε για την συνάρτηση ψ_r.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 9.1

r	E_r	ψ_r
1	$\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta$	$\psi_{S.A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \pm \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2))$
2	$\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\gamma$	$\psi_{S.A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_\alpha(1)\psi_\gamma(2) \pm \psi_\gamma(1)\psi_\alpha(2))$
3	$\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma$	$\psi_{S.A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_\beta(1)\psi_\gamma(2) \pm \psi_\gamma(1)\psi_\beta(2))$
4	$2\varepsilon_\alpha$	$\psi_S = \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)$
5	$2\varepsilon_\beta$	$\psi_S = \psi_\beta(1)\psi_\beta(2)$
6	$2\varepsilon_\gamma$	$\psi_S = \psi_\gamma(1)\psi_\gamma(2)$

Οι καταστάσεις 4, 5 και 6 είναι προσιτές μόνον στα μποζόνια. Το + αντιστοιχεί σε μποζόνια (S) και το – σε φερμιόνια (A). Στην περίπτωση που τα σωμάτια είαι μποζόνια και ισχύει $2\varepsilon_\beta = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\gamma$ οι καταστάσεις 2 και 5 είναι εκφυλισμένες και με βάση τα όσα είπαμε στο εδάφιο 9.2 έχουν την ίδια πιθανότητα να παρατηρηθούν. Τούτο π.χ. συμβαίνει στον αρμονικό ταλαντωτή αν $\alpha \leftrightarrow N = 0$, $\beta \leftrightarrow N = 1$, $\gamma \leftrightarrow N = 2$.

Από τα πιο πάνω είναι σαφές ότι εφόσον τα σωμάτια δεν είναι διακρίσιμα δεν έχει κανένα νόημα να λέμε ότι το σωμάτιο 1 είναι στην κατάσταση α, το σωμάτιο 2 στην κατάσταση β, κλπ. Αυτό που χρειάζεται να γνωρίζουμε είναι ο αριθμός (αριθμός κατάληψης) των σωματίων που βρίσκονται σε κέθε μια κατάσταση. Ποια συγκεκριμένα είναι αυτά τα σωμάτια, εφόσον είναι μη διακρίσιμα, δεν έχει νόημα να ρωτάμε.

Με βάση τα παραπάνω μια μικροκατάσταση ενός συστήματος N σωματίων, δηλαδή ένα μέλος της συλλογής που χρησιμοποιούμε, καθορίζεται πλήρως αν μας είναι γνωστά τα εξής: Οι ιδιοκατασκευές ενός σωματίου, $\psi_\alpha, \psi_\beta, \ldots, \psi_\omega, \ldots$ Οι ιδιοενέργειες κάθε ιδιοκατάστασης $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta, \ldots, \varepsilon_\omega, \ldots$ Οι αριθμοί κατάληψης κάθε κατάστασης $n_\alpha, n_\beta, \ldots, n_\omega, \ldots$

Για απλότητα στις εκφράσεις θα χρησιμοποιούμε το συμβολισμό $\{n_\alpha\}, \varepsilon_i, i = 1, 2, \ldots$, και ψ_i $i = 1, 2, \ldots$, όπου $\{n_\alpha\} = \{n_1, n_2, \ldots, n_\omega, \ldots\}$ με την κατανόηση ότι οι δείκτες αναφέρονται στις καταστάσεις. Αν κάποιες από τις ιδιοκαταστάσεις δεν είναι κατειλημένες, τότε είναι προφανές ότι οι αντίστοιχοι αριθμοί κατάληψης θα είναι μηδέν. Θα λέμε λοιπόν ότι η μικροκατάσταση r αντιστοιχεί στο σύνολο $\{n_1, n_2, \ldots\} \equiv \{n_\alpha\}$. Μ' άλλα λόγια το σύνολο των μικροκαταστάσεων αντιστοιχεί στο σύνολο των απείρων διαμερισμάτων $\{n_\alpha\}$ τέτοιων ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\sum_i n_i = N \qquad (9.23)$$

Η ενέργεια της μικροκατάστασης θα δίνεται από την σχέση

$$E_r = \sum_i n_i\ \varepsilon_i \qquad (9.24\alpha)$$

Στην περίπτωση της μικροκανονικής κατανομής η σχέση αυτή γίνεται

$$\sum_i n_i\ \varepsilon_i = E \qquad (9.24\beta)$$

όπου η άθροιση γίνεται ως προς τις ενεργειακές καταστάσεις (και όχι ως προς τα σωμάτια) με $n_i \neq 0$.

Προφανώς για εκείνα τα κλασικά συστήματα στα οποία τα ταυτά σωμάτια είναι διακρίσιμα, η γνώση της διαμέρισης $\{n_\alpha\}$ δεν αρκεί για να περιγράψει πλήρως μια μικροκατάσταση. Έτσι, στον πίνακα 9.1, αν τα σωμάτια είναι διακρίσιμα, αντί των περιπτώσεων 1 έως 3 έχουμε πολύ περισσότερες δυνατότητες (στην πραγματικότητα διπλάσιες). Διακρίσιμα σωμάτια πάντως είναι δυνατόν να έχουμε και σε κβαντικά συστήματα, όπως αυτό του εδαφίου 1.3.

Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει τα σωμάτια να έχουν καθορισμένες τις χωρικές τους συντεταγμένες.

Για συστήματα με μη διακρίσιμα σωμάτια, γνωρίζοντας τις διαμερίσεις $\{n_\alpha\}$ μπορούμε να προχωρήσουμε στην μακροσκοπική στατιστική περιγραφή τους. Το πως γίνεται αυτό στην μικροκανονική συλλογή, χρησιμοποιώντας την μέθοδο των πολλαπλασιαστών Lagrange, το γνωρίσαμε αλλού*. Όμως η περίπτωση αυτή δεν θα μας απασχολήσει εδώ γιατί τώρα έχουμε πολύ ισχυρότερα όπλα στην διάθεσή μας. Στην κανονική κατανομή η συνάρτηση επιμερισμού για $r \leftrightarrow \{n_\alpha\}$ παίρνει τη μορφή

$$Z = \sum_{\{n_\alpha\}} \exp\left\{-\beta \sum_i n_i\ e_i\right\} \qquad (9.25a)$$

ή ισοδύναμα

$$Z = \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_i \exp\left(-\beta\, n_i\, \varepsilon_i\right) \qquad (9.25b)$$

* Κοίταξε και το παράρτημα στο τέλος του βιβλίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η πιθανότητα P ($\{n_\alpha\}$) να βρεθεί το σύστημά μας στην μικροκατάσταση $\{n_\alpha\}$ είναι

$$P(\{n_\alpha\}) = \frac{1}{Z}\exp\left\{-\beta\sum_i n_i\ \varepsilon_i\right\} \qquad (9.26)$$

Με την βοήθεια των σχέσεων αυτών μπορεί κανένας να απαντήσει και σε διάφορα άλλα επιμέρους θέματα, όπως για παράδειγμα, στην εύρεση της πιο πιθανής διαμέρισης

$$\{\langle n_\alpha\rangle\} = (\langle n_1\rangle, \langle n_2\rangle, \ldots, \langle n_s\rangle, \ldots\} \qquad (9.27)$$

όπου

$$\langle n_s\rangle = \frac{1}{Z}\exp\sum_{\{n_\alpha\}} n_s\ \exp\left\{-\sum_i \beta n_i\ \varepsilon_i\right\} \qquad (9.28a)$$

Η σχέση αυτή γράφεται

$$\langle n_s\rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{1}{Z}\exp\sum_{\{n_\alpha\}}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_s}\exp\left\{-\beta\sum_i n_i\ \varepsilon_i\right\}$$

$$= -\frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial\varepsilon_s} = -kT\frac{\partial \ln Z}{\partial\ \varepsilon_s} \qquad (9.28b)$$

Προφανώς οι αριθμοί $\langle n_s\rangle$ προσδιορίζονται με την βοήθεια λίγων μακροσκοπικών παραμέτρων. Με την έννοια αυτή περιγράφουν, κάπως λεπτομερέστατα ίσως από όσο θα επιθυμούσαμε, την ίδια τη μακροκατάσταση του συστήματος.

Θα θέλαμε να υπογραμμίσουμε ότι η ουσιαστική δυσκολία στον υπολογισμό αθροισμάτων της μορφής (9.25α) και (9.25β) είναι ο περιορισμός που μπαίνει στα πιθανά $\{n_\alpha\}$ μέσω της εξίσωσης (9.23). Για το λόγο αυτό τα αθροίσματα αυτά μόνο σε μερικές απλές περιπτώσεις μπορούν να υπολογιστούν (κοίταξε εδάφιο 9.6 και Κεφάλαιο 10). Για το λόγο αυτό άλλωστε προσφεύγουμε στην μεγαλοκανονική κατανομή (Κεφάλαιο11).

9.5. Είδη Στατιστικής

Συνοψίζοντας τα παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι στη Στατιστική Μηχανική διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1. Στατιστική Maxwell–Boltzmann ή Κλασική Στατιστική.

Η στατιστική αυτή προηγήθηκε της κβαντικής μηχανικής. Σε πολλά στοιχειώδη βιβλία αναφέρεται ότι η στατιστική αυτή προκύπτει αν δεχτούμε ότι τα αυτά σωμάτια είναι κατ' αρχήν διακρίσιμα μεταξύ τους.

Πραγματικά πολλές από τις ιδιότητες των κλασσικών ιδανικών αερίων προκύπτουν από την υπόθεση αυτή. Τούτο όμως είναι συμπτωματικά σωστό. Καθώς θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο η συνάρτηση επιμερισμού του τελείου αερίου δίνεται όχι απ' τη σχέση

$$Z\,(T, V, N) = [Z_1\,(V, T)]^N \qquad \text{(λάθος σχέση)} \tag{9.29}$$

αλλά από τη σχέση*

$$Z\,(V, T, N) = \frac{1}{N!}\,[Z_1\,(V, T)]^N \tag{9.30}$$

(κοίταξε εδάφιο 10.1).

Η εξίσωση αυτή μοιάζει κάπως με την εξίσωση (9.29) δεν είναι όμως η ίδια. Η παρουσία του N!, που οφείλεται στο ότι τα σωμάτια δεν είναι μεταξύ τους διακρίσιμα, έχει σπουδαίες θερμοδυναμικές συνέπειες. Εδώ δεν θα επιμείνουμε περισσότερο, γιατί καθώς θα δούμε αργότερα, η κλασική στατιστική δεν είναι παρά μερική περίπτωση της κβαντικής στατιστικής.

2. Κβαντική στατιστική

Σ' αυτή υποθέτουμε ότι τα ίδια (τα αυτά) σωμάτια ενός αερίου δεν είναι διακρίσιμα μεταξύ τους. Στην περίπτωση αυτή διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

α) Περισσότερα από ένα σωμάτια μπορούν να καταλάβουν μια δοσμένη κατάσταση από αυτές που επιτρέπονται σ' ένα σωμάτιο. Τότε η στατιστική καλείται *στατιστική Bose-Einstein* (B - E) ή Στατιστική Μποζονίων. Η κυματοσυνάρτηση συστήματος μποζονίων μένει αμετάβλητη κατά την ενδοαλλαγή δύο οποιονδήποτε σωματιδίων, είναι δηλαδή συμμετρική ως προς την ενδοαλλαγή αυτή.

β) Το πολύ ένα σωμάτιο επιτρέπεται να καταλάβει μια δοσμένη κατάσταση από αυτές που είναι διαθέσιμες να καταληφθούν από τα σωμάτια. Τότε η στατιστική καλείται *στατιστική Fermii - Dirac* (F - D) ή στατιστική φερμιονίων. Η κυματοσυνάρτηση συστήματος φερμιονίων αλλάζει πρόσημο κατά την ενδοαλλαγή δύο οποιονδήποτε σωματιδίων, είναι δηλαδή αντισυμμετρική ως προς την ενδοαλλαγή αυτή. Χαρακτηριστικό των φερμιονίων είναι ό-

* Ο παράγων 1/N! εισήχθηκε το 1901 από τον Gibbs (1839–1903) σε ένα αξιόλογο βιβλίο του Elementary Principles of Statistical Mechanics, Dorer, New York.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τι υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli: Δεν είναι δυνατό περισσότερα από δύο φερμιόνια να καταλάβουν την ίδια ακριβώς ιδιοκατάσταση (από κείνες που είναι διαθέσιμες σε κάθε σωμάτιο).

Από τι εξαρτάται ποια κβαντική στατιστική υπακούει ένα σύνολο σωματίων;

Απάντηση όπως προαναφέραμε έδωσε ο Pauli το 1940:

Η στατιστική εξαρτάται από το spin των σωματίων.

Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

α) Όταν το spin s του σωμάτιου είναι αριθμός της μορφής

$$s = (2\ell + 1)\,\frac{1}{2}\,, \qquad \ell = 0, 1, 2, \ldots \text{ (ημιακέραιος)} \tag{9.31}$$

Το σύστημα υπακούει στη στατιστική F-D Τέτοια σωμάτια είναι πολλά, π.χ., ηλεκτρόνιο, πρωτόνιο, νετρόνιο, όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό νουκλεονίων, το νετρίνο κλπ.

β) Όταν το spin s των σωματίων είναι ακέραιος αριθμός

$$s = \ell\,, \quad \ell = 0, 1, 2, \ldots \quad \text{(ακέραιος)} \tag{9.32}$$

το σύστημα υπακούει στη στατιστική B–E. Τέτοια σωμάτια είναι τα πιόνια (π^+, π^-, π^0), το άτομο του $^4_2\mathrm{He}$, κάθε πυρήνας με άρτιο αριθμό νουκλεονίνων κλπ.

9.6. Μερικά παραδείγματα – Αέριο φωτονίων

Παράδειγμα 1: N σωμάτια σε δύο ενεργειακές στάθμες.

Χάρη εφαρμογής θα μελετήσουμε την περίπτωση N σωματίων τα οποία μπορούν να καταλάβουν δυο ιδιοκαταστάσεις με ενέργειες π.χ. $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon > 0$.

i) αν τα σωμάτια είναι φερμιόνια το πρόβλημα δεν έχει λύση εφόσον $N > 2$

ii) αν τα σωμάτια είναι διακρίσιμα μεταξύ τους, όπως στην περίπτωση του παραμαγνητικού υλικού, τότε

$$Z = [Z_1]^N \quad \text{με} \quad Z_1 = \sum_{\alpha=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_\alpha} = 1 + e^{-\beta\varepsilon} \tag{9.33α}$$

$$Z = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^N \quad , \quad \beta = \frac{1}{kT} \tag{9.33β}$$

iii) αν τώρα τα σωμάτια είναι μποζόνια προχωράμε ως εξής:

Επειδή τα σωμάτια είναι μη διακρίσιμα η μικροκατάσταση ορίζεται από n οποιαδήποτε σωμάτια στην κατάσταση με ενέργεια ε (το n εδώ ορίζεται πλή-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ρως την ενέργεια του συστήματος και κατά συνέπεια η μικροκατάσταση ταυτίζεται εδώ με τη μακροκατάσταση). Συνεπώς

$$P_r = P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT} \qquad \text{όπου} \qquad E_n = n\varepsilon + (N-n)0 = n\varepsilon$$

και

$$Z = \sum_{n=0}^{N} \left(e^{-\varepsilon/kT}\right)^n = \frac{e^{-\varepsilon(N+1)/kT} - 1}{e^{-\varepsilon/kT} - 1} \tag{9.34}$$

Βλέπουμε τη διαφορά από την προηγούμενη περίπτωση που τα σωμάτια ήταν διακρίσιμα. Ο μέσος αριθμός σωματίων στη στάθμη ε είναι

$$\langle n(\varepsilon) \rangle = \sum_{n=0}^{N} n P_n = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon} \tag{9.35}$$

(κοίταξε την εξ. (9.28β). Συνδυάζοντας τις (9.35) και (9.34) βρίσκουμε ότι:

$$\langle n(\varepsilon) \rangle = \left\{ \frac{1}{e^{\varepsilon/kT} - 1} - \frac{N+1}{e^{(N+1)\varepsilon/kT} - 1} \right\} \tag{9.36}$$

Όταν $T \to \infty$ $\langle n(\varepsilon) \rangle = N/2$, όπως άλλωστε περιμέναμε

Η πιο πάνω κατανομή δεν συμφωνεί με την κατανοή Boltzmann αλλά ούτε και με την κατανομή του παραμαγνητικού υλικού.

Παράδειγμα 2: Αέριο φωτονίων

Καθώς θα δούμε αργότερα η ακτινοβολία μέλανος σώματος, δηλαδή η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε ισορροπία μέσα σε μια κοιλότητα, μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σύστημα μποζονίων δηλ. σωματίων με σπιν 1 και μάζα 0. Ας υποθέσουμε ότι η ενέργεια που αντιστοιχεί στη συχνότητα ω_α δίνεται από τη σχέση

$$\varepsilon_{n_\alpha} = \hbar\omega_\alpha n_\alpha = \varepsilon^{(\alpha)} n_\alpha \qquad n_\alpha = 0, 1, 2, \ldots \tag{9.37}$$

$$\varepsilon^{(\alpha)} = \hbar\omega_\alpha$$

Επειδή τα φωτόνια συνεχώς απορροφούνται και εκπέμπονται η συνθήκη (9.23) δεν ισχύει, δηλ. το N μπορεί να παίρνει κάθε τιμή. Συνεπώς τα διάφορα n_α παίρνουν τιμές ανεξάρτητες μεταξύ τους. Συνεπώς η (9.25α) γίνεται

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$Z = \sum_{\{n_1, n_2, \ldots, n_\alpha, \ldots\}} \exp\left\{-\beta\left(\varepsilon^{(1)} n_1 + \varepsilon^{(2)} n_2 + \ldots + \varepsilon^{(\alpha)} n_\alpha + \ldots\right)\right\}$$

ή

$$Z = \sum_{\{n_1, \ldots, n_\alpha \ldots\}} \left(e^{-\beta\varepsilon^{(1)} n_1} e^{-\beta\varepsilon^{(2)} n_2} \ldots e^{-\beta\varepsilon^{(\alpha)} n_\alpha} \ldots\right) \qquad (9.38)$$

επειδή όμως τα n_α μεταβάλλονται ανεξάρτητα παίρνουμε

$$Z = \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon^{(1)} n_1}\right)\left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon^{(2)} n_2}\right) \ldots \left(\sum_{n_\alpha=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon^{(\alpha)} n_\alpha}\right) \ldots$$

ή

$$Z = \prod_{\alpha=1}^{\infty} \sum_{n_\alpha=0} e^{-\beta\varepsilon^{(\alpha)} n_\alpha} = \prod_{\alpha=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon^{(\alpha)}}} \qquad (9.39)$$

οπότε η σχέση $F = -kT \ln Z$ μας δίνει

$$F = kT \sum_{\alpha=1}^{\infty} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}\right) \qquad (9.40)$$

Έτσι, χωρίς τη συνθήκη (9.23) το πολύπλοκο άθροισμα (9.38) έγινε ένα απλό άθροισμα της μορφής (9.40). Ο υπολογισμός της συνάρτησης F θα γίνει στο κεφάλαιο 5, αφού το άθροισμα (9.40) μετατραπεί πρώτα σε ολοκλήρωμα. Εδώ απλά σημειώνουμε ότι

$$\langle n_\alpha \rangle = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon^{(\alpha)}} = kT \frac{\beta e^{-\beta\varepsilon^{(\alpha)}}}{1 - e^{-\beta\varepsilon^{(\alpha)}}}$$

ή

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon^{(\alpha)}} - 1} \qquad (9.41)$$

Η σχέση αυτή μας δίνει για το μέσο αριθμό $\langle N \rangle$ των φωτονίων

$$\langle N \rangle = \sum_\alpha \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha} - 1} \qquad (9.42)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Δηλαδή, παρόλο που ο αριθμός των φωτονίων δεν παραμένει σταθερός και επομένως δεν προσδιορίζεται, υπάρχει ένας μέσος αριθμό φωτονίων. Για να είναι πάντως οι (9.41) και (9.42) αποδεκτές θα πρέπει να ισχύει

$$e^{\beta\hbar\omega_\alpha} \geq 1$$

δηλαδή $\hbar\omega_\alpha / kT \geq 0$.

9.7. Κβάντωση σε ένα κουτί

Γνωρίζουμε από την Κβαντική Μηχανική πως αν ένα σύστημα είναι περιορισμένο ώστε να καταλαμβάνει πεπερασμένο όγκο έχει φάσμα διακριτό. Κατά συνέπεια η μικροκατάσταση r περιγράφεται από ένα σύστημα ακεραίων. Προς καλύτερη κατανόηση ας θεωρήσουμε την περίπτωση που N σωμάτια βρίσκονται μέσα σε ένα κουτί με αδιαπέρατα τοιχώματα. Τότε πρέπει να λύσουμε τη ΔΕ του Schrödinger για ένα σωμάτιο με την απαίτηση η κυματοσυνάρτηση να μηδενίζεται στην επιφάνεια του και έξω από αυτή.

Ας ξεκινήσουμε με την απλή περίπτωση που το σωμάτιο κινείται στη μία διάσταση. Τότε έχουμε

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\,\psi = \varepsilon\psi(x) \qquad (9.43)$$

όπου

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| < L/2 \\ \infty & |x| > L/2 \end{cases} \qquad (9.44)$$

ή

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \quad , \quad k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar^2} \quad , \quad |x| < L \qquad (9.45)$$

Η λύση πρέπει να είναι κανονικοποιημένη

$$\int_{-L/2}^{L/2} |\psi(x)|^2\, dx = 1 \qquad (9.46)$$

και να ικανοποιεί

$$\psi\left(\frac{L}{2}\right) = \psi\left(-\frac{L}{2}\right) = 0 \qquad (9.47)$$

Εφ' όσον το δυναμικό V(x) παραμένει αναλλοίωτο κάτω από τον μετασχηματισμό $x \to -x$, οι λύσεις μπορεί να επιλεγούν άρτιες ή περιττές.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η γενική λύση είναι

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx$$

1) Περιττές λύσεις (B = 0). Η συνθήκη 9.47 δίνει

$$k\frac{L}{2} = m\pi \quad , \quad m = 0, 1, 2.... \Rightarrow$$

ή

$$k = 2m\frac{\pi}{L} \quad , \quad \psi_m = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin 2m\frac{\pi}{L} \qquad (9.48a)$$

2) Άρτιες λύσεις A = 0 ⇒

$$k\frac{L}{2} = (2m+1)\frac{\pi}{2} \Rightarrow$$

$$k = (2m+1)\frac{\pi}{L} \quad , \quad \psi_m = \sqrt{\frac{2}{L}}\cos\frac{(2m+1)}{L}x \qquad (9.48b)$$

δηλαδή

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{n^2}{L^2} = \frac{h^2}{8mL^2}n^2 \qquad (9.49)$$

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{2L}}\left(e^{i n\frac{\pi}{L}x} + (-1)^{l+n}e^{-i n\frac{\pi}{L}x}\right) \qquad (9.50)$$

Από την (9.53) βρίσκουμε ότι ο αριθμός των καταστάσεων με ενέργεια από μηδέν μέχρι ε είναι

$$g = n = \frac{2L}{h}\sqrt{2m\varepsilon} = \frac{2L}{h}|p_x| \qquad (9.51)$$

Κατά συνέπεια η πυκνότητα των καταστάσεων μεταξύ $-p_x$ και p_x είναι ίση με

$$\frac{g}{2|p_x|} = \frac{L}{h} \qquad (9.52)$$

Έτσι θα έχουμε

$$\frac{dg}{dp_x} = \frac{L}{h}, \quad -\infty < p_x < +\infty \qquad (9.53)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Προχωρώντας ανάλογα στην περίπτωση που το σωμάτιο κινείται σε τρεις διαστάσεις μέσα σ' έναν όγκο $V = L^3$ παίρνουμε

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + k^2 \psi(\mathbf{r}) = 0 \qquad (9.54)$$

όπου

$$0 < x < a \quad , \quad 0 < y < b \quad , \quad 0 < z < c$$

Η εξίσωση γίνεται με τη μέθοδο του χωρισμού των μεταβλητών. Θέτοντας $\psi(\mathbf{r}) = X(x)\, Y(y)\, Z(z)$ οπότε βρίσκουμε

$$\frac{d^2X}{dx^2} + k_1^2 X = 0 \qquad (9.55\alpha)$$

$$\frac{d^2Y}{dy^2} + k_2^2 Y = 0 \qquad (9.55\beta)$$

$$\frac{d^2Z}{dz^2} + k_3^2 Z = 0 \qquad (9.55\gamma)$$

$$k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = k^2 \quad , \quad k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar} \qquad (9.56)$$

Προχωρώντας όπως πιο πάνω βρίσκουμε

$$k_1 = n_1 \frac{\pi}{a} \qquad k_2 = n_2 \frac{\pi}{b} \qquad k_3 = n_3 \frac{\pi}{c} \qquad (9.57)$$

δηλαδή

$$k^2 = \pi^2 \left(\left(\frac{n^1}{a} \right)^2 + \left(\frac{n^2}{b} \right)^2 + \left(\frac{n^3}{c} \right)^2 \right) \qquad (9.58)$$

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8m} \left(\left(\frac{n^1}{a} \right)^2 + \left(\frac{n^2}{b} \right)^2 + \left(\frac{n^3}{c} \right)^2 \right) \qquad (9.59)$$

όταν a, b, c όλα διαφορετικά δεν υπάρχει εκφυλισμός. Αν $a = b = c = V^{1/3}$ έχουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}\, n^2 \qquad (9.60)$$

Τώρα υπάρχει εκφυλισμός.

$n^2 = 3$

$(n_1, n_2, n_3) =$ (1, 1, 1) $\quad g = 1$

$n^2 = 6$ $\begin{cases}(2, 1, 1) & g = 3\\ (1, 2, 1)\\ (1, 1, 2)\end{cases}$

$n^2 = 9$ $\begin{cases}(2, 2, 1) & g = 3\\ (2, 1, 2)\\ (1, 2, 2)\end{cases}$

$n^2 = 11$ (3, 1, 1) κλπ. $\quad g = 3$

$n^2 = 12$ (2, 2, 2) $\quad g = 1$

$n^2 = 14$ $\begin{cases}(3, 2, 10) & g = 6\\ (3, 1, 2)\\ (2, 3, 1)\\ (1, 3, 2)\\ (2, 1, 3)\\ (2, 2, 3)\end{cases}$

η πιο πάνω σχέση γράφεται

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{8m\varepsilon}{h^2} \qquad (9.61)$$

Αν έχουμε N σωμάτιο με ενέργεια E το στατιστικό βάρος είναι όλοι οι συνδυασμοί (n_{i1}, n_{i2}, n_{i3}), $i = 1, 2 \ldots N$ με τον περιορισμό

$$\sum \left(n_{i1}^2 + n_{i2}^2 + n_{i3}^2\right) = \frac{8mEV^{2/3}}{h^2} \qquad (9.62)$$

Αν π.χ. έχουμε δυο σωμάτια με ενέργεια 15 ε θα πρέπει

$$\sum_{i=1}^{2} \left(n_{i1} + n_{i2} + n_{i3}\right)^2 = 15 \qquad (9.63)$$

οι δυνατές λύσεις είναι

$$W = g\,(2, 1, 1) \times g\,(2, 2, 1) = 9 \qquad (9.64)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ο υπολογισμός του στατιστικού βάρους είναι πολύ δύσκολος και θα υπολογιστεί προσεγγιστικά πιο κάτω. Εδώ σημειώνουμε ότι θα πάρει τη μορφή

$$W = f(N, EV^{2/3}) \tag{9.65a}$$

και η εντροπία

$$S = kg(N, EV^{2/3}) \quad , \quad g = \ell n\, W \tag{9.65β}$$

Άρα

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k\, g'(N, EV^{2/3})\, V^{2/3} \tag{9.66α}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = k\,\frac{2}{3} V^{-1/3}\, Eg'(N, EV^{2/3}) \tag{9.66β}$$

Άρα

$$P = \frac{\partial S/\partial V}{\partial S/\partial E} = \frac{2}{3}\, V^{-1} E$$

δηλαδή

$$PV = \frac{2}{3} E \tag{9.67}$$

δηλαδή η κβαντική λύση συμφωνεί με την μη κβαντική.

9.8. Πυκνότητα καταστάσεων

Για πληρέστερη περιγραφή θα πρέπει κανείς να εκτελέσει το πιο πάνω άθροισμα, το οποίο και εξαιρετικά δυσχερές. Για το λόγο αυτό θα προσεγγίσουμε το άθροισμα με ολοκλήρωμα. Από την εξ. 9.53 στη μια διάσταση βρίσκουμε.

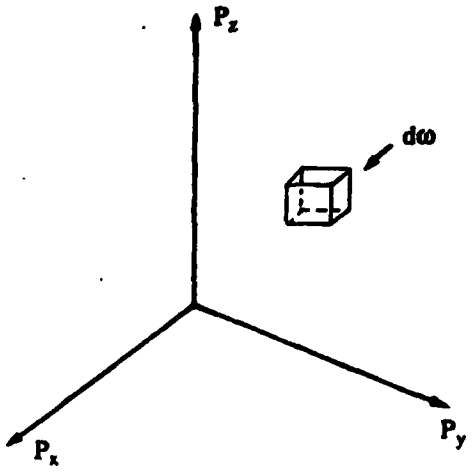
$$\sum_n \rightarrow dg = \frac{L dp_x}{h} \tag{9.68}$$

οπότε στις 3-διαστάσεις

$$dg = \frac{V\, dp_x\, dp_y\, dp_z}{h^3} \tag{9.69}$$

(κοίταξε σχ. 10.1)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 10.1 Παράσταση του στοιχειώδους «κουτιού» με όγκο $d\omega = dp_x\, dp_y\, dp_z$ στο χώρο των ορμών. Μας ενδιαφέρει ο αριθμός των ιδιοκαταστάσεων του σωματιδίου, που κινείται μέσα σε όγκο V, με ορμή στο «κουτί» $d\omega$ των ορμών.

Από τα πιο πάνω συνάγεται ότι ο αριθμός των καταστάσεων που είναι διαθέσιμες σε ένα σωμάτιο με ορμή **p** και **p** + **dp** και εντοπισμένο μεταξύ **r** και **r+dr** είναι

$$dg = \frac{d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{p}}{h^3} \qquad (9.70)$$

$$d^3\mathbf{r} = dx\, dy\, dz \quad , \quad d^3\mathbf{p} = dp_x\, dp_y\, dp_z \qquad (9.71)$$

Για N σωμάτια

$$dg = \frac{d^3\mathbf{p}\, d^3\mathbf{r}}{h^{3N}} \qquad (9.72)$$

όπου

$$d^3\mathbf{r} = d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 \ldots d^3\mathbf{r}_N$$
$$d^3\mathbf{p} = d^3\mathbf{p}_1\, d\mathbf{p}_2 \ldots d^3\mathbf{p}_N \qquad (9.73)$$

Οπότε το στατιστικό βάρος είναι

$$W = \frac{1}{N!}\,\frac{1}{h^{3N}} \iint d^3\mathbf{p}\, d^3\mathbf{r}$$

Αν υποθέσουμε ότι τα N-σωμάτια βρίσκονται παντού στον όγκο V

$$W = \frac{1}{N!}\,\frac{V^N}{h^{3N}} \int d^3\mathbf{p} \qquad (9.74)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

με την συνθήκη

$$p_1^2 + p_2^2 + p_N^2 = 2mE \qquad (9.75)$$

Το τελευταίο ολοκλήρωμα είναι τρισδιάστατο και παίρνει τη μορφή:

$$W = \frac{1}{N!}\frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N}\, 3N \int_0^{\sqrt{(2mE)}} p^{3N-1}\, dp \qquad (9.76)$$

όπου το C_{3N} εξαρτάται από την εξάρτηση από τις γωνίες ή

$$W \frac{1}{N!}\frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N}\, (2mE)^{3N/2} \qquad (9.77)$$

Με το γνωστό τέχνασμα βρίσκουμε (κοίταξε πρόβλημα 9.6)

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \qquad (9.78)$$

Άρα

$$W = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \qquad (9.79)$$

Ο παράγων $\frac{1}{N!}$ μπήκε επειδή τα σωμάτια δεν είναι διακρίσιμα (κοίταξε εδ. 10.1). Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Stirling βρίσκουμε

$$W = \left(\frac{Ve}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi meE}{3Nh^2}\right)^{3N/2} \qquad (9.80)$$

δηλαδή

$$S = Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} e + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi meE}{3Nh^2} \right\} \qquad (9.81)$$

και

$$U = E = N \left(\frac{3h^2}{4\pi me}\right) \left(\frac{1}{e}\frac{N}{V}\right)^{2/3} \exp\left(\frac{2}{3}\frac{S}{Nk}\right) \qquad (9.75)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Βλέπουμε μέσω του τύπου του Boltzman και της κβαντικής στατιστικής ότι η εσωτερική ενέργεια ορίζεται απολύτως. Η ποσότητα u_0 της εξ. 4.5β βρίσκεται ότι είναι

$$u_0 = \frac{3h^2}{4\pi m}\left(\frac{1}{e}\right)^{5/3} \qquad (9.82)$$

Στην περίπτωση που έχουμε εργοδικό κέλυφος, το στατιστικό βάρος είναι ο όγκος του σφαιρικού κελύφους με εσωτερική ακτίνα $2m\left(E-\frac{\Delta}{2}\right)$ και εξωτερική ακτίνα του $2m\left(E+\frac{\Delta}{2}\right)$. Προχωρώντας όπως πιο πάνω βρίσκουμε

$$W(N, V, E, \Delta) = \frac{V^3}{h^{3N}}\,\frac{1}{N!}\,\frac{(\pi)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}\left\{\left(2m\left(E+\frac{\Delta}{2}\right)\right)^{3N/2} - \left(2m\left(E-\frac{\Delta}{2}\right)\right)^{3N/2}\right\}$$

$$W(N, V, E, \Delta) \approx \frac{V^3}{h^{3N}}\,\frac{1}{N!}\,\frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}\,(2mE)^{3N/2}\,\frac{3N}{2}\,\frac{\Delta}{E} \qquad (9.83)$$

η εντροπία εξαρτάται από το πάχος Δ του κελύφους. Βρίσκουμε

$$S = Nk\left\{\ln\frac{V}{N}e + \frac{3}{2}\ln\frac{4\pi meE}{3Nh^2} + \frac{1}{N}\ln\frac{3N}{2} + \frac{1}{N}\ln\frac{\Delta}{E}\right\} \qquad (9.84)$$

η εντροπία είναι ανεξάρτητη του Δ μόνο αν $\frac{1}{N}\ln\frac{\Delta}{E} \underset{N\to\infty}{\to} 0$.

Με άλλα λόγια αν $(\Delta/E) \geq e^{-N}$, δηλαδή, το Δ δεν πρέπει να είναι πολύ μικρό.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Η ενέργεια ενός σχετικιστικού σωματίου που βρίσκεται μέσα σ' ένα κυβικό κουτί όγκου $V = L^3$ δίνεται από τη σχέση

$$\varepsilon = \frac{\hbar c}{2L}\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right)^{1/2}$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός. Να βρεθεί η καταστατική εξίσωση ενός συστήματος N τέτοιων σωματίων.

2. Τρία μη διακρίσιμα σωμάτια κατέχουν τις στάθμες 4, 6 και 8 του ενεργειακού τους φάσματος του σχ. 9.1. Να κατασκευαστεί η κυματοσυνάρτηση του συστήματος.

3. Να υπολογιστεί η εντροπία, η ενέργεια και η θερμοχωρητικότητα C_V του συστήματος του παραδείγματος 1 του εδαφίου 9.6. Να μελετηθεί η συμπεριφορά του C_V κοντά στην θερμοκρασία $T = 0°$ K. Επίσης να υπολογίσετε τη σχετική διασπορά $(\Delta n) / \langle n \rangle$ του πληθυσμού της στάθμης ε.

4. Θεωρείστε ένα «αέριο» από δύο ελεύθερα σωμάτια A και B σε θερμοκρασία T. Κάθε σωμάτιο μπορεί να βρεθεί σε μια από τις τρεις κβαντικές καταστάσεις ψ_0, ψ_1 και ψ_2 με αντίστοιχες ενέργειες $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = 1$ και $\varepsilon_2 = 2$ μονάδες ενέργειας. Να συμπληρωθούν οι πίνακες I και II και να υπολογιστεί η συνάρτηση επιμερισμού για το αέριο όταν

i) Τα A και B είναι διακρίσιμα ($A \neq B$)

ii) Τα A και B είναι μη διακρίσιμα μποζόνια ($A = B$).

iii) Τα A και B είναι μη διακρίσιμα φερμιόνια ($A = B$).

ΠΙΝΑΚΑΣ I

r	ψ_0	ψ_1	ψ_2	E_r
0	0	0	0	
1	2	1	3	
2	2	0	1	
3	1	2	0	
	1	1	1	
	1	0	2	

ΠΙΝΑΚΑΣ II

E_r	g_r

Ο δείκτης r = 0, 1, 2, ... μετράει τις μικροκαταστάσεις {r} του συστήματος. E_r είναι η ενέργεια της μικροκατάστασης r, ενώ g_r είναι ο εκφυλισμός της στάθμης E_r.

5. Ένα σύστημα αποτελείται από N διακρίσιμους αρμονικούς ταλαντωτές του δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Το ενεργειακό φάσμα του καθενός ταλαντωτή δίνεται από τη σχέση $\varepsilon_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, όπου n = 0, 1, 2, ...

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

i) Να υπολογιστεί η συνάρτηση επιμερισμού Z_N του συστήματος.

ii) Να υπολογιστεί ο μέσος αριθμός κατάληψης μιας ενεργειακής στάθμης του συστήματος. Να εξεταστεί αν ο αριθμός αυτός παρουσιάζει μέγιστο.

iii) Για N >> να αποδειχθεί ότι η συνάρτηση επιμερισμού μπορεί να γραφεί με τη μορφή

$$Z_N = \int_0^\infty g(\varepsilon)\, e^{-\beta\varepsilon}\, d\varepsilon$$

και να βρεθεί η μορφή της συνάρτησης εκφυλισμού g (ε).

6. Θεωρείστε ότι σε έναν n–διάστατο χώρο ο όγκος ω μιας σφαίρας ακτίνας R θα είναι

$$\omega = \int \cdots \int \prod_{i=1}^{n} (dx_i) = C_n R^n$$

όπου η σταθερά C_n θα εξαρτάται από τις διαστάσεις του χώρου, και

$$0 \le \sum_{i=1}^{n} x_i^2 \le R^2$$

Να υπολογιστεί η σταθερά C_n.

Υπόδειξη: Χρησιμοποιώντας τη σχέση

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx = \pi^{1/2}$$

αποδείξτε στη συνέχεια ότι

$$\pi^{n/2} = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int \exp\left[-\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right] \prod_{i=1}^{n} (dx_i) = \int_0^\infty \exp\left(-R^2\right) n\, C_n\, R^{n-1}\, dR)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10
ΤΟ ΚΛΑΣΙΚΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Στο κεφάλαιο αυτό θα υποθέσουμε ότι το αέριο που εξετάζουμε όχι μόνο είναι ιδανικό, δηλαδή η αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματίων του είναι αμελητέα, αλλά ότι είναι και *κλασικό*. Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια που μπορεί να πάρει κάθε σωματίδιο είναι συνεχής. Στην πραγματικότητα θα μπορούσαμε να πούμε ότι το αέριο είναι κβαντισμένο μέσα σε ένα *μεγάλο κουτί* (διαστάσεων ...μερικών ετών φωτός!). Τότε οι ιδιοενέργειες του συστήματος πλησιάζουν όσο κοντά θέλουμε (στο όριο $V \to \infty$ γίνονται συνεχείς) όπως φαίνεται από τη σχέση (9.8α). Θα μπορούσαμε λοιπόν να πούμε ότι *το σύστημα είναι κλασικό όταν ο αριθμός των ιδιοκαταστάσεων που είναι διαθέσιμες στα σωμάτιά του είναι πολύ μεγαλύτερος από τον αριθμό των σωματίων N* (παρόλο που $N \approx 10^{23}$, δηλαδή πολύ μεγάλο). Το αέριο περιγράφεται καθώς ξέρουμε πλήρως όταν γνωρίζουμε τη συνάρτηση επιμερισμού. Καθώς αναφέρθηκε ήδη ο υπολογισμός του αθροίσματος 9.16 είναι πολύ δύσκολος. Στην κλασική όμως προσέγγιση μια πολύ καλή εκτίμηση του αθροίσματος αυτού μπορεί εύκολα να γίνει.

10.1. Η συνάρτηση επιμερισμού του κλασικού τελείου αερίου

Πριν προχωρήσουμε στον υπολογισμό αυτό θα εξετάσουμε μερικές απλές ειδικές περιπτώσεις

i) $N = 1$. Στην περίπτωση αυτή $Z = Z_1 = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i}$ (κοίταξε 9.25α).

ii) $N = 2$. Διακρίνουμε δυο υποπεριπτώσεις.

1. Τα δύο σωμάτια καταλαμβάνουν την ίδια ιδιοκατάσταση με ενέργεια ε_i. Τότε η μικροκατάσταση r ορίζεται πλήρως όταν είναι γνωστή η ιδιοκατάσταση i που καταλαμβάνουν τα μόρια. Δηλαδή

$$Z_2' = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta 2\varepsilon_i} \quad , \quad (E_r = \varepsilon_i + \varepsilon_i = 2\varepsilon_i)$$

2. Τα δυο σωμάτια καταλαμβάνουν διαφορετικές στάθμες. Τότε η μικροκατάσταση r καθορίζεται από το ζεύγος i και j των ιδιοκαταστάσεων και $E_r = \varepsilon_i + \varepsilon_j$, $i \neq j$

$$Z_2'' = \sum_{i \neq j}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i + \varepsilon_j)}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επειδή όμως σύμφωνα με τα λεχθέντα στο εδ. 9.4 η μικροκατάσταση στην οποία το σωμάτιο ① βρίσκεται στην στάθμη i και το ② στην στάθμη j δεν διαφέρει από εκείνη που το ② βρίσκεται στην i και το ① στην j, η πιο πάνω έκφραση δεν είναι σωστή. Δηλαδή εφόσον τα σωμάτια είναι μη διακρίσιμα θα πρέπει να γράψουμε

$$Z_2'' = \frac{1}{2!}\sum_{i \neq j}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i+\varepsilon_j)}$$

οπότε

$$Z_2 = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-2\beta\varepsilon_i} + \frac{1}{2!}\sum_{i \neq j}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i+\varepsilon_j)}$$

Παρατηρούμε τώρα ότι:

$$(Z_1)^2 = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i}\sum_{j=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_j} = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta 2\varepsilon_i} + \sum_{i \neq j}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i+\varepsilon_j)}$$

Συνεπώς διαπιστώνουμε ότι:

$$Z_2 \neq (Z_1)^2$$

πράγμα που δεν μας εκπλήσσει αφού τα σωμάτια είναι μη διακρίσιμα μεταξύ τους. Παρατηρούμε τώρα ότι βάζοντας $Z_2 = (Z_1)^2$ κάνουμε λάθος κατά ένα Παράγοντα 2! στους όρους της συνάρτησης επιμερισμού που τα σωμάτια καταλαμβάνουν διαφορετικές στάθμες. Η προσέγγιση αυτή είναι πολύ άσχημη. Ας υποθέσουμε όμως ότι επιμένουμε να εκφράζουμε την Z_2 συναρτήσει της Z_1 και γράφουμε

$$Z_2 = \frac{1}{2!}(Z_1)^2 = \frac{1}{2}\sum_{i} e^{-2\beta\varepsilon_i} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} e^{-\beta(\varepsilon_i+\varepsilon_j)}$$

μη ορθός όρος — σωστός όρος

δηλαδή τώρα ο πρώτος όρος είναι λάθος αλλά ο δεύτερος είναι σωστός. Πειράζει το λάθος; Όχι, αν το αέριο είναι κλασικό! Κι αυτό γιατί εφόσον τα σωμάτια είναι πολύ λίγα σε σχέση με τις ιδιοκαταστάσεις που μπορούν να καταλάβουν, η πιθανότητα να απαντήσουμε δυο σωμάτια στην ίδια ιδιοκατάσταση είναι αμελητέα.

Άρα με αρκετά μεγάλη ακρίβεια μπορούμε να γράψουμε

$$Z_2 \approx \frac{Z_1 Z_1}{2!} = \frac{(Z_1)^2}{2!} \qquad (10.1)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αν τώρα έχουμε N σωμάτια (N ~ 10^{23} δηλ. πολύ μεγάλο) η ακριβής κατασκευή της Z (T, N, V) είναι πολύ δύσκολη αλλά με μεγάλη ακρίβεια μπορούμε να γράψουμε, όπως και παραπάνω

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!}(Z_1(T, V))^N \qquad (10.2)$$

Επειδή η μόνη διόρθωση που μπαίνει στην εξ. (5.69) για να πάρουμε την πιο πάνω εξίσωση (10.2) είναι ο παράγοντας 1/N! μπορούμε να πούμε *ότι στην κλασική στατιστική φαίνεται σαν τα σωμάτια να είναι διακρίσιμα.*

Η απλή εξίσωση (10.2) δεν λογαριάζει βέβαια σωστούς όρους με $n_i > 1$, οι οποίοι όμως ούτως ή άλλως είναι αμελητέοι.

Πριν υπολογίσουμε την Z_1 για το κλασικό αέριο μπορούμε να καταλήξουμε σε μερικά γενικά συμπεράσματα, χρησιμοποιώντας τα παραπάνω. Έτσι, χρησιμοποιώντας την (10.2) και την (9.28β) έχουμε:

$$\langle n_s \rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s} = -\frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \varepsilon_s} = -\frac{N}{\beta}\frac{\frac{\partial}{\partial \varepsilon_s}\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{Z_1}$$

οπότε

$$\langle n_s \rangle = \frac{N}{Z_1}e^{-\beta\varepsilon_s} \qquad \begin{pmatrix}\text{κατανομή}\\ \text{Boltzmann}\end{pmatrix} \qquad (10.3)$$

Η ποσότητα $\langle n_s \rangle$ για δοσμένη θερμοκρασία ελαττώνεται, όπως βλέπουμε, με την ενέργεια ε_s.

Στην περίπτωση που υπάρχει εκφυλισμός η Z_1 θα υπολογίζεται από την σχέση

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \sum_{\varepsilon_i} g(\varepsilon_i)e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (10.4)$$

Η ενέργεια ε_i μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από την κίνηση του κέντρου μάζας και από την σχετική κίνηση των σωματίων ως προς το κέντρο μάζας. Ας υποθέσουμε ότι οι ιδιοκαταστάσεις του κέντρου μάζας χαρακτηρίζονται από τον δείκτη s και της σχετικής κίνησης από τον δείκτη ℓ, δηλ. $i \leftrightarrow (s, \ell)$

Τότε εφόσον δεν υπάρχει αλληλεπίδραση έχουμε

$$\varepsilon_r = \varepsilon_s^{\mu\varepsilon\tau.} + \varepsilon_\ell^{\varepsilon\sigma.} \qquad (10.5)$$

οπότε η Z_1 γράφεται

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$Z_1 = \sum_s \sum_\ell \exp\left\{-\beta\left(\varepsilon_s^{\mu\varepsilon\tau.} + \varepsilon_\ell^{\varepsilon\sigma.}\right)\right\}$$

$$= \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s^{\mu\varepsilon\tau.}} \sum_\ell e^{-\beta\varepsilon_\ell^{\varepsilon\sigma.}} = Z_1^{\mu\varepsilon\tau.} \cdot Z_1^{\varepsilon\sigma.} \qquad (10.6)$$

όπου

$$Z_1^{\mu\varepsilon\tau.} = \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s^{\mu\varepsilon\tau.}} \quad \left(\text{η ίδια για κάθε αέριο}\right) \qquad (10.7)$$

$$Z_1^{\varepsilon\sigma.} = \sum_\ell e^{-\beta\varepsilon_\ell^{\varepsilon\sigma.}} \quad \left(\text{μπορεί να διαφέρει από αέριο σε αέριο}\right) \qquad (10.8)$$

Η εσωτερική ενέργεια και άρα και η $Z_1^{\varepsilon\sigma.}$ που ποικίλλει από το ένα είδος αερίου σε άλλο, θα υπολογιστεί σε ορισμένες περιπτώσεις αργότερα.

Προς το παρόν θα ασχοληθούμε με τον υπολογισμό της $Z_1^{\mu\varepsilon\tau.}$ η οποία έχει την ίδια μορφή για όλα τα κλασικά ιδανικά αέρια.

Χρησιμοποιώντας την (9.69) θα έχουμε λοιπόν για την (10.7)

$$(Z_1)_{\mu\varepsilon\tau.} = \frac{V}{h^3}\int e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{p})}\, d^3\mathbf{p} \qquad (10.9)$$

Υποθέτοντας ότι το σύστημα έχει σφαιρική συμμετρία, δηλαδή ότι $\varepsilon = \varepsilon(|\mathbf{p}|)$ βρίσκουμε παραπέρα χρησιμοποιώντας σφαιρικές συντεταγμένες στο χώρο των ορμών

$$(Z_1)_{\mu\varepsilon\tau.} = \frac{V}{h^3}\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{+1} p^2 e^{-\beta\varepsilon(p)}\, dp\, d\varphi\, d\cos\theta = \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2 e^{-\beta\varepsilon(p)}\, dp \qquad (10.9\beta)$$

Στην περίπτωση ενός μη σχετικιστκού αερίου θα έχουμε $\varepsilon = \mathbf{p}^2/2m$, οπότε η παραπάνω σχέση γίνεται

$$(Z_1)_{\mu\varepsilon\tau.} = \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2 e^{-\beta p^2/2m}\, dp = \frac{4\pi V}{h^3}(2mkT)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\xi^2}\xi^2\, d\xi \qquad (10.11)$$

όπου $\xi = p/(2mkT)^{1/2}$. Το τελευταίο ολοκλήρωμα* είναι ίσο με $\sqrt{\pi}/4$.

* κοίταξε εδάφιο 10.3

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εάν δεν χρησιμοποιήσουμε σφαιρικές συντεταγμένες στο χώρο των ορμών, τότε το ολοκλήρωμα (10.15α) υπολογίζεται ως εξής

$$(Z_1)_{\mu\varepsilon\tau.} = \frac{4\pi V}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2/2m}dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_y^2/2m}dp_y = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_y^2/2m}dp_z = \frac{V}{h^3}I^3 \qquad (10.12)$$

όπου

$$I = \int_{-0}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2/2mkT}dp_x = \sqrt{2mkT}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}d\xi \qquad (10.13)$$

με ξ όπως και προηγούμενα. Το τελευταίο ολοκλήρωμα είναι γνωστό ως ολοκλήρωμα Poisson και είναι ίσο με $\sqrt{\pi}$, δηλαδή

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}d\xi = 2\int_{0}^{\infty} e^{-\xi^2}d\xi = \sqrt{\pi} \qquad (10.14)$$

Άρα οι (10.11) και (10.12α) μας δίνουν

$$(Z_1)_{\mu\varepsilon\tau.} = \frac{V}{h^3}(2\pi kmT)^{3/2} \qquad (10.15)$$

Συνεπώς η συνάρτηση επιμερισμού Z(T, V, N) είναι

$$Z = (T, V, N) = \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}\right]^N \left[Z_1^{\varepsilon\sigma.}(T)\right]^N \qquad (10.16\alpha)$$

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Stirling βρίσκουμε παραπέρα

$$Z = (T, V, N) = \left\{\frac{eV}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right\}^N \left[Z_1^{\varepsilon\sigma.}(T)\right]^N$$

Δουλεύοντας με τον ίδιο τρόπο για το πλήρες σχετικιστικό αέριο, ε = |p| c, βρίσκουμε.

$$(Z_1)_{\mu\varepsilon\tau.} = 8\pi V\left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \qquad (10.17)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Θα πρέπει βέβαια να σημειώσουμε ότι (σε αντίθεση με την παραπάνω εύκολη μάλλον περίπτωση) στη γενική περίπτωση όπου η ενέργεια ε είναι της μορφής

$$\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \tag{10.18}$$

δηλαδή υπάρχει εξάρτηση και από τις χωρικές συντεταγμένες η συνάρτηση επιμερισμού ενός σωματίου βρίσκεται με την βοήθεια της (10.9) από την σχέση

$$Z_1 = \frac{1}{h^3}\int e^{-\beta\varepsilon(p,\,r)} d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{p} \tag{10.19}$$

δηλαδή δεν μπορούμε να κάνουμε εύκολα την ολοκλήρωση ως προς τις χωρικές συντεταγμένες όπως έγινε στην (10.8) (κύταξε άσκηση 3).

Εάν θεωρήσουμε το ιδανικό αέριο σαν ένα σύστημα που κινείται στον 3N–διάστατο φασικό χώρο και προσπαθήσουμε να υπολογίσουμε τη συνάρτηση επιμερισμού από ευθείας από τη σχέση

$$Z(T, V, N) = \int_0^\infty \frac{dg(\varepsilon)}{d\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \tag{10.20}$$

όπου g ο εκφυλισμός της ενεργειακής στάθμης ε του συστήματος, τότε για να πάρουμε τη σχέση (10.16α) θα πρέπει να έχουμε

$$\frac{dg(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{\varepsilon^{3N/2-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!} \tag{10.21}$$

δηλαδή

$$g(\varepsilon) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{\varepsilon^{3N/2}}{(3N/2)!}$$

Πριν τελειώσουμε το εδάφιο αυτό ας προσπαθήσουμε να δούμε πόσο κατοχυρωμένοι είμαστε στην αντικατάσταση αθροισμάτων της μορφής (10.8) από ολοκληρώματα. Από τη σχέση (9.60) βρίσκουμε ότι η απόσταση δυο διαδοχικών ενεργειακών σταθμών για n = 10 είναι της τάξης

$$\Delta E \approx 11\,\frac{h^2}{8mV^{2/3}}$$

Θεωρώντας ότι $m \sim 10^{-27}$ gr (μάζα ηλεκτρονίου) και $V \sim 10^{-12}$ cm^3 που είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ένας πάρα πολύ μικρός όγκος) παίρνουμε

$$\Delta E \sim 10^{-17} \text{ erg.}$$

Μέσα από τη σχέση $\Delta E = kT$ βρίσκουμε ότι αυτό αντιστοιχεί σε $T \sim 10^{-1}$ °K. Είμαστε λοιπόν αρκετά κατοχυρωμένοι στην αντικατάσταση που αναφέραμε, αρκεί να μην είμαστε σε πολύ χαμηλές περιοχές θερμοκρασίας.

10.2 Η θερμοδυναμική του τελείου αερίου

Από την στατιστική επιμερισμού που υπολογίσαμε στο προηγούμενο εδάφιο μέσω της Στατιστικής Μηχανικής, προκύπτουν όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του τελείου αερίου. Πράγματι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz θα είναι ίση με

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \left\{ \frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} Z_1^{\varepsilon\sigma.} \right\}$$

ή

$$F = -NkT - NkT \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} Z_1^{\varepsilon\sigma.}(T) \right\} \qquad (10.22)$$

Η F έχει όντως τη μορφή εκτατικής ποσότητας, όπως θα έπρεπε να συμβαίνει (κοίταξε εδάφιο 4.3). Σημειώστε ότι αν έλειπε ο όρος N! στην (10.2) τότε η F δεν θα ήταν πια εκτατική.

Η πίεση P του αερίου είναι ίση με

$$P = -F_V = \frac{NkT}{V} \qquad (10.23)$$

δηλαδή

$$PV = NkT$$

Σημειώστε ότι η καταστατική εξίσωση του τελείου αερίου δεν εξαρτάται από την $Z_1^{\varepsilon\sigma.}$ (μιας και η τελευταία εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και όχι απ' τον όγκο). Κατά συνέπεια είναι η ίδια για όλα τα τέλεια αέρια.

Για την εντροπία θα έχουμε

$$S = -F_T = \frac{5}{2}kN + kN \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\} - \frac{dF^{\varepsilon\sigma.}}{dT} \qquad (10.24)$$

όπου $F^{\varepsilon\sigma.} = -NkT \ln Z_1^{\varepsilon\sigma.}(T)$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα

$$C_P = \frac{5}{2} Nk + \frac{d}{dT}\left(NkT^2 \frac{d\ell n\, Z_1^{\varepsilon\sigma.}}{dT} \right) \qquad (10.25\alpha)$$

$$C_V = \frac{3}{2} Nk + \frac{d}{dT}\left(NkT^2 \frac{d\ell n\, Z_1^{\varepsilon\sigma.}}{dT} \right) \qquad (10.25\beta)$$

$$C_P - C_V = Nk$$

Για την εσωτερική ενέργεια U του αερίου θα έχουμε επίσης

$$U = F + TS = \frac{3}{2} NkT + NkT^2 \frac{d \ln Z_1^{\varepsilon\sigma.}}{dT} \qquad (10.26)$$

Σημειώστε ότι η μέση ενέργεια του αερίου θα είναι

$$\langle E \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle \varepsilon_i = \frac{N}{Z_1} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{3}{2} NkT + NkT^2 \frac{\partial \ln Z_1^{\varepsilon\sigma.}}{\partial T} \qquad (10.27)$$

Δηλαδή επιβεβαιώνουμε ότι $\langle E \rangle = U$. Είναι προφανές βέβαια ότι η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται από την εσωτερική κίνηση των μορίων του αερίου και μπορεί να αλλάζει από αέριο σε αέριο. Μερικές τέτοιες περιπτώσεις θα εξετάσουμε στο κεφάλαιο 11.

Ας περιοριστούμε τώρα στην ειδική περίπτωση που δεν υπάρχει εσωτερική κίνηση των μορίων, δηλαδή $Z_1^{\varepsilon\sigma.} = 1$. Τότε επαναβρίσκουμε τις γνωστές σχέσεις $U = 3/2\ NkT$ και $C_V = 3/2\ Nk$. Η εξ. (10.24) δίνει επίσης

$$S = kN \left\{ \frac{5}{2} + \ln\left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\} \qquad (10.28)$$

Αυτή η περίφημη εξίσωση των Sackur–Tetrode. Υπογραμμίζουμε ότι έχει την σωστή εκτατική ιδιότητα, με την έννοια ότι αν χωρίσουμε το σύστημα σε δύο τμήματα που χαρακτηρίζονται από τις μεταβλητές (N_1, V_1, T) και (N_2, V_2, T) τότε

$$S_1 + S_2 = \left\{ \frac{5}{2} + \ln \frac{V_1}{N_1} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\} N_1 k + \left\{ \frac{5}{2} + \ln \frac{V_2}{N_2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\} N_2 k$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αλλά

$$\frac{V_1}{N_1}=\frac{V_2}{N_2}=\frac{V}{N}$$

οπότε

$$S_1+S_2=\left\{\frac{5}{2}+\ln\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right\}(N_1+N_2)k=S$$

Χωρίς τον όρο N! στην εξίσωση (10.2) θα βρίσκαμε

$$S=\left\{\frac{5}{2}+\ln\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]\right\}kN$$

Τώρα όμως ισχύει $S_1 + S_2 \neq S$. Χωρίς τον παράγοντα N! έχουμε λοιπόν το λεγόμενο παράδοξο του Gibbs (αύξηση της εντροπίας κατά την ανάμιξη δυο τελείως ίδιων αερίων, κοίταξε εδάφιο 3.7).

Σημειώνουμε ότι στη στατιστική μηχανική η ελεύθερη ενέργεια που σχετίζεται με την μεταφορική κίνηση δίνεται από την σχέση

$$F=-NkT-NkT\ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right\} \qquad (10.29)$$

δηλαδή, συγκρίνοντας με την (4.10), έχουμε

$$C_2=\ln\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}+\frac{5}{2} \qquad (10.30)$$

Η στατιστική μηχανική λοιπόν δεν έχει αυθαίρετες σταθερές καθόσον τόσο η F όσο και η S ορίζονται απόλυτα μέσα από τις σχέσεις

$$F=-kT\ln Z\ ,\quad S=-k\sum_r P_r\ln P_r$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

10.3. Κριτήρια της κλασικής προσέγγισης

Είδαμε στα προηγούμενα ότι ένα αέριο είναι κλασικό όταν οι διαθέσιμες ιδιοκαταστάσεις είναι πολύ περισσότερες από τον αριθμό των σωματίων του. Θα θέλαμε να κάνουμε κάπως πιο ποσοτική την δήλωση αυτή.

Από την σχέση (10.3) βρίσκουμε ότι

$$\langle n_s \rangle = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta \varepsilon_s^{\mu\varepsilon\tau.}} = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \exp\left(-\beta \varepsilon_s^{\mu\varepsilon\tau.}\right) \qquad (10.31)$$

Για να είναι το αέριο κλασικό θα πρέπει επομένως να ισχύει

$$\langle n_s \rangle << 1 \qquad (10.32)$$

Επειδή όμως αυτό θα πρέπει να ισχύει για κάθε ιδιοκατάσταση s θα πρέπει

$$\xi << 1, \qquad \text{όπου} \quad \xi = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \qquad (10.33)$$

Αυτό συμβαίνει αν:

i) Τα κβαντικά φαινόμενα είναι τελείως αμελητέα (h = 0). (Γι' αυτό φέρει και το όνομα κλασικό). Ξέρουμε όμως ότι τα κβαντικά φαινόμενα δεν μπορούν να αγνοηθούν τελείως, δηλαδή $h \neq 0$.

ii) Έχουμε χαμηλή πυκνότητα, δηλαδή πολύ μικρό N/V ή υψηλή θερμοκρασία (ή και τα δυο).

Συνεπώς τα συνηθισμένα αέρια σε υψηλές συγκεντρώσεις ή χαμηλές θερμοκρασίες αποκλίνουν από το κλασικό αέριο. Επίσης αποκλίσεις σημειώνονται όταν μπορούν να διεγερθούν οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας.

Παράδειγμα 1

Θα θεωρήσουμε το αέριο ήλιο $\left({}_2^4\mathrm{He}\right)$. Σε κανονικές συνθήκες $T \approx 300°K$ και P = 1 Atm έχουμε $N/V \approx 10^{26}$ μόρια/m^3 και $h/\sqrt{2\pi mkT} = 5.6 \times 10^{-11}$ m, δηλαδή $\xi = 1.8 \times 10^{-5}$ δηλ. ικανοποιείται η σχέση (10.33) και το αέριο είναι κλασικό.

Αντίθετα, στο σημείο υγροποίησης του ^{4}He, δηλαδή $T = 4.2°$ K, βρίσκουμε $N/V \approx 2 \times 10^{30}$ μόρια/m^3 και $h/\sqrt{2\pi mkT} \approx 4.5 \times 10^{-10}$ m, δηλαδή $\xi \approx 180 > 1$, οπότε η συνθήκη (10.32) δεν ισχύει. Το σύστημα στην περίπτωση αυτή δεν είναι κλασικό.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

10.4. Η κατανομή Maxwell–Boltzmann

Από την εξ. (10.3) βρίσκουμε ότι η πιθανότητα να είναι κατειλημμένη η ιδιοκατάσταση ψ_s με ενέργεια ε_s είναι

$$P_s = \frac{\langle n_s \rangle}{N} = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta\varepsilon_s} \qquad (10.34)$$

Συνεπώς η πιθανότητα κατάληψης της ιδιοκατάστασης ψ_s μειώνεται εκθετικά όσο αυξάνει η ενέργειά της.

Η σχετική μέση πιθανότητα κατάληψης των σταθμών s και r δίνεται από τη σχέση

$$Rr/s = e^{-\Delta E/kT} \quad , \quad \Delta E = \varepsilon_r - \varepsilon_s$$

Σχήμα 10.2 Σε θερμοκρασία T = 300°K η κάτω **στάθμη έχει πιθανότητα κατάληψης 50 φορές** μεγαλύτερη από την πάνω.

π.χ. στην θερμοκρασία T = 300°K (δηλ. $kT \approx 4.14 \times 10^{-21}$ J) και $\Delta E = 0.1$ eV = 1.6×10^{-20} J βρίσκουμε ότι (κοίταξε σχήμα 10.2)

$$R_{r/s} \approx 2\%$$

δηλαδή η ανώτερη στάθμη έχει 50 φορές μικρότερη πιθανότητα να καταληφθεί από την κατώτερη. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ο λόγος $R_{r/s}$ γίνεται ακόμα μικρότερος. Φυσικά όταν η θερμοκρασία γίνεται υψηλή ($kT >> 0.1$ eV) ο λόγος $R_{r/s}$ τείνει προς την μονάδα, κάθε μια όμως από τις πιθανότητες γίνεται πολύ μικρή. Στα πιο πάνω υποθέσαμε ότι το φάσμα ιδιοτιμών ε_s είναι διακεκριμένο (μη συνεχές), πράγμα που θεωρητικά είναι εντάξει αν θεωρήσουμε ένα σωμάτιο αερίου κβαντισμένο σε πολύ μεγάλο όγκο. Πρακτικά όμως το φάσμα είναι συνεχές. Άλλωστε αυτό μας συμφέρει μιας και συνήθως τα ολοκληρώματα είναι απλούστερα από τα αθροίσματα.

Θα πρέπει λοιπόν να τροποποιηθεί κατάλληλα η εξίσωση (10.34). Αντί λοιπόν για την αρχική ερώτηση, τώρα ρωτάμε το εξής:

Ποια είναι η πιθανότητα να βρεθεί ένα σωμάτιο κάπου στο δοχείο όγκου V και να έχει ορμή μεταξύ **p** και **p** + d**p**;

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις (9.69) και (10.34) θα έχουμε (κοίταξε εδάφιο 1.9).

$$d\Gamma(\mathbf{p}) = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta\varepsilon(p)} \frac{V}{h^3} d^3\mathbf{p} \qquad (10.35)$$

Παρατηρούμε ότι η ποσότητα

$$f_3(\mathbf{p}) = \frac{d\Gamma}{d^3\mathbf{p}} = \frac{1}{Z_1} \frac{V}{h^3} e^{-\beta\varepsilon(p)} \qquad (10.36)$$

ικανοποιεί τη σχέση

$$\int f_3(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p} = 1$$

δηλαδή η $f_3(\mathbf{p})$ έχει το νόημα κατανομής πιθανότητας.

Αν έχουμε σφαιρική συμμετρία, δηλαδή αν $\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon(|\mathbf{p}|)$, τότε συμφέρει να εκφράσουμε την ορμή $\mathbf{p}$ σε σφαιρικές συντεταγμένες p, θ, φ και να ολοκληρώσουμε ως προς φ και θ αφού δεν μας ενδιαφέρει η διεύθυνση του ανύσματος $\mathbf{p}$*. Παίρνουμε τότε στη θέση της (10.35)

$$d\Gamma = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 \frac{e^{-\beta\varepsilon(p)}}{Z_1} dp \qquad (10.37)$$

και στη θέση της (10.36)

$$f(p) = \frac{V}{h^3} 4\pi\, p^2 \frac{e^{-\beta\varepsilon(|p|)}}{Z_1} \quad , \quad 0 < p < \infty \qquad (10.38)$$

Τέλος λύνοντας τη σχέση $\varepsilon = \varepsilon(|\mathbf{p}|)$ ως προς p μπορούμε να βρούμε τη σχέση

$$p = p(\varepsilon)$$

οπότε

$$dp = p'(\varepsilon)\, d\varepsilon \quad , \quad p'(\varepsilon) = \frac{dp}{d\varepsilon}$$

Άρα αν γράψουμε

$$d\Gamma = f(\varepsilon)\, d\varepsilon \quad \text{ή} \quad f(\varepsilon) = \frac{d\Gamma}{d\varepsilon}$$

---

* Κοίταξε για μια λεπτομερέστατη ανάλυση Ι.Δ. Βέργαδου, Στοιχεία Κινητικής Θεωρίας Αερίων, σελ. 52–53.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

βρίσκουμε ότι

$$f(\varepsilon) = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2(\varepsilon) \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Z_1} p'(\varepsilon) \ , \quad 0 < \varepsilon < \infty \qquad (10.39)$$

θα εξειδικεύσουμε τώρα τα πιο πάνω σε δυο ειδικές περιπτώσεις.

Περίπτωση 1: Μη σχετικιστικό αέριο.

Για ένα τέτοιο αέριο ισχύουν οι σχέσεις

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \ , \quad p = \sqrt{2m\varepsilon} \ , \quad p' = \frac{\sqrt{2m}}{2} \varepsilon^{-1/2}$$

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}$$

(Κοίταξε εξ. 10.15). Βρίσκουμε επομένως

$$f_3(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-p^2/2mkT} \ , \quad -\infty < \mathbf{p} < \infty \qquad (10.40\alpha)$$

$$f(p) = \frac{4\pi p^2}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-p^2/2mkT} \ , \quad 0 < p < \infty \qquad (10.40\beta)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \ , \quad 0 < \varepsilon < \infty \qquad (10.40\gamma)$$

Στην ειδική αυτή περίπτωση παρατηρούμε ότι ισχύει

$$f_3(\mathbf{p}) = f_1(p_x) f_1(p_y) f_1(p_z) \qquad (10.41)$$

όπου

$$f_1(p_i) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-p_i^2/2mkT} \ , \quad \begin{matrix} -\infty < p_i < +\infty \\ i = x, y, z \end{matrix}$$

Βρίσκουμε δηλαδή τις κατανομές Maxwell–Boltzmann*.

* Ο παράγοντας $\pi(\varepsilon) = e^{-\varepsilon/kT}$ που εμφανίζεται σ' όλες τις κατανομές αυτού του κεφαλαίου ονομάζεται στατιστικός παράγοντας Boltzmann.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Περίπτωση 2: Σχετικιστικό αέριο

Σ' ένα τέτοιο αέριο η ενέργεια και η ορμή συνδέονται με τη σχετικιστική σχέση

$$\varepsilon = |\mathbf{p}|\, c \qquad (10.42)$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός. Η σχέση αυτή μας δίνει τώρα στη θέση της (10.16)

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty p^2 e^{-pc/kT}\, dp = \frac{4\pi V}{h^3}\left(\frac{kT}{c}\right)^3 \int_0^\infty \xi^2 e^{-\xi}\, d\xi = \frac{4\pi V}{h^3}\left(\frac{kT}{c}\right)^3 \qquad (10.43)$$

Για τις $f_3(\mathbf{p})$, $f(p)$ και $f(\varepsilon)$ παίρνουμε στη συνέχεια

$$f_3(\mathbf{p}) = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{c}{kT}\right)^3 e^{-|p|c/kT} \quad , \quad -\infty < \mathbf{p} < +\infty \qquad (10.44\alpha)$$

$$f(p) = \frac{1}{2}\left(\frac{c}{kT}\right)^3 p^2 e^{-pc/kT} \quad , \quad 0 < p < +\infty \qquad (10.44\beta)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{2}\frac{1}{(kT)^3}\varepsilon^2 e^{-\varepsilon/kT} \quad , \quad 0 < \varepsilon < +\infty \qquad (10.44\gamma)$$

Ο υπολογισμός των συναρτήσεων $f_1(p_i)$, $i = x, y, z$ είναι λίγο πιο δύσκολος απ' ότι προηγούμενα, και μπορεί να προκύψει από την $f_3(\mathbf{p})$ ολοκληρώνοντάς την ως προς τις μεταβλητές p_j, p_k με $j, k \neq i$.

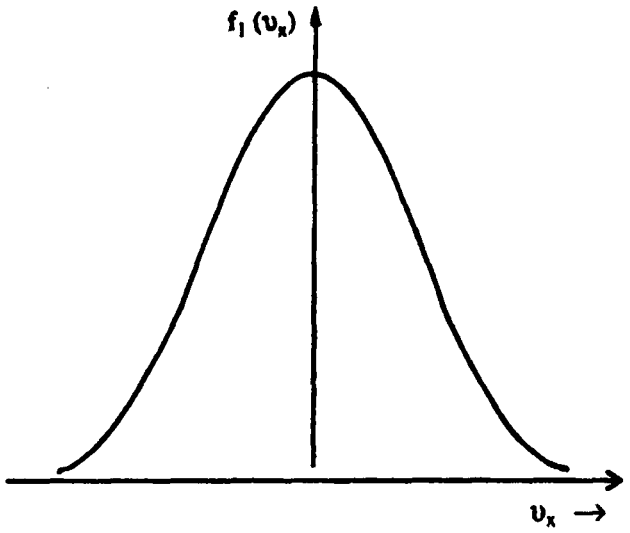
Ας ξαναγυρίσουμε όμως στο μη σχετικιστικό αέριο, το οποίο και παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Από τη σχέση $\mathbf{p} = m\,\upsilon$ μπορούμε εύκολα να περάσουμε από τις κατανομές ορμών σε κατανομές ταχυτήτων. Έτσι θα έχουμε

$$d\Gamma = f_3(\boldsymbol{\upsilon})\, d^3\boldsymbol{\upsilon} \qquad (10.45)$$

όπου

$$f_3(\boldsymbol{\upsilon}) = m^3 f_3(\mathbf{p}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m\upsilon^2/2kT} \quad , \quad -\infty < \boldsymbol{\upsilon} < +\infty \qquad (10.46)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 10.3

Γραφική παράσταση της συνάρτησης του Gauss.

$$f_1(\upsilon_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m\upsilon_x^2/2kT}$$

Όμοια θα έχουμε για τις συναρτήσεις $f_1(\upsilon_i)$, $i = x, y, z$

$$f_1(\upsilon_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-m\upsilon_i^2/2kT} \qquad (10.47)$$

Θυμίζουμε ότι εξ ορισμού

$$d\Gamma(\upsilon_i) = f_1(\upsilon_i)\, d\upsilon_i \quad , \qquad i = x, y, z \qquad (10.48)$$

Η γραφική παράσταση της $f_1(\upsilon_i)$ δίνεται στο σχήμα (10.3).

Τέλος η πιθανότητα να έχει ένα μόριο του αερίου ταχύτητα μεταξύ υ και υ + dυ είναι

$$d\Gamma = f(\upsilon)\, d\upsilon \quad , \quad f(\upsilon) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \upsilon^2 e^{-m\upsilon^2/2kT} \qquad (10.49)$$

Η f(υ) είναι γνωστή ως κατανομή Maxwell-Boltzmann και παριστάνεται στο σχ. 10.4 πιο κάτω.

Μπορεί να δειχθεί εύκολα ότι αν έχουμε δυο ιδανικά αέρια με μάζες μορίων m_1 και m_2 που βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία και έχουν κατανομή Maxwell- Boltzman η κατανομή της σχετικής ταχύτητας είναι επίσης Maxwell-Boltzman

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$d\Gamma = f(\upsilon)\, d\upsilon$$

$$f(\upsilon) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right) \upsilon^2 \, e^{-\mu\upsilon^2/2kT}$$

όπου $\upsilon = |\upsilon_1 - \upsilon_2|$ και μ η ανοιγμένη μάζα

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Πώς είναι η κατανομή της $\upsilon_1+\upsilon_2$;

Θα υπολογίσουμε στη συνέχεια ορισμένες τιμές που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Έτσι παίρνουμε

$$\langle \upsilon_i \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\upsilon_i)\upsilon_i \, d\upsilon_i = 0, \qquad i = x, y, z \tag{10.50}$$

μιας και η $f(\upsilon_i)$ είναι άρτια συνάρτηση. Το αποτέλεσμα αυτό το περιμέναμε, μιας και δεν υπάρχει προτιμητέα διεύθυνση στο χώρο. Στη συνέχεια υπολογίζουμε την ποσότητα $\langle \upsilon_i^2 \rangle$, $i = x, y, z$

$$\langle \upsilon_i^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon_i^2 f(\upsilon_i)\, d\upsilon_i = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\upsilon_i^2/2kT} \upsilon_i^2 d\upsilon_i$$

$$\langle \upsilon_i^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda\upsilon_i^2} \upsilon_i^2 d\upsilon_i = 2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda\upsilon_i^2} \upsilon_i^2 d\upsilon_i \tag{10.51}$$

όπου $\lambda = m/2kT$. Το τελευταίο ολοκλήρωμα είναι μια ειδική περίπτωση ολοκληρωμάτων της γενικής μορφής

$$I_n(\lambda) = -\int_{\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2} x^n dx \tag{10.52α}$$

τα οποία εμφανίζονται συχνά στη στατιστική μηχανική. Παρατηρούμε ότι ισχύει γι' αυτά

$$I_n(\lambda) = -\frac{d}{d\lambda} I_{n-2}(\lambda) \qquad \text{(αναγωγικός τύπος)} \tag{10.52β}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αρκεί λοιπόν να υπολογιστούν τα I_0 και I_1. Για τα δύο αυτά ολοκληρώματα παίρνουμε

$$I_0(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \int_0^\infty e^{-\xi^2} d\xi = \frac{1}{2}\sqrt{\pi/\lambda} \qquad (10.53\alpha)$$

$$I_1(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda x^2} x\, dx = \frac{1}{2\lambda} \int_0^\infty e^{-\xi^2} d\xi^2 = \frac{1}{2\lambda} \qquad (10.53\beta)$$

Έτσι λοιπόν θα έχουμε

$$I_2(\lambda) = -\frac{d}{d\lambda}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\pi/\lambda}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\lambda^{-3/2}$$

$$I_3(\lambda) = -\frac{d}{d\lambda}\left(\frac{1}{2\lambda}\right) = \frac{1}{2\lambda^2} \qquad (10.53\delta)$$

κλπ.

Γενικά όμως τα ολοκληρώματα της μορφής (10.52α) δίνονται με τη βοήθεια της συνάρτησης Γ(x) (γάμα–συνάρτηση), που αποτελεί γενίκευση τυο συμβόλου n! για ακέραιο n. Η συνάρτηση αυτή ορίζεται από τη σχέση*

$$(x-1)! \equiv \Gamma(x) \equiv \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t}\, dt \quad , \quad \mathrm{Re}\, x > 0 \qquad (10.54)$$

και ικανοποιεί τις ιδιότητες

$$\Gamma(x) = (x-1)\,\Gamma(x-1), \quad \Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \qquad (10.55)$$

Έστω τώρα ότι θέλουμε να υπολογίσουμε ολοκληρώματα του τύπου

$$I_n(1) = J_n = \int_0^\infty x^n e^{-x^2} dx = \int_0^\infty t^{n/2} e^{-t} \frac{t^{-1/2}}{2} dt, \qquad t = x^2$$

Τότε

$$J_n = \frac{1}{2}\int_0^\infty t^{(n-1)/2} e^{-t}\, dt = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \qquad (1056\alpha)$$

* Κοίταξε Ι. Δ. Βέργαδου, Μαθηματικές Μέθοδοι Φυσικής, τόμος Ι, ΠΕΚ, 2000. Κοίταξε επίσης παράρτημα Δ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Έχουμε τώρα

$$J_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \qquad J_1 = \frac{1}{2}, \qquad J_2 = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{4}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \tag{10.56β}$$

Χρησιμοποιώντας τις (10.56α) και (10.51) βρίσκουμε τελικά

$$\left\langle \upsilon_i^2 \right\rangle = \frac{kT}{m}, \quad i = x, y, z \tag{10.57}$$

Στη συνέχεια μπορούμε να υπολογίσουμε την τυπική απόκλιση της κατανομής. Θα έχουμε

$$\sigma = \sqrt{\left\langle \upsilon_i^2 \right\rangle - \left\langle \upsilon_i \right\rangle^2} = \sqrt{(kT)/m} \tag{10.58}$$

Παρατηρούμε ότι $\sigma \sim T^{1/2}$. Αυτό σημαίνει ότι το «κουδούνι» της κατανομής είναι πιο ανοιχτό για μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπως δείχνει το σχήμα 10.4β. Για την μέση ταχύτητα $\langle \upsilon \rangle$ των μορίων δουλεύοντας όπως και για τον υπολογισμό της $\left\langle \upsilon_i^2 \right\rangle$, παίρνουμε

$$\langle \upsilon \rangle = \frac{1}{2}\int_0^\infty f(\upsilon)\, \upsilon d\upsilon = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}} \approx \sqrt{2.55\frac{kT}{m}} \tag{10.59}$$

Παρατηρούμε ότι (κοίταξε σχήμα 10.4β).

$$\langle \upsilon \rangle \sim T^{1/2} \qquad \text{όταν} \quad m = \text{σταθ.}$$

$$\langle \upsilon \rangle \sim m^{-1/2} \qquad \text{όταν} \quad T = \text{σταθ.}$$

Όμοια βρίσκουμε

$$\langle \upsilon^2 \rangle = \int_0^\infty f(\upsilon)\, \upsilon^2\, d\upsilon = \frac{3kT}{m} \tag{10.60}$$

Έτσι θα έχουμε

$$\upsilon_{rms} = \sqrt{\left\langle \upsilon^2 \right\rangle} = \sqrt{(3kT)/m} \tag{10.61}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εξάλλου από την σχέση $\varepsilon = \frac{1}{2}m\upsilon^2$ παίρνουμε

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2}kT \qquad (10.62)$$

Τέλος μας ενδιαφέρει και η ταχύτητα υ_{max} που έχει τη μεγαλύτερη πιθανότητα να εμφανιστεί. Αυτή τη βρίσκουμε από τη σχέση

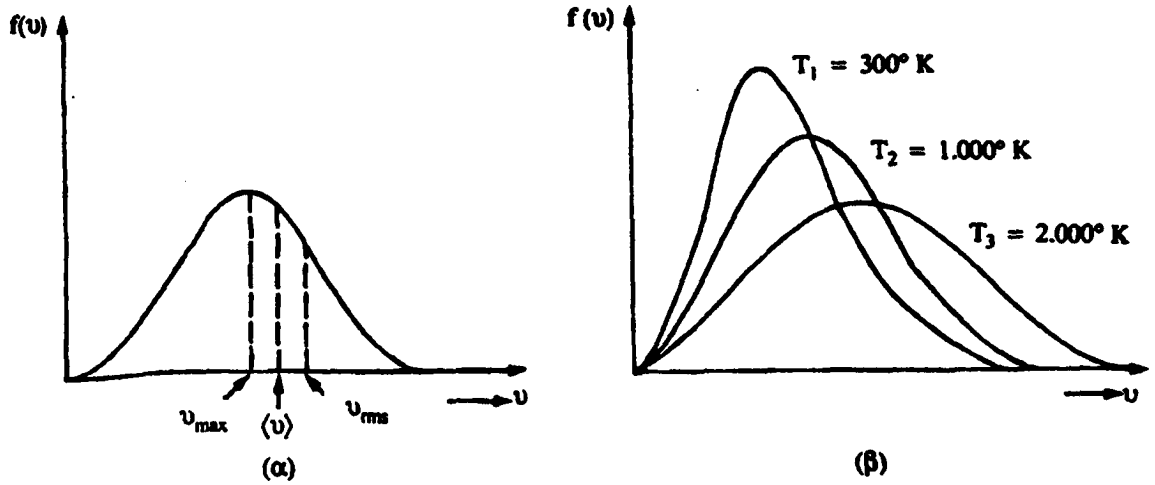
$$\frac{df(\upsilon)}{d\upsilon} = 0$$

απ' όπου παίρνουμε

$$\upsilon_{max} = \sqrt{(2kT)/m}\,, \quad f(\upsilon_{max}) = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \qquad (10.63)$$

Παρατηρούμε ότι ισχύει (κοίταξε σχήμα 10.4α)

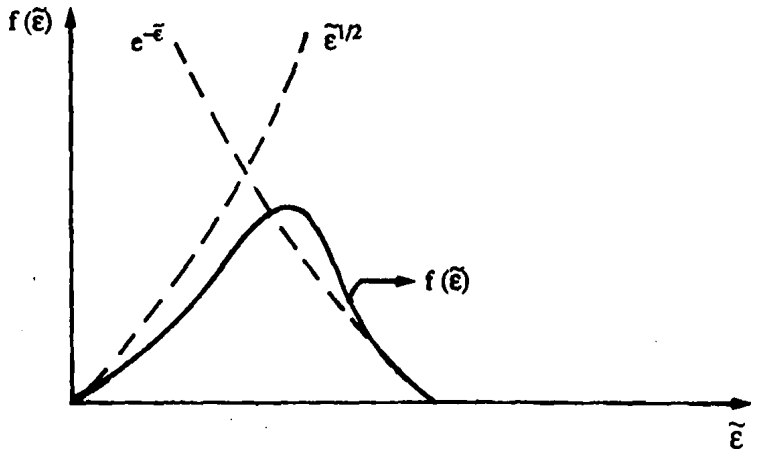
$$\upsilon_{max} < \langle\upsilon\rangle < \upsilon_{rms}$$



Σχήμα 10.4 (α) Κανονική μορφή κατανομής Maxwell–Boltzmann. Είναι υ_{max}: $\langle\upsilon\rangle$: υ_{rms} = 1:1.128 : 1.225.

(β) Μεταβολή της κατανομής Maxwell Boltzmann με την θερμοκρασία. Στο σχήμα $T_1 < T_2 < T_3$. Εφόσον το εμβαδό κάτω από κάθε καμπύλη είναι σταθερό, όσο αυξάνει η θερμοκρασία, επειδή η πιθανότητα των μεγάλων ταχυτήτων αυξάνει, η καμπύλη μετακινείται δεξιά και το μέγιστο χαμηλώνει.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 10.5 Η γραφική παράσταση της πυκνότητας πιθανότητας $f(\tilde{\varepsilon})$ ιδανικού αερίου.

Στο σχήμα 10.5 δείχνουμε την κατανομή $\tilde{f}(\tilde{\varepsilon})$, όπου

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}kT}\tilde{f}(\tilde{\varepsilon}) \qquad (10.64)$$

δηλαδή

$$\tilde{f}(\tilde{\varepsilon}) = \tilde{\varepsilon}^{-1/2} e^{-\tilde{\varepsilon}} \quad , \quad \tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{kT}$$

Τελειώνοντας να σημειώσουμε ότι η μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου βρίσκεται επίσης και απ' ευθείας από την (10.40γ) ως εξής

$$\langle\varepsilon\rangle = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (10.65)$$

Για το μη σχετικιστικό αέριο βρήκαμε ότι $\langle\varepsilon\rangle = 3/2\ kT$, άρα θα έχουμε για την εσωτερική ενέργεια

$$U = \langle E\rangle = N\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2} NkT \qquad (10.66)$$

Για το σχετικιστικό αέριο, βρίσκομε από την (10.44γ)

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{2}\frac{1}{(kT)^3}\int_0^\infty \varepsilon^3\, e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \frac{1}{2}kT\int_0^\infty \tilde{\varepsilon}^3\, e^{-\tilde{\varepsilon}} d\varepsilon$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Δηλαδή

$$\langle \varepsilon \rangle = 3kT \qquad \text{και} \qquad U = 3NkT \tag{10.67}$$

Έτσι η εσωτερική ενέργεια του σχετικιστικού αέριου είναι διπλάσια εκείνης του μη σχετικιστικού για την ίδια θερμοκρασία.

Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα εφαρμογής της κατανομής Maxwell-Boltzmann έχουμε στο λεγόμενο πρόβλημα της διάχυσης. Τούτο θα εξετάσουμε αμέσως τώρα.

10.5. Η διάχυση κλασσικού αερίου μέσω μικρής οπής

Ας θεωρήσουμε ένα ιδανικό αέριο που αποτελείται από N μόρια και περιέχεται σ' ένα δοχείο όγκου V. Σε ένα τοίχωμα του δοχείου υπάρχει μια μικρή τρύπα εμβαδού α, από την οποία μπορούν να διαφεύγουν μόρια του αερίου. Με την υπόθεση ότι η διαφυγή αυτή των μορίων δεν διαταράσσει την ισορροπία του αερίου μέσα στο δοχείο*, θα προσπαθήσουμε να υπολογίσουμε τον ρυθμό διαφυγής στη μονάδα του χρόνου.

Χρησιμοποιώντας τα βασικά σημεία του συλλογισμού του εδαφίου 1.7 εύκολα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο αριθμός I των μορίων που χτυπάνε την μονάδα της επιφάνειας ενός τοιχώματος στη μονάδα του χρόνου θα είναι ίσος με (κοίταξε σχήμα 10.6).

$$I = \frac{N}{V}\langle \upsilon_y \rangle \quad , \quad \upsilon_y \geq 0$$

Άρα για αέριο Maxwell–Boltzmann

$$I = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\upsilon_x^2/2kT} d\upsilon_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\upsilon_x^2/2kT} d\upsilon_z \int_{0}^{+\infty} \upsilon_y e^{-mi_y^2/2kT} d\upsilon_y$$

ή

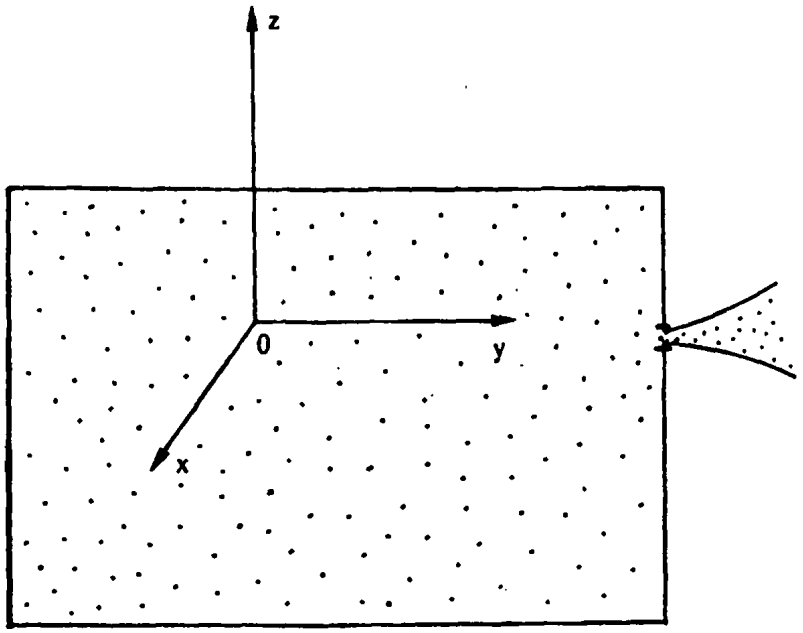
$$I = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{kT}{2m\pi}} = \frac{N}{V}\frac{kT}{\sqrt{2m\pi kT}}$$

δηλαδή

$$I = P/\sqrt{2m\pi kT} \tag{10.68}$$

* Για να συμβαίνει αυτό θα πρέπει οι διαστάσεις της τρύπας να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους ή μικρότερης από την μέση απόσταση που διανύει ένα μόριο μεταξύ δύο συγκρούσεων με τα άλλα μόρια (μέση ελεύθερη διαδρομή).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 10.6 Από την μικρή τρύπα στο τοίχωμα διαφεύγουν μόρια που δεν διαταράσσουν την ισορροπία του αερίου εντός του δοχείου.

Προφανώς η ολοκλήρωση έγινε για όλες τις τιμές της ταχύτητας **υ** για τις οποίες έχουμε $\upsilon_y > 0$. Ο αριθμός επομένως των μορίων που θα φεύγουν από την τρύπα στη μονάδα του χρόνου θα είναι

$$\frac{dN}{dt} = I\,\alpha = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}\alpha \qquad (10.69)$$

10.6. Ο νόμος δράσης των μαζών

Θα θεωρήσουμε ένα κλασσικό σύστημα αποτελούμενο από σωμάτια τα οποία δεν αλληλεπιδρούν. Τότε

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} = \left(\frac{eZ_1}{N}\right)^N$$

$$F = -kT \ln Z = -NkT\left(\ln \frac{Z_1}{N} + 1\right)$$

$$\mu = F_N = -kT \ln (Z_1/N)$$

Αν έχουμε k είδη σωματίων τα οποία δεν αλληλεπιδρούν

$$Z = (Z)_1\,(Z)_2 \ldots (Z)_k$$

όπου

$$(Z)_i = \left(\frac{e(Z_1)_i}{N_i} \right)^{N_i}$$

όπου $(Z_1)_i$ είναι η συνάρτηση επιμερισμού ενός σωματίου του τύπου i, i = 1,2 ... k
Άρα

$$F = \sum_i F_i$$

$$F_i = -N_i kT \left(\ln \left(\frac{Z_1}{N} \right)_i + 1 \right)$$

$$\mu_i = \frac{\partial F_i}{\partial N_i} = -kT \ln \frac{(Z_1)_i}{N_i}$$

Ας θεωρήσουμε τώρα την αντίδραση

$$a_1 B_1 + \ldots a_\ell B_\ell \overrightarrow{\leftarrow} b_{\ell+1} B_{\ell+1} \ldots B_k B_k$$

τότε η συνθήκη ισορροπίας δίνει

$$\sum_{i=1}^{k} b_i \mu_i = 0 \quad , \quad b_i = -a_i \quad , \quad i = 1, 2, \ell$$

δηλαδή

$$-kT \sum_{i=1}^{b} b_i \ln \frac{(Z_1)_i}{N_i} = 0$$

$$\sum_i \ln (Z_1)_i^{b_i} = \sum_i \ln N_i^{b_i} \quad \text{ή} \quad N_1^{b_1} N_2^{b_2} \ldots N_k^{b_k} = K(V, T)$$

όπου

$$K(V, T) = (Z_1)_1^{b_1} (Z_1)_2^{b_2} \ldots (Z_1)_k^{b_k}$$

Η «σταθερά» K (V, T) υπολογίζεται ενόσω μπορούμε να υπολογίσουμε τις συναρτήσεις επιμερισμού ενός σωματίου και εξαρτάται εν γένει όχι μόνο από τη μεταφορική κίνηση αλλά και τους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας.

Ας εξετάσουμε την περίπτωση όπου οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας είναι παγωμένοι. Τότε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$(Z_1)_i = \frac{V}{h^3}(2\pi m_i kT)^{3/2} = \frac{V}{(2\pi)^{3/2}}\left(\frac{m_i kT}{\hbar^2}\right)^{3/2}, \quad m_i = A_i m_p$$

όπου A_i το ατομικό βάρος και m_p η μάζα του νουκλενίου
Εφαρμογή 1: Ας θεωρήσουμε την αντίδραση

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

$$i = 1, 2, 3 \quad \Leftrightarrow \quad b_i = -2, -1, 2$$

$$K_N(V, T) = \left(\frac{\hbar^2}{m_p kT}\right)^{3/2} \frac{(18)^3}{2^3 16^{3/2}} \frac{(2\pi)^{3/2}}{V}$$

ή

$$K(V, T) = \left(\frac{9}{4}\right)^3 (2\pi)^{3/2} \frac{1}{V}\left(\frac{m_p kT}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

δηλαδή

$$\frac{N^2_{H_2O}}{N^2_{H_2} N_{O_2}} = \left(\frac{9}{4}\right)^3 (2\pi)^{3/2} \frac{1}{V}\left(\frac{m_p kT}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

Εφαρμογή 2: Ας θεωρήσουμε τη διάσπαση

$$H \rightarrow H^+ + e^-$$

Έστω ότι έχουμε N_0 άτομα υδρογόνου κάτω από μια θερμοκρασία T_0, που είναι τέτοια ώστε δεν γίνεται διάσπαση. Ποιο είναι το ποσοστό $\xi = N(H^+) / N_0$ για $T > T_0$; (υποθέτουμε ότι $\xi << 1$).
Προφανώς

$$\frac{N_+ N_-}{N_H} = K(V, T)$$

$$K(V, T) = \frac{Z_+ Z_-}{Z_H}$$

$$Z_+ = g_s \frac{V}{h^3}(2\pi m_e kT)^{3/2}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$Z_- = g_s \frac{V}{h^3} (2\pi m_p kT)^{3/2}$$

$$Z_H = g_s{}^2 \frac{V}{h^3} (2\pi(m_p+m_e)\,kT)^{3/2}\, e^{\varepsilon_0/kT} \quad , \quad m_e << m_p$$

όπου ε_0 η ενέργεια της βασικής κατάστασης του ατόμου του υδρογόνου. (Οι ανώτερες στάθμες έχουν μικρή πιθανότητα κατάληψης και αγνοούνται). Άρα

$$K(V, T) = \frac{V}{h^3} (2\pi m_e kT)^{3/2}\, e^{-\varepsilon_0/kT}$$

Σημειώστε ότι οι εκφυλισμοί g_s των σπιν αλλληλοαναιρέθηκαν. Τώρα

$$N_{H+} = N_{e-} = \xi N_0 \quad N_H = (1-\xi) N_0 \approx N_0$$

οπότε

$$N_0 \xi^2 = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon_0/kT}$$

$$\xi^2 = \frac{V}{N_0} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon_0/kT} = \left(\frac{2\pi m_e}{h^2}\right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{P} e^{-\varepsilon_0/kT}$$

Δηλαδή το ξ^2 για δοσμένη θερμοκρασία, είναι αντιστρόφως ανάλογο της πίεσης. Θεωρώντας

$$T_0 = 3000\ °K \quad , \quad P_0 = 1\ Atm$$

βρίσκουμε

$$\xi^2 = \Lambda \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P}\right) e^{-(\varepsilon_0/kT - \varepsilon_0/kT_0)}$$

όπου

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi m_e}{h^2}\right)^{3/2} \frac{(kT_0)^{1/2}}{P_0} e^{-\varepsilon_0/kT_0} = \left(\frac{m_e c^2}{2\pi(\hbar c)^2}\right)^{3/2} \frac{(kT_0)^{5/2}}{P_0} e^{-\varepsilon_0/kT_0} = 2.0 \times 10^{-6}$$

Παρατηρούμε ότι το ποσοστό διάσπασης είναι μικρό ακόμη και στις 3000 °K. Τούτο οφείλεται στη μεγάλη ενέργεια δέσμευσης ($\varepsilon_0/kT_0 \approx 52$).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πριν τελειώνουμε το εδάφιο αυτό σημειώνουμε ότι γενικά

$$(Z_1)_i = V\,\zeta_i(T))$$

αν λοιπόν ορίσουμε

$$n_i = \frac{N_i}{V} = \text{πυκνότητα σωματίων } i$$

τότε

$$n_1^{b1}\, n_2^{b2}\, n_K^{bK} = K_N(T)$$

όπου $K_N(T) = \zeta_1(T)\,\zeta_2(2) \ldots \zeta_N(T)$ δηλαδή η $K_N(T)$ είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Ένα γραμμομόριο κρυσταλλικού παραμαγνητικού υλικού του οποίου οι δομικοί λίθοι έχουν σπιν 1/2, μαγνητική ροπή **μ** και μάζα m διατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία T_1 μέσα σ' ένα δοχείο που έχει όγκο V. Το δοχείο βρίσκεται μέσα σ' ένα ομογενές μαγνητικό πεδίο **B**.
   i) Να βρεθεί η ελεύθερη ενέργεια $F(T_1, B)$ του υλικού.
   ii) Στη συνέχεια αυξάνουμε τη θερμοκρασία σε $T_2 >> T_1$, ώστε ο κρύσταλλος να γίνει αέριο. Να βρεθεί η νέα τιμή $F(T_2, B)$ της ελεύθερης ενέργειας, θεωρώντας το αέριο σαν ιδανικό κλασικό.

2. Να αποδειχθεί ότι η εντροπία ενός ιδανικού αερίου δίνεται από τη σχέση

$$S = kN\left[\ln\frac{Z_1}{N} + T\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T}\right)_V\right]$$

3. Θεωρήστε ένα μονοατομικό αέριο (χωρίς εσωτερικό βαθμό ελευθερίας) το οποίο βρίσκεται σε ένα κυλινδρικό δοχείο ακτίνας R και ύψους ℓ. Το δοχείο περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ω.
   i) Πως τροποποιείται λόγω της περιστροφής η συνάρτηση επιμερισμού του αερίου;
   ii) Να βρεθεί η ποσότητα $\langle\rho^2\rangle$, όπου ρ η απόσταση ενός μορίου από τον άξονα του κυλίνδρου όπως και η μέση ενέργεια του $\langle\varepsilon\rangle$. Να μελετηθούν ιδιαίτερα τα όρια $1/2\, m\omega^2R^2 >> kT$ και $1/2\, m\omega^2R^2 << kT$.

4. Αν υποθέσουμε ότι έχουμε ένα σωμάτιο το οποίο κινείται ελεύθερα μέσα σ' ένα κυβικό κουτί όγκου L^3, τότε η ενέργειά του δίνεται από τη σχέση

$$\varepsilon = \frac{\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right)h^2}{8mL^2}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Θεωρώντας τα n_1, n_2, n_3 σα συνιστώσες ενός ανύσματος **n** που παίρνει κατά προσέγγιση συνεχείς θετικές τιμές

i) Να βρεθεί η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων ανάμεσα στις τιμές **n** και **n** + d**n**.

ii) Να υπολογιστεί η συνάρτηση επιμερισμού Z_1 (L, T) του σωματίου.
Υπόδειξη. Για την έκφραση της πυκνότητας των καταστάσεων χρησιμοποιείστε σφαιρικές συντεταγμένες.

5. Ένα ιδανικό κλασικό αέριο που αποτελείται από N σωμάτια έχει απορροφηθεί σε μια επιφάνεια εμβαδού A.

i) Να υπολογιστούν η συνάρτηση επιμερισμού Z, η εντροπία S και η θερμοχωρητικότητα C_A του αέριου.

ii) Εάν στα όρια της επιφάνειας υπάρχει μια μικρή σχισμή αμελητέου πάχους και μήκους ℓ να υπολογιστεί ο αριθμός των μορίων που διαφεύγουν απ' αυτή στη μονάδα του χρόνου.

6. Τι ποσοστό των μορίων ενός αερίου Maxwell-Boltzmann έχουν ταχύτητες μεγαλύτερες από την μέση ταχύτητα $\langle \upsilon \rangle$;

7. Να βρεθεί το ποσοστό των μορίων ενός αερίου Maxwell-Boltzmann που η x συνιστώσα της ταχύτητάς τους υ είναι ανάμεσα σε δύο σταθερές τιμές $-\upsilon_0$ και υ_0. Η απάντηση να εκφραστεί συναρτήσει του ολοκληρώματος

$$\varphi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-z^2} \, dz$$

(Η φ (x) συνδέεται με τη συνάρτηση λάθους, (Παράρτημα Δ)).

8. Αν υποθέσουμε ότι η γήινη ατμόσφαιρα αποτελείτο από ένα είδος μορίων με μοριακό βάρος 29 και είχε ομοιόμορφη θερμοκρασία T = 273° K, να βρεθεί κάτω από ποιο ύψος θα βρισκόντουσαν τα μισά μόρια από το σύνολο των μορίων της ατμόσφαιρας.

9. Υποθέτοντας ότι η διαρροή μορίων από την τρύπα του δοχείου του παραδείγματος του εδαφίου 10.5 δεν διαταράσσει την ισορροπία του αερίου να αποδειχθεί ότι:

i) Η μέση κινητική ενέργεια των μορίων που διαφεύγουν είναι $\langle E_{\delta\iota\alpha\varphi.} \rangle$ = 2kT, και να σχολιαστεί η διαφυγή των μορίων ως μέσο ψύξης του αερίου, αν κατά τα άλλα το τοίχωμα του αερίου είναι αδιαβατικό.

ii) Η μέση ορμή που κουβαλάνε μαζί τους τα μόρια που διαφεύγουν στην μονάδα του χρόνου είναι ίση με $p_{\delta\iota\alpha\varphi.}$ = 1/2 Pα, όπου P η πίεση του αερίου στο εσωτερικό του δοχείου και α το εμβαδόν της τρύπας.

iii) Να σχεδιάσετε σ' ένα διάγραμμα, ανάλογο αυτό του σχήματος 10.3, τις κατανομές $f_1(\upsilon_i)$, i = x, y, z για τα μόρια που διαφεύγουν από το δοχείο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

10. Ένα δοχείο έχει χωριστεί με ένα μη κινητό και μη διαθερμικό διάφραγμα σε δυο μέρη. Τα δυο αυτά μέρη περιέχουν διαφορετικές ποσότητες του ίδιου ιδανικού αερίου, τη μια σε πίεση P_1 και θερμοκρασία T_1 και την άλλη σε πίεση P_2 και θερμοκρασία T_2. Εάν το διάφραγμα έχει μια μικρή τρύπα εμβαδού α να αποδειχθεί ότι θα έχουμε μηδενική συνολική ροή μορίων διαμέσου της τρύπας όταν

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2}$$

11. Έστω μια συνάρτηση $f(\upsilon^2)$ της ταχύτητας όπου $\upsilon^2 = \upsilon_x^2 + \upsilon_y^2 + \upsilon_z^2$, η οποία ικανοποιεί τη σχέση

$$f(\upsilon^2) = g\left(\upsilon_x^2\right) g\left(\upsilon_y^2\right) g\left(\upsilon_z^2\right)$$

όπου $g\left(\upsilon_i^2\right)$ μια συνάρτηση της υ_i, i = x, y, z. Να αποδειχθεί ότι η μόνη συνάρτηση g που ικανοποιεί την παραπάνω σχέση είναι η

$$g\left(\upsilon_i^2\right) = Ae^{-\lambda u_i^2}, \quad i = x, y, z$$

με A και λ σταθερές.
(Υπόδειξη: Δουλέψτε στην αρχή σε δυο διαστάσεις x και y).

12. Ένα ιδανικό αέριο έχει απορροφηθεί σε μια ευθεία γραμμή μήκους L. Το αέριο αποτελείται από 3N σωμάτια, τα οποία έχουν υπερσχετιστικές ταχύτητες. Η ενέργεια δηλαδή και η ορμή των σωματίων συνδέονται με τη σχέση ε = pc. Να υπολογιστεί η συνάρτηση επιμερισμού του αερίου και να συγκριθεί η θερμοδυναμική του με ένα σύνηθες υπερσχετιστικό αέριο που κατέχει όγκο V και αποτελείται από N σωμάτια.

13. Να αποδειχθεί ότι στην κατανομή ταχυτήτων κατά Maxwell ισχύει

$$\langle \upsilon \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{\upsilon} \right\rangle \geq 1$$

14. Ένα σύστημα αποτελείται από N μονοδιάστατους ανεξάρτητους και διακρίσιμους αρμονικούς ταλαντωτές. Η ενέργεια του κάθε ταλαντωτή δίνεται από τη σχέση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m\omega^2 x_i^2 + \frac{1}{2m} p_i^2 \ , \qquad i = 1, 2, \ldots, N$$

Να μελετηθεί θερμοδυναμικά το σύστημα. Να αποδειχθεί ότι όταν $\beta\hbar\omega \to 0$, τότε το παραπάνω σύστημα συμπίπτει με αυτό της άσκησης 9.5.

15. Η πιθανότητα ένα τέλειο κλασικό αέριο από N μόρια να βρίσκεται στην ενέργεια ε δίνεται από τη σχέση

$$P(\varepsilon) = \frac{g(\varepsilon)\, e^{-\beta\varepsilon}}{Z(N, T, V)}$$

όπου η g (ε) υπολογίζεται από την (10.21). Να υπολογιστεί η τιμή της ενέργειας που κάνει την παραπάνω πιθανότητα μέγιστη και να σχολιάσετε το αποτέλεσμα.

16. Ένα κλασικό ιδανικό αέριο είναι απορροφημένο σε μια επιφάνεια A. Η ενέργεια ενός σωματίου του αερίου μάζας m δίνεται από τη σχέση

$$\varepsilon = c\left(p_x^2 + p_y^2 + m^2 c^2\right)^{1/2} - mc^2$$

i) Να βρεθεί η συνάρτηση επιμερισμού Z_1 του ενός σωματίου, η κατανομή πιθανότητας f (p) και οι ποσότητες $\langle p^2 \rangle$ και $\langle \varepsilon \rangle$.

ii) Να γίνει πλήρης θερμοδυναμική περιγραφή του συστήματος. Επηρεάζεται η απάντησή σας από την επιλογή του μηδενός της ενέργειας; Να μελετηθούν ιδιαίτερα τα όρια

$$\frac{mc^2}{kT} \to 0 \qquad \text{και} \qquad \frac{mc^2}{kT} >> 1$$

17. Η αρχική διατύπωση του Boltzmann για την αύξηση της εντροπίας είχε ως εξής:

H–θεώρημα: Αν f (υ) είναι η κατανομή ταχυτήτων ενός αερίου και ορίσουμε την συνάρτηση H από τη σχέση

$$H = \int f \ln f \, d^3 \upsilon$$

τότε η H ικανοποιεί τη σχέση

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η ανισότητα ισχύει όταν το αέριο δεν βρίσκεται σε ισορροπία και οι συγκρούσεις ανάμεσα στα μόρια αλλάζουν την κατανομή f (**υ**). Η ισότητα ισχύει όταν οι συγκρούσεις των μορίων δεν αλλάζουν την παραπάνω κατανομή. Στην περίπτωση αυτή ο Boltzmann απέδειξε ότι αν έχουμε σύγκρουση δύο μορίων με αρχικές ταχύτητες $\mathbf{\upsilon}_1$ και $\mathbf{\upsilon}_2$ και τελικές ταχύτητες $\mathbf{\upsilon}_1'$ και $\mathbf{\upsilon}_2'$ τότε

$$f(\mathbf{\upsilon}_1)\, f(\mathbf{\upsilon}_2) = f(\mathbf{\upsilon}_1')\, f(\mathbf{\upsilon}_2')$$

Να αποδειχθεί ότι η τελευταία συνθήκη συνεπάγεται ότι η κατανομή ταχυτήτων των μορίων του αερίου δίνεται από την κατανομή Maxwell–Boltzmann.

18. Ένα κυλινδρικό δοχείο με βάση A και ύψος L (όπου πρακτικά $L \to \infty$) περιέχει N μόρια ενός ιδανικού αερίου σε σταθερή θερμοκρασία T. Το σύστημα βρίσκεται μέσα σε ομογενές βαρυτικό πεδίο σταθερής επιτάχυνσης g.

i) Να υπολογιστούν η μέση ενέργεια <E>, η εντροπία S και η θερμοχωρητικότητα C_V του αερίου και να γίνει σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των ποσοτήτων αυτών όταν δεν υπάρχει βαρυτικό πεδίο (g = 0).

ii) Θεωρείστε σε ύψος ℓ μια λεπτή κυλινδρική φέτα πάχους $\Delta\ell$ αρκετά μικρού, τέτοιου όμως ώστε στον όγκο $\Delta V = A \cdot \Delta\ell$ να περιέχεται ένας μακροσκοπικός αριθμός μορίων n. Ποια είναι η μέση ενέργεια <ε> των μορίων αυτών; Μπορείτε να υπολογίσετε το n;

iii) Ποια είναι η πιθανότητα ώστε ένα μόριο από τα N να έχει ταχύτητα στο διάστημα από υ έως υ + dυ; Σχολιάστε το αποτέλεσμα.

19. Πιστεύεται ότι το σύμπαν κυριαρχείται από εξωτική σκοτεινή ψυχρή ύλη (CDM). Στο γαλαξία μας η κατανομή ταχύτητας της CDM είναι (ως προς το κέντρο του γαλαξία).

$$f(\mathbf{\upsilon}) = \frac{1}{\left(\sqrt{\pi}\upsilon_0\right)^3} \quad \exp\left(-\frac{(\upsilon^2)}{\upsilon_0^2}\right), \quad \upsilon_0 = \text{σταθ.}$$

1. Αν ο ήλιος κινείται με ταχύτητα υ_0 ως προς το κέντρο του γαλαξία να βρεθούν οι ποσότητες $\langle \mathbf{\upsilon} \rangle$ και $\langle \upsilon^2 \rangle$ της CDM ως προς τον ήλιο.

2. Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα του εδ. 10.5 να βρεθεί ο αριθμός των σωματίων που πέφτει πάνω στη μονάδα επιφανείας, στη μονάδα του χρόνου αν το κάθετο διάνυσμα σ' αυτή είναι $\hat{n}$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3. Να γίνει το ίδιο ως προς ένα εργαστήριο της γης, αν η ταχύτητα της γης είναι ως προς τον ήλιο και

$$\upsilon_E = \upsilon_1 (\sin\alpha\ \hat{x}_1 - \cos\gamma\ \cos\alpha\ \hat{x}_2 + \cos\alpha\ \sin\gamma\ \hat{x}_3)$$

όπου $\hat{x}_3 = \upsilon_0/\upsilon_0$, $\gamma = \pi/6$ και α είναι η φάση της γης πάνω στην εκλειπτική. Αρκεί να περιληφθούν μέχρι και όροι γραμμικοί προς δ, $\delta = \upsilon_1/\upsilon_0 = 0.135$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11
ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΙ ΒΑΘΜΟΙ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ
ΘΕΩΡΗΜΑ ΙΣΟΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

11.1 Γενικές παρατηρήσεις

Στην προηγούμενη συζήτηση για το τέλειο κλασικό αέριο θέσαμε $z^{\varepsilon\sigma}(T) = 1$. Αγνοήσαμε έτσι όλους τους άλλους βαθμούς ελευθερίας εκτός από αυτούς που αντιστοιχούν στην μεταφορική κίνηση. Δηλαδή θεωρήσαμε μόνο την κίνηση του κέντρου βάρους του σωματίου του αερίου παρομοιάζοντάς το με μια τελείως ελαστική σφαίρα. Με την υπόθεση αυτή καταλήξαμε στις σχέσεις:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT \quad , C_V = \frac{3}{2} nR = \frac{3}{2} Nk \qquad (11.1)$$

όπου C_V είναι η θερμοχωρητικότητα του συστήματος.

Γνωρίζουμε, όμως, ότι τα άτομα και προπαντός τα μόρια έχουν και άλλους βαθμούς ελευθερίας, π.χ. ταλάντωση των ατόμων ενός μορίου γύρω από την θέση ισορροπίας, περιστροφική κίνηση γύρω από ένα άξονα κλπ. (κοίταξε σχήμα 2.2). Αυτοί ονομάζονται **εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας**. Η μελέτη των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας είναι ένα πολύπλοκο πρόβλημα της κβαντικής φυσικής και δεν θα αντιμετωπιστεί εδώ.

Τα ερωτήματα, όμως, που μπορούν κάπως να απαντηθούν εδώ είναι τα εξής:

i) Πότε δεν επιτρέπεται να αγνοούνται οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας;

ii) Κάτω από ποιες προϋποθέσεις η μελέτη της συνεισφοράς των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας είναι απλή; Πώς τροποποιούνται εξαιτίας της παρουσίας τους οι απλές εξισώσεις (11.1).

11.2. Εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας

Για να απαντήσουμε στο πρώτο ερώτημα θα ξεκινήσουμε από την κατανομή Boltzmann

$$P_i = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (11.2)$$

Έστω ότι θεωρούμε δύο καταστάσεις ενός σωματίου με ενέργειες ε_1 και ε_2 αντίστοιχα, τέτοιες ώστε $\Delta E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 > 0$. Η σχετική μέση πιθανότητα κατάληψης των δυο καταστάσεων (1) και (2) είναι

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{-\Delta E/kT} \qquad (11.3)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Έστω τώρα ότι η κατάσταση (2) αντιστοιχεί στην περίπτωση που ένας εσωτερικός βαθμός ελευθερίας είναι ενεργοποιημένος (διεγερμένος) και η κατάσταση (1) στην περίπτωση που ο βαθμός αυτός είναι «παγωμένος» (μη διεγερμένος) όπως υποθέταμε μέχρι τώρα. Τότε αν $\Delta E >> kT \Rightarrow P_2/P_1 << 1$

Δηλαδή εφόσον η διαφορά ενέργειας ΔΕ είναι πολύ μεγάλη σε σχέση με τον παράγοντα kT ο εσωτερικός βαθμός ελευθερίας με τη μεγαλύτερη ενέργεια είναι ουσιαστικά «παγωμένος». Αντίθετα αν η ποσότητα ΔΕ είναι συγκρίσιμη ή μικρότερη από την ποσότητα kT ο εσωτερικός αυτός βαθμός ελευθερίας συμβάλλει και δεν επιτρέπεται να αγνοηθεί.

Επειδή ως γνωστόν η σταθερά Boltzmann είναι πολύ μικρός αριθμός

$$k = 1.381 \times 10^{-23}\ J/°K = 8.62 \times 10^{-5}\ eV/°K$$

η ποσότητα kT είναι σχετικά μικρή. Έτσι βρίσκουμε ότι όταν:

a) $T \approx 300°K$ (θερμοκρασία δωματίου) $\leftrightarrow kT = \frac{1}{40}\ eV$

b) $T = 11600°\ K \leftrightarrow kT = 1\ eV$

Συνεπώς όταν $\Delta E = 1eV$ (τυπική ενέργεια στην ατομική κλίμακα) σε συνηθισμένες θερμοκρασίες οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας είναι, καθώς θα δούμε πιο κάτω, «παγωμένοι».

Καθώς όπως αυξάνει η θερμοκρασία οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας ενεργοποιούνται και συμβάλλουν στη μέση ενέργεια, οπότε περιμένουμε αποκλίσεις από την εξίσωση (11.1). Ενδεικτικά θα αναφέρουμε μερικούς βαθμούς ελευθερίας που έχουν πρακτικό ενδιαφέρον.

α) Ηλεκτρονικοί βαθμοί ελευθερίας

Από τα φάσματα των ατόμων ξέρουμε ότι η ενέργεια ΔΕ είναι τυπικά της τάξης του 1eV. Συνεπώς σε θερμοκρασία δωματίου ($T = 300°\ K$) βρίσκουμε $P_2/P_1 = e^{-40} \approx 4 \times 10^{-18}$ άρα η πιθανότητα ενεργοποίησης ενός τέτοιου βαθμού ελευθερίας είναι ασήμαντη.

β) Δονητικοί βαθμοί ελευθερίας

Για τα πολυατομικά μόρια εκτός από τις συντεταγμένες του κέντρου μάζας του μορίου είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε και την σχετική θέση του κέντρου μάζας κάθε ατόμου (πυρήνα). Η κίνηση του κέντρου μάζας ολοκλήρου του μορίου συνεισφέρει στην εσωτερική ενέργεια σύμφωνα με την εξίσωση (11.1). Χονδρικά η κίνηση των ατόμων γύρω από τη θέση ισορροπίας είναι αρμονική όπως φαίνεται

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Σχήμα 11.1 Το διατομικό μόριο του N_2. Τα άτομα ταλαντώνονται σχεδόν αρμονικά γύρω από την θέση ισορροπίας Α.

στο σχ. 11.1. Στην περίπτωση του μοριακού N_2 βρίσκουμε ότι η δονητική ενέργεια είναι $\Delta E = 0.3$ eV δηλ. $\Delta E/k = 3500°$ K. Συνεπώς στην θερμοκρασία δωματίου $T = 300°$ K έχουμε $P_2/P_1 \approx e^{-12} = 6 \times 10^{-6}$. Άρα και ο βαθμός αυτός είναι αμελητέος, ενώ σε θερμοκρασία $T = 800°$ K βρίσκουμε $P_2/P_1 = 1.3 \times 10^{-2} = 1.3\%$, είναι δηλ. σημαντικός.

Υπάρχουν όμως ουσίες για τις οποίες η ποσότητα ΔΕ που αντιστοιχεί στην δονητική διέγερση είναι πολύ μικρότερη π.χ. στην περίπτωση της ουσίας BF_3 έχουμε $\Delta E \approx 0.054$ eV δηλ. $P_2/P_1 = 13.5\%$ ακόμα και στην θερμοκρασία δωματίου.

γ) Περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας

Εκτός από την ταλάντωση (δονητική κίνηση) τα μόρια μπορεί να έχουν και περιστροφική κίνηση γύρω από ένα, δύο ή τρεις άξονες κάθετους μεταξύ τους που περνάνε από το κέντρο μάζας του μορίου. Η ενέργεια ΔΕ (ή γενικότερα η απόσταση των διεγερμένων περιστροφικών ενεργειών από την κατώτατη στάθμη) είναι τώρα συνήθως μικρή. Κατά συνέπεια οι βαθμοί αυτοί ελευθερίας διεγείρονται ακόμα και σε σχετικά μικρές θερμοκρασίες.

Ας έρθουμε τώρα στο δεύτερο ερώτημα. Η απάντηση στο ερώτημα αυτό είναι γενικά δύσκολη. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις η απάντηση είναι σχετικά απλή και δίνεται από το **θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας**.

11.3. Το θεώρημα της Ισοκατανομής της ενέργειας

Επειδή η μεταφορική κίνηση συνδέεται με τρεις βαθμούς ελευθερίας, από την εξίσωση (11.1) βλέπουμε ότι κάθε βαθμός της μεταφορικής κίνησης συμβάλλει στην ειδική θερμότητα κάθε μορίου $c_V = C_V/N$ κατά το ποσό 1/2 k. Επίσης συμβάλλει στη μέση ενέργεια κάθε μορίου $\langle\varepsilon\rangle = E/N$ κατά το ποσό 1/2 kT.

Μήπως αυτό μπορεί να γενικευτεί και στους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας, τουλάχιστο στις θερμοκρασίες εκείνες που είναι πολύ πιθανή η διέγερσή τους; Αν υποθέσουμε προς στιγμή ότι αυτό πράγματι συμβαίνει, περιμένουμε τα εξής:

α) Μονοατομικά μόρια (He, Ar, Xe κ.λπ.)

Οι μόνοι βαθμοί ελευθερίας είναι αυτοί της μεταφορικής κίνησης δηλ. τρεις. Συνεπώς

$$c_V = \frac{3}{2}k\ , \quad \langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2}kT\ , \quad C_V = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}nR \qquad (11.4)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

β) Πολυατομικά μόρια

Καθώς είδαμε στην περίπτωση αυτή σημαντική είναι η συνεισφορά λόγω περιστροφικής κίνησης. Σε γραμμικά μόρια (τα άτομα διατάσσονται σε ευθεία γραμμή π.χ. N_2) έχουμε δύο βαθμούς ελευθερίας που συνδέονται με περιστροφή γύρω από δύο άξονες κάθετους μεταξύ τους και στον άξονα του μορίου. Άρα, για τα μόρια αυτά

$$c_V = \underset{\text{μεταφορά}}{3\frac{1}{2}k} + \underset{\text{περιστροφή}}{2\frac{1}{2}k} = \frac{5}{2}k\ ,\ \langle\varepsilon\rangle = \frac{5}{2}kT\ ,\ C_V = \frac{5}{2}Nk = \frac{5}{2}nR \qquad (11.5)$$

Όταν τα μόρια δεν είναι γραμμικά (π.χ. CO_2, H_2O) έχουμε τρεις βαθμούς ελευθερίας που συνδέονται με την περιστροφική κίνηση. Άρα

$$c_V = \frac{3}{2}k + \frac{3}{2}k = 3k\ ,\ \langle\varepsilon\rangle = 3kT\ ,\quad C_V = 3nR \qquad (11.6)$$

Άρα σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουμε $C_V = (3/2)\ nR$ ενώ σε ψηλές θερμοκρασίες (όχι βέβαια τόσο ψηλές ώστε να διασπάται το μόριο) έχουμε $C_V = 5/2\ nR$ αν τα μόρια είναι γραμμικά και $C_V = 3nR$ αν δεν είναι γραμμικά.

Όλα όσα είπαμε μέχρι εδώ βρίσκονται σε συμφωνία με το πείραμα και εξηγούνται με την απλή, αλλά κάπως αυθαίρετη υπόθεση, ότι κάθε βαθμός ελευθερίας υπάρχει στην ειδική θερμότητα κατά (1/2) k. Εκτός από την αυθαιρεσία αυτή υπάρχει και το πρόβλημα ότι βρεθήκανε και βαθμοί ελευθερίας που δεν συμβάλλουν (π.χ. η δυναμική ενέργεια του βαρυτικού πεδίου της γης δεν φαίνεται να επηρεάζει την ειδική θερμότητα του αέρα). Επίσης, σύμφωνα με την εξίσωση (10.67) στην περίπτωση του σχετικιστικού αερίου κάθε βαθμός ελευθερίας συμβάλλει κατά kT και όχι κατά 1/2 kT. Τα πιο πάνω θα πρέπει λοιπόν να βελτιωθούν και η βελτίωση δίνεται από το «Θεώρημα της ισοκατανομής».

Θεώρημα: Έστω ότι ένα σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία η οποία χαρακτηρίζεται από θερμοκρασία T. Ας υποθέσουμε ότι κλασικά η ενέργειά του είναι συνάρτηση των κανονικών συντεταγμένων θέσης $q_1, q_2, \ldots, q_\ell$, που συμβολικά γράφουμε $q = (q_1, q_2, q_3, \ldots, q_\ell)$, και των κανονικών συντεταγμένων ορμής $p = (p_1, p_2, \ldots, p_\ell)$ όπου ℓ είναι οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος. Τότε κάθε κανονική συντεταγμένη θέσης ή ορμής η οποία παρουσιάζεται *τετραγωνικά* στην έκφραση της ενέργειας συμβάλλει κατά 1/2 kT στην μέση ενέργεια του συστήματος*.

Απόδειξη: Προφανώς αυτό ισχύει στην περίπτωση του τέλειου κλασικού αερίου το οποίο έχει μόνο μεταφορική κίνηση, αν πάρουμε σαν σύστημα ένα σωμάτιο για το οποίο έχουμε

* Το θεώρημα δεν ισχύει φυσικά σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου εμφανίζονται κβαντικά φαινόμενα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right) \leftrightarrow \langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2}\,kT$$

όπου p_x, p_y, p_z οι κανονικές ορμές του σωματίου.

Από τα προηγούμενα ξέρουμε πως η πιθανότητα να βρίσκεται ένα άτομο ή μόριο σε μια κατάσταση με κανονική συντεταγμένη θέσης μεταξύ q και q + dq και ορμής μεταξύ p και p + dp είναι:

$$d\Gamma\,(p, q) = \Pi\,(p, q)\,dp\,dq = \frac{e^{-\varepsilon(p,\,q)\,\beta}dp\,dq}{\int e^{-\varepsilon(p,\,q)\,\beta}dp\,dq}, \qquad \begin{matrix} p = (p_1, p_2, \ldots, p_\ell) \\ q = (q_1, q_2, \ldots, q_\ell) \end{matrix} \qquad (11.7)$$

Ας υποθέσουμε τώρα ότι η ενέργεια μπορεί να σπάσει έτσι ώστε μια κανονική συντεταγμένη θέσης ή ορμής, π.χ. ξ, μπορεί να ξεχωριστεί, δηλ. μπορούμε να γράψουμε:

$$\varepsilon\,(p, q) = \varepsilon\,(\xi) + \varepsilon_l \qquad (11.8)$$

όπου ε_l η ενέργεια όλων των υπολοίπων κανονικών συντεταγμένων. Ας χαρακτηρίσουμε συμβολικά όλες τις υπόλοιπες κανονικές συντεταγμένες με το γράμμα Λ. Τότε η μέση ενέργεια που συνδέεται με την κανονική συντεταγμένη ξ θα είναι

$$\langle\varepsilon\rangle_\xi = \frac{\int \varepsilon\,(\xi)\,e^{-\varepsilon(\xi)\,\beta}\,d\xi \int e^{-\varepsilon_l(\Lambda)\,\beta}\,d\Lambda}{\int e^{-\varepsilon(\xi)\,\beta}\,d\xi \int e^{-\varepsilon_l(\Lambda)\,\beta}\,d\Lambda} = \frac{\int \varepsilon\,(\xi)\,e^{-\beta\varepsilon\,(\xi)}\,d\xi}{\int e^{-\beta\varepsilon\,(\xi)}\,d\xi}$$

$$= -\frac{\left(\frac{d}{d\beta}\int e^{-\beta\varepsilon\,(\xi)}\,d\xi\right)}{\int e^{-\beta\varepsilon\,(\xi)}\,d\xi} = -\frac{d}{d\beta}\ln\int e^{-\beta\varepsilon\,(\xi)}\,d\xi \qquad (11.9)$$

Έστω τώρα ότι $\varepsilon\,(\xi) = A\xi^2$ (υπόθεση του θεωρήματος). Συνήθως τα όρια του ξ είναι από το $-\infty$ μέχρι το $+\infty$. Τότε

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-A\beta\xi^2}\,d\xi = \frac{1}{\sqrt{A\beta}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,dx = \sqrt{\pi/A\beta}$$

$$\ln\left(\int e^{-A\beta\xi^2}\,d\xi\right) = \ln\sqrt{\pi/A} - \frac{1}{2}\ln\beta$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

οπότε:

$$\langle \varepsilon \rangle_\xi = \frac{d}{d\beta}\left\{ \ln \sqrt{\frac{\pi}{A}} - \frac{1}{2}\ln\beta \right\} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT$$

Συνεπώς αν f συνολικά από τις κανονικές συντεταγμένες θέσης ή ορμής μπαίνουν τετραγωνικά στην κλασική έκφραση της ενέργειας του συστήματος, θα έχουμε

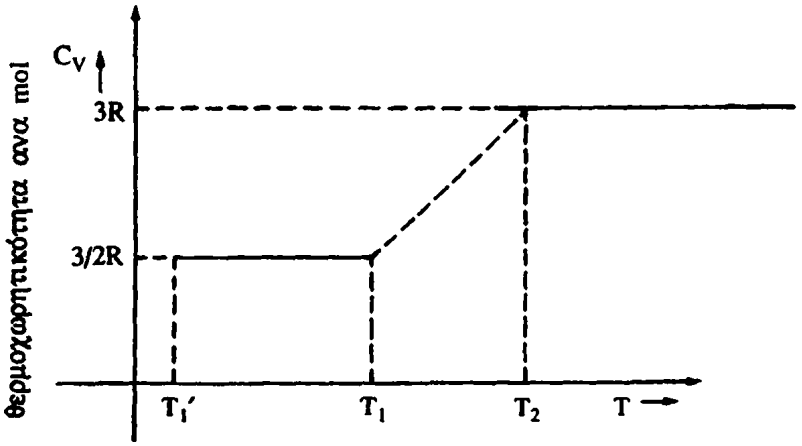
$$\langle \varepsilon \rangle = f\frac{kT}{2} \qquad c_V = f\frac{k}{2} \tag{11.10}$$

Εύκολα διαπιστώνουμε τώρα ότι το θέλημα αυτό καλύπτει τις περιπτώσεις που εξετάσαμε προηγούμενα.

Πριν τελειώσουμε θα πρέπει να τονίσουμε τα εξής:

i) Το θεώρημα της ισοκατανομής ισχύει για κλασικά ή ημικλασικά συστήματα.

ii) Το θεώρημα της ισοκατανομής ισχύει στις θερμοκρασίες εκείνες που οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας ή διεγείρονται πλήρως ή δεν διεγείρονται καθόλου π.χ. δεν ισχύει στην περιοχή μεταξύ T_1 και T_2 του σχήματος 11.2.



Σχήμα 11.2 Η ειδική θερμότητα c_V (ανά mole) σα συνάρτηση της θερμοκρασίας στα μη γραμμικά μόρια. Το θεώρημα ισοκατανομής ισχύει σε δύο περιοχές. Όταν οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας είναι τελείως παγωμένοι ($T_1' < T < T_1$) ή πλήρως διεγερμένοι ($T > T_2$).

Θα δώσουμε στη συνέχεια μερικά παραδείγματα

Παράδειγμα 1: Τα κρυσταλλικά στερεά

Χονδρικά μπορούμε να θεωρήσουμε πως κάθε σωματίδιο του κρυστάλλου εκτελεί αρμονική κίνηση γύρω από την θέση ισορροπίας του. Αν το κρυσταλλικό στερεό αποτελείται από N σωματίδια η συνάρτηση Hamilton του συστήματος είναι

$$H = \sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right) \tag{11.11}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου

$$p = (p_1, p_2, \ldots, p_{3N}) \quad , \quad q = (q_1, q_2, \ldots, q_i, \ldots, q_{3N})$$

Άρα σύμφωνα με το θεώρημα της ισοκατανομής

$$\langle \varepsilon \rangle = 6N \frac{1}{2} kT = 3NkT \qquad (11.12\alpha)$$

και

$$C_V = 3Nk \qquad (11.12\beta)$$

Η ειδική θερμότητα ανά mol θα είναι

$$c_V = 3R \qquad (11.13\alpha)$$

ή

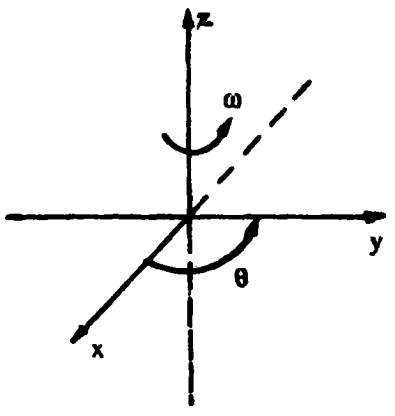
$$c_V = 25 \text{ J/° K mol} \quad \text{(Νόμος Dulong–Petit)} \qquad (11.13\beta)$$

Τα μέταλλα υπακούουν στον νόμο των Dulong–Petit. Αυτό όμως φαίνεται κάπως περίεργο, καθόσον στην ειδική θερμότητα δεν φαίνεται να συμβάλλει η μεταφορική κίνηση των ηλεκτρονίων. Ας μην ξεχνάμε, όμως, ότι το θεώρημα της ισοκατανομής ισχύει για κλασικά συστήματα. Έτσι θα επανέλθουμε στο κεφάλαιο 13 που θα διαπραγματευτούμε το κβαντικό αέριο φερμιονίων για να εξετάσουμε την περίπτωση αυτή.

Παράδειγμα 2: Περιστροφική κίνηση

Η ενέργεια που συνδέεται με την περιστροφή κατά γωνία θ γύρω από τον άξονα των z είναι (κοίταξε σχήμα 11.3)

$$\varepsilon_\theta = \frac{1}{2} I \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2$$



Σχήμα 11.3 Η θέση του στερεού, καθώς περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα ω γύρω από τον άξονα z προσδιορίζεται από την γωνία θ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου I είναι ροπή αδράνειας του μορίου γύρω από τον άξονα των z. Ισχύει

$$p_\theta = I\left(\frac{d\theta}{dt}\right), \qquad \text{αρα } \frac{d\theta}{dt} = \frac{p_\theta}{I} \Rightarrow \varepsilon_\theta = \frac{1}{2I}p_\theta^2 \tag{11.14}$$

Συνεπώς κάθε περιστροφή συμβάλλει κατά 1/2 kT στην μέση ενέργεια του συστήματος.

Παράδειγμα 3: Δόνηση διατομικού μορίου

Ένα διατομικό μόριο δονείται κατά μήκος της ευθείας που συνδέει τα δυο άτομα. Η δόνηση μπορεί να θεωρηθεί αρμονική. Να βρεθεί η συνάρτηση επιμερισμού της δονητικής κίνησης και η αντίστοιχη ειδική θερμότητα σα συνάρτηση της θερμοκρασίας Τ.

Παρόλο που η κβαντική περιγραφή του μορίου αυτού είναι απλή, θα αρχίσουμε με την κλασική περιγραφή. Η συνάρτηση επιμερισμού θα δίνεται από την σχέση

$$\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\delta ov} = \frac{1}{h}\iint e^{-\varepsilon(p,\,q)/kT}\,dp\,dq \tag{11.15α}$$

Αλλά

$$\varepsilon\,(p,\,q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \tag{11.16}$$

οπότε

$$\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\delta ov} = \frac{kT}{\hbar\omega} \tag{11.15β}$$

Για τη μέση δονητική ενέργεια $\langle\varepsilon\rangle$ του μορίου θα έχουμε

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{\partial \ln\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\delta ov}}{\partial\beta} = \frac{\partial}{\partial\beta}(\ln(\hbar\,\omega\beta)) = kT \tag{11.17}$$

σε πλήρη συμφωνία με το θεώρημα της ισοκατανομής.

Στην κβαντική αντιμετώπιση του προβλήματος γνωρίζουμε ότι το ενεργειακό φάσμα του μορίου θα είναι

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad n = 0,\,1,\,2,\,\ldots \tag{11.18}$$

Άρα η συνάρτηση επιμερισμού θα υπολογιστεί από τη σχέση

$$\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\delta ov} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\,(n+1/2)} = e^{-\beta\hbar\omega/2}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta n\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2\sinh\frac{x}{2}} \tag{11.19}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου x = ħω/kT. Για την μέση δονητική ενέργεια του μορίου ⟨ε⟩ θα έχουμε

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{\partial \ln\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\delta ov}}{\partial\beta} = \hbar\omega\frac{\partial}{\partial x}\left(\ln\sinh\frac{x}{2}\right) = \frac{1}{2}\hbar\omega\left[\tanh\frac{x}{2}\right]^{-1} \qquad (11.20\alpha)$$

Για N τέτοια μόρια επομένως θα έχουμε

$$\langle E\rangle = N\langle\varepsilon\rangle = \frac{N\hbar\omega}{2}\left[\tanh\frac{x}{2}\right]^{-1} \qquad (11.20\beta)$$

$$C_V = \frac{N\hbar\omega}{2}\frac{d}{dT}\left[\tanh\frac{x}{2}\right]^{-1} = -\frac{Nkx^2}{2}\frac{d}{dx}\left[\tanh\frac{x}{2}\right]^{-1}$$

και τελικά

$$C_V = \frac{Nk}{4}\frac{x^2}{\left(\sinh\frac{x}{2}\right)^2} \qquad (11.20\gamma)$$

Διακρίνουμε τώρα τις περιπτώσεις:
i) $x \to 0$ (υψηλές θερμοκρασίες)
Εφαρμόζοντας δυο φορές τον κανόνα του L' Hospital έχουμε

$$\lim_{x\to 0}\frac{x^2}{\left(\sinh\frac{x}{2}\right)^2} = \lim_{x\to 0}\frac{2x}{\sinh\frac{x}{2}\cosh\frac{x}{2}} = 2\lim_{x\to 0}\frac{1}{\frac{1}{2}\left(\cos^2 h\frac{x}{2} + \sin^2 h\frac{x}{2}\right)} = 2\frac{1}{\frac{1}{2}(1+0)} = 4$$

Άρα

$$\lim_{x\to 0} C_V = \frac{Nk}{4}4 = Nk \qquad (11.21)$$

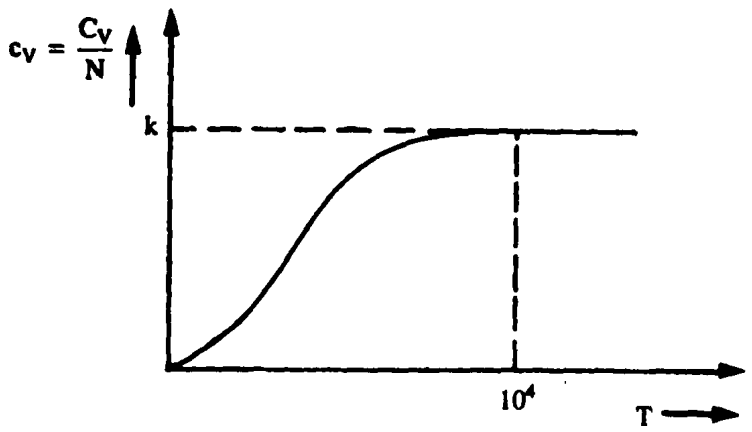
ii) $x \to \infty$ (πολύ χαμηλές θερμοκρασίες). Είναι:

$$\sinh\frac{x}{2} = \frac{1}{2}\left(e^{x/2} - e^{-x/2}\right) \approx e^{x/2}$$

οπότε:

$$C_V = Nk\,x^2 e^{-x} \qquad (11.22)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 11.4 Γραφική παράσταση της ειδικής θερμότητας που οφείλεται στους δονητικούς εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για σύστημα που αποτελείται από διατομικά μόρια. Υπολογίζεται ότι όταν $T = \hbar\omega/k$ η ειδική θερμότητα είναι περίπου το 93% της τιμής που προβλέπει το θεώρημα της ισοκατανομής.

Η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα ($N = N_0$ = αριθμός Avogadro) είναι (κοίταξε σχήμα 11.4)

$$c_V = \frac{R}{4}\frac{x^2}{\left(\sinh\frac{x}{2}\right)^2}, \qquad x = \frac{\hbar\omega}{kT} \tag{11.23}$$

Εισάγοντας την ποσότητα $\Theta_\delta = \hbar\omega/k$ θα έχουμε

$$c_V = \frac{R}{4}\frac{\Theta_\delta^2}{T^2}\frac{1}{\left[\sinh\left(\frac{\Theta_\delta}{2T}\right)\right]^2} \tag{11.24}$$

Για υψηλές θερμοκρασίες ($T >> \Theta_\delta$) η εξίσωση (11.24) δίνει

$$c_V = R \tag{11.25}$$

ενώ για χαμηλές θερμοκρασίες ($T << \Theta_\delta$) παίρνουμε

$$c_V \approx R\frac{\Theta_\delta^2}{T^2}\, e^{-\Theta_\delta/T} \tag{11.26}$$

Για μερικά συνηθισμένα αέρια η ποσότητα Θ_δ δίνεται στον πίνακα Ι.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.1.

Αέριο	Θ_δ °K
H_2	6210
HCl	4140
HJ	3200
N_2	3340
Cl_2	810
I_2	310

Για το I_2 σε θερμοκρασία δωματίου έχουμε $x = \Theta_\delta/T \approx 1$. Άρα

$$c_V = \frac{R}{4}\frac{1}{\left(\sin h\frac{1}{2}\right)^2} = .23R \qquad (11.27)$$

γίνεται δηλαδή υπολογίσιμη.
Αν αντί για ένα διατομικό μόριο έχουμε ένα κρυσταλλικό στερεό με τρεις συχνότητες ταλάντωσης παίρνουμε για την συνάρτηση επιμερισμού

$$\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\delta ov.} = \frac{1}{2\sin h\frac{x_1}{2}}\frac{1}{2\sin h\frac{x_2}{2}}\frac{1}{2\sin h\frac{x_3}{2}} \qquad (11.28)$$

όπου

$$x_i = \frac{\hbar\omega_i}{kT}$$

(κοίταξε εδάφιο 16.2)

Παράδειγμα 4: Περιστροφική κίνηση διατομικού μορίου.

Θα μελετήσουμε τη συνεισφορά στη μέση ενέργεια ενός διατομικού μορίου των περιστροφικών βαθμών ελευθερίας, στην περίπτωση που οι δυο πυρήνες που το αποτελούν είναι διαφορετικοί, το μόριο δηλ. είναι μη συμμετρικό. Θεωρούμε τα δυο άτομα σημειακά, οπότε οι κύριες ροπές αδράνειας του μορίου θα είναι οι (I, I, 0) με $I = \mu r_0^2$ όπου μ η ανηγμένη μάζα των ατόμων

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\mu = \frac{m_1\, m_2}{m_2 + m_1}$$

(m_i η μάζα του i–ατόμου, i = 1, 2) και r_0 η απόσταση ισορροπίας τους.

Η κινητική ενέργεια του μορίου θα δίνεται τότε από τη σχέση

$$\varepsilon_\pi = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \qquad (11.29)$$

όπου J η στροφορμή του σε μονάδες $\hbar$. Τότε θα έχουμε για τη συνάρτηση επιμερισμού

$$\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\pi\varepsilon\rho.} = \sum_{J=0}^{\infty} g_J\, e^{-J(J+1)\Theta_\pi/T} \qquad (11.30)$$

όπου $g_J = (2J + 1)$ και $\Theta_\pi = \hbar^2/2Ik$. Στον πίνακα II δίνουμε τιμές της Θ_π για διάφορα διατομικά μόρια. Όπως βλέπουμε, αν εξαιρέσει κανένας μόρια που περιέχουν τα ισότοπα H και D, η Θ θα είναι πολύ χαμηλή από τις συνηθισμένες θερμοκρασίες δωματίου.

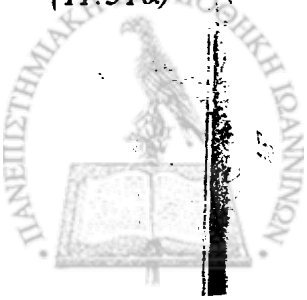
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.2

Μόριο	Θ_π °K
HCl	15
N_2O_2	2 ÷ 3
NO	2 ÷ 3
Cl_2	0.33
H_2	85
D_2	43
HD	64

Όταν $T >> \Theta_\pi$ το άθροισμα (11.30) μπορεί να αντικατασταθεί* με ικανοποιητική ακρίβεια από ολοκλήρωμα. Παίρνουμε λοιπόν

$$\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\pi\varepsilon\rho.} = \int_0^\infty e^{-\Theta_\pi/T\,(J+1)J}(2J+1)\,dJ = \frac{T}{\Theta_\pi}\int_0^\infty e^{-x}\,dx \qquad (11.31\alpha)$$

* Η ποσότητα $\frac{\Theta_\pi}{T} J(J+1)$ παίρνει διαδοχικές τιμές που πλησιάζουν πολύ.



ή

$$\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\pi\varepsilon\rho.} = \frac{T}{\Theta_\pi}\frac{2IkT}{h^2} \qquad (11.31\beta)$$

Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε για την μέση ενέργεια και την θερμοχωρητικότητα ενός μορίου

$$\langle\varepsilon\rangle = kT \ , \quad c_V = k \qquad (11.32)$$

που είναι σε πλήρη συμφωνία με το θεώρημα ισοκατανομής. Στην ουσία λοιπόν η (11.31β) μας δίνει την κλασική τιμή της συνάρτησης επιμερισμού.
Όταν $\Theta_\pi >> T$ τότε μπορούμε να κρατήσουμε μόνο τους δυο πρώτους όρους στο άθροισμα (11.30). Έχουμε έτσι

$$\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\pi\varepsilon\rho.} = 1 + e^{-2\Theta_\pi/T} \qquad (11.33)$$

Για την μέση ενέργεια και για τη θερμοχωρητικότητα θα πάρουμε λοιπόν

$$\langle\varepsilon\rangle = 6k\Theta_\pi e^{-2\Theta_\pi/T} \ , \quad c_V = 12k\,\frac{\Theta_\pi^2}{T^2}e^{-2\Theta_\pi/T} \qquad (11.34)$$

Έτσι για $T \to 0$ τόσο η ενέργεια όσο και η θερμοχωρητικότητα μειώνονται εκθετικά. Οι περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας λοιπόν «παγώνουν» σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Για άλλες τιμές, της Θ_π το ολοκλήρωμα (11.31α) υπολογίζεται με τη βοήθεια της σχέσης Euler–Maclaurin, που μας λέει ότι

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x)\,dx + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) - \frac{1}{30240}f''''(0) + \ldots \qquad (11.35)$$

Για $f(x) = (2x+1)\exp[-x(x+1)\Theta_\pi/T]$ παίρνουμε

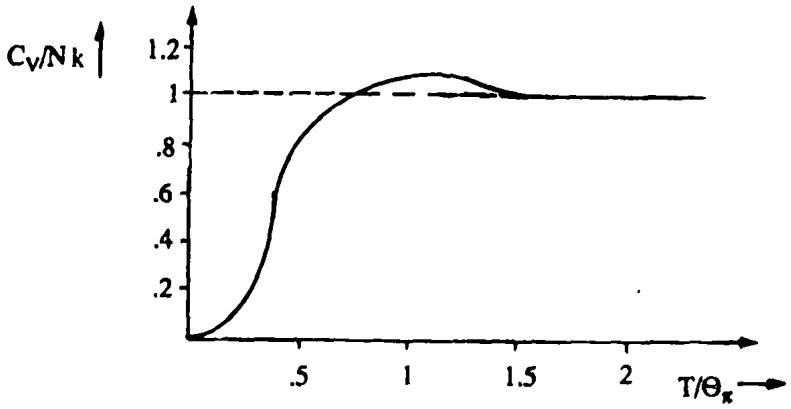
$$\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\pi\varepsilon\rho.} = \frac{T}{\Theta_\pi} + \frac{1}{3} - \frac{1}{15}\frac{\Theta_\pi}{T} + \frac{4}{315}\left(\frac{\Theta_\pi}{T}\right)^2 + \ldots \qquad (11.36)$$

Για την ειδική θερμότητα θα έχουμε τέλος

$$c_V = k\left[1 + \frac{1}{45}\left(\frac{\Theta_\pi}{T}\right)^2 + \frac{16}{945}\left(\frac{\Theta_\pi}{T}\right)^3 + \ldots\right] \qquad (11.37)$$

Στο σχήμα 11.5 δείχνουμε τη μορφή της συνάρτησης $c_V = c_V(T)$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 11.5 Η θερμοχωρητικότητα C_V λόγω περιστροφής ενός μορίου με διαφορετικούς πυρήνες. Το μέγιστο της καμπύλης βρίσκεται ότι παρατηρείται σε θερμοκρασία $T \approx 0.81\ \Theta_\pi$ και έχει τιμή περίπου 1.1 (δηλ. $C_V = 1.1\ Nk$).

Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό να υπενθυμίσουμε ότι στις περιπτώσεις που εξετάσαμε παραπάνω υπάρχει ένα άνω όριο της θερμοκρασίας το οποίο δεν έχει έννοια να το υπερβούμε. Έτσι, για ένα διατομικό μόριο σε θερμοκρασίες της τάξης $10^4 - 10^5$ °K έχουμε σπάσιμό του στα δυο και το διάγραμμα του σχήματος 11.5 δεν έχει καμιά έννοια πάνω από την θερμοκρασία αυτή. Το ίδιο ισχύει και για το διάγραμμα του σχήματος 11.3.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Για ένα ιδανικό αέριο ξέρουμε ότι $C_V = (\ell/2)\ kN$, όπου ℓ ακέραιος θετικός. Να βρεθεί η θερμοχωρητικότητα C_p συναρτήσει του ℓ.

2. i) Να εξεταστεί το σύστημα της άσκησης 10.3 σε σχέση με το θεώρημα της ισοκατανομής.
ii) Να γίνει το ίδιο για το σύστημα της άσκησης 10.16.

3. Ένα διατομικό μόριο έχει στην βασική του ηλεκτρονική κατάσταση μη μηδενικά σπιν s και τροχιακή στροφορμή ℓ. Στην περίπτωση αυτή η εσωτερική ηλεκτρονική συνάρτηση επιμερισμού $\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\eta\lambda.}$ έχει τη μορφή

$$\left(Z_1^{\varepsilon\sigma}\right)_{\eta\lambda.} = g_0 + g_1\, e^{-\Delta/kT}$$

όπου g_0, g_1, Δ σταθερές ποσότητες. Να υπολογιστεί η αντίστοιχη θερμοχωρητικότητα C_V και να γίνει μια πρόχειρη γραφική παράσταση της συνάρτησης $C_V = C_V(T)$.

4. Ένα αέριο αποτελείται από N διατομικά μόρια $\Pi_1\ \Pi_2$ όπου $\Pi_1 \neq \Pi_2$, τα οποία κινούνται σε μια επιφάνεια A. Υποθέτουμε ότι οι πυρήνες Π_1 και Π_2 είναι σημειακοί με μάζες m και M αντίστοιχα, τα μόρια έχουν μεταφορική κίνη-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ση, περιστροφική κίνηση και μπορούν να ταλαντώνονται γύρω από τη θέση ισορροπίας θεωρώντας ότι οι πυρήνες συνδέονται με ένα ελατήριο σταθεράς k, που ισορροπεί όταν το μήκος του είναι ίσο με r_0. Να υπολογιστεί η θερμοχωρητικότητα C_A υποθέτοντας ότι η μια κίνηση δεν επηρεάζει την άλλη.

5. Εάν η ταλάντωση δυο πυρήνων σ' ένα μόριο δεν είναι μικρού πλάτους, τότε το δυναμικό είναι μη αρμονικό και η σχέση (11.16) γίνεται

$$\varepsilon(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 + \alpha_1 q^3 + \alpha_2 q^4$$

όπου α_1, α_2 = σταθ. << 1. Να αποδειχθεί ότι σε πρώτη τάξης προσέγγισης ως προς Τ θα έχουμε για την ειδική θερμότητα c_V.

$$c_V \approx k\left[1 + \left(-\frac{6\alpha_2}{m^2\omega^4} + \frac{15\alpha_1^2}{m^3\omega^6}\right) kT\right]$$

6. Στην κβαντομηχανική αντιμετώπιση η ενέργεια ενός μη αρμονικού ταλαντωτή δίνεται από τη σχέση

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \alpha_1\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega\ , \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

όπου α_1 = σταθ. << 1. Να αποδειχθεί ότι σε πρώτη προσέγγιση ως προς α_1 και τέταρτη δύναμη της ποσότητας $\hbar\omega/kT$ η θερμοχωρητικότητα ανά μόριο δίνεται από τη σχέση

$$c_V = k\left\{1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 + \frac{1}{240}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^4 + 4\alpha_1\left[\frac{kT}{\hbar\omega} + \frac{1}{80}\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^3\right]\right\}$$

(Υπόδειξη: Κάνετε χρήση της σχέσης (11.35)).

7. Σύμφωνα με το αποτέλεσμα της άσκησης (10.9) η μέση κινητική ενέργεια των σωματίων που διαφεύγουν είναι ίση με 2kT. Αποτελεί αυτό παραβίαση του θεωρήματος ισοκατανομής;

8. Να εξεταστεί το παράδειγμα των N ταλαντωτών του παραδείγματος του εδαφίου 5.3 σε σχέση με το θεώρημα της ισοκατανομής.

9. Η ενέργεια ενός φυσικού συστήματος δίνεται από τη σχέση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$E(T) = E_0 + \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{2}\hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}\right]$$

όπου E_0 = σταθ. και $\omega_i = \omega$ για κάθε i. Να βρεθούν οι βαθμοί ελευθερίας καθενός από τα N δομικά στοιχεία του συστήματος.

10. Επηρεάζεται η τιμή της διαφοράς $C_p - C_V$ σε ένα ιδανικό κλασικό αέριο από τους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας των μορίων του;

11. Ένα αέριο αποτελείται από N διατομικά μόρια AB, όπου $A \neq B$. Σε μια πάρα πολύ υψηλή θερμοκρασία T_σ γνωρίζουμε ότι ο δεσμός που κρατά τα μόρια σπάει. Να γίνει μια πρόχειρη γραφική παράσταση της θερμοχωρητικότητας C_V του αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας T.

12. Ισχύει το θεώρημα ισοκατανομής για το αέριο της άσκησης 10.18;

13. Να αποδειχθεί το θεώρημα: Η θερμοδυναμική ενός συστήματος κλασικών διακρίσιμων αρμονικών ταλαντωτών δεν επηρεάζεται από την παρουσία γραμμικών όρων στη συνάρτηση Hamilton.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

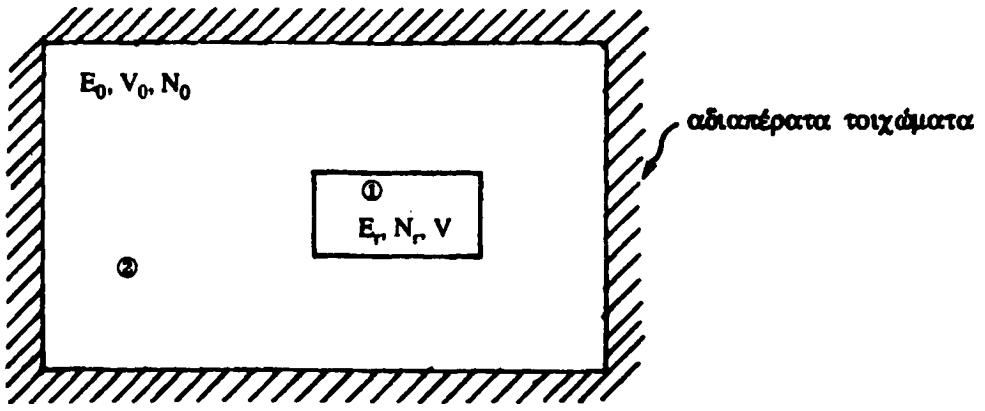
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12
Η ΜΕΓΑΛΟΚΑΝΟΝΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ - ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Στο εδάφιο 5.14 αναφέραμε την δυνατότητα περιγραφής ενός μακροσκοπικού συστήματος μέσω της μεγαλοκανονικής κατανομής δηλ. μιας συλλογής συστημάτων τα οποία είναι όμοια μεταξύ τους και τα οποία μπορούν να ανταλλάσσουν μεταξύ τους και σωμάτια. Περιμένουμε πως η κατανομή αυτή θα είναι χρήσιμη στην περίπτωση που ο αριθμός των σωματίων θα μεταβάλλεται. Έχουμε ήδη αναφέρει ότι στην περίπτωση αυτή η θερμοδυναμική περιγραφή του συστήματος είναι πλήρης μέσω του λεγόμενου μεγάλου δυναμικού J (V, T, μ) μέσω των εξισώσεων (4.27γ).

Περιμένουμε επίσης ότι κατ' αυτόν τον τρόπο ίσως μπορέσουμε να υπερπηδήσουμε τα προβλήματα που είχαμε στον υπολογισμό της συνάρτησης Z (V, T, N) μέσω του αθροίσματος 9.25α λόγω ακριβώς των περιορισμών που εισάγει η σχέση 9.23. Παρόλο που τώρα ο αριθμός των σωματίων διακυμαίνεται θα δούμε οι διακυμάνσεις αυτές ότι δεν παίζουν κανένα σημαντικό ρόλο εφόσον θα είναι πολύ μικρές.

12.1. Λουτρό σωματίων

Η μελέτη της μεγαλοκανονικής κατανομής ακολουθεί τα χνάρια της κανονικής κατανομής και αποτελεί κατά κάποιο τρόπο εφαρμογή της φιλοσοφίας που αναπτύχθηκε στο εδάφιο 5.9. Θεωρούμε τώρα το σχήμα 12.1 το οποίο δεν είναι παρά μια επέκταση του σχ. 511 κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο αριθμός των σωμα-



Σχήμα 12.1 Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος στη μικροκατάσταση r, δηλαδή με ενέργεια E_r και αριθμό σωματίων N_r. Προφανώς το λουτρό θάχει ενέργεια $E_0 - E_r$ και αριθμό σωματίων $N_0 - N_r$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τίων του συστήματος N_r μεταβάλλεται. Ο όγκος V του συστήματος εξακολουθεί να παραμένει αμετάβλητος.

Προχωρώντας όπως στο εδάφιο 5.9 βρίσκουμε ότι η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημά μας στην μικροκατάσταση r είναι

$$P_r = C \exp\left\{\frac{S_\lambda (E_0 - E_r, V_0 - V, N_0 - N_r}{k}\right\} \qquad (12.1)$$

Αλλά εφόσον το λουτρό είναι πολύ μεγάλο δηλ. $N_r << N_0$ και $E_r << E_0$ για V = σταθερό μπορούμε να γράψουμε:

$$S_\lambda(E_0-E_r, N_0-N_r) = S_\lambda(E_0-E_r , N_0-N_r)\Big|_{\substack{E_r=0\\N_r=0}} + \frac{E_r}{1!}\frac{\partial S_\lambda(E_0 - E_r, N_0 - N_r)}{\partial E_r}\Big|_{\substack{E_r=0\\N_r=0}} + \ldots$$

$$+ \frac{N_r}{1!}\frac{\partial S_\lambda(E_0 - E_r, N_0 - N_r)}{\partial N_r}\Big|_{\substack{E_r=0\\N_r=0}} + \ldots \approx$$

$$\approx S_\lambda (E_0 , N_0) - \frac{E_r}{1!}\frac{\partial S_\lambda(E_0, N_0)}{\partial E_0} - \frac{N_r}{1!}\frac{\partial S_\lambda(E_0, N_0)}{\partial N_0}$$

Αλλά:

$$\frac{\partial S_\lambda(E_0, N_0)}{\partial E_0} = \frac{1}{T} , \quad \frac{\partial S_\lambda(E_0, N_0)}{\partial N_0} = -\frac{\mu}{T}$$

Δηλαδή

$$S_\lambda (E_0 - E_r , N_0 - N_r) \approx S_\lambda (E_0 , N_0) - \frac{E_r}{T} + \frac{\mu N_r}{T} \qquad (12.2)$$

Συνεπώς η (12.1) γίνεται:

$$P_r = \frac{1}{\mathcal{L}(V, T, \mu)} e^{-E_r/kT + \mu N_r/kT} \qquad (12.3)$$

όπου $\mathcal{L}$ (V, T, μ) η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού που υπολογίζεται από την απαίτηση*

$$\sum_r P_r = 1$$

* Άλλοι συγγραφείς χρησιμοποιούν το σύμβολο Z για την μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Τότε από την (12.3) βρίσκουμε:

$$\mathcal{L}(V, T, \mu) = \sum_r e^{\beta\,(\mu N_r - E_r)} \qquad (12.4)$$

12.2. Το μεγάλο δυναμικό

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (12.3) παίρνουμε για την εντροπία

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r = -k \sum_r P_r \left\{ -\frac{E_r}{kT} + \frac{\mu N_r}{kT} - \ln \mathcal{L} \right\} =$$

$$= \frac{1}{T} \sum_r P_r E_r - (-)\frac{\mu}{T} \sum_r N_r P_r + k \ln \mathcal{L}$$

ή

$$S = \frac{\langle E \rangle}{T} - \mu \frac{\langle N \rangle}{T} + k \ln \mathcal{L} \qquad (12.5)$$

Θέτοντας τώρα στη σχέση αυτή $\langle E \rangle = U$ βρίσκουμε ότι

$$-kT \ln \mathcal{L} = U - TS - \mu \langle N \rangle = F - \mu \langle N \rangle \qquad (12.6)$$

Συγκρίνοντας την (4.27α) με την (12.6) βρίσκουμε ότι το μεγάλο δυναμικό είναι:

$$J = -kT \ln \mathcal{L} \qquad (12.7)$$

Η εξίσωση (12.7) αποτελεί τον ορισμό του μεγάλου δυναμικού μέσω της μεγάλης συνάρτησης επιμερισμού $\mathcal{L}$ η οποία ορίζεται από την εξίσωση (12.4) της μεγαλοκανονικής κατανομής.

Απομένει τώρα να μελετήσουμε τις δυνατές στατιστικές αποκλίσεις του αριθμού των σωματίων. Προχωράμε ακριβώς όπως στο εδάφιο 5.13, οπότε παίρνουμε

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_r \exp\{\beta(\mu N_r - E_r)\}$$

$$= -kT \sum_r \frac{\exp\{\beta(\mu N_r - E_r\}\, \beta N_r}{\mathcal{L}} = -\sum_r N_r P_r = -\langle N \rangle$$

$$\left(\frac{\partial^2 J}{\partial \mu^2}\right)_{T,V} = -\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = -\sum_r N_r \frac{\partial P_r}{\partial \mu} = -\sum_r N_r P_r \frac{\partial \ln P_r}{\partial \mu}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αλλά από την (12.3) βρίσκουμε ότι:

$$\ln P_r = \beta (\mu N_r - E_r) - \ln \mathcal{L}$$

$$\frac{\partial \ln P_r}{\partial \mu} = \beta N_r - \frac{\partial \ln \mathcal{L}}{\partial \mu}$$

Επίσης

$$\frac{\partial \ln \mathcal{L}}{\partial \mu} = -\beta \frac{\partial J}{\partial \mu} = \beta \langle N \rangle$$

Δηλαδή

$$\frac{\partial \ln P_r}{\partial \mu} = \beta N_r - \beta \langle N \rangle$$

Έτσι τελικά παίρνουμε

$$-\left(\frac{\partial^2 J}{\partial \mu^2}\right)_{T,V} = \sum_r N_r P_r \beta (N_r - \langle N \rangle) = \beta \{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2\} = \beta (\Delta N)^2$$

Δηλαδή

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \frac{\sqrt{-kT \frac{\partial^2 J}{\partial \mu^2}}}{-\frac{\partial J}{\partial \mu}} \qquad (12.8)$$

Επειδή όμως η ποσότητα J είναι εκτατική ενώ οι άλλες ποσότητες είναι εντατικές βρίσκουμε ότι:

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \qquad (12.9)$$

Συνεπώς οι αποκλίσεις εδώ είναι εξίσου μικρές όσο και οι αποκλίσεις στην ενέργεια του εδαφίου 5.13 και συνεπώς μπορούμε να θεωρήσουμε ότι πραχτικά στην κατάσταση ισορροπίας ο αριθμός των σωματίων δεν μεταβάλλεται. Έτσι μπορούμε να δικαιολογήσουμε τη σχέση

$$N = \langle N \rangle \approx \text{πρακτικά σταθερός}$$

Ύστερα από τη διαπίστωση αυτή θα γράψουμε τις εξισώσεις (12.3) και

(12.4) σε κάπως διαφορετική μορφή. Θα υποθέσουμε ότι η μικροκατάσταση του συστήματος δεν περιγράφεται από ένα μόνο δείκτη r αλλά από δύο δείκτες N και r΄. Ο πρώτος καθορίζει τον αριθμό των σωματίων, ο οποίος στη μεγαλοκανονική κατανομή μπορεί να μεταβάλλεται και ο άλλος r΄ από τον αριθμό των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν στον αριθμό αυτό των σωματίων. Μάλιστα χάρη βολικότητας διώχνουμε τον τόνο απ' τον καινούριο δείκτη, μιας και δεν πρόκειται να ξαναχρησιμοποιήσουμε τον παλιό ώστε να υπάρξει σύγχυση. Δηλαδή γράφουμε

$$P_{N,r} = \frac{1}{\mathcal{L}(V, T, \mu)} \exp\left\{-\frac{E_{N,r}}{kT} + \frac{\mu N}{kT}\right\} \qquad (12.10)$$

$$\mathcal{L}(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} \sum_{r} e^{-E_{N,r}/kT} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} Z(V, T, N) \qquad (12.11)$$

Από την (12.10) μπορούμε εύκολα να βρούμε αθροίζοντας ως προς όλα τα r την κατανομή σωματίων P (N). Πράγματι θα έχουμε

$$P(N) = \sum_{r} P_{N,r} = \frac{Z(V, T, N)\, e^{\mu N/kT}}{\mathcal{L}} \qquad (12.12)$$

Αν η συνάρτηση επιμερισμού Z (T, V, N) είναι γνωστή, τότε η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού υπολογίζεται εύκολα. Αυτό όμως δεν μας προσφέρει καμιά σημαντική βοήθεια. Αντίθετα χρήσιμη είναι η περίπτωση που μπορεί να λογαριαστεί η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού ενώ ο υπολογισμός της Z (T, V, N) είναι δύσκολος, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στα τέλεια κβαντικά αέρια.

Θα δώσουμε τώρα μερικά παραδείγματα.

Παράδειγμα 1: Η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού κλασσικού αερίου

Θα λογαριάσουμε τη μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού στην περίπτωση του τέλειου κλασικού αερίου. Έχουμε

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!}(Z_1)^N \qquad (12.13)$$

οπότε

$$\mathcal{L}(V, T, \mu) \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \{e^{\mu/kT} Z_1\}^N = \exp\{e^{\mu/kT} Z_1\} \qquad (12.14)$$

Για το μεγάλο δυναμικό παίρνουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$J(V, T, \mu) = -kT\, e^{\mu/kT}\, Z_1(V, T) \qquad (12.15)$$

Από τη σχέση αυτή βρίσκουμε αμέσως ότι

$$\langle N\rangle = -J_\mu = e^{\mu/kT} Z_1 = -\frac{J}{kT} \qquad (12.16\alpha)$$

οπότε

$$\mu = -kT \ln [Z_1/\langle N\rangle] \qquad (12.16\beta)$$

Θα έχουμε επίσης

$$P = -J_V = -\frac{J}{V} \qquad (12.17)$$

(μόνο η Z_1 εξαρτιέται από τον όγκο και μάλιστα είναι ανάλογη του V). Με άλλα λόγια παίρνουμε

$$\left.\begin{aligned} J &= -PV \\ J &= -\langle N\rangle kT \end{aligned}\right\} \Rightarrow PV = \langle N\rangle\, kT \qquad (12.18)$$

ανεξάρτητα από την τιμή της και τη σχέση $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p})$.

Η εντροπία S και η θερμοχωρητικότητα του αερίου εξαρτώνται από τη συγκεκριμένη μορφή της (T, V). Πιο συγκεκριμένα παίρνουμε

$$S = -J_T = -\frac{J}{T}\left[1 - \frac{\mu}{kT} + T\frac{d \ln Z_1}{dT}\right] \qquad (12.19\alpha)$$

Κάνοντας χρήση της (12.16) βρίσκουμε

$$S = \langle N\rangle\, k\left[\frac{5}{2} - \ln\frac{\langle N\rangle}{Z_1} + T\frac{d \ln Z_1}{dT}\right] \qquad (12.19\beta)$$

από την οποία προκύπτουν οι γνωστές μας σχέσεις (3.33) και (10.28) του κλασικού ιδανικού αερίου, θέτοντας την τιμή της Z_1, όπως δίνεται από την 10.17β δηλ. $Z_1^{\varepsilon\sigma} = 1$ και $\langle N\rangle = N$.

Σημειώνουμε ότι ενώ η εξίσωση (12.14) παρέχει πλήρη περιγραφή του κλασικού ιδανικού αερίου, οι εξισώσεις (12.18) δεν αρκούν παρόλο που μπορούν να δώσουν αριθμητικά την τιμή του μεγάλου δυναμικού.

Πριν τελειώσουμε να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση του κλασικού ιδανικού αερίου η κατανομή P (N) γίνεται

$$P(N) = \frac{e^{\beta\mu N}[Z_1(T, V)]^N}{N!}\,\frac{1}{\exp\{e^{\beta\mu N} Z_1(T, V)\}} \qquad (12.20\alpha)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Χρησιμοποιώντας την (12.16) παίρνουμε

$$P(N) = e^{-\sigma} \frac{\sigma^N}{N!}, \quad \sigma = \langle N \rangle \qquad (12.20\beta)$$

που είναι μια κατανομή Poisson. Από την (12.20β) βρίσκουμε

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 e^{-\sigma} \frac{\sigma^N}{N!} = e^{-\sigma} \left(\sigma \frac{d}{d\sigma}\right)^2 \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\sigma^N}{N!} = \sigma^2 + \sigma \qquad (12.21)$$

Δηλαδή

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle} = \langle N \rangle^{-1/2} \qquad (12.22)$$

που βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με την (12.9).

Παράδειγμα 2: Το μεγάλο δυναμικό Ν διακρισίμων σωματίων

Θα λογαριάσουμε τη μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού ενός ιδανικού συστήματος από Ν διακρίσιμα σωμάτια. Στην περίπτωση αυτή, όπως θα δούμε, η διασπορά είναι αρκετά μεγάλη, πράγμα που σημαίνει ότι η μεγαλοκανονική κατανομή δεν είναι η πιο κατάλληλη για την περιγραφή του.

Η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού θα είναι

$$\mathcal{L} = \sum_{N=0}^{\infty} (e^{\mu/kT} Z_1)^N = \frac{1}{1 - Z_1 e^{\mu/kT}} \qquad (12.23)$$

με την προϋπόθεση ότι $|Z_1 e^{\mu/kT}| < 1$

Για το μεγάλο δυναμικό θα έχουμε λοιπόν

$$J = kT \ln (1 - Z_1 e^{\mu/kT}) \qquad (12.24)$$

οπότε

$$\langle N \rangle = -J_\mu = \frac{Z_1 e^{\mu/kT}}{1 - Z_1 e^{\mu/kT}} \qquad (12.25)$$

ή

$$Z_1 e^{\mu/kT} = \frac{\langle N \rangle}{\langle N \rangle + 1}$$

Άρα η κατανομή P (N) γίνεται

$$P(N) = \frac{1}{\langle N \rangle + 1} \left(\frac{\langle N \rangle}{\langle N \rangle + 1}\right)^N \qquad (12.26)$$

Λόγω της (12.24) η αριθμητική τιμή του μεγάλου δυναμικού είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$J = -kT \ln \langle N \rangle + 1) \qquad (12.27)$$

δεν είναι δηλαδή μια εκτατική ποσότητα. Άρα από την εξίσωση (12.27) δεν μπορούμε τώρα να πάρουμε την εξίσωση (12.8). Πραγματικά έχουμε

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N^2}{\langle N \rangle + 1} \left(\frac{\langle N \rangle}{\langle N \rangle + 1} \right)^N = 2 \langle N^2 \rangle + \langle N \rangle$$

δηλαδή

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \frac{\sqrt{\langle N \rangle^2 + \langle N \rangle}}{\langle N \rangle} = \sqrt{1 + \frac{1}{\langle N \rangle}} \approx 1 \qquad (12.28)$$

για $N >> 1$. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγει κανένας χρησιμοποιώντας απευθείας την εξίσωση (12.8).

Για το σύστημα λοιπόν που εξετάσαμε η διασπορά είναι μεγάλη και άρα η μεγαλοκανονική κατανομή δεν είναι ικανοποιητική όσον αφορά την πρόβλεψη του αριθμού των σωματίων.

Για την πίεση έχουμε

$$P = -J_V = -kT \frac{\partial \ln (1 - Z_1 e^{\mu/kT})}{\partial V} = kT \frac{Z_1 e^{\mu/kT}}{1 - Z_1 e^{\mu/kT}} \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial V}$$

ή

$$P = \langle N \rangle kT \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \qquad (12.29)$$

Επίσης για την εντροπία

$$S = -J_T = k \left[-\ln (1 - Z_1 e^{\mu/kT}) + \frac{Z_1 e^{\mu/kT}}{1 - Z_1 e^{\mu/kT}} \left(T \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} - \frac{\mu}{kT} \right) \right] \qquad (12.30\alpha)$$

Θέτοντας την τιμήν του $\langle N \rangle$ από την (12.25) βρίσκουμε τελικά

$$S = k \left\{ -\ln (\langle N \rangle + 1) - \langle N \rangle \ln \left(\frac{\langle N \rangle}{\langle N \rangle + 1} \right) + \langle N \rangle \left[\ln Z_1 + T \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right] \right\} \qquad (12.30\beta)$$

Για αρκετά μεγάλο $\langle N \rangle$ οι δυο πρώτοι όροι είναι αμελητέοι οπότε

$$S = \langle N \rangle k \left[\ln Z_1 + T \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right] \qquad (12.30\gamma)$$

Οι εκφράσεις αυτές για την πίεση και την εντροπία συμπίπτουν με εκείνες

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

της κανονικής κατανομής, δηλαδή με εκείνες που δίνει η συνάρτηση επιμερισμού $F = -Nk \ln Z_1$ με την προϋπόθεση βέβαια ότι $N = \langle N \rangle$.

Η πιο συχνή περίπτωση διακρίσιμων σωματίων είναι όταν αυτά είναι «καρφωμένα» στη θέση τους, όταν το σύστημά μας είναι δηλαδή ένα στερεό σώμα. Όταν τα σωμάτια είναι τα στοιχειώδη μαγνητικά δίπολα ($s = 1/2$) ενός παραμαγνητικού στερεού τότε

$$Z_1 = (e^x + e^{-x}) \quad , \quad x = \frac{\mu B}{kT}$$

Όταν τα σωμάτια είναι οι στοιχειώδεις διακρίσιμοι κβαντομηχανικοί ταλαντωτές τότε σύμφωνα με την εξ. 5.76 έχουμε

$$Z_1 = \left[2 \sin h \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right]^{-1}$$

όπου ω η χαρακτηριστική συχνότητα κάθε ταλαντωτή. Αν οι ταλαντωτές είναι κλασικοί $\hbar\omega/kT << 1$, τότε

$$Z_1 = \frac{kT}{\hbar\omega}$$

Από τη σχέση (12.25) τέλος βρίσκουμε αμέσως ότι το χημικό δυναμικό μ του στερεού είναι ίσο με

$$\mu = -kT \ln Z_1$$

Αν υποθέσουμε τώρα ότι ένα στερεό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του, που είναι ένα ιδανικό κλασικό αέριο, είναι προφανές ότι το χημικό δυναμικό των δυο φάσεων θα είναι το ίδιο. Το χημικό δυναμικό βρίσκεται από τις σχέσεις (12.16β) για την αέρια φάση. Εξισώνοντας τα δυο χημικά δυναμικά παίρνουμε

$$\frac{N_{\alpha\epsilon\rho.}}{Z_{1,\,\alpha\epsilon\rho.}} = \frac{1}{Z_{1,\,\sigma\tau\epsilon\rho.}}$$

όπου $N_{\alpha\epsilon\rho.}$ $Z_{1,\,\alpha\epsilon\rho.}$ και $Z_{1.\,\sigma\tau\epsilon\rho.}$ είναι ο αριθμός των μορίων της αέριας φάσης και οι συναρτήσεις επιμερισμού της αέριας και της στερεάς φάσης αντίστοιχα. Η παραπάνω σχέση είναι η συνθήκη ισορροπίας των δυο φάσεων.

Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση που συζητάμε όταν έχουμε συνύπαρξη δυο φάσεων, τότε ο αριθμός των δομικών στοιχείων κάθε φάσης μπορεί να έχει μεγάλες διακυμάνσεις και η σχέση (12.9) δεν ισχύει.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

12.3. Το μεγάλο δυναμικό του τέλειου κβαντικού αερίου

Στην περίπτωση αυτή η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων μπορεί να αγνοηθεί, πλην όμως τώρα ο αριθμός των διαθεσίμων μικροκαταστάσεων δεν είναι πολύ μεγάλος σχετικά με τον αριθμό των μορίων N. Για το λόγο αυτό ο υπολογισμός της συνάρτησης επιμερισμού είναι πραχτικά αδύνατος.

Η μικροκατάσταση του τέλειου κβαντικού αερίου καθορίζεται για δοσμένο N από τους αριθμούς $\{n_i\}$ (κοίταξε εδ. 9.4). Η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού είναι λοιπόν ίση με

$$\mathcal{L}(T,V,\mu)= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N\mu} \sum_{r=1}^{\infty} e^{-\beta E_{N,r}} = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\{n_i\}} \exp\left\{\beta\mu\sum_i n_i - \beta\sum_i n_i\,\varepsilon_i\right\} = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\{n_i\}} e^{\beta\sum_i(\mu-\varepsilon_i)n_i}$$

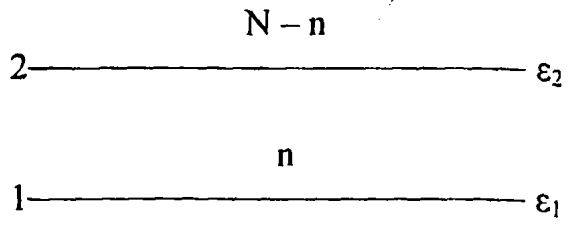
Δηλαδή

$$\mathcal{L} = \sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\ldots\sum_{n_i=0}^{\infty}\ldots\exp\left\{\sum_i \beta\,(\mu-\varepsilon_i)n_i\right\} \qquad (12.31)$$

Η τελευταία σχέση είναι συνέπεια του γεγονότος ότι η άθροιση ως προς N σημαίνει ότι τα n_1, n_2, n_3, ... μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα. Αφού δηλαδή το N μεταβάλλεται ο αριθμός των σωματίων σε μια στάθμη δεν επηρεάζει τον αριθμό των σωματίων στις άλλες στάθμες. Αυτό φαίνεται διαισθητικά σαν σωστό μπορεί όμως να αποσαφηνιστεί καλύτερα αν θεωρήσουμε την περίπτωση αερίου μποζονίων με 2 ιδιοκαταστάσεις και με ενέργειες ε_1 και ε_2 αντίστοιχα ($\varepsilon_2 > \varepsilon_1$). Έστω n ο αριθμός των σωματίων στην κατάσταση ε_1. Τότε η μικροκατάσταση r καθορίζεται από τον αριθμό των σωματίων n στην κατάσταση 1 και από τον αριθμό N–n των σωματίων στην κατάσταση 2, (το N δεν είναι σταθερό) όπως δείχνει το σχήμα 12.2. Άρα

$$\mathcal{L} = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{N}\exp\{\beta\mu N - \beta\,(n\varepsilon_1 + (N-n)\,\varepsilon_2\} \qquad (12.32)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{N}\exp\{\beta\,(\mu-\varepsilon_1)\,n\}\exp\{\beta\,(\mu-\varepsilon_2)\,(N-n)\}$$



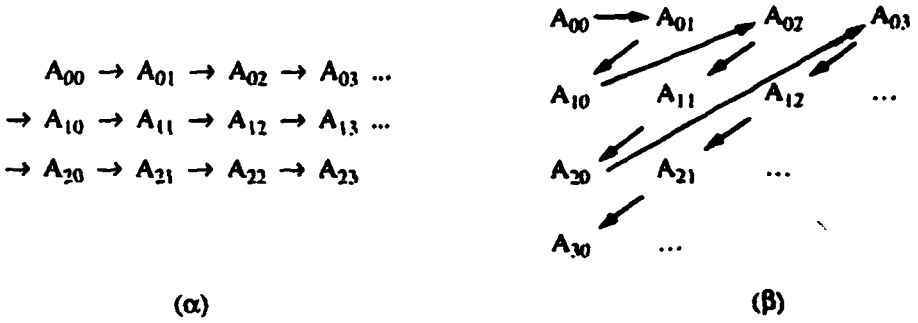
Σχήμα 12.2 Δύο στάθμες ε_1 και ε_2 περιέχουν n και N – n σωμάτια αντίστοιχα. Το n καθορίζει την μικροκατάσταση όταν το σωμάτιο δεν είναι διακρίσιμο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Αλλά προκειμένου για σειρές που συγκλίνουν απόλυτα ισχύει η εξής βασική ταυτότητα

$$\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{\ell=0}^{\infty}A_{k,\ell} = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{N}A_{n,N-n} \qquad (12.33)$$

Η απόδειξη δίνεται διαγραμματικά στο σχ. 12.3.



Σχήμα 12.3 Τα βέλη δείχνουν τους διαδοχικούς όρους της σειράς $\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{\ell=0}^{\infty}A_{k,\ell}$ (α) και $\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{N}A_{n,N-n}$ (β). Προφανώς και οι δύο πίνακες περιέχουν τους ίδιους ακριβώς όρους. Η απόλυτη σύγκλιση χρειάζεται για να επιτραπεί η αναδιάταξη των όρων της σειράς.

Συνεπώς η (12.32) γράφεται:

$$\mathcal{L} = \sum_{n_1=0}^{\infty}\exp\{\beta(\mu-\varepsilon_1)n_1\}\sum_{n_2=0}^{\infty}\exp\{\beta(\mu-\varepsilon_2)n_2\} \qquad (12.34)$$

ή

$$\mathcal{L} = \frac{1}{1-e^{\beta(\mu-\varepsilon_1)}}\cdot\frac{1}{1-e^{\beta(\mu-\varepsilon_2)}}$$

με την προϋπόθεση, βέβαια, ότι $\mu-\varepsilon_i < 0$, $i = 1, 2$. Αυτό μπορεί να γενικευτεί και στην περίπτωση που έχουμε περισσότερες από δυο στάθμες. Δηλαδή η άθροιση ως προς n_i (πεπερασμένο) και N (άπειρο) ανάγεται σε απεριόριστα αθροίσματα. Συνεπώς η (12.31) γράφεται:

$$\mathcal{L} = \sum_{n_1=0}^{\infty}\exp\{\beta(\mu-\varepsilon_1)n_1\}\sum_{n_2=0}^{\infty}\exp\{\beta(\mu-\varepsilon_2)n_2\}\ldots\sum_{n_i=0}^{\infty}\exp\{\beta(\mu-\varepsilon_i)n_i\}\ldots$$

ή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\mathcal{L} = \prod_{i=1}^{\infty} \mathcal{L}_i (\varepsilon_i, T, \mu) \qquad (12.35)$$

όπου

$$\mathcal{L}_i (\varepsilon_i, T, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \{\beta (\mu - \varepsilon_i) n\} \qquad (12.36)$$

Η εξίσωση (12.10) γράφεται λοιπόν ως εξής:

$$P_{N,r} = P (\{n_1, n_2, ..., n_i, ...\}) = \frac{\exp \sum_i \beta (\mu - \varepsilon_i) n_i}{\mathcal{L}}$$

ή

$$P (\{n_1, n_2, ..., n_i, ...\}) = \frac{\prod_i \exp (\beta (\mu - \varepsilon_i) n_i)}{\prod_i \mathcal{L}_i} = \prod_i P (n_i) \qquad (12.37)$$

όπου

$$P (n_i) = \frac{e^{\beta n_i (\mu - \varepsilon_i)}}{\mathcal{L}_i}, \quad i = 1, 2, ... \qquad (12.38)$$

$P (n_i)$ είναι η πιθανότητα να βρεθούν n_i σωμάτια του αερίου στην ιδιοκατάσταση με ενέργεια ε_i^*, όταν οι μακροσκοπικές παράμετροι είναι οι V, T, μ. Δηλαδή η πιθανότητα κατάληψης της ιδιοκατάστασης i *είναι ανεξάρτητη της πιθανότητας κατάληψης των άλλων ιδιοκαταστάσεων*, πράγμα που περιμέναμε.

Από την (12.38) βρίσκουμε ότι

$$\langle n \rangle_i = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n \exp \{\beta (\mu - \varepsilon_i) n\}}{\mathcal{L}_i} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \{\beta (\mu - \varepsilon_i) n\}}{\mathcal{L}_i}$$

(το i είναι συγκεκριμένο. Η άθροιση γίνεται ως προς n) ή

$$\langle n \rangle_i = \frac{1}{\mathcal{L}_i} \frac{1}{\beta} \frac{\partial \mathcal{L}_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{L}_i}{\partial \mu}$$

$$\langle n \rangle_i = kT \frac{\partial \ln \mathcal{L}_i}{\partial \mu} \qquad (12.39α)$$

* Σύμφωνα με όσα έχουμε πει προηγουμένως $\varepsilon_i = \varepsilon_i (V)$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επίσης

$$\langle n\rangle_i = -kT\,\frac{\partial \ell n \mathcal{L}_i}{\partial \varepsilon_i} \qquad (12.39\beta)$$

Η εξίσωση (12.39) δίνει τον μέσο αριθμό κατάληψης της μονοσωματιακής ιδιοκατάστασης i του συστήματος.

Θα ειδικεύσουμε τώρα τις εξισώσεις (12.36) και (12.39) στην περίπτωση αερίου Φερμιονίων και Μποζονίων.

α) Φερμιόνια

Σύμφωνα με την αρχή του Pauli:

$$n_i = \begin{cases} 0 \ , & i = \text{κενή} \\ 1 \ , & i = \text{κατειλημμένη} \end{cases}$$

Άρα στη 12.36 έχουμε δυο προσθετέους, δηλ.

$$\mathcal{L}_i^F = 1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)} \qquad (12.40)$$

$$\mathcal{L}^F = \prod_{i=1}^{\infty} (1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}) \qquad (12.41)$$

$$J^F = -kT \prod_{i=1}^{\infty} \ln (1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}) \qquad (12.42)$$

$$\langle n\rangle_i^F = kT\,\frac{\partial \ln \mathcal{L}_i^F}{\partial \mu} = \frac{1}{\mathcal{L}_i} e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)} = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}$$

Δηλαδή

$$\langle n\rangle_i^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}+1} \qquad (12.43)$$

(κοίταξε σχήμα 12.4).

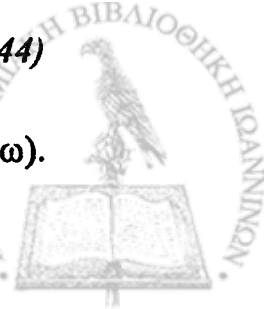
Παρατηρούμε ότι $\langle n\rangle_i < 1$ όπως πρέπει για Φερμιόνια.

β) Μποζόνια

Για μποζόνια $n_i = 0, 1, 2, \ldots$ Άρα

$$\mathcal{L}_i^B = \sum_{n=0}^{\infty} [\exp\{\beta(\mu-\varepsilon_i)\}]^n = \frac{1}{1-e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}} \qquad (12.44)$$

με την προϋπόθεση ότι $\mu < \varepsilon_i$ $i = 1, 2, \ldots$ (πράγμα που θα αποδειχτεί πιο κάτω).


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα

$$\mathcal{L}^B = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{1-e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}$$

$$J^B = kT \sum_{i=1}^{\infty} \ln\left(1-e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}\right) \qquad (12.45)$$

$$\langle n\rangle_i^B = kT \frac{\partial \ln \mathcal{L}_i^B}{\partial \mu} = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}{1-e^{(\mu-\varepsilon_i)\beta}}$$

Δηλαδή

$$\langle n\rangle_i^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}-1} \qquad (12.46)$$

(κοίταξε σχήμα 12.4).

Επειδή $\langle n\rangle_i^B \geq 0$ για κάθε ιδιοκατάσταση i θα πρέπει να ισχύει

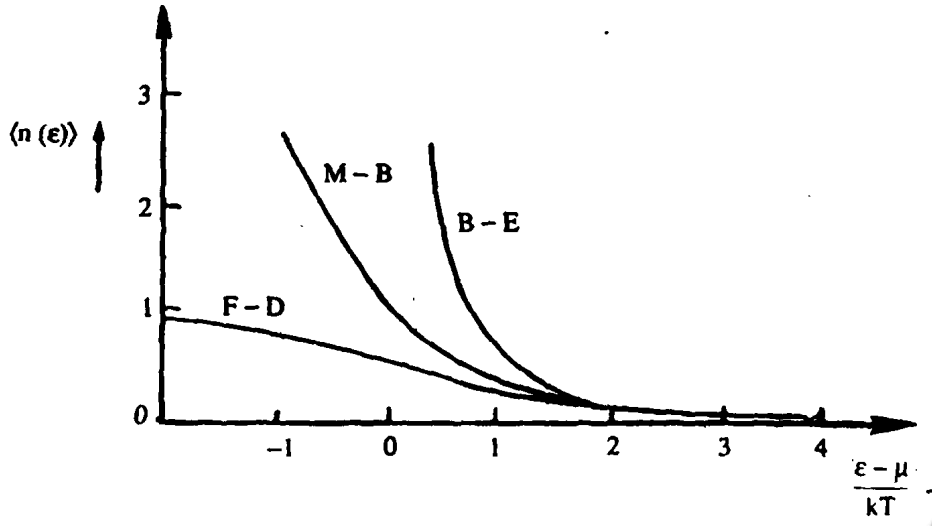
$$e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)} \geq 1 \Rightarrow \varepsilon_i - \mu \geq 0 \Rightarrow \mu \leq \varepsilon_i \qquad i = 1, 2, \ldots$$

Συνεπώς $\mu \leq \varepsilon_1$ όπου ε_1 η ελάχιστη ενέργεια (πράγμα που χρειαστήκαμε πιο πάνω). Συνεπώς για μποζόνια με $\varepsilon_1 = 0$ έχουμε

$$\mu \leq 0 \quad , \quad (\varepsilon_1 = 0) \qquad (12.47)$$

Για το κλασικό αέριο $\langle n\rangle_i^{mB} = \langle n\rangle_i^{κλασ.} = e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}$ (κοίταξε εδ. 12.4).

Δηλαδή το χημικό δυναμικό αερίου μποζονίων είναι πάντα αριθμός αρνητικός ή μηδέν.



Σχήμα 12.4 Η μεταβολή του μέσου αριθμού κατάληψης μιας μονοενεργειακής στάθμης ε ως συνάρτηση της ποσότητας (ε – μ) / kT για φερμιόνια (F-D), μποζόνια (B–E) και κλασικά σωμάτια (M–B).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι σχέσεις (12.43) και (12.46) προκύπτουν και με στοιχειώδεις μεθόδους* εισάγοντας κατάλληλους πολλαπλασιαστές Lagrange.

Θα υπολογίσουμε στη συνέχεια τις διακυμάνσεις των μέσων αριθμών κατάληψης $\langle n_i \rangle$. Εύκολα αποδεικνύεται, δουλεύοντας όπως στο εδάφιο 12.2, ότι

$$(\Delta n_i)^2 = \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \mu} = \langle n_i \rangle (1 \pm \langle n_i \rangle) \qquad (12.48)$$

Άρα

$$\frac{(\Delta n_i)^2}{\langle n_i \rangle^2} = \sigma_{n_i}^2 = \frac{1 \pm \langle n_i \rangle}{\langle n_i \rangle} \quad , \quad \begin{matrix} - \text{ για φερμιόνια} \\ + \text{ για μποζόνια} \end{matrix} \qquad (12.49)$$

Από τη σχέση αυτή βλέπουμε ότι η σχετική διακύμανση είναι μεγάλη και για τις δυο στατιστικές, εκτός από την περίπτωση του πλήρως εκφυλισμένου αερίου φερμιονίων, οπότε $\langle n_i \rangle = 1$ και $\sigma_{n_i} = 0$. Εάν $n_i << 1$, τότε

$$\sigma_{n_i}^2 = \frac{1}{\langle n_i \rangle} \qquad (12.50)$$

Η σχέση αυτή μας δίνει τη σχετική διακύμανση ενός κλασικού αερίου.

Αξίζει επίσης να υπολογίσουμε την πιθανότητα $P_i(n)$ να έχουμε ακριβώς n σωμάτια στην στάθμη i ενός κβαντικού αερίου. Από τη σχέση (12.38) βλέπουμε ότι η $P_i(n)$ θα είναι της μορφής

$$P_i(n) = C\, e^{\beta n(\mu - \varepsilon_i)} \qquad (12.51)$$

όπου η ποσότητα C θα υπολογιστεί από τη συνθήκη κανονικοποίησης. Για τα φερμιόνια το n παίρνει δυο τιμές, n = 0, 1. Έτσι θα έχουμε

$$P_i(0) = C \quad \text{και} \quad P_i(1) = C\, e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \qquad (12.52)$$

Η συνθήκη κανονικοποίησης $P_i(0) + P_i(1) = 1$ μας δίνει $C = 1 - \langle n_i \rangle^F$. Άρα

$$P_i(0) = 1 - \langle n_i \rangle^F \quad , \quad P_i(1) = \langle n_i \rangle^F \quad , \quad P_i(n) = 0 \quad , \quad n = 2, 3... \qquad (12.53)$$

Για τα μποζόνια θα έχουμε

$$P_i(n) = C\, e^{\beta n(\mu - \varepsilon_i)} \qquad (12.54)$$

* Κοίταξε Ι. Δ. Βέργαδου, Στοιχεία Κινητικής Θεωρίας, Ιωάννινα 1983, και το παράρτημα στο τέλος του βιβλίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η συνθήκη κανονικοποίησης μας δίνει

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_i(n) = 1 = C \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} \qquad (12.55)$$

Άρα

$$P_i(n) = e^{\beta n(\mu - \varepsilon_i)} [1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}] \qquad (12.56\alpha)$$

ή

$$P_i(n) = \left(\frac{\langle n_i \rangle}{\langle n_i \rangle + 1} \right)^n \frac{1}{\langle n_i \rangle + 1} = \frac{\langle n_i \rangle^n}{(1 + \langle n_i \rangle)^{n+1}} \qquad (12.56\beta)$$

Όταν $\langle n_i \rangle << 1$, όταν δηλαδή το αέριο γίνει κλασσικό, τότε η (12.56β) μας δίνει

$$P_i(n) = \langle n_i \rangle^n [1 - \langle n_i \rangle] \approx \langle n_i \rangle^n e^{-\langle n_i \rangle} \qquad (12.57)$$

Στα όσα είπαμε παραπάνω έχουμε τώρα να κάνουμε τις εξής δυο παρατηρήσεις:

Παρατήρηση 1: Οι δυο κατανομές $\langle n \rangle_i^B$ και $\langle n \rangle_i^F$ διαφέρουν μονάχα κατά το σημείο της μονάδας στον παρανομαστή. Το σημείο όμως αυτό, καθώς θα δούμε στα επόμενα κεφάλαια, έχει μεγάλες συνέπειες στη συμπεριφορά των δυο αυτών αερίων.

Παρατήρηση 2: Στην μεγαλοκανονική κατανομή ο αριθμός των σωματίων N είναι εξαρτημένη μεταβλητή και το χημικό δυναμικό η ανεξάρτητη μεταβολή. Από τις σχέσεις (12.43) και (12.46) βρίσκουμε ότι το χημικό δυναμικό θα μπορούσε να προσδιοριστεί από τις σχέσεις

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \qquad \text{Fermi – Dirac} \qquad (12.58\alpha)$$

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \qquad \text{Bose – Einstein} \qquad (12.58\beta)$$

θεωρούμε βέβαια ότι στις παραπάνω σχέσεις το N αντιπροσωπεύει στην ουσία το μέσο αριθμό $\langle N \rangle$ των σωματίων.

Οι σχέσεις αυτές δεν είναι παρά ο περιορισμός (9.23) τον οποίο αποφύγαμε. Εκείνο που αξίζει να υπογραμμίσουμε είναι ότι και τα πιο έξυπνα τεχνάσματα δεν μπορούν να μας αγοράσουν κάτι με το τίποτα. Η μεγαλοκανονική κατανο-

μή μας επέτρεψε να βρούμε εύκολα το μεγάλο δυναμικό. Πληρώνουμε όμως κάτι γι' αυτό. Είμαστε υποχρεωμένοι να δουλέψουμε με μια κάπως πολύπλοκη ανεξάρτητη μεταβλητή, όπως το χημικό δυναμικό. Για τον λόγο αυτό το δυναμικό J (V, T, μ) δεν χρησιμοποιείται στην Θερμοδυναμική παρά μόνο στη Στατιστική Μηχανική. Η χρησιμοποίησή του παρουσιάζει μερικές δυσκολίες.

Αν ήτανε δυνατό να λύσουμε τις σχέσεις (12.58α) και (12.58β) και να βρούμε τη σχέση:

$$\mu = \mu\,(V, T, N) \qquad (\varepsilon_i = \varepsilon_i\,(V))$$

θα μπορούσαμε να πάρουμε την ελεύθερη ενέργεια F από τη σχέση

$$F\,(V, T, N) = J\,(V, T, \mu\,(V, T, N))) + \mu\,(V, T, N)\,N$$

Επειδή όμως αυτό είναι δύσκολο, χρησιμοποιούμε το σύστημα των εξισώσεων (12.42) ή (12.45) σε συνδυασμό με τις (12.58α) ή (12.58β).

12.4. Το κλασικό όριο της κβαντικής στατιστικής

Είδαμε στο κεφάλαιο 10 ότι ένα αέριο χαρακτηρίζεται σαν κλασικό όταν

$$\langle n\rangle_i << 1 \qquad (12.59)$$

Από τις σχέσεις (12.43) και (12.46) βλέπουμε ότι η (12.59) ικανοποιείται μόνο εφόσον ο παρονομαστής γίνει πολύ μεγάλος. Στην περίπτωση όμως αυτή η μονάδα μπορεί να αγνοηθεί μπροστά στον άλλο όρο. Δηλαδή αν τα κβαντικά φαινόμενα δεν παρενέβαιναν θα είχαμε:

$$\langle n\rangle_i^{M.B.} \approx \langle n\rangle_i^{B.E.} \approx \langle n\rangle_i^{F.D.} = e^{-\beta\,(\varepsilon_i - \mu)} = e^{\beta\,(\mu - \varepsilon_i)} \qquad (12.60)$$

Συγκρίνοντας τώρα τις (10.3) και (12.59) βρίσκουμε ότι:

$$\frac{N}{Z_1} = e^{\beta\mu} \qquad \beta = \frac{1}{kT} \qquad (12.61)$$

Από την σχέση αυτή προκύπτει ότι

$$\mu = kT \ln\left(\frac{N}{Z_1}\right) \qquad (12.62)$$

(κοίταξε και την παραγωγή της 12.16α).

Βλέπουμε δηλ. ότι για ένα ορισμένο είδος σωματίων το χημικό δυναμικό είναι συνάρτηση του όγκου V, της θερμοκρασίας T, και του αριθμού των σωμα-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τίων N, πράγμα που άλλωστε φαίνεται και από τις εξισώσεις (12.58α, β).

Η εξάρτηση από τον όγκο γίνεται έμμεσα όπως έχουμε πει μέσω της εξάρτησης των ενεργειών ε_i από αυτόν. Συνεπώς αν λύσουμε τις (12.58α) και (12.58β) ως προς μ βρίσκουμε ότι

$$\mu = \mu\,(T, V, N)$$

Στην πράξη όμως είναι πολύ ασθενής η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από τις ποσότητες V και N. Δηλαδή για τα κβαντικά αέρια έχουμε

$$\mu \approx \mu\,(T)$$

Κάτω από ποιες συνθήκες ισχύει η κλασική προσέγγιση; Για να ικανοποιούνται οι (12.59) και (12.60) για κάθε ενέργεια ε_i θα πρέπει να ισχύει $e^{\beta\mu} << 1$. Από την (12.61) προκύπτει ότι αυτό συνεπάγεται

$$\frac{N}{Z_1} << 1 \qquad (12.63)$$

Συνδυάζοντας την πιο πάνω σχέση με την (10.19) βρίσκουμε

$$\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{-3/2} << 1 \qquad (12.64)$$

Η σχέση (12.64) συμπίπτει με την σχέση (10.33), δηλαδή οι συνθήκες για να ισχύει η κλασική προσέγγιση είναι οι ίδιες με εκείνες που βγάλαμε στο εδάφιο 10.3.

12.5. Χρήσιμες εκφράσεις για το μεγάλο δυναμικό κβαντικού αερίου

Είδαμε πιο πάνω ότι αν υπολογίσουμε το μεγάλο δυναμικό μπορούμε να μελετήσουμε όλες τις ιδιότητες του κβαντικού αερίου. Επειδή τα αθροίσματα (12.42) και (12.45) είναι πολύπλοκα θα πρέπει να τα μετατρέψουμε σε ολοκληρώματα ως εξής:

i) Μετατρέπουμε το άθροισμα ως προς τις ιδιοκαταστάσεις σε άθροισμα ως προς τις ιδιοενέργειες όπως εκθέσαμε στο εδάφιο 5.10. Δηλαδή

$$\sum_i \rightarrow \sum_{\varepsilon_i} g_i$$

Συνήθως $g_i = g$ = ανεξάρτητο του ε_i. Στις εφαρμογές έχουμε $g_s = (2s + 1)$ όπου s ο κβαντικός αριθμός του σπιν. Έτσι θέτουμε

$$\sum_i \rightarrow g_s \sum_{\varepsilon_i}$$

ii) Εφόσον το ενεργειακό φάσμα είναι πυκνό μπορούμε να μετατρέψουμε το άθροισμα σε ολοκλήρωμα* ως εξής:

$$\sum_{\varepsilon_i} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3\,\mathbf{p}$$

(Κοίταξε εδάφ. 10.1).

Αν επιπλέον το σύστημα έχει σφαιρική συμμετρία

$$d^3\mathbf{p} \rightarrow 4\pi p^2\, dp$$

Άρα οι εξισώσεις (12.42) και (12.45) παίρνουν τη μορφή

$$J^F = -kT\, g_s \frac{V}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2\, dp \ln\left(1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon(p))}\right) \qquad (12.65\alpha)$$

$$J^B = -kT\, g_s \frac{V}{h^3} \int_0^\infty 4\pi\, p^2\, dp \ln\left(1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon(p))}\right) \qquad (12.65\beta)$$

Η εξίσωση (12.65β) γράφεται

$$J^F = -kTg_s \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \ln\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon(p)-\mu)}\right) dp^3$$

$$= -\frac{4\pi}{3} kTg_s \frac{V}{h^3}\, p^3 \ln\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right) \Big|_0^\infty - \frac{4\pi}{3} g_s \frac{V}{h^3} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{dp} \frac{p^3}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} dp$$

Ο πρώτος όρος μηδενίζεται στο 0 και στο ∞ (εφ' όσον η ε = ε (p) είναι αύξουσα συνάρτηση του p). Άρα

$$J^F = -\frac{4\pi}{3} g_s \frac{V}{h^3} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{dp} \frac{p^3}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)}+1} p^3\, dp$$

Η έκφραση για τα μποζόνια είναι ανάλογη, εκτός από το ότι +1 → −1 δηλαδή

* Θα δούμε στο κεφάλαιο 14 ότι για τη στάθμη με ε = 0 στην περίπτωση των μποζονίων θα πρέπει να ληφθεί ειδική πρόνοια.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$J_{\pm} = -\frac{4\pi}{3} g_s \frac{V}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon}{dp} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1} p^3 dp \qquad (12.66)$$

Η εξίσωση (12.66) μπορεί να γραφεί και ως εξής

$$J_{\pm} = -\frac{4\pi}{3} g_s \frac{V}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{[p(\varepsilon)]^3}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon \qquad (12.67)$$

Οι αντίστοιχες εκφράσεις για την ενέργεια και τον αριθμό των σωματίων βρίσκονται από τη σχέση

$$n_{\pm}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \qquad (12.68)$$

και είναι

$$E_{\pm} = 4\pi g_s \frac{V}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon p^2 dp}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1} \qquad (12.69)$$

$$N_{\pm} = 4\pi g_s \frac{V}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{p^2 dp}{e^{\beta(\varepsilon(p)-\mu)} \pm 1} \qquad (12.70)$$

όπου*

$$\varepsilon(p) = \sqrt{(pc)^2 + (mc^2)^2} - mc^2 \qquad (12.71)$$

Η γενική περίπτωση θα εξεταστεί πιο κάτω (εδ. 13.5). εδώ θα εξετάσουμε τις δυο οριακές περιπτώσεις:

i) Μη σχετιστικό σωμάτιο: $\varepsilon = \dfrac{\mathbf{p}^2}{2m}$

ii) Πλήρως σχετιστικό σωμάτιο: $\varepsilon = |\mathbf{p}|\, c$.

Είναι βολικό να εισάγουμε τις αδιάστατες ποσότητες

$$\varepsilon/kT = \xi \quad , \quad \nu = \mu/kT$$

οπότε βρίσκουμε

i) Μη σχετιστικό σωμάτιο. Τότε $p = \sqrt{2m\varepsilon}$. Άρα

$$J_{\pm} = -kT\, g_s \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} f_{3/2}^{(\pm)}(\nu) \qquad (12.72)$$

* Προφανώς τα αποτελέσματα εξαρτώνται από το που παίρνουμε το μηδέν της ενέργειας. Εδώ έχουμε επιλέξει $\varepsilon(p=0) = 0$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$E_{\pm} = kT\, g_s\, 2\pi V \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} f_{3/2}^{(\pm)}(\nu) \qquad (12.73)$$

$$N_{\pm} = n_0^{\pm} + g_s\, 2\pi V \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} f_{1/2}^{(\pm)}(\nu) \qquad (12.74)$$

$$n_0^{\pm} = \begin{cases} 0 & \text{φερμιόνιο} \\ n_0 & \text{μποζώνια} \end{cases}$$

όπου n_0 ο αριθμός των μποζονίων με ενέργεια $\varepsilon = 0$ (κοίταξε κεφ. 14) και

$$f_n^{(\pm)} = \int_0^{\infty} \frac{x^n}{e^{x-\nu} \pm 1} dx \qquad (12.75)$$

από τη σχέση $P = -J_V$ εύκολα προκύπτει

$$J = -PV \quad , \quad E = (-3/2)\, J \qquad (12.76)$$

ii) Σχετιστική περίπτωση $E = |\mathbf{p}|\, c$

$$p^3\, d\varepsilon = (kT) \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \xi^3\, d\xi \qquad (12.77)$$

$$\varepsilon p^2\, dp = kT \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \xi^3\, d\xi \qquad (12.78)$$

$$p^2\, dp = \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \xi^2\, d\xi \qquad (12.79)$$

Δηλαδή

$$J_{\pm} = -kT\, g_s\, \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{kT}{hc}\right)^3 f_3^{(\pm)}(\nu) \qquad (12.80)$$

$$E_{\pm} = kT\, g_s\, 4\pi V \left(\frac{kT}{hc}\right)^3 f_3^{(\pm)}(\nu) \qquad (12.81)$$

$N_{\pm} = n_{0-} + g_s\,(4\pi V)$ **Σφάλμα! Λανθασμένο ενσωματωμένο αντικείμενο.**(ν) *(12.82)*

$$J = -PV \quad , \quad E = -3J \qquad (12.83)$$

Παρατήρηση: Πολλές φορές μας ενδιαφέρει και η δημιουργία σωματίων με μά-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ζα m. Τότε η ενέργεια δίνεται από τη σχέση

$$\varepsilon(p) = \sqrt{(pc)^2+(mc^2)^2}$$

η οποία στο μη σχετιστικό όριο γίνεται

$$\varepsilon(p) \approx mc^2 + \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2$$

δηλαδή οι εξισώσεις 12.72 - 12.74 στο κλασσικό όριο περιέχουν τον επιπλέον παράγοντα

$$f_{\kappa\alpha\tau.} = \exp(-mc^2/kT)$$

ο παράγων αυτός για θερμοκρασίες $kT << mc^2$ οδηγεί σε καταπίεση των αντίστοιχων ποσοτήτων και λέγεται παράγοντας καταπίεσης κατά Boltzmann. Προφανώς για υψηλές θερμοκρασίες $f_{\kappa\alpha\tau.} \approx 1$ και η διαδικασία επιτρέπεται.

Για παραπέρα μελέτη απαιτείται γνώση των συναρτήσεων $f_n^{(\pm)}(\nu)$. Όμως

$$N = -J_\mu = -\frac{1}{kT}\frac{dJ}{d\nu} \qquad (12.84)$$

συνδυάζοντας αυτή με τα ζεύγη των εξισώσεων (12.72, 12.74) και (12.80, 12.82) βρίσκουμε

$$\frac{df_n^{(\pm)}}{dV} = n\, f_{n-1}^{(\pm)} \qquad (12.85)$$

Κατά συνέπεια αν υπολογιστεί η συνάρτηση $f_n^{(\pm)}$ με το μέγιστο n που υπεισέρχεται σε ένα πρόβλημα, οι άλλες με μικρότερο n βρίσκονται με απλή παραγώγιση.

Εφαρμογή 1: Να επεκταθούν οι πιο πάνω σχέσεις στις d = 2 και d = 1 διαστάσεις.

α) d = 2 έχουμε

$$4\pi \to 2\pi \quad , \quad p^2\,dp \to p\,dp$$
$$h^3 \to h^2 \quad , \quad V \to A \text{ (επιφάνεια)}$$

Άρα

$$J = \mp kT \frac{2\pi A}{h^2} g_s \int_0^\infty \ln(1 \pm e^{\beta(\mu-\varepsilon)}) pdp = \mp kT \frac{1}{2} \frac{2\pi A}{h^2} g_s \int_0^\infty \ln(1 \pm e^{\beta(\mu-\varepsilon)}) dp^2$$

$$J = -\frac{\pi A}{h^2} g_s \int_0^\infty \frac{p^2 d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \qquad (12.86)$$

$$E = \frac{2\pi A}{h^2} g_s \int_0^\infty \frac{\varepsilon\, pdp}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \qquad (12.87)$$

$$N = \frac{2\pi A}{h^2} g_s \int_0^\infty \frac{pdp}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \qquad (12.88)$$

β) d = 1 (μια διάσταση) $V \to L$, $h^3 \to h$

$$J = \mp kT \frac{L}{h} g_s \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(1 \pm e^{\beta(\mu-\varepsilon)}) dp_x$$

ή

$$J = -\frac{L}{h} g_s 2 \int_0^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{dp_x} \frac{p_x}{e^{\beta(\mu-\varepsilon)} \pm 1} dp_x \qquad (12.89)$$

$$E = 2 \frac{L}{h} g_s \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} dp_x \qquad (12.90)$$

$$N = 2 \frac{L}{h} g_s \int_0^{+\infty} \frac{dp_x}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \qquad (12.91)$$

Η σχέση J = –PV ισχύει για όλα τα ιδανικά συστήματα κλασικά και κβαντικά (κοίταξε (12.18), (12.76) και (12.83)).

Εφαρμογές των πιο πάνω εξισώσεων στην περίπτωση των αερίων φερμιονίων και μποζονίων θα γίνει στα κεφάλαια 13 και 14 αντίστοιχα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να αποδειχθούν οι παρακάτω εξισώσεις Maxwell.

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

2. Ένα αέριο αποτελείται από N σωμάτια που μπορούν να καταλάβουν μόνο δυο ενεργειακές στάθμες $\varepsilon_1 = 0$ και $\varepsilon_2 = \varepsilon > 0$. Τα σωμάτια του αερίου είναι μη διακρίσιμα και δεν υπάρχει κανένας περιορισμός ως προς τον ενεργειακό πληθυσμό κάθε στάθμης. Να υπολογιστεί η μεγάλη συνάρτηση του αερίου και να συγκριθεί το αποτέλεσμα με τη σχέση (12.35).

3. Τα άτομα ενός παραμαγνητικού κρύσταλλου έχουν σπιν 1/2 και μαγνητική ροπή $\boldsymbol{\mu}_{\mu\alpha\gamma\nu.}$. Ο κρύσταλλος έχει θερμοκρασία T και βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο **B**. Να βρεθεί το χημικό δυναμικό μ του κρύσταλλου με τη βοήθεια:

i) της κανονικής κατανομής, και

ii) της μεγαλοκανονικής κατανομής.

4. Η συνάρτηση επιμερισμού ενός αερίου που αποτελείται από N μόρια δίνεται από τη σχέση

$$Z(V, T, N) = \frac{[Vf(T)]^N}{N!}$$

όπου V ο όγκος που καταλαμβάνει το αέριο και f(T) μια συνάρτηση της θερμοκρασίας.

i) Να υπολογιστεί η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού του αερίου, η καταστατική του εξίσωση και η θερμοχωρητικότητα C_V.

ii) Αν $f(T) = T^n$ να υπολογιστεί το n αν το αέριο είναι α) κλασικό μη σχετικιστικό, β) κλασικό σχετικιστικό.

5. Ένα σύστημα αποτελείται από N διακρίσιμους και μονοδιάστατους κβαντικούς, αρμονικούς ταλαντωτές.

i) Να υπολογιστεί η εντροπία του συστήματος.

ii) Να υπολογιστεί η πίεση P του συστήματος.

6. Να αποδειχθεί ότι η εντροπία S ενός συστήματος μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση

$$S = k\left[\ln \mathcal{L} + T\left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{L}\right)_{V,\mu}\right]$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

7. Μια επιφάνεια διαθέτει N_0 κέντρα απορρόφησης και έχει απορροφήσει N μόρια, όπου $N \leq N_0$.
   i) Να βρεθεί η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού του συστήματος.
   ii) Να αποδειχθεί ότι το χημικό δυναμικό των μορίων που έχουν απορροφηθεί δίνεται από τη σχέση

$$\mu = kT \ln \frac{N}{(N_0 - N)\, Z_1 (T)}$$

   όπου Z_1 (T) η συνάρτηση επιμερισμού ενός απορροφημένου μορίου.

8. Ένα δοχείο όγκου V_0 περιέχει N_0 μόρια. Υποθέτοντας ότι δεν υπάρχει καμιά συσχέτιση ανάμεσα στις θέσεις που μπορούν να καταλάβουν τα μόρια να υπολογίσετε την πιθανότητα P (V, N) ώστε μια περιοχή του δοχείου όγκου V να περιέχει ακριβώς N μόρια. Στη συνέχεια να δείξτε ότι:
   i) Ο μέσος αριθμός $\langle N \rangle$ των παραπάνω μορίων είναι ίσος με $\langle N \rangle = PN_0$ και παραπέρα ότι $\langle N^2 \rangle = N_0 (1 - P) P$, όπου $P = V/V_0$.
   ii) Αν $N_0, N >> 1$ η συνάρτηση P (V, N) έχει μια κατανομή Gauss.
   iii) Αν $P << 1$ και $N_0, N >> 1$, τότε η συνάρτηση P (V, N) παίρνει τη μορφή μιας κατανομής Poisson, δηλαδή

$$P(N) = e^{-\langle N \rangle} \frac{\langle N \rangle^N}{N!}$$

9. Να βρεθεί η ακριβής τιμή της σχετικής διακύμανσης $\Delta N/\langle N \rangle$ για ένα τέλειο κλασικό αέριο.

10. Στα πλαίσια της μεγαλοκανονικής συλλογής θεωρούμε ότι έχουμε ένα σύνολο από M ($M \to \infty$) συστήματα που βρίσκονται σε θερμική και χημική ισορροπία. Κάθε σύστημα δηλ. έχει το ίδιο χημικό δυναμικό μ και την ίδια θερμοκρασία που έχουν και τα υπόλοιπα. Τα παραπάνω συστήματα ταξινομούνται σε N ομάδες. Η i-ομάδα συστημάτων, i = 1, 2, ..., N, έχει n μέλη που το καθένα τους περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση ψ_{ni} και έχει ενέργεια ε_{ni} . Το n είναι μεταβλητός αριθμός. Να δειχθεί ότι:
   i) το στατιστικό βάρος των N συλλογών δίνεται από την σχέση

$$W(N, N_{ni}) = \frac{N!}{\prod_n \prod_i N_{ni}!}$$

   ii) Μεγιστοποιώντας την συνάρτηση $\ell n\, W (N_{ni})$ κάτω από τις συνθήκες

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\sum_{n,i} N_{ni}\,\varepsilon_{ni} = E \quad , \quad \sum_{n,i} N_{ni} = N \quad , \quad \sum_{n,i} n\,N_{ni} = M$$

και χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των πολλαπλασιαστών Lagrange να αποδείξετε ότι

$$N_{ni} = N\,\frac{\exp\left(\frac{\mu n}{kT} - \frac{\varepsilon_{ni}}{kT}\right)}{\mathcal{L}}$$

(Υπόδειξη: Διαβάστε πρώτα το παράρτημα στο τέλος του βιβλίου).

11. Σχολιάστε την μεγάλη τιμή της σχετικής διακύμανσης που μας δίνει η σχέση (12.49).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13
ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΦΕΡΜΙΟΝΙΩΝ

13.1. Γενικά

Είδαμε στο κεφάλαιο 11 ότι σε σχετικά ψηλές θερμοκρασίες η θερμοχωρητικότητα ενός mol (ειδική θερμότητα) των μεταλλικών αγωγών δίνεται σε αρκετά καλή προσέγγιση από το νόμο των Dulong-Petit.

$$c_V \approx 3R$$

Σύμφωνα με τη θεωρία μετάλλων των Drude (1900) και Lorentz (1906) τα μέταλλα συγκροτούνται από τα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία κινούνται κατά το μάλλον ή ήττον ελεύθερα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα και τα ιόντα τα οποία ταλαντούνται γύρω από τη θέση ισορροπίας τους. Σύμφωνα με το θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας η ειδική θερμότητα για μονοσθενή μέταλλα θάπρεπε νάναι λοιπόν

$$c_V = \underbrace{\frac{3}{2}R}_{\substack{\text{κινητική} \\ \text{ενέργεια ιόντων}}} + \underbrace{\frac{3}{2}R}_{\substack{\text{δυναμική} \\ \text{ενέργεια πλέγματος}}} + \underbrace{\frac{3}{2}R}_{\substack{\text{κινητική} \\ \text{ενέργεια ηλεκτρονίων}}} = \frac{9}{2}R$$

Συνεπώς στη θερμοκρασία δωματίου οι ηλεκτρονικοί βαθμοί ελευθερίας είναι «παγωμένου»* . Το θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας δεν ισχύει. Καθώς θα ιδούμε τούτο συμβαίνει, επειδή τα ηλεκτρόνια δεν υπακούουν στην κλασική στατιστική, αλλά στη στατιστική Fermi-Dirac. Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε με τις προβλέψεις της στατιστικής αυτής εφαρμόζοντας τη θεωρία του εδ. 12.3. Πριν όμως φτάσουμε σε λεπτομερή μαθηματική περιγραφή θα ασχοληθούμε με το θέμα ποιοτικά και φαινομενολογικά.

13.2. Η κατανομή Fermi - Εκφυλισμένα φερμιόνια

Είδαμε στο εδάφιο 12.3 ότι η μέση κατάληψη μιας ιδιοκατάστασης i με ενέργεια ε_i δίνεται από τη σχέση

$$\langle n \rangle_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \qquad (13.1)$$

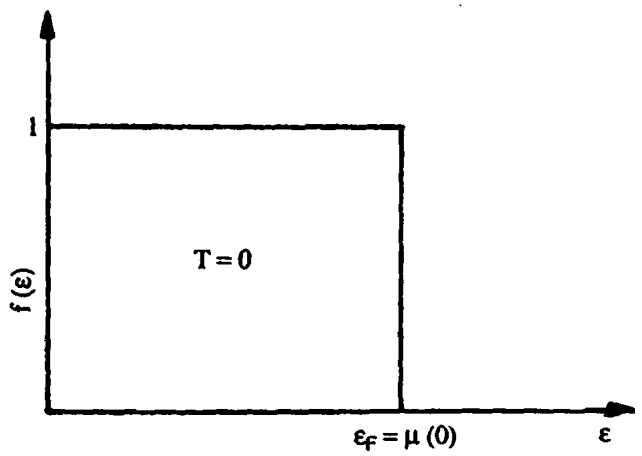
* Υπολογίζεται ότι στη θερμοκρασία αυτή η συνεισφορά των ηλεκτρονικών βαθμών ελευθερίας είναι περίπου 1%.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από την εξίσωση (13.1) βλέπουμε ότι το χημικό δυναμικό μπορεί να οριστεί ως η ενέργεια του σωμάτιου στην οποία ο μέσος αριθμός κατάληψης $\langle n_i \rangle$ γίνεται 1/2. Στην περίπτωση του συνεχούς φάσματος η κατανομή Fermi f(ε) γίνεται 1/2. Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η περίπτωση που η απόλυτη θερμοκρασία πάει στο μηδέν ($T \to 0$ δηλ. $\beta \to \infty$). Έστω ότι το χημικό δυναμικό γίνεται στη θερμοκρασία αυτή μ(0). Τότε διαπιστώνουμε ότι

$$f(\varepsilon) \xrightarrow[T \to 0]{} \begin{cases} 1 \ , & \varepsilon < \mu(0) \\ 0 \ , & \varepsilon > \mu(0) \end{cases} \qquad (13.5)$$

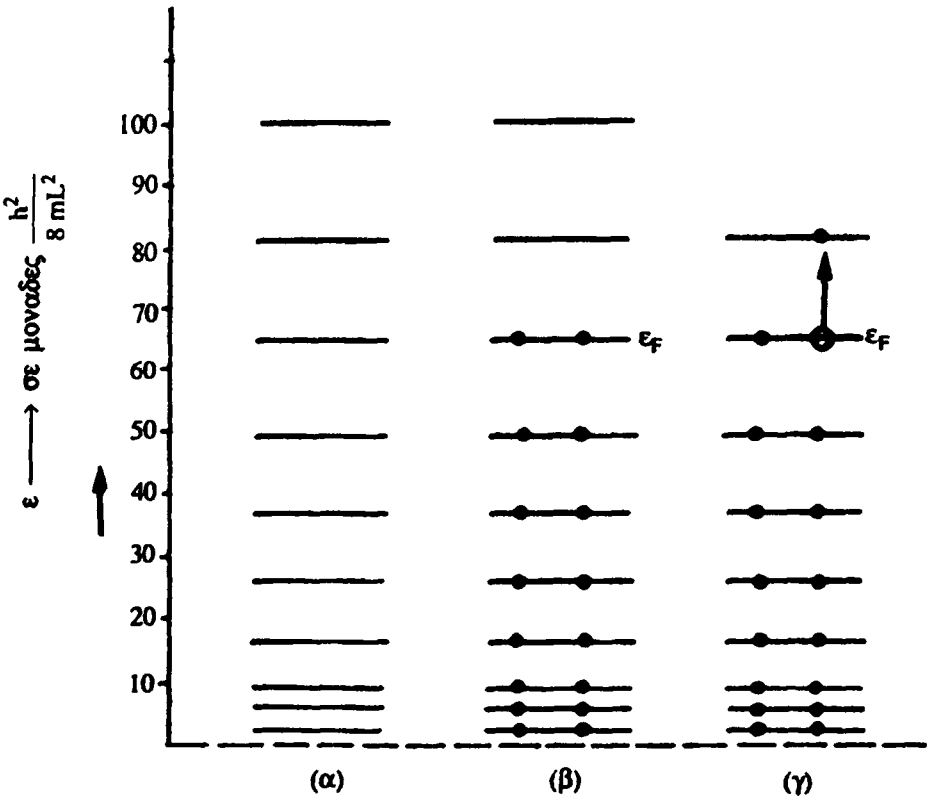
Δηλαδή η κατανομή Fermi f (ε) στο απόλυτο μηδέν παίρνει τη μορφή του σχ. 13.1.



Σχήμα 13.1 Η συνάρτηση f (ε) ως συνάρτηση της ενέργειας στο απόλυτο μηδέν. Η πιθανότητα κατάληψης ιδιοκατάστασης με ενέργεια $\varepsilon < \varepsilon_F$ είναι μονάδα (βεβαιότητα). Η πιθανότητα κατάληψης ιδιοκατάστασης με ενέργεια $\varepsilon > \varepsilon_F$ είναι μηδέν.

Η τιμή του χημικού δυναμικού στο απόλυτο μηδέν λέγεται **ενέργεια Fermi** και συμβολίζεται με ε_F δηλαδή $\mu(0) \equiv \varepsilon_F$. Αυτή είναι η ενέργεια της υψηλότερης στάθμης η οποία είναι κατειλημμένη στο απόλυτο μηδέν. Δηλαδή στο T = 0 οι στάθμες με ενέργεια $\varepsilon > \varepsilon_F$ είναι τελείως άδειες. Φυσικά σε θερμοκρασίες $T > 0$ στάθμες με ενέργεια $\varepsilon > \varepsilon_F$ έχουν μη μηδενική πιθανότητα να είναι κατειλημμένες. Τούτο παριστάνεται γραφικά στο σχ. 13.2.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



Σχήμα 13.2 α) Οι ενέργειες διαφόρων μικροκαταστάσεων ενός ηλεκτρονίου μάζας m το οποίο είναι περιορισμένο να κινείται σε μια γραμμή μήκους L. Σε κάθε δυνατή ενέργεια του ηλεκτρονίου (γραμμή του σχήματος) αντιστοιχούν δυο ιδιοκαταστάσεις του ηλεκτρονίου: μια με σπιν πάνω (+) και μια με σπιν κάτω (−).

β) Το σύστημα 16 ηλεκτρονίων στο απόλυτο μηδέν (T = 0). Κάθε ενεργειακή στάθμη (γραμμή) μέχρι ενέργεια ε_F έχει δύο ηλεκτρόνια (καθόσον αντιστοιχεί σε δυο μικροκαταστάσεις). Οι στάθμες πάνω από την ενέργεια ε_F είναι τελείως άδειες.

γ) Όταν η θερμοκρασία είναι T, τότε κάθε ηλεκτρόνιο μπορεί να πάρει κατά μέσο όρο πρόσθετη ενέργεια kT. Η ενέργεια αυτή είναι αρκετή για να ανυψώσει μερικά ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στην στάθμη ε_F πάνω από την ενέργεια ε_F. Έτσι μερικές στάθμες αμέσως πάνω από την ε_F είναι κατειλημμένες, ενώ μερικές αμέσως κάτω από την ε_F έχουν κενά (τρύπες). Οι στάθμες που βρίσκονται μακριά από την ε_F (δηλ. οι πιο πολλές) μένουν ανεπηρέαστες.

Ένα αέριο με την κατανομή της εξίσωσης (13.5) λέγεται **πλήρως εκφυλισμένο.**

Ο αριθμός των σωματίων N και η ολική ενέργεια του μη σχετιστικού αερίου δίνονται από τις σχέσεις (κοίταξε εξ. 12.67, 2.69., 12.70). Για το πλήρως εκφυλισμένο αέριο έχουμε

$$J = -\frac{2}{5}\frac{4\pi}{3} g_s \frac{V}{h^3}(2m\varepsilon_F)^{3/2}\varepsilon_F \qquad (13.6)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$E = \frac{4\pi g_s}{5} \frac{V}{h^3} (2m \varepsilon_F)^{3/2} \varepsilon_F \qquad (13.7)$$

$$N = \frac{1}{3} g_s \frac{4\pi V}{h^3} (2m \varepsilon_F)^{3/2} \qquad (13.8)$$

ή

$$\varepsilon_F = \left(\frac{3}{g_s 4\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \qquad (13.9a)$$

από τις σχέσεις αυτές βρίσκουμε

$$P = -J_V = \frac{2}{5} \frac{4\pi}{3} g_s \frac{(2m \varepsilon_F)^{3/2}}{h^3} \varepsilon_F \qquad (13.9b)$$

οπότε

$$P = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F \qquad (13.9c)$$

Επίσης

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{5} \varepsilon_F \qquad (13.9d)$$

$$(\langle \upsilon^2 \rangle)^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{m} \langle \varepsilon \rangle} = \sqrt{\frac{6}{5m} \varepsilon_F} \qquad (13.9e)$$

Επίσης από τη σχέση

$$\frac{1}{2} m \upsilon_F^2 = \varepsilon_F$$

βρίσκουμε

$$\upsilon_F = \sqrt{\frac{2}{m} \varepsilon_F} \qquad (13.9f)$$

Μερικές χαρακτηριστικές ποσότητες για αέριο ηλεκτρονίων διαφόρων μετάλλων δίνονται στον πίνακα 13.1.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 13.1. Χρήσιμες παράμετροι ηλεκτρονικού αέριου.

ΜΕΤΑΛΛΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ 10^{23} cm^{-3}	ΤΑΧΥΤΗΤΑ υ_F 10^8 cm s^{-1}	ΕΝΕΡΓΕΙΑ FERMI ε_F eV	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ FERMI T_F 10^4 °K
Li	4.60	1.30	4.7	5.5
Na	2.50	1.10	3.1	3.7
K	1.34	0.85	2.1	2.4
Rb	1.08	0.79	1.8	2.1
Cs	0.86	0.78	1.5	1.8
Cu	8.50	1.56	7.0	8.2
Ag	5.76	1.38	5.5	6.4
Au	5.90	1.39	5.5	6.4

Για ένα πλήρως σχετιστικά εκφυλισμένο σχετιστικό αέριο βρίσκουμε (εξ. 12.80-12.82)

$$J = -\frac{1}{4} g_s \frac{4\pi V}{3h^3} \left(\frac{\varepsilon_F}{c}\right)^3 \varepsilon_F \qquad (13.10)$$

$$E = \frac{1}{4} g_s \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{\varepsilon_F}{c}\right)^3 \varepsilon_F \qquad (13.11)$$

$$N = \frac{1}{3} g_s 4\pi V \left(\frac{\varepsilon_F}{c}\right)^3 \qquad (13.12a)$$

ή

$$\varepsilon_F = \left(\frac{6\pi^2}{g_s} \frac{N}{V}\right)^{1/3} \hbar c \qquad (13.12b)$$

δηλαδή

$$E = \frac{3}{4} N \varepsilon_F \qquad (13.13a)$$

$$P = -J_V = \frac{1}{4} g_s \frac{4\pi}{3h^3} \left(\frac{\varepsilon_F}{c}\right)^3 \varepsilon_F \qquad (13.13b)$$

ή

$$P = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \varepsilon_F \qquad (13.13c)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εφαρμογή 1. Να βρεθούν το μεγάλο δυναμικό J, η ενέργεια και ο αριθμός σωμάτων N για ένα μη σχετιστικό εκφυλισμένο αέριο φερμιονίων στις d = 2 και d = 1 διαστάσεις αντίστοιχα.

α) $d = 2$, $p^2 = 2m\varepsilon$, $pdp = md\varepsilon$

Οι εξ. 12.86-12.88 δίνουν

$$J = -\frac{1}{4} g_s \frac{2\pi A}{h^2} 2m \varepsilon_F^2 \qquad (13.14a)$$

$$E = \frac{2\pi A}{h^2} g_s \frac{1}{2} m \varepsilon_F^2 = \frac{1}{4} g_s \frac{2\pi A}{h^2} 2m \varepsilon_F^2 \qquad (13.14b)$$

$$N = \frac{2\pi A}{h^2} g_s \; m \varepsilon_F = \frac{1}{2} g_s \frac{2\pi A}{h^2} 2m \varepsilon_F \qquad (13.14c)$$

δηλαδή

$$E = \frac{1}{2} N \varepsilon_F$$

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2\pi g_s} \frac{N/A}{m}$$

β) $d = 1$

$$J = -2 g_s \frac{L}{h} \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{2m\varepsilon}\, d\varepsilon \quad \Rightarrow \quad J = -\frac{4}{3} g_s \frac{L}{h} \sqrt{2m \varepsilon_F}\, \varepsilon_F \qquad (13.15a)$$

$$E = 2 g_s \frac{L}{h} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \sqrt{2m}\, \varepsilon^{-1/2} \frac{1}{2} d\varepsilon \quad \Rightarrow \quad E = \frac{2}{3} g_s \frac{L}{h} \sqrt{2m \varepsilon_F}\, \varepsilon_F \qquad (13.15b)$$

$$N = \frac{1}{2} g_s \frac{L}{h} \sqrt{2m \varepsilon_F} \quad \text{ή} \quad \varepsilon_F \frac{1}{2m} \left(\frac{2h}{g_s}\right)^2 \left(\frac{N}{L}\right)^2 \qquad (13.15c)$$

Σημειώστε ότι η ενέργεια Fermi αυξάνει εντονότερα με τη συγκέντρωση καθώς πηγαίνουμε στις μικρότερες διαστάσεις!

Θα εξετάσουμε τώρα τρεις χρήσιμες και ενδιαφέρουσες περιπτώσεις φερμιονικών αερίων.

Παράδειγμα 1: Εκφυλισμένο αέριο ηλεκτρονίων

Θα εκτιμήσουμε την ενέργεια Fermi ε_F των ηλεκτρονίων σ' ένα μέταλλο αλουμινίου. Η πυκνότητα του αλουμινίου είναι 2.7 gr/cm^3. Το ατομικό βάρος του αλουμινίου είναι 27.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Σύμφωνα με τη θεωρία Drude-Lorentz τα μέταλλα χαρακτηρίζονται από το ότι μερικά ηλεκτρόνια (τα ηλεκτρόνια σθένους) έχουν εγκαταλείψει τα άτομα στα οποία ανήκουν και κινούνται στο χώρο του μετάλλου συγκρουόμενα ου και που με τα θετικά ιόντα του μετάλλου. (Τα τελευταία ταλαντώνονται γύρω από μια θέση ισορροπίας χωρίς να απομακρύνονται από αυτή). Τα ελεύθερα αυτά ηλεκτρόνια αποτελούν ένα αέριο φερμιονίων. Το αλουμίνιο (Al) είναι τρισθενές μέταλλο άρα:

$$\frac{N}{V} = 3\times 6.06\times 10^{23}\ \frac{\text{ηλεκτρονια}}{\text{mole}} \times \frac{1\ \text{mole}}{27\ \text{gr}} \times \frac{2.7\ \text{gr}}{1\ \text{cm}^3} = 1.8\times 10^{23}\ \text{ηλεκτρόνια/cm}^3$$

Η μάζα του ηλεκτρονίου είναι $m = 9.11 \times 10^{-28}$ gr και $h = 6.626 \times 10^{-27}$ erg · s. Συνεπώς η εξίσωση (13.9a) δίνει

$$\varepsilon_F = 1.79 \times 10^{-11}\ \text{erg} = 11.2\ \text{eV}$$

Η ενέργεια αυτή είναι πολύ μεγάλη σε κλίμακα θερμικής ενέργειας. Πράγματι αν ορίσουμε τη «θερμοκρασία» Fermi ως εξής:

$$T_F = \varepsilon_F/k \quad , \quad k = \text{σταθερά Boltzmann}$$

βρίσκουμε ότι στα 11.2 eV αντιστοιχεί η θερμοκρασία: $T_F \approx 1.3 \times 10^5$ °K. Γνωρίζουμε όμως ότι το σημείο τήξης του μετάλλου είναι

$$T_{\text{τηξ.}} \approx 2.33 \times 10^3\ ^\circ\text{K}$$

Δηλαδή η «θερμοκρασία» Fermi είναι 60 φορές περίπου μεγαλύτερη απ' το σημείο τήξης. Συνεπώς, όσον αφορά τις πιο πολλές μακροσκοπικές ιδιότητες, το ηλεκτρονικό αέριο των αγωγών σε θερμοκρασία δωματίου δεν παρουσιάζει διαφορά από τη συμπεριφορά του στο απόλυτο μηδέν.

Η πίεση του εκφυλισμένου συστήματος φερμιονίων είναι τεράστια σε σχέση με εκείνη του κλασικού αερίου ακόμη και σε υψηλή θερμοκρασία.
Έχουμε (εξ. 13.9c)

$$P = \frac{3}{5}\ \frac{N}{V}\ k\ T_F$$

$$P = \frac{3}{5}\ 1.8\times 10^{23}\ 1.79\times 10^{-11}\ \text{erg/cm}^3 = 1.5\times 10^{12}\ \text{erg/cm}^2 = 1.5\times 10^4\ \text{Atm}$$

Εξ άλλου

$$P_{\kappa\lambda} = \frac{N}{V}\ kT \Rightarrow P = 1.9\times 10^{10}\ \text{erg/cm}^2 = 1.5\times 10^2\ \text{Atm}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δηλαδή

$$\frac{P}{P_{κλ}} = \frac{3}{5}\frac{T_F}{T}$$

για $T \approx 1000$ °K βρίσκουμε

$$\frac{P}{P_{κλ}} = \frac{3}{5} \times 1.3 \times 10^2 = 78$$

Ναι!, 78 φορές μεγαλύτερη. Σε ένα συνηθισμένο στερεό, η πίεση αυτή των ηλεκτρονίων δεν παίζει καθοριστικό ρόλο (το στερεό δεν καταρρέει λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των ιόντων). Η ποσότητα T_F/T λέγεται **βαθμός εκφυλισμού.**

Η συνθήκη για να είναι ένα αέριο εκφυλισμένο είναι

$$\frac{1}{T}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} >> \frac{2mk}{h^2}\left(\frac{4\pi g_s}{3}\right)^{2/3}$$

(Να συγκριθεί αυτή με την εξ. 10.53 για την κλασική προσέγγιση).

Παράδειγμα 2: Λευκοί νάνοι

Θα μελετήσουμε ένα λευκό νάνο, π.χ. τον αστέρα Van Maanen. Θα υποθέσουμε ότι ο αστέρας αυτός αποτελείται από ηλεκτρόνια και σωμάτια α (He^{++}). Γνωρίζουμε ότι έχει πυκνότητα

$$\rho = 6.8 \times 10^6 \text{ gr/cm}^3$$

και η θερμοκρασία στο εσωτερικό του είναι $T = 10^7$ °K, δηλαδή αυτή που χρειάζεται για να συντηρήσει την πυρηνική καύση. Θα προσπαθήσουμε τώρα να απαντήσουμε στα εξής ερωτήματα:

i) Είναι τα ηλεκτρόνια εκφυλισμένα στον αστέρα αυτόν;

ii) Συμπεριφέρονται τα σωμάτια α κλασικά;

Από την τιμή της πυκνότητας του αστέρα $\rho = 6.8 \times 10^6$ gr/cm^3 συνάγουμε ότι

$$n = \frac{\rho}{4m_p} = 1.0 \times 10^{30} \text{ σωμάτια α ανά cm}^3$$

δηλαδή η απόσταση μεταξύ των σωμάτων α είναι

$$d = 1.0 \times 10^{-2} \text{ A°}$$

που είναι μικρότερη από την διάμετρο του ατόμου του ηλίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Συνεπώς στον αστέρα αυτόν τα άτομα έχουν χάσει τα ηλεκτρόνια και συνυπάρχουν δυο αέρια, το ιοντικό και ηλεκτρονικό. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι

$$\frac{N_e}{V} = 2\,\frac{N_\alpha}{V} \quad , \quad \frac{N_\alpha}{V} = \rho/(4mp) = 1.0\times 10^{30}\,cm^{-3} \Rightarrow$$

$$\frac{N_e}{V} \approx 4.0\times 10^{30}\,cm^{-3}$$

Η πυκνότητα αυτή των ηλεκτρονίων αντιστοιχεί σε θερμοκρασία Fermi

$$T_F = 6.3\times 10^9\ ^\circ K$$

Το ηλεκτρονικό αέριο επομένως είναι πλήρως εκφυλισμένο.
Για τα σωμάτια α έχουμε

$$kT = 8.617\times 10^{-11}\,\frac{MeV}{^\circ K}\times 10^7\ ^\circ K = 0.8617\times 10^{-3}\,MeV$$

$$\frac{2\pi\, mkT}{h^2} = \frac{2\pi\, mc^2 kT}{4\pi^2(\hbar c)^2} = \frac{4\times 0.940\times 10^3\,MeV\times 0.8617\times 10^{-3}\,MeV}{2.3.14\ 1.97^2\times 10^4\,MeV^2\times 10^{-26}\,cm^2}$$

$$= \frac{3.24\ \ MeV^2}{2.44\times 10^{-21}\,MeV^2\,cm^2} = 1.33\times 10^{21}\,cm^{-2}$$

οπότε

$$\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} = 4.86\times 10^{31}\,cm^3$$

δηλαδή

$$\left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{-3/2} = 2.06\times 10^{-2} << 1$$

Άρα τα σωμάτια α συμπεριφέρονται κλασικά. Κατά συνέπεια η πίεση που ασκούν είναι

$$P = \frac{N}{V}kT = 1.0\times 10^{36}\,m^{-3}\times 1.38\times 10^{-23}\times 10^7\,J = 1.38\times 10^{20}\,\frac{N}{m^2} \approx 1.38\times 10^{15}\,Atm$$

Για την πίεση των ηλεκτρονίων έχουμε

$$\frac{P_e}{P_\alpha}\ \frac{3}{5}\ \frac{2\times 10^{36}}{1.0\times 10^{36}}\left(\frac{6.3\times 10^9}{10^7}\right) = 7.56\times 10^2 \quad \text{ή} \quad P_e = 1.04\times 10^{18}\,Atm$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η πίεση των εκφυλισμένων ηλεκτρονίων είναι χίλιες περίπου φορές μεγαλύτερη. Αυτή κρατάει τον αστέρα από την κατάρρευση (κοίταξε και εδ. 13.5).

Παράδειγμα 3: Ο πυρήνας ως αέριο φερμιονίων

Θα μελετήσουμε τον ατομικό* πυρήνα και συγκεκριμένα τον πυρήνα του Pb^{208}. Ο πυρήνας αυτός έχει ακτίνα $\sim 8 \times 10^{-13}$ cm. Για το σύστημα αυτό έχουμε

$$\frac{N}{V} = 9.4 \times 10^{37}\ \text{cm}^{-3}$$

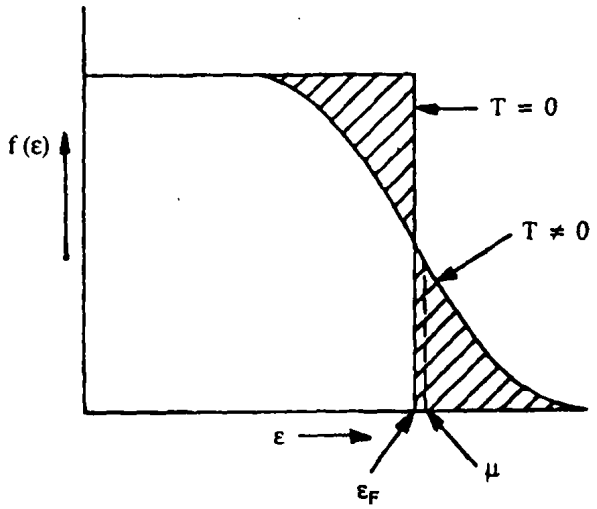
και επομένως

$$\varepsilon_F \approx 41.85\ \text{MeV} \quad \text{ή} \quad T_F = 4.96 \times 10^{11}\ ^\circ\text{K}$$

Δηλαδή και το νουκλεϊνικό αέριο είναι πλήρως εκφυλισμένο.

Για σύγκριση να αναφέρουμε ότι η κινητική ενέργεια ενός νουκλεονίου είναι ανάμεσα στα 10 και 20 MeV. Ποια είναι η πίεση των νετρονίων; Πόση αναμένετε να ήταν αν ήταν κλασικά;

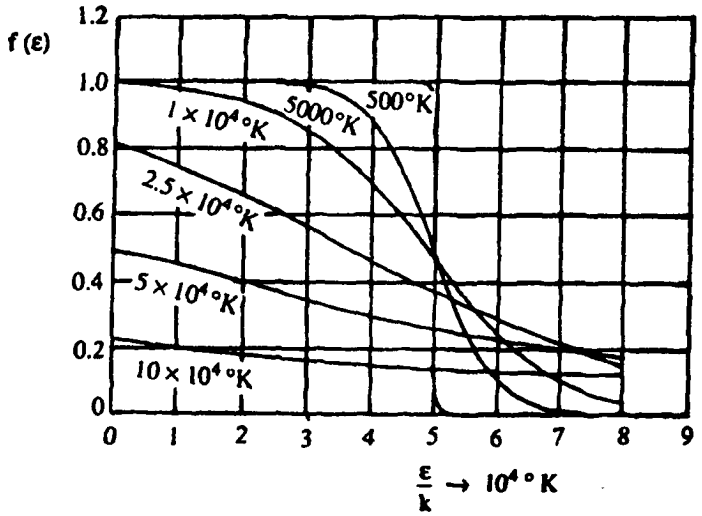
Πριν κλείσουμε το εδάφιο αυτό σημειώνουμε πως η κατάσταση είναι πιο πολύπλοκη όταν το αέριο φερμιονίων είναι κβαντικό, αλλά όχι πλήρως εκφυλισμένο. Η κατανομή f (ε) παριστάνεται γραφικά στα σχ. 13.3 και 13.4.



Σχήμα 13.3 Η κατανομή $f(\varepsilon) = 1/(e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1)$ για δυο διαφορετικές θερμοκρασίες T = 0 και T ≠ 0 υπάρχουν μερικά ηλεκτρόνια πάνω από την στάθμη Fermi και μερικές τρύπες κάτω από την επιφάνεια Fermi. Επειδή η επιφάνεια κάτω από την καμπύλη πρέπει να είναι μονάδα τα γραμμοσκιασμένα τμήματα πάνω και κάτω από την καμπύλη είναι ίσα. Από το σχήμα φαίνεται ότι το χημικό δυναμικό μ(T) σε θερμοκρασία T είναι σχεδόν το ίδιο με το $\mu(0) = \varepsilon_F$. Για ποσοτικά συμπεράσματα ο αναγνώστης παραπέμπεται στο σχήμα 13.3 καθώς και στους πίνακες 13.1 και 13.2.

* Επειδή ο πυρήνας περιέχει μικρό σχετικά αριθμό σωματίων, η στατιστική περιγραφή δεν είναι αρκετά ακριβής (κοίτ. εξ. 12.9). Καλύτερα συστήματα είναι τα αστέρια νετρονίων. Τα αστέρια αυτά περιέχουν κυρίως νετρόνια (τα ηλεκτρόνια έχουν συντηχθεί με τα πρωτόνια). Έχουν μάζα περίπου ίση με τη μάζα του Ήλιου μας και ακτίνα R = 5 Km, είναι δηλαδή πυκνότερα κι απ' τον πυρήνα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

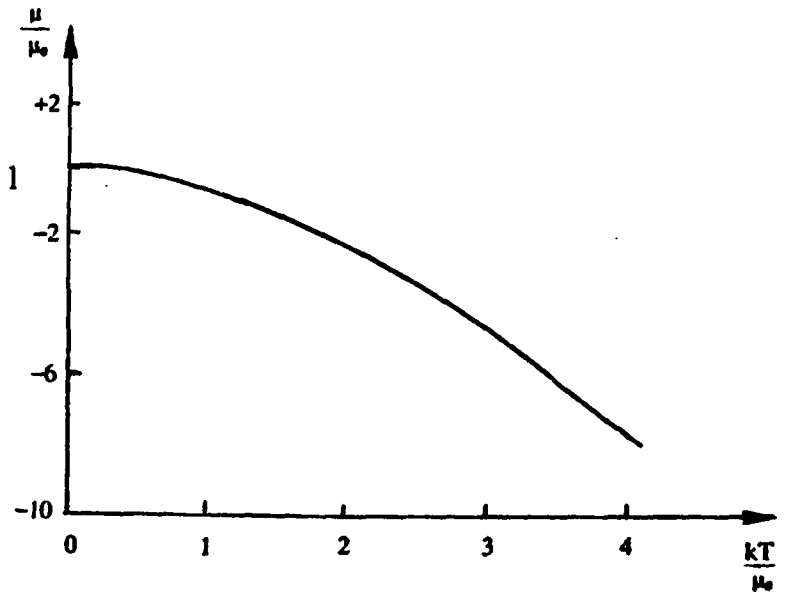


Σχήμα 13.4 Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι παράμετρες που περιγράφουν το σύστημα είναι τέτοιες ώστε $T_F = \varepsilon_F/k = 50.000°$ K. Ο ολικός αριθμός σωματίων είναι ο ίδιος για όλες τις θερμοκρασίες.

Μια άλλη ποσότητα που ενδιαφέρει είναι το χημικό δυναμικό ως συνάρτησης της θερμοκρασίας ή ακόμη καλύτερα η δράση λ όπου

$$\lambda = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = \exp(\nu)$$

Το χημικό δυναμικό δίνεται από το διάγραμμα 13.5 (κοίταξε και εδ. 13.3.2) και η απόλυτη δράση λ στον πίνακα 13.2.



Σχήμα 13.5 Το χημικό δυναμικό σα συνάρτηση της θερμοκρασίας για ένα αέριο μη αλληλεπιδρώντων φερμιονίων στις τρεις διαστάσεις (κοίταξε εξ. 13.28α) σε μονάδες

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{4}\pi g_s\right)^{2/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Πίνακας 13.2. Τιμές του χημικού δυναμικού μ και της απόλυτης δράσης λ ενός αέριου Fermi-Dirac σε διάφορες θερμοκρασίες. Το αέριο διαλέχτηκε ώστε $T_F = \varepsilon_F/k = 50.000° K$.

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ Τ σε °Κ	ΧΗΜΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ μ/k σε °Κ	ΑΠΟΛΥΤΗ ΔΡΑΣΗ λ = exp (μ/kT)
0	50.000	∞
500	50.000	e^{100}
5.000	49.000	21.000
10.000	48.000	124
25.000	36.200	4.3
50.000	−100*	0.98
100.000	−128.000	0.28
(*) Το χημικό δυναμικό είναι κοντά στο μηδέν αλλά όχι ακριβώς μηδέν για $T = T_F$		

13.3. Θερμοδυναμική αερίου φερμιονίων

Καθώς ήδη αναφέρθηκε η θερμοδυναμική περιγραφή του αερίου φερμιονίων δίνεται απ' το μεγάλο δυναμικό (εξ. 12.69). Δηλαδή έχουμε*

$$J_F = -kT\,\frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} f_{3/2}\left(\frac{\mu}{kT}\right) \qquad (13.15)$$

όπου

$$\mu \approx \mu\,(T)$$

$$f_{3/2}\,(\nu) = \int_0^\infty \frac{\xi^{3/2}d\xi}{e^{\xi-\nu}+1} \quad , \quad \xi = \frac{\varepsilon}{kT} \quad , \quad \nu = \frac{\mu}{kT} \qquad (13.16)$$

Αναλυτικός υπολογισμός της (13.15) για $T \neq 0$ είναι αδύνατος, γι' αυτό θα κάνουμε διάφορες προσεγγίσεις. Θα δώσουμε έμφαση στην ειδική θερμότητα του ηλεκτρονικού αερίου επειδή έπαιξε σπουδαίο ρόλο στην εξέλιξη της θεωρίας των κβαντικών αερίων.

* Χάριν απλότητας εδώ θα παραλείπουμε τον δείκτη +, δηλαδή θα θέσουμε $f_n(\nu) \equiv f_n^+(\nu)$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

13.3.1. Απλή χονδρική περιγραφή

Επειδή στο αέριο φερμιονίων οι στάθμες χαμηλής ενεργείας είναι κατειλημμένες, αν δώσουμε στο σύστημα ενέργεια kT μόνο τα ηλεκτρόνια με ενέργεια γύρω από την ενέργεια Fermi θα μπορέσουν να διεγερθούν (τα υπόλοιπα είναι μπλοκαρισμένα όπως φαίνεται στο σχ. 13.2).

Έστω ότι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν την ενέργεια είναι N_{ex}. Η ολική μεταβολή της ενέργειας θα είναι $\Delta E \approx N_{ex}\,(kT)$. Σύμφωνα με τα όσα είπαμε πιο πάνω το N_{ex} δεν είναι μακροσκοπικό δηλ. $N_{ex} << N$, συνεπώς

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \approx N_{ex}\, k \qquad (13.17)$$

δηλ.

$$\frac{C_V}{N} = \frac{N_{ex}}{N} k << k$$

Χονδρικά

$$N_{ex} \approx \left|\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right| kT = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\, \varepsilon_F^{1/2}\, kT$$

αλλά

$$N \approx \left[\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\right]^2 \frac{2}{3}\, \varepsilon_F^{1/2}$$

$$\frac{N_{ex}}{N} \approx \frac{3}{2}\frac{kT}{\varepsilon_F} = \frac{3}{2}\frac{T}{T_F}$$

$$C_V \approx \frac{3}{2}\left(\frac{T}{T_F}\right) kN \qquad (13.18)$$

Έτσι για

$$T = 300°\,K \quad , \quad T_F \approx 3 \times 10^4\,°K$$

Έχουμε

$$\frac{C_V}{N} = \frac{3}{2} k \times 10^{-2}$$

Εν τούτοις σε χαμηλές θερμοκρασίες

$$C_V\,(\text{πλέγμα}) = \alpha_1 T^3 \quad (\text{θεωρία Debye})\ (\text{κοίταξε Κεφ. 16}) \qquad (13.19)$$

$$C_V\,(\text{ηλεκτρ.}) = \alpha_2 T \quad (\text{F.D.}) \qquad (13.20)$$

όπου α_1, α_2 = σταθ. Δηλαδή η συμβολή του ηλεκτρονικού αερίου κυριαρχεί στις χαμηλές θερμοκρασίες. ($T << 1\,°K$).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

13.3.2. Ποσοτική περιγραφή

Για τον υπολογισμό της μεγάλης συνάρτησης επιμερισμού χρειάζεται να υπολογιστούν ολοκληρώματα της μορφής

$$f_n(\nu) = \int_0^\infty \frac{x^n}{e^{x-\nu} + 1} dx \qquad (13.21)$$

(π.χ. για το μη σχετιστικό φερμιονικό αέριο n = 3/2. Για το σχετιστικό αέριο (n = 3) (κοίταξε εδ. 14.4). Εδώ θα θέσουμε το μαθηματικό υπόβαθρο για τον υπολογισμό του ολοκληρώματος 13.21.

Παρατηρούμε ότι

$$\frac{\partial f_n(\nu)}{\partial \nu} = \int_0^\infty \frac{x^n e^{x-\nu}}{\left(e^{x-\nu}+1\right)^2} dx = -\int x^n \, d\frac{1}{e^{x-\nu}+1} = -x^n \frac{1}{e^{x-\nu}+1}\Big|_0^\infty$$

$$+ n \int \frac{x^{n-1}}{e^{x-\nu}+1} dx$$

δηλαδή

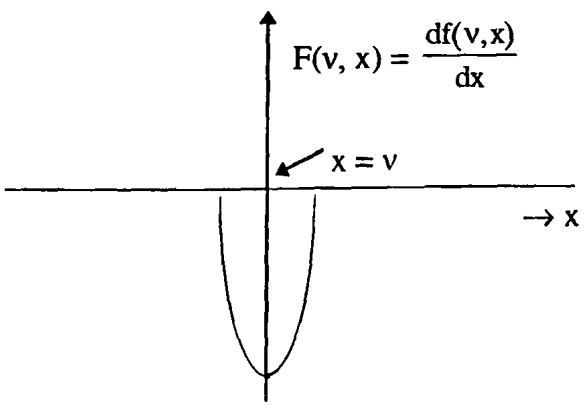
$$\frac{\partial f_n(\nu)}{\partial \nu} = n f_{n-1}(\nu) \qquad (13.22)$$

δηλαδή αρκεί να υπολογιστεί η μεγαλύτερη δύναμη n που υπεισέρχεται σε δοσμένο πρόβλημα.

Για τον ευκολότερο υπολογισμό των ολοκληρωμάτων παρατηρούμε ότι η κατανομή F-D

$$f(\nu, x) = \frac{1}{e^{x-\nu}+1}$$

μεταβάλλεται σημαντικά μόνο γύρω από το x=ν. Άρα συμφέρει να θεωρήσουμε αντί αυτής την συνάρτηση $F(\nu,x) = \frac{df(\nu,x)}{dx}$, η οποία δείχνεται στο σχ. 13.7.



Σχ. 13.7. Δείχνεται η κλίση της κατανομής Fermi-Dirac F(ν, x)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η F (ν, x) υπεισέρχεται στους υπολογισμούς θεωρώντας το ολοκλήρωμα

$$\varphi(\nu) = \int_0^\infty g(x)\ f(\nu, x)\, dx$$

όπου g (x) όχι αναγκαστικά της μορφής x^n. Έστω ότι

$$G(x) = \int_0^x g(x')\, dx' \quad , \quad G(0) = 0 \qquad (13.23)$$

Τότε

$$\varphi(\nu) = \int_0^\infty f(\nu, x)\, d\, G(x)$$

$$\varphi(\nu) = f(x_1\nu)\, G(x) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty G(x)\, \frac{df(\nu,x)}{dx}\, dx = - \int_0^\infty G(x)\, F(\nu, x)\, dx$$

ή

$$\varphi(\nu) = \int_0^\infty G(x)\, \frac{e^{\nu-x}}{\left(e^{\nu-x}+1\right)^2}\, dx \qquad (13.24a)$$

Επεκτείνουμε τη συνάρτηση G(x) γύρω από το σημείο x = ν

$$G(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}\, G^{(k)}(\nu)\ (x-\nu)^k$$

οπότε

$$\varphi(\nu) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}\, G^{(k)}(\nu)\, I_k(\nu) \qquad (13.24b)$$

όπου

$$I_k(\nu) = \int_0^\infty \frac{(x-\nu)^k e^{x-\nu}}{\left(e^{x-\nu}+1\right)^2}\, dx \qquad (13.24c)$$

Η πιο πάνω σειρά περιμένουμε να συγκλίνει γρήγορα μιας και η F(ν, x) είναι μη μηδενική μόνο όταν x–ν ≈ 0. Θέτοντας x–ν = ξ βρίσκουμε

$$I_k(\nu) = \int_{-\nu}^\infty \frac{\xi^k e^\xi}{\left(e^\xi + 1\right)^2}\, d\xi$$

Διακρίνουμε τώρα τις δυο περιπτώσεις: ν >> 1, –ν >> 1.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

13.3.2.1. Η περίπτωση μ >> kT

Τώρα

$$I_k(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi^k e^{\xi}}{\left(e^{\xi}+1\right)^2} d\xi \equiv I_k$$

Όμως αν $F(\xi) = e^{\xi}/(e^{\xi}+1)^2$

$$F(\xi) = F(-\xi) \quad \text{άρτια}$$

Άρα τα ολοκληρώματα με k = περιττό μηδενίζονται. Συνεπώς

$$\varphi(\nu) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{1}{2\ell!} G^{(2\ell)}(\nu)\ I_{2\ell} \qquad (13.24d)$$

$$I_{2\ell} = 2\int_0^{\infty} \frac{\xi^{2\ell} e^{\xi}}{\left(e^{\xi}+1\right)^2} d\xi$$

Τώρα

$$I_0 = 2\int_0^{\infty} \frac{e^{\xi}}{\left(e^{\xi}+1\right)^2} d\xi = -\frac{2}{e^{\xi}+1}\Bigg|_0^{\infty} = 1$$

Για $\ell > 0$

$$I_{2\ell} = -2\int_0^{\infty} \xi^{2\ell}\, d\frac{1}{e^{\xi}+1} = 4\ell \int_0^{\infty} \frac{\xi^{2\ell-1}}{e^{\xi}+1} d\xi$$

Όμως αν

$$I_B(n) = \int_0^{\infty} \frac{\xi^n}{e^{\xi}-1} d\xi \quad , \quad I_F(n) = \int_0^{\infty} \frac{\xi^n}{e^{\xi}+1} d\xi$$

Βρίσκουμε

$$I_B(n) - I_F(n) = 2\int_0^{\infty} \frac{\xi^n}{e^{2\xi}-1} d\xi = \frac{1}{2^n}\int_0^{\infty} \frac{\xi^n}{e^{\xi}-1} = d\xi$$

ή

$$I_F(n) = \left(1 - \frac{1}{2^n}\right) I_B(n) \qquad (13.24e)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα

$$I_F(2\ell) = 4\ell \left(1-\frac{1}{2^{2\ell-1}}\right) \int_0^\infty \frac{\xi^{2\ell-1}}{e^\xi - 1}\, d\xi$$

$$= 4\ell \left(1-\frac{1}{2^{2\ell-1}}\right) \int_0^\infty \xi^{2\ell-1} e^{-\xi} \frac{1}{1-e^{-\xi}}\, d\xi$$

$$= 4\ell \left(1-\frac{1}{2^{2\ell-1}}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^\infty \xi^{2\ell-1} e^{-(m+1)\xi}\, d\xi$$

$$= 4\ell \left(1-\frac{1}{2^{2\ell-1}}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m+1)^{2\ell}} \int_0^\infty t^{2\ell-1} e^{-t}\, dt$$

$$= 4\ell\,(2\ell-1)! \left(1-\frac{1}{2^{2\ell-1}}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m+1)^{2\ell}}$$

Η τελευταία σειρά είναι η συνάρτηση Riemann* $\zeta(2\ell)$. Άρα

$$I_F(2\ell) = 2\,(2\ell!) \left(1-\frac{1}{2^{2\ell-1}}\right) \zeta(2\ell) \quad \ell > 0$$

Έχουμε

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$$

Άρα

$$I_F(2) = 2.2. \left(1-\frac{1}{2}\right) \frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi^2}{3}$$

Όμοια

$$\zeta(4) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

---

* Για $\ell = 1, 2$ η σειρά αθροίζεται εύκολα

$$\zeta(2) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^2} = \frac{\pi^2}{6} \quad , \quad \zeta(4) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

(κοίταξε επόμενο εδάφιο, όπως και Ι.Δ. Βέργαδου, Μαθηματικές Μέθοδοι Φυσικής, Ι. πρόβλημα 3.4.9 και 1.19.8).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άρα

$$I_F(4) = 2.4! \left(1-\frac{1}{8}\right) \frac{\pi^4}{90} = 7\frac{\pi^4}{15}$$

Άρα για $\nu >> 1$

$$\varphi(\nu) = G(\nu) + \frac{1}{2} G''(\nu) \frac{\pi^2}{3} + \frac{1}{4!} G^{(4)} \frac{7\pi^4}{15}$$

Ειδικές περιπτώσεις:

α) $n = \frac{3}{2}$ $\qquad G(\nu) = \frac{2}{5} \nu^{5/2}$

$$G''(\nu) = \frac{3}{2} \nu^{1/2} \quad , \quad G^{(4)}(\nu) = -\frac{3}{8} \nu^{-3/2}$$

$$\varphi_{3/2}(\nu) \approx \frac{2}{5} \nu^{5/2} + \frac{3}{2} \nu^{1/2} \frac{\pi^2}{6} + \frac{1}{4!}\left(-\frac{3}{8}\right) \nu^{3/2} \frac{7\pi^4}{15}$$

$$= \frac{2}{5} \nu^{5/2} + \nu^{1/2} \frac{\pi^2}{4} - \frac{7}{15}\frac{\pi^4}{64} \nu^{-3/2}$$

$$\varphi_{3/2}(\nu) \approx \frac{2}{5} \nu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} \nu^{1/2} \qquad (13.24f)$$

β) $n = \frac{1}{2}$ $\qquad G(\nu) = \frac{2}{3} \nu^{3/2}$

$$\varphi_{1/2}(\nu) = \frac{2}{3} \nu^{3/2} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\right) \nu^{-1/2} \frac{\pi^2}{3} \approx \frac{2}{3}\nu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} \nu^{-1/2} \qquad (13.24g)$$

$n = 3$ $\qquad G(\nu) = \frac{\nu^4}{4}$

$$\varphi_3(\nu) = \frac{\nu^4}{4} + \frac{1}{2} 3\nu^2 \frac{\pi^2}{3} + \frac{1}{4!} 6\frac{7}{15} \pi^4$$

$$\varphi_3(\nu) \approx \frac{\nu^4}{4} + \frac{\pi^2}{2}\nu^2 + \frac{7}{60}\pi^4 \qquad (13.24h)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

13.3.2.2. Θερμοδυναμική περιγραφή του μη σχετιστικού ηλεκτρονικού αερίου για μ >> kT

Οι εξ. 12.72 και 13.24f δίνουν

$$J(T, V, \mu) = -\frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} kT\left(\frac{\mu}{kT}\right)^{2/2}\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{\mu}{kT}\right)^2 + \frac{\pi^2}{4}\right\} \qquad (13.26a)$$

και $N = -J_\mu$, δηλαδή

$$N = \frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\left\{\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8}\frac{(kT)^2}{\mu^{1/2}}\right\} \qquad (13.26b)$$

Η πιο πάνω σχέση γράφεται:

$$N = \frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2m\mu_0}{h^2}\right)^{3/2} \qquad (13.26c)$$

όπου το μ_0 βρίσκεται μέσω της σχέσης:

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8}\frac{(kT)^2}{\mu^{1/2}} \qquad (13.27a)$$

Δηλαδή

$$T = \frac{1}{k}\left(\frac{8}{\pi^2}\left(\mu_0^{3/2}\mu^{1/2} - \mu^2\right)\right)^{1/2} \qquad (13.27b)$$

Επειδή τα ηλεκτρόνια πάνω απ' την επιφάνεια Fermi είναι ελάχιστα θα έχουμε

$$N = \left(\frac{2mkT_F}{h^2}\right)^{3/2}\frac{8\pi V}{3} \quad \text{ή} \quad \mu_0 \approx kT_F$$

Η εύρεση της σχέσης μ = μ (T) μέσω των (13.27a) ή (13.27b) μπορεί να γίνει γραφικά. Εφόσον όμως kT << μ μπορούμε να βρούμε μια κατά προσέγγιση λύση ως εξής:

$$\mu = \left[\mu_0^{3/2} - \frac{\pi^2}{8}\frac{(kT)^2}{\mu^{1/2}}\right]^{2/3} = \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{8}\frac{(kT)^2}{\mu_0^{3/2}\mu^{1/2}}\right]^{2/3}$$

ή

$$\mu \approx \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\frac{(kT)^2}{\mu_0^{3/2}\mu^{1/2}}\right]$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

βάζοντας $\mu^{1/2} \approx \mu_0^{1/2}$ στο 2ο μέλος παίρνουμε:

$$\mu \approx \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\frac{(kT)^2}{\mu_0^2}\right] \qquad (13.28a)$$

(κοίταξε σχ. 13.5)

Θέτοντας $\mu_0 \approx kT_F$ παίρνουμε

$$\mu = kT_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right) \qquad (13.28b)$$

Αν $T << T_F$ το μ διαφέρει δηλαδή ελάχιστα από το μ_0. Άρα η εξ. (13.24) γράφεται:

$$f_{3/2}(\nu) = \frac{2}{5}\left(\frac{T_F}{T}\right)^{5/2}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}\left(\frac{T_F}{T}\right)^{1/2}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]^{1/2}$$

$$\approx \left(\frac{T_F}{T}\right)^{1/2}\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{T_F}{T}\right)^2 - \frac{\pi^2}{12} + \frac{\pi^2}{4} - \frac{\pi^4}{96}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right\}$$

$$= \left(\frac{T_F}{T}\right)^{1/2}\left\{\frac{\pi^2}{6} + \frac{2}{5}\left(\frac{T_F}{T}\right)^2 - \frac{\pi^4}{96}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right\}$$

Αγνοώντας τον τελευταίο προσθετέο παίρνουμε:

$$f_{3/2}(\nu) \approx \left(\frac{T_F}{T}\right)^{5/2}\left\{\frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right\} \qquad (13.29)$$

Για την ενέργεια του αερίου θα έχουμε

$$E = 4\pi V\left(\frac{2mkT_F}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{T_F}\right)^{3/2}(kT)\left(\frac{T_F}{T}\right)^{5/2}\left\{\frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right\}$$

αλλά

$$N \approx \frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2mkT_F}{h^2}\right)^{3/2}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

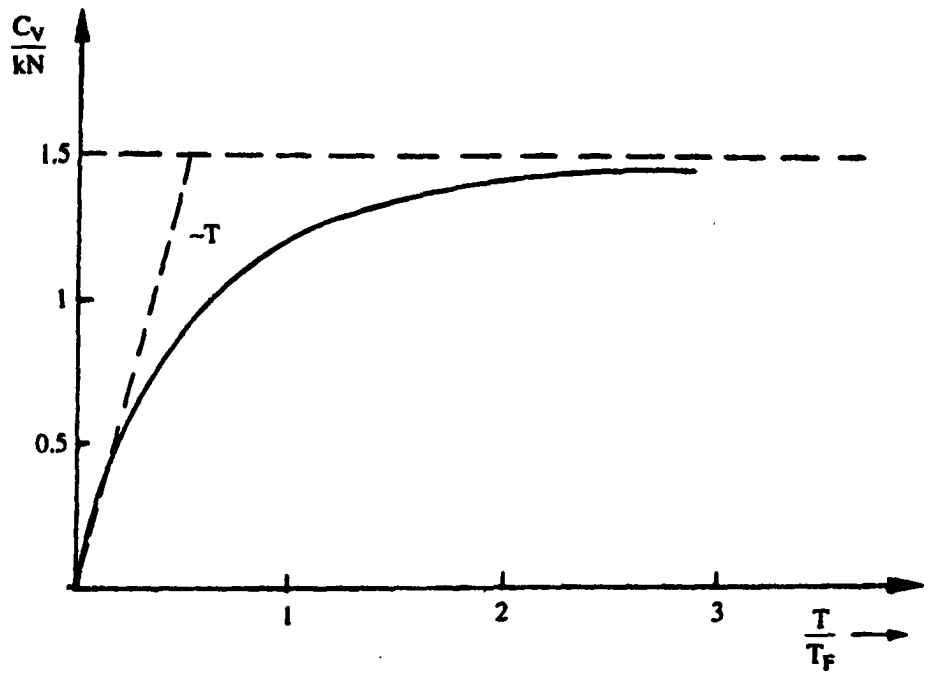
άρα

$$E = \frac{3N}{2} kT_F \left\{ \frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\} \qquad (13.30)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V = \frac{3}{2} Nk \frac{\pi^2}{3} \frac{T}{T_F} \qquad (13.31)$$

Η (13.31) διορθώνει λοιπόν την (13.18) (κοίταξε σχήμα 13.8). Να σημειώσουμε ότι από την (13.30 προκύπτει ότι

$$E\,(T = 0) = \frac{3}{5}\, NkT_F = \frac{3}{5}\, \varepsilon_F \qquad (13.32)$$



Σχήμα 13.8 Σε χαμηλές θερμοκρασίες η θερμοχωρητικότητα C_V ενός αερίου φερμιονίων είναι ανάλογη της θερμοκρασίας. Σε υψηλές θερμοκρασίες προσεγγίζει την κλασική τιμή.

Τούτο αναμένεται καθόσον λόγω της αρχής του Pauli τα φερμιόνια δεν μπορεί να είναι όλα στη στάθμη με ενέργεια μηδέν.

Ο υπολογισμός όλων των θερμοδυναμικών ποσοτήτων γίνεται απ' ευθείας από το μεγάλο δυναμικό (εξ. 13.26α) το οποίο γράφουμε στη μορφή:

$$J\,(T, V, \mu) = -\frac{8\pi V}{3} \left(\frac{2m\mu}{h^2} \right)^{3/2} \mu \left\{ \frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right\} \qquad (13.33)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Εδώ το μ είναι ανεξάρτητη (φυσιολογική) μεταβλητή. Αφού όμως εκτελέσουμε τις πράξεις παίρνουμε χρήσιμες εκφράσεις αντικαθιστώντας το μ μέσω της σχέσης (13.28).

Για την πίεση του αερίου έχουμε

$$P = -J_V = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m\mu}{h^2}\right)^{3/2}\mu\left\{\frac{2}{5}+\frac{\pi^2}{4}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right\} \qquad (13.34)$$

ή

$$P = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2mkT_F}{h^2}\right)^{3/2}kT_F\left[\frac{2}{5}+\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2+\ldots\right] \qquad (13.35)$$

και για την εντροπία

$$S = -J_T = \frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2m\mu}{h^2}\right)^{3/2}2k\frac{\pi^2}{4}\frac{kT}{\mu} = \frac{8\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}(kT)\,k\,\mu^{1/2}\frac{\pi^2}{2}$$

(Κατά τη διάρκεια της παραγώγισης μ = σταθερό!). Άρα

$$S = \frac{8\pi V}{3h^2}(2m)^{3/2}(kT)\,k\,\frac{\pi^2}{2}\mu_0^{1/2}\left[1-\frac{\pi^2}{24}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]$$

δηλαδή

$$S = \frac{\pi^2}{2}Nk\frac{T}{T_F}\left[1-\frac{\pi^2}{24}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] \qquad (13.36)$$

Παρατηρούμε ότι $S \underset{T\to 0}{\to} 0$. Δηλαδή το Κβαντικό αέριο φερμιονίων υπακούει τον τρίτο νόμο της θερμοδυναμικής.

13.3.2.3. Η περίπτωση $-\mu >> kT$

Όταν η τιμή του e^{ν} είναι μικρή, όταν δηλαδή $-\nu >> 1$, τότε έχουμε για την $f_n(\nu)$

$$f_n(\nu) = \int_0^{\infty}\xi^{n-1}\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^{m-1}(e^{\nu}e^{-\xi})^m\,d\xi = \Gamma(n)\left[e^{\nu}-\frac{e^{2\nu}}{2^n}+\frac{e^{3\nu}}{3^n}-\ldots\right] \qquad (13.37a)$$

$$\xrightarrow[-\nu\to\infty]{} \Gamma(n)\,e^{\nu} \qquad (13.37\beta)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για $-\nu \to \infty$ είμαστε βέβαια στο κλασικό όριο. Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε για το μεγάλο δυναμικό

$$f_{5/2}(\nu) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} e^{\nu}$$

$$J = -kT \frac{2\pi V \sqrt{\pi}}{h^3} (2mkT)^{3/2} e^{\nu} = -kT \ln [e^{2Z_1 e^{\nu}}] \qquad (13.38a)$$

ή

$$\mathcal{L} = \exp [2Z_1 e^{\nu}] \qquad (13.38b)$$

όπου Z_1 η συνάρτηση επιμερισμού του τέλειου κλασικού αερίου (εξίσωση 10.17b). Άρα, όταν $-\nu \to \infty$, αν εξαιρέσει κανένας τον παράγοντα 2 που οφείλεται στο σπιν, το αέριο των φερμιονίων συμπεριφέρεται σαν κλασικό.
Θα δείξουμε επίσης ότι η θερμοχωρητικότητα C_V του αερίου τείνει για $-\nu \to \infty$ στην κλασική τιμή 3/2 kN. Πραγματικά θα έχουμε

$$J = -kT \frac{8\pi V}{3} \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} f_{5/2}(\nu)$$

και

$$S = -J_T = \frac{8\pi V}{3} k \left(\frac{2mk}{h^2}\right)^{3/2} T^{3/2} \left[\frac{5}{2} f_{5/2}(\nu) + T \frac{\partial f_{5/2}(\nu)}{\partial \nu} \left(-\frac{\mu}{kT^2}\right)\right]$$

$$= \frac{8\pi V}{3} k \left(\frac{2mk}{h^2}\right)^{3/2} T^{3/2} \left[\frac{5}{2} f_{5/2}(\nu) - \frac{\mu}{kT} \frac{3}{2} f_{3/2}(\nu)\right] \qquad (13.39)$$

Θα έχουμε επίσης

$$N = -J_\mu = \frac{8\pi V}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2} \frac{d f_{5/2}(\nu)}{d\nu} \frac{1}{kT} =$$

$$= \frac{8\pi V}{3} \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{3}{2} f_{3/2}(\nu) \qquad (13.40)$$

Άρα η (13.39) γίνεται

$$S = Nk \left[\frac{5}{2} \frac{f_{5/2}(\nu)}{f_{3/2}(\nu)} - \frac{\mu}{kT}\right]$$

Για την C_V θα έχουμε λοιπόν

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = NkT \left[-\frac{15}{2T} \frac{f_{3/2}(\nu)}{f_{1/2}(\nu)} + \frac{5}{2T} \frac{f_{5/2}(\nu)}{f_{3/2}(\nu)} + \frac{3}{T} \frac{f_{3/2}(\nu)}{f_{1/2}(\nu)}\right] \qquad (13.41a)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου έγινε χρήση της (13.36b). Χρησιμοποιώντας στη συνέχεια την ασυμπτωτική έκφραση (13.37b) παίρνουμε

$$C_V \xrightarrow[-v\to\infty]{} \frac{3}{2}\,kN \qquad (13.41b)$$

Για το σχετικιστικό αέριο φερμιονίων κοίταξε πρόβλημα 13.

13.4. Σχετικιστικό αέριο φερμιονίων με χημικό δυναμικό μηδέν

Στην αστροφυσική ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ακτινοβολία υποβάθρου των νετρίνων (για την πιο γνωστή ακτινοβολία υποβάθρου* των φωτονίων κοίταξε κεφ. 15). Πρόκειται για ένα αέριο θερμοκρασίας γύρω στο 2 °K που σχηματίστηκε όταν τα νετρίνα αποδεσμεύτηκαν από την άλλη. Αν τα νετρίνα είναι άμαζα, το αέριο αυτό είναι πλήρως σχετικιστικό. Αν όμως τα νετρίνα έχουν μάζα μεγαλύτερη από $2 \times 10^{-9}\ m_e$, το αέριο δεν είναι σχετικιστικό και δεν διαφοροποιείται ουσιαστικά η μελέτη του από τα πιο πάνω εκτεθέντα. Εδώ, λοιπόν, θα υποθέσουμε ότι $m_\nu = 0$ και $\mu = 0$, δηλαδή αυτό το αέριο νετρίνων δεν είναι εκφυλισμένο. Θέτοντας λοιπόν $\varepsilon(p) = pc$ και $\mu \approx 0$ στην εξ. 10.67 βρίσκουμε

$$J(T, V) = -g_s \frac{kT}{6} \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x + 1} \qquad (13.42)$$

όπου $x = \varepsilon/kT$. Για τον υπολογισμό του ολοκληρώματος που εμφανίζεται στην σχέση αυτή χρησιμοποιούμε τη σχέση 13.14e

$$I_F(n) = \left(1 - \frac{1}{2^n}\right) I_B(n) \qquad (13.44)$$

Αλλά

$$I_B(n) = \int_0^\infty \frac{x^n\,dx}{e^x - 1} = \int_0^\infty \frac{x^n\,e^{-x}}{1 - e^{-x}}\,dx = \sum_{m=0}^\infty \int_0^\infty e^{-x(m+1)} x^n\,dx = n! \sum_{m=0}^\infty \frac{1}{(m+1)^{n+1}} \qquad (13.45)$$

Το τελευταίο άθροισμα είναι η συνάρτηση Riemann $\zeta(n+1)$. Για $n = 3$

$$I_B(3) = 3!\,\zeta(4) = 6\,\frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}\,, \quad I_F(3) = \frac{7}{8}\,I_B(3) \qquad (13.46)$$

* Κοίταξε Ι. Δ. Βέργαδου και Η. Τριανταφυλλόπουλου «Στοιχειώδη Σωμάτια», εκδόσεις Συμεών, 1990, (εδάφιο VI 5.4).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οπότε η εξ. (13.42) γίνεται:

$$J(T, V) = -\frac{g_s}{2}\frac{7}{8}\frac{\pi^2}{15}\frac{V}{3}\frac{(kT)^4}{h^3 c^3} = -\frac{7}{8}\frac{g_s}{2}\frac{aV}{3}T^4 \qquad (13.47)$$

όπου

$$a = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 h^3}$$

Για την πίεση, την εντροπία και την ενέργεια του αερίου θα έχουμε

$$P = -J_V = \frac{7}{8}\frac{g_s}{2}\frac{aT^4}{3} \qquad (13.48)$$

$$S = \frac{7}{2}\frac{g_s}{2}\frac{aVT^3}{3} \qquad (13.49)$$

Τέλος θέτοντας τις (13.47) και (13.49) στην εξ. (12.6) και ενθυμούμενοι ότι $\mu \approx 0$ βρίσκουμε

$$\langle E \rangle \approx \frac{7}{8}\frac{g_s}{2}aVT^4 \qquad (13.50)$$

Δηλαδή εκτός από τον παράγοντα 7/8 ένα τέτοιο αέριο συμπεριφέρεται ως μέλαν σώμα (κεφ. 15).

Ως μια ακόμη εφαρμογή ας θεωρήσουμε την καταστροφή e^+, e^- σε φωτόνια στο διαστελλόμενο σύμπαν όταν η θερμοκρασία ήτανε αρκετά υψηλή ώστε τα λεπτόνια αυτά ήτανε σχετικιστικά $kT >> m_e c^2$. Η αντίδραση που μας ενδιαφέρει είναι

$$e^+ + e^- \rightleftarrows 2\gamma$$

Αποκαθίσταται ισορροπία επειδή το σύμπαν διαστέλλεται πολύ αργά. Στη φάση αυτή, δηλαδή όταν τα τρία πιο πάνω σωμάτια βρίσκονται σε ισορροπία, ισχύει

$$\mu_{e-} + \mu_{e+} = 2\mu_\gamma$$

όμως το αέριο φωτονίων δεν χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένο αριθμό σωματίων δηλαδή $\mu_\gamma = 0$. Άρα

$$\mu_{e-} = -\mu_{e+}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

οπότε

$$\langle N_e^- \rangle = g_s \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^{v-x}+1}$$

$$\langle N_e^+ \rangle = g_s \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^{-v-x}+1}$$

όπου $v = \mu_e/kT$. Όμως η διατήρηση φορτίου, δηλαδή ότι το ολικό φορτίο του σύμπαντος είναι μηδέν, συνεπάγεται $\langle N_e^- \rangle = \langle N_e^+ \rangle$ δηλαδή $v = 0$. Άρα

$$\langle N_e^- \rangle = \langle N_e^+ \rangle = g_s \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{kT}{c}\right)^3 I_F(2)$$

$$\langle N\gamma \rangle = g_s \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{kT}{c}\right)^3 I_B(2)$$

Όμως είδαμε ότι για $n = 2$

$$I_B - I_F = \frac{1}{4} I_B \quad \Rightarrow \quad I_F = \frac{3}{4} I_B$$

δηλαδή

$$\langle N_{e-} \rangle : \langle N_{e+} \rangle : \langle N_\gamma \rangle = 1 : 1 : \frac{4}{3}$$

Κατά τα λοιπά ισχύουν όσα αναφέραμε πιο πάνω.

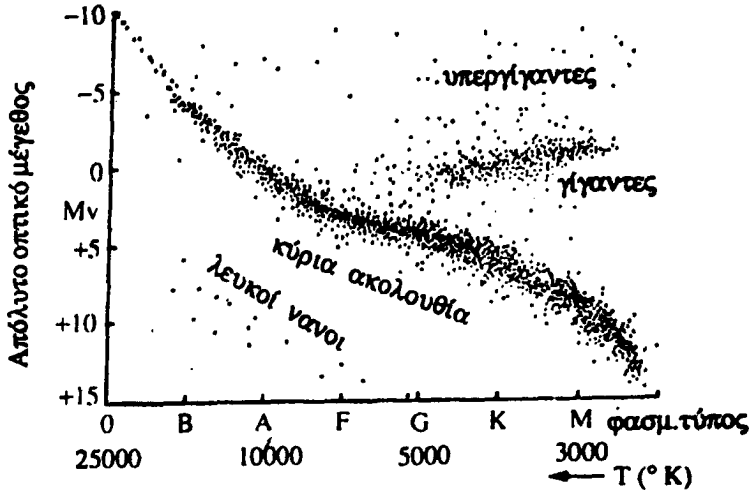
13.5. Εφαρμογές στην Αστροφυσική - Λευκοί νάνοι και αστέρες νετρονίων

Όπως αποδεικνύεται, υπάρχουν στη φύση και άλλα ενδιαφέροντα εκφυλισμένα αέρια φερμιονίων, πέρα από αυτά που μελετήσαμε στα προηγούμενα. Τέτοια είναι οι λευκοί νάνοι και οι αστέρες νετρονίων. Για τους πρώτους έχουμε ήδη πει δυο λόγια στο παράδειγμα 2 του εδαφίου 13.2 και για τα δεύτερα στο παράδειγμα 3 του ίδιου εδαφίου.

13.5.1. Λευκοί νάνοι - όριο Chandrashekar

Οι αστέρες αυτοί βρίσκονται έξω και κάτω αριστερά από την κύρια ακολουθία αστέρων στο διάγραμμα Hertzsprung-Russel (HR) που αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς τρόπους κατανομής των αστέρων στην αστρονομία. Το διάγραμμα HR το δείχνουμε στο σχήμα 13.9.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 13.9 Το διάγραμμα Hertzsprung-Russel.

Οι λευκοί νάνοι είναι αστέρες που βρίσκονται σε προχωρημένο στάδιο εξέλιξης. Έτσι το υδρογόνο τους έχει συντηχθεί όλο σε He. Αποτελούνται δηλαδή από ένα πλάσμα ιόντων He^{++} (σωμάτια α) και ηλεκτρόνια. Έχουμε επομένως να κάνουμε με ένα φερμιονικό και ένα μποζωνικό αέριο. Επειδή η θερμοκρασία ενός λευκού νάνου είναι αρκετά υψηλή, καθώς θα δούμε λεπτομερέστερα πιο κάτω, το αέριο των ηλεκτρονίων είναι σχετικιστικό. Θα δείξουμε ότι το αέριο αυτό είναι και πλήρως εκφυλισμένο. Θα αρχίσουμε τη μελέτη των λευκών νάνων υπολογίζοντας την μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού ενός αερίου με μάζα σωματίων m και σχετικά υψηλή ταχύτητα. Εάν m είναι η μάζα, p η ορμή των σωματίων του αερίου και μ το χημικό του δυναμικό, ορίζουμε τις ποσότητες

$$\alpha = \frac{\mu}{mc^2} \quad , \quad x = \frac{p}{mc} \quad , \quad \gamma = \frac{mc^2}{kT} \tag{13.51}$$

Η ενέργεια ε ενός σχετικιστικού σωματίου δίνεται ως γνωστόν από την σχέση:

$$\varepsilon(p) = mc^2 \left[\left\{ 1 + \left(\frac{p}{mc} \right)^2 \right\}^{1/2} - 1 \right] \quad , \quad \varepsilon(o) = 0 \tag{13.52}$$

Τότε η (12.68) μας δίνει

$$J = - \frac{4\pi V g_s (mc^2)^4}{3h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^4 \, dx}{\sqrt{1+x^2} \{ \exp [\gamma(\sqrt{1+x^2} - 1 - \alpha)] + 1 \}}$$

ή

$$J = - \frac{4\pi V g_s (mc^2)^4}{3h^3 c^3} f(\alpha, \gamma) \tag{13.53a}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου

$$f(\alpha,\gamma)=\int_0^{\infty}\frac{x^4}{\sqrt{1+x^2}}\,\frac{dx}{\exp\left[\gamma(\sqrt{1+x^2}-1-\alpha)\right]+1} \qquad (13.53b)$$

Η πίεση του αερίου δίνεται από τη σχέση $P=-J_V$ ή

$$P=\frac{4\pi g_s\,(mc^2)^4}{3h^3c^3}\,f(\alpha,\gamma) \qquad (13.54)$$

Όμοια η ενέργεια του αερίου, σε σχέση με την ενέργεια ηρεμίας, θα δίνεται από την σχέση

$$E=\frac{4\pi V g_s\,(mc^2)^4}{(hc)^3}\int_0^{\infty}x^2\,\frac{\sqrt{x^2+1}-1}{\exp[\gamma(\sqrt{1+x^2}-1-\alpha)]+1}\,dx \qquad (13.55)$$

Οι σχέσεις που βρήκαμε στα προηγούμενα είναι ειδικές περιπτώσεις των πιο πάνω στο πλήρως σχετικιστικό και πλήρως μη σχετικιστικό όριο.

Κοντά στο απόλυτο μηδέν ($\gamma\to\infty$) έχουμε

$$\frac{1}{e^{\gamma(\sqrt{1+x^2}-1-\alpha)}+1}\to\begin{cases}1\ , & x<x_F\\ 0\ , & x>x_F\end{cases} \qquad (13.56)$$

όπου η ποσότητα x_F είναι λύση της εξίσωσης:

$$\sqrt{1+x^2}-1-\frac{\mu(0)}{mc^2}=0$$

Δηλαδή

$$x_F=\sqrt{\alpha_0(\alpha_0+2)}\ ,\qquad \alpha_0=\frac{\mu(0)}{mc^2} \qquad (13.57)$$

Συνεπώς στο απόλυτο μηδέν η (13.53α) μας δίνει

$$J=-\frac{4\pi V g_s\,(mc^2)^4}{3h^3c^3}\,g(x_F)$$

όπου

$$g(x_F)=f(\alpha_0,\infty)=\int_0^{x_F}\frac{x^4\,dx}{\sqrt{1+x^2}}$$

ή

$$g(x_F)=\frac{1}{4}x_F^3\sqrt{1+x_F^2}-\frac{3}{8}\left[x_F\sqrt{1+x_F^2}-\ln\left(\sqrt{1+x_F^2}+x_F\right)\right] \qquad (13.58)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η x_F είναι συνάρτηση του χημικού δυναμικού μ(0) και της μάζας m. Στην περίπτωση αυτή η πίεση του αερίου θα δίνεται από την σχέση:

$$P = -J_V = \frac{4\pi g_s (mc^2)^4}{3 (hc)^3} g(x_F) \qquad (13.59)$$

όπου η $g(x_F)$ δίνεται από την (13.58).
Θα εξετάσουμε τώρα τις εξής ειδικές περιπτώσεις:

1. $x_F >> 1$. Τότε $\ln (x_F + \sqrt{1+x_F^2}) \approx \ln 2x_F$. Ο λογαριθμικός όρος επομένως στην (13.58) είναι αμελητέος μπροστά στους άλλους όρους. Θα έχουμε επομένως:

$$g(x_F) \approx \frac{1}{4} x_F^4 \left(1+\frac{1}{x_F^2}\right)^{1/2} - \frac{3}{8} x_F^2 \left(1+\frac{1}{x_F^2}\right)^{1/2}$$

$$\approx \frac{1}{4} x_F^4 + \frac{1}{8} x_F^2 - \frac{3}{8} x_F^2 \approx \frac{x_F^2}{4}(x_F^2 - 1) \qquad (13.60)$$

Αντικαθιστώντας την (13.60) στην (13.59) παίρνουμε

$$P = \frac{4\pi g_s (mc^2)^4}{12 (hc)^3} x_F^2 (x_F^2 - 1) \qquad (13.61)$$

ή

$$P \approx \frac{4\pi g_s}{12} \frac{(mc^2)^4}{(hc)^3} x_F^4 = \frac{4\pi g_s}{12} \frac{\varepsilon_F^4}{(hc)^3}$$

(κοίταξε εξ. 14.13b).

2. $x_F << 1$. Στην περίπτωση αυτή παραγωγίζοντας την $g(x_F)$ παρατηρούμε ότι ισχύει:

$$g^{(n)}(x)|_{x=0} = 0 \quad \text{για} \quad n = 0, 1, 2, 3, 4 \quad \text{και} \quad g^{(5)}(x)|_{x=0} = 4!$$

Άρα θα έχουμε:

$$g(x_F) \approx \frac{1}{5}\left(x_F^5 - \frac{5}{14} x_F^7 + \frac{5}{24} x_F^9\right) \approx \frac{x_F^5}{5} \qquad (13.62a)$$

δηλαδή

$$P = \frac{4\pi g_s}{15 (hc)^3} (mc^2)^4 x_F^5 \approx \frac{8\pi g_s}{15} \frac{(2m\varepsilon_F)^{3/2} \varepsilon_F}{h^3} \qquad (13.62b)$$

(κοίταξε και εξ. 13.9b).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η ποσότητα x_F εκφράστηκε πιο πάνω ως συνάρτηση των φυσιολογικών μεταβλητών μ και Τ. Μπορεί όμως, ακολουθώντας την τακτική των προηγουμένων εδαφίων, να υπολογιστεί ως συνάρτηση της πυκνότητας των σωματίων N/V ως εξής. Για τον ολικό αριθμό N των σωματίων θα έχουμε

$$N = \frac{4\pi V g_s}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{4\pi V g_s}{h^3} \int_0^{x_F} (mc)^3 x^2 dx$$

ή

$$N = \frac{4\pi V g_s}{3h^3} (mc)^3 x_F^3$$

ή

$$x_F = \left(\frac{6\pi^2}{g_s}\frac{N}{V}\right)^{1/3} \frac{\hbar}{mc} = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \frac{\hbar}{mc} \qquad (13.63)$$

όπου έχουμε θέσει στο τελευταίο βήμα $g_s = 2$. Θα εφαρμόσουμε τώρα τα παραπάνω σ' ένα συγκεκριμένο παράδειγμα.

Παράδειγμα. Θα βρεθούν η ορμή και η ενέργεια Fermi p_F και ε_F αντίστοιχα για το φερμιονικό αέριο ενός λευκού νάνου.

Πρόκειται για άστρα με μάζα περίπου ίση με τη μάζα του Ηλίου, αλλά πολύ μικρότερη ακτίνα.

Τα δεδομένα για τον αστέρα αυτόν (πυκνότητα, μάζα, θερμοκρασία)* είναι

$$\rho = 10^7 \text{ gr cm}^{-3} \quad , \quad M \le 10^{33} \text{ gr} \approx M_\odot \quad , \quad T = 10^7 \,^\circ\text{K} \approx T_\odot \qquad (13.64)$$

Η ακτίνα είναι $R \approx 10^3$ km.

Η πυκνότητα του αστέρα μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της μάζας m_p του πρωτονίου και του αριθμού N των πυρήνων ηλίου. (Υπενθυμίζουμε ότι ο πυρήνας του He^4 έχει δυο πρωτόνια και δυο νετρόνια και ότι η μάζα του πρωτονίου είναι περίπου ίδια με τη μάζα του νετρονίου). Δηλαδή

$$\rho = \frac{M}{V} = N\frac{4m_p}{V} = 4\frac{N}{V} m_p$$

Θα έχουμε λοιπόν για $m_p = 1.67 \times 10^{-24}$ gr

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{\text{πυρ.}} = \frac{\rho}{4m_p} \approx \frac{10^7 \text{ gr cm}^{-3}}{6.68 \times 10^{-24} \text{gr}} \approx 1.5 \times 10^{30} \text{ cm}^{-3} \qquad (13.65)$$

* Στην πραγματικότητα η πυκνότητα εξαρτάται από την ολική μάζα, δηλ. $10^6 < \rho < 10^8$ για $0.2 \le m/m_0 \le 1.2$.

Για το ηλεκτρονικό αέριο θα έχουμε επίσης

$$\left(\frac{N}{V}\right)_e = 2\left(\frac{N}{V}\right)_{\pi\upsilon\rho.} \approx 3.0 \times 10^{30}\,\mathrm{cm}^{-3} \qquad (13.66)$$

Άρα για τα ηλεκτρόνια ($m_e = 9.11 \times 10^{28}$ gr $= 0.51$ MeV/c^2) η (13.63) μας δίνει:

$$x_F = (3\pi^2 \times 3.0 \times 10^{30})^{1/3}\ \frac{2.0 \times 10^{-11}\ \mathrm{MeV\,cm}}{0.511\ \mathrm{MeV}}\ \frac{1}{\mathrm{cm}} \approx 1.7 \qquad (13.67)$$

Δηλαδή

$$p_F = x_F\, m_e\, c = 1.7 \times 0.51\ \frac{\mathrm{MeV}}{c} = 0.89\ \frac{\mathrm{MeV}}{c} \qquad (13.68a)$$

$$\varepsilon_F = m_e c^2\,(\sqrt{1+x_F^2} - 1) = 0.50\ \mathrm{MeV} \qquad (13.68b)$$

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k} = 5.6 \times 10^9\ ^\circ\mathrm{K} \qquad (13.68c)$$

Για τους πυρήνες ηλίου ($m = 4m_p$) έχουμε ήδη ιδεί στο εδ. 13.2, ότι το αέριο αυτό συμπεριφέρεται κλασικά. Αληθινά χρησιμοποιώντας την (13.65) βρίσκουμε

$$\xi = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} = \frac{N}{V}\left[\frac{2\pi\,(hc)^2}{kTmc^2}\right]^{3/2} \approx 0.02 < 1 \qquad (13.69)$$

Από τα πιο πάνω βλέπουμε ότι το αέριο των ηλεκτρονίων είναι σχεδόν πλήρως εκφυλισμένο, ενώ το αέριο των σωματίων α είναι μη εκφυλισμένο. Βλέπουμε επίσης ότι στο αέριο ηλεκτρονίων οι σχετικιστικές διορθώσεις είναι σημαντικές.

Χρησιμοποιώντας τα πιο πάνω αποτελέσματα για το αέριο ηλεκτρονίων βρίσκουμε

$$g\,(1.7) \approx 2.46$$

οπότε

$$P \approx \frac{2.46 \times 8\pi}{3\,(2\pi\hbar c)^3}(mc^2)^4 \approx \frac{2.46}{3\pi^2}\ \frac{(mc^2)^4}{(\hbar c)^3} \approx 7.1 \times 10^{35}\ \frac{\mathrm{MeV}}{\mathrm{m}^3}$$

ή

$$P = 1.1 \times 10^{23}\ \frac{N}{m^2} \approx 1.3 \times 10^{18}\ \mathrm{Atm}$$

Το αέριο των σωματίων α συμπεριφέρεται ως κλασικό. Άρα η πίεσή του είναι:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$P = \frac{N}{V} kT \approx 1.5 \times 10^{36}\ m^{-3}\ (1.38 \times 10^{-23}\ °K^{-1}) \times 10^{7}\ °K$$

$$\approx 2.1 \times 10^{20}\ \frac{N}{m^{-2}} = 2.1 \times 10^{15}\ Atm$$

Κατά συνέπεια η πίεση των σωματίων α είναι αμελητέα μπροστά στην πίεση του αερίου των ηλεκτρονίων.

Από το πιο πάνω παράδειγμα βλέπουμε ότι η πίεση του ηλεκτρονικού αερίου στο εσωτερικό ενός λευκού νάνου είναι τεράστια. Η πίεση αυτή είναι αρκετή για να εμποδίσει την κατάρρευση του αστέρα λόγω της βαρύτητας. Για να βρούμε την καταστατική εξίσωση του αστέρα, θα πρέπει να βρούμε την εξάρτηση της πίεσης από την ακτίνα αυτού. Για το σκοπό αυτό υποθέτουμε ότι καθώς ο αστέρας συναρμολογείται (από $r = \infty$ σε $r = R$) ισχύει η σχέση:

$$(\text{Εργο πίεσης}) + (\text{Βαρυτική ενέργεια}) = 0 \qquad (13.70)$$

Ο πρώτος όρος στην παραπάνω σχέση είναι ίσος με

$$dE_1 = -PdV = -P\,(R)\,4\pi R^2\,dR \qquad (13.71a)$$

και αντιστοιχεί στο έργο ενός σφαιρικού αερίου που υφίσταται μια αδιαβατική αλλαγή στον όγκο του. Ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στην μεταβολή της δυναμικής ενέργειας του αστέρα και είναι ίσος με

$$dE_2 = \left(\frac{\partial U\,(R)}{\partial R}\right) dR = -\xi \left[\frac{d}{dR} G_N \frac{M^2}{R}\right] dR = \xi\ \frac{G_N M^2}{R^2}\, dR \qquad (13.71b)$$

όπου $G_N = 6.67 \times 10^{-11}\ \frac{N}{m^2}\ kg^{-2}$ η σταθερά του Newton, M η μάζα και R η ακτίνα του αστέρα. Η αδιάστατη ποσότητα ξ είναι της τάξης της μονάδας και θα εκτιμηθεί παρακάτω. Η σχέση (13.70) μας δίνει τότε

$$4\pi R^2 P = \xi\ \frac{G_N M^2}{R^2}$$

ή

$$P = \frac{\xi}{4\pi R^4} G_N M^2 \qquad (13.72)$$

Έστω τώρα ότι συναρμολογούμε τον αστέρα βάζοντας διαδοχικά σφαιρικά κελύφη πάχους dr. Τότε θα έχουμε

$$dU = -G_N M\,(r)\ \frac{dM}{r}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ή

$$dU = -G_N \frac{(4\pi)^2}{3} \rho^2 r^4 dr$$

ή

$$U(r) = -G_N \frac{(4\pi)^2}{3} \int_0^R \rho^2 r^4 dr$$

Υποθέτοντας ότι η πυκνότητα ρ (r) είναι σχεδόν σταθερή βρίσκουμε στη συνέχεια

$$U(R) = -G_N \frac{(4\pi)^2}{15} \rho^2 R^5 = -\frac{3}{5} G_N \frac{M^2}{R} \qquad (13.73)$$

δηλαδή

$$\xi \approx \frac{3}{5} \qquad (13.74)$$

Άρα η (13.72) μας δίνει

$$P = \frac{3}{20\pi R^4} G_N M^2 \qquad (13.75)$$

Η εξίσωση αυτή είναι η καταστατική εξίσωση του αστέρα.

Για τον ήλιο ($M = M_\odot = 2 \times 10^{30}$ kg. $R = 0.17 \times 10^9$ m) βρίσκουμε

$$P \approx 1.4 \times 10^{16} \text{ Nt m}^{-2} = 1.3 \times 10^{11} \text{ Atm}$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (13.59) και (13.75) βρίσκουμε

$$\frac{1}{3\pi^2} \frac{(m_e c^2)^4}{(\hbar c)^3} g(x_F) = \xi G_N \frac{M^2}{4\pi R^4} \qquad (13.76)$$

Για το ηλεκτρονικό αέριο*

$$N_e = 2N_{\pi\upsilon\rho.} = \frac{2M}{4m_p} \quad , \quad V = \frac{4}{3}\pi R^3$$

Εκφράζοντας το x_F ως συνάρτηση των M και R έχουμε

$$x_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \frac{\hbar}{m_e c} = \left(\frac{9\pi}{8m_p}\right)^{1/3} \frac{\hbar}{m_e c} \frac{M^{1/3}}{R} = \gamma_1 \frac{M^{1/3}}{R} \qquad (13.77)$$

* Γενικά $N_e = \frac{Z}{A} \frac{M}{m_p}$, Z = ατομικός αριθμός, A = μαζικός αριθμός πυρήνων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

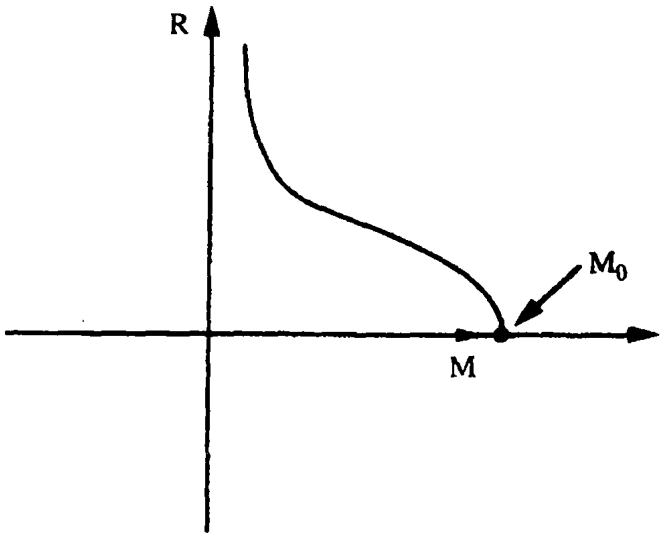
Κατά συνέπεια βρίσκουμε

$$g\left(\gamma_1 \frac{M^{1/3}}{R}\right) = \gamma_2 \frac{M^2}{R^4} \qquad (13.78)$$

όπου

$$\gamma_1 = \left(\frac{9\pi}{8m_p}\right)^{1/3} \frac{\hbar}{m_e c} \quad , \quad \gamma_2 = \frac{3\pi (\hbar c)^3}{4 (m_e c^2)^4} \xi G_N \qquad (13.79)$$

Η εξίσωση (13.78) παρέχει την εξίσωση που διέπει την εξέλιξη του αστέρα, δηλαδή δίνει τις επιτρεπτές τιμές των M και R. Η καμπύλη αυτή παίρνει τη μορφή του σχήματος 13.10 (κοίταξε άσκηση 14). Όπως παρατηρούμε, για κά-



Σχήμα 13.10 Η επιτρεπτή ακτίνα στους λευκούς νάνους ως συνάρτηση της μάζας αυτών. Για μία τιμή της μάζας M_0 η ακτίνα μηδενίζεται. Η τιμή αυτή είναι γνωστή ως το όριο Chandrasekar. $M_0 \approx 1.4\ M_0$.

ποια τιμή $M = M_0$ της μάζας η ακτίνα R του αστέρα μηδενίζεται. Κατά συνέπεια οι λευκοί νάνοι υπάρχουν μόνο εφόσον $M \leq M_0$. Αλλιώτικα ο αστέρας οδεύει προς ερυθρό γίγαντα, αστέρα νετρονίων ή ακόμη και μαύρη τρύπα. Η τιμή M_0 είναι γνωστή ως όριο Chandrasekhar (1931). Προφανώς κοντά στο όριο αυτό, η ποσότητα x_F παίρνει μεγάλες τιμές (εξ. 13.77). Άρα η εξίσωση 13.78) μπορεί να απλοποιηθεί μέσω της εξίσωσης (13.60), οπότε

$$\frac{1}{4} \gamma_1^2 \frac{M^{2/3}}{R^2} \left(\gamma_1^2 \frac{M^{2/3}}{R^2} - 1\right) = \gamma_2 \frac{M^2}{R^4}$$

ή

$$R^2 = \gamma_1^2 M^{2/3} \left(1 - 4 \frac{\gamma_2}{\gamma_1^4} M^{2/3}\right)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ή

$$R = \gamma_1 M^{1/3} \left(1 - 4\frac{\gamma_2}{\gamma_1^4} M^{2/3}\right)^{1/2} \qquad (13.80)$$

Από τη σχέση αυτή βρίσκουμε

$$M_0 = \left(\frac{\gamma_1^4}{4\gamma_2}\right)^{3/2}$$

ή

$$M_0 = \left[\frac{\hbar c}{G_N m_p^{4/3}}\right]^{3/2} \left[\left(\frac{9\pi}{8}\right)^{4/3} \frac{1}{3\pi\xi}\right]^{3/2}$$

ή

$$M_0 = m_p \left[\frac{\hbar c}{G_N m_p^2}\right]^{3/2} \left[\frac{9\sqrt{3\pi}}{64\xi\sqrt{\xi}}\right] \qquad (13.81)$$

Επειδή

$$\left(\frac{\hbar c}{G_N m_p^2}\right) = \frac{3.2 \times 10^{-26}\ \text{Jm}}{1.9 \times 10^{-63}\ \text{Jm}} \approx 1.7 \times 10^{38}$$

και

$$\frac{9\sqrt{3\pi}}{64\sqrt{3/5}\ 3/5} = 0.93$$

παίρνουμε τελικά

$$M_0 = 1.67 \times 10^{-27} (1.7 \times 10^{38})^{3/2} \times 0.93\ \text{kg}$$

ή

$$M_0 \approx 3.4 \times 10^{30}\ \text{kg}$$

Η μάζα του ηλίου είναι $M_\odot = 2.0 \times 10^{30}$ kg, δηλαδή

$$M_0 = 1.7\, M_\odot \qquad (13.82\alpha)$$

Πιο ακριβείς υπολογισμοί από τον Chandrasekhar* δίνουν την τιμή

$$M_0 \approx 1.44\, M_\odot \qquad (13.82\beta)$$

* S. Chandrasekar, Stellar Structure, (Dover, N.Y. 1957) Ch. XI.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι πιο πάνω σχέσεις μπορούν να παραχθούν και για άλλους τύπους αστέρων, όπου το αέριο ηλεκτρονίων είναι πλήρως εκφυλισμένο, αλλά το αέριο βαρυονίων (πρωτονίων, νετρονίων, άλλων τύπου πυρήνων) είναι κλασικό. Η μόνη τροποποίηση είναι ότι χρειάζεται η αντικατάσταση

$$\frac{N}{V} \approx 2\frac{M}{4m_p} \rightarrow \frac{Z}{A}\,\frac{M}{m_p} \tag{13.83}$$

όπου Z το φορτίο και A ο μαζικός αριθμός των πυρήνων του αστέρα. Θα πάρουμε τότε

$$\gamma_1 = \left(\frac{9\pi}{4m_p}\,\frac{Z}{A}\right)^{1/3}\frac{\hbar}{m_e c}$$

και

$$M_0 = m_p\left(\frac{Z}{A}\right)^2\left[\frac{\hbar c}{G_N\, m_p^2}\right]^{3/2}\left[\frac{9\sqrt{3\,\pi}}{16\,\xi\sqrt{\xi}}\right]$$

ή

$$M_0 = 3.72\, m_p\left(\frac{Z}{A}\right)^2\left[\frac{\hbar c}{G_N\, m_p^2}\right]^{3/2}$$

Για το σίδηρο (Z=26, A=56) βρίσκουμε $M_0 = 1.48\ M_\odot$ σε πλήρη συμφωνία με την (13.82β).

Γενικά στην αστροφυσική χρησιμοποιείται συνήθως διαφορετικός συμβολισμός. Η πυκνότητα καθορίζεται κυρίως από τα βαρυόνια (πυρήνες) που υπάρχουν. Αν υπάρχουν k είδη πυρήνων έχουμε

$$\langle\rho\rangle = \rho_0 = \sum_{k=1}^{k} m_i\, n_i$$

όπου m_i είναι η μάζα του τύπου i που περιέχει n_i σωμάτια του τύπου αυτού στη μονάδα του όγκου. Η βαρυονική πυκνότητα ορίζεται ως εξής:

$$n = \sum_i n_i\, A_i$$

και η μέση βαρυονική μάζα ορίζεται ως εξής:

$$m_B = \frac{1}{n}\sum_i n_i\, m_i$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δηλαδή

$$\rho_0 = n\, m_B = n_e\, m_B / Y_e \quad , \quad Y_e = \frac{1}{n} \sum n_i Z_i$$

Όμως

$$n_e = \frac{8\pi V}{3h^3} (m_e c^2)\ x_F^3$$

δηλαδή

$$\rho_0 = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{m_e c^2}{2\pi\hbar c} \right)^3 x_F^3\ \frac{m_B}{Y_e}$$

$$= \frac{4}{3}\ \frac{1}{(2\pi)^2}\ \underbrace{\left(\frac{m_e c^2}{\hbar c} \right)^3}_{1.75\times10^{31}\,cm^{-3}}\ m_p\ x_F^2\ \frac{m_B / m_p}{Y_e}$$

$$= 3.38 \times 10^{-2} \times 1.75 \times 10^{31}\ cm^{-3} \times 1.67 \times 10^{-24}\ g \left(\frac{m_B / m_p}{Y_e} \right) x_F^2$$

$$= 9.85 \times 10^5\ (g/cm^3) \left(\frac{m_B / m_p}{Y_e} \right) x_F^3$$

Ας θεωρήσουμε πλήρως εξιονισμένο άνθρακα (A = 12 Z = 6)

$$Y_e = 0.5 \quad , \quad m_B = \frac{m_p}{A} = 1.66 \times 10^{-24}\ gr \approx m_p$$

$$\rho_0 = 1.95 \times 10^6\ (g/cm^3)\ x_F^3$$

Αντίθετα για ίσο αριθμό πρωτονίων και σωματίων α έχουμε:

$$m_B = m_p$$

$$n = 5n_p \quad Y_e = \frac{3}{5}$$

$$\rho_0 = \frac{5}{3} \times 9.85 \times 10^5\ g/cm^3\ x_F^3 \approx 1.64 \times 10^6\ g/cm^3\ x_F^3$$

Αφήνεται σαν άσκηση να δειχθεί ότι στις δυο ακραίες περιπτώσεις που εξετάσαμε πιο πάνω η εξίσωση κατάστασης παίρνει την «πολύτροπη» μορφή

$$P = K\ (\rho_0)^\Gamma$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου
i) Μη σχετικιστικά ηλεκτρόνια ($x_F << 1$), $\rho_0 << 10^6$ g/cm^3

$$\Gamma = \frac{5}{3} \ , \quad K = \frac{3^{2/3}\pi^{4/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m_e m_p^{5/2} \lambda_e^{5/3}} = \frac{1.0036 \times 10^{13}}{\lambda_e^{5/2}} \ \text{dyn/cm}^2$$

ii) πλήρως σχετικιστικά ηλεκτρόνια ($x_F >> 1$), $\rho_0 >> 10^6$g/cm^3

$$\Gamma = \frac{4}{3} \ , \ K = \frac{3^{1/3}\pi^{2/3}}{4} \frac{\hbar c}{m_p^{4/3} \lambda_e^{4/3}} = \frac{1.2435 \times 10^{15}}{\lambda_e^{4/3}} \ \text{dyn/cm}^2$$

όπου

$$\lambda_e = \frac{m_B / m_p}{Y_e}$$

Οι αντίστοιχες σχέσεις για νετρόνια είναι
i) Μη σχετικιστικά ($\rho_0 << 6 \times 10^{15}$ g/cm^3)

$$\Gamma = \frac{5}{3} \ , \quad K = 3^{2/3} \frac{\pi^{1/4}\hbar^2}{m_n^{8/3}} = 1.38 \times 10^9 \ \text{dyn/cm}^2$$

ii) Σχετικιστικά ($\rho_0 >> 6 \times 10^{15}$ g/cm^3)

$$\Gamma = \frac{4}{3} \quad K = \frac{3^{1/3}\pi^{2/3}}{4} \frac{\hbar c}{\left(m_p\right)^{4/3}} = 1.23 \times 10^{15} \ \text{dyn/cm}^2$$

13.5.2. Αστέρες νετρονίων

Καθώς είδαμε παραπάνω, οι λευκοί νάνοι δεν καταρρέουν κάτω από την βαρυτική πίεση λόγω του ότι αυτή εξισορροπείται από την πίεση του εκφυλισμένου αερίου των ηλεκτρονίων. Όμως όταν η μάζα του αστέρα είναι μεγαλύτερη από το όριο Chandrasekhar (εξ. 13.84) ο αστέρας καταρρέει. Μια από τις πιθανές ατραπούς στη συνέχεια όταν $5 < m/m_\odot < 60$ είναι να γίνει έκρηξη υπερκαινοφανούς και ο πυρήνας να εξελιχθεί σε αστέρα νετρονίων. Στην περίπτωση αυτή, καθώς ο αστέρας συρρικνώνεται τα ηλεκτρόνια συνδυάζονται με τα πρωτόνια και δημιουργούν νετρόνια.

Ας θεωρήσουμε έναν τυπικό αστέρα νετρονίων που έχει μάζα $M \approx 1.4\ M_\odot$ και ακτίνα R = 15 km. Τότε η πυκνότητα του είναι

$$\rho = 2 \times 10^{14} \text{gr cm}^{-3}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η πυκνότητα αυτή είναι παραπλήσια της πυκνότητας του ίδιου του νετρονίου, το οποίο έχει μάζα $m_n = 1.7 \times 10^{-24}$gr και ακτίνα $R \approx 1\text{fm} = 10^{-13}$ cm, δηλαδή $\rho_n = 4 \times 10^{14}$ gr cm^{-3}. Στην περίπτωση του αστέρα αυτού

$$\frac{N}{V} = \frac{\rho}{m_n} = \frac{2\times10^{14}}{1.7\times10^{-24}}\ \text{cm}^{-3} = 1.2 \times 10^{38}\ \text{cm}^{-3}$$

Από την σχέση (13.63) παίρνουμε τότε

$$x_F = (3\pi^2 \times 0.12)^{1/3}\ 10^{13}\ \text{cm}^{-1}\ \frac{2.0\times10^{-11}\ \text{MeV cm}}{940\ \text{MeV}}$$

ή

$$x_F = 0.32$$

Άρα

$$\varepsilon_F = m_n c^2 \left(\sqrt{1+x_F^2} - 1\right) \approx 48\ \text{MeV}$$

$$T_F = 6.0 \times 10^{11}\ ^\circ\text{K}$$

Η θερμοκρασία του αστέρα εκτιμάται ότι είναι παραπλήσια εκείνης του λευκού νάνου*, δηλαδή το αέριο νετρονίων είναι πλήρως εκφυλισμένο. Τότε

$$g(x_F) = 0.2\ ,\quad P = 8.0 \times 10^{32}\ \text{Nm}^{-2} = 8.0 \times 10^{27}\ \text{Atm.}$$

Η τεράστια αυτή πίεση συγκρατεί τον αστέρα και εμποδίζει την κατάρρευσή του λόγω της βαρύτητας.

Προχωρώντας όπως και πιο πάνω βρίσκουμε ότι

$$x_F = \left(\frac{9\pi}{4m_n}\right)^{1/3} \frac{\hbar}{m_n c} \frac{M^{1/3}}{R}$$

δηλαδή

$$\gamma_1 = \frac{\hbar}{m_n c}\left(\frac{9\pi}{4m_n}\right)^{1/3}$$

οπότε τελικά το όριο Chandrasekhar είναι**

$$M_0 = m_n \left[\frac{\hbar c}{G_N m_n^2}\right]^{3/2} \frac{9\sqrt{3\pi}}{16\xi\sqrt{\xi}} \approx 6.8\ M_\odot \qquad (13.85)$$

---

* Κοίταξε π.χ. Χ. Βάρβογλη και Ι.Χ. Σειραδάκη. «Εισαγωγή στη Σύγχρονη Αστρονομία, Θεσ/νίκη (1986).

** Στο στάδιο της εξέλιξης κοντά στο όριο $M_0\ x_F > 1$, δηλαδή ισχύει η (13.60). Αν η αρχική μάζα πριν την έκρηξη υπερκαινοφανούς είναι $m > 60\ M_\odot$ ο αστέρας καταλήγει σε μαύρη τρύπα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να αποδείξτε ότι η ακριβής έκφραση της εντροπίας ενός ιδανικού αερίου φερμιονίων δίνεται από τη σχέση

$$S = k \sum_i \ln \left[1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}\right] - \frac{1}{T} \sum_i \frac{(\mu - \varepsilon_i)\, e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}$$

Να επαληθεύσετε για την παραπάνω σχέση ότι $S \underset{T \to 0}{\longrightarrow} 0$

2. Ένα μη σχετικιστικό αέριο N φερμιονίων έχει απορροφηθεί σε μια επιφάνεια εμβαδού A.

i) Να βρεθεί η ενέργεια της ανώτατης κατειλημμένης στάθμης σε θερμοκρασία $T = 0$.

ii) Να υπολογιστεί το μεγάλο δυναμικό J, το χημικό δυναμικό μ και η εντροπία S του αερίου σε θερμοκρασίες λίγο πιο πάνω από $T = 0$.

3. Να βρεθούν οι εξισώσεις των αδιαβατικών αντιστρεπτών καμπυλών ενός ιδανικού αερίου φερμιονίων.

4. Να αποδειχθεί ότι η εντροπία ενός ιδανικού αερίου φερμιονίων σε σταθερή θερμοκρασία T δίνεται από τη σχέση

$$S = -k \sum_i \left[\langle n\rangle_i \ln \langle n\rangle_i + (1 - \langle n_i\rangle \ln (1 - \langle n\rangle_i)\right]$$

όπου $\langle n\rangle_i$ ο μέσος αριθμός κατάληψης μιας στάθμης με ενέργεια ε_i. Να αποδειχθεί παραπέρα ότι η παραπάνω σχέση είναι σύμφωνη με την σχέση

$$S = -k \sum_{i,\,n} P_i(n) \ln P_i(n)$$

όπου $P_i(n)$ είναι η πιθανότητα να υπάρχουν ακριβώς n σωμάτια στη στάθμη ε_i.

5. Να αποδειχθεί ότι η σχέση $PV = 2/3\ E$ που την συναντήσαμε στο κλασικό ιδανικό αέριο ισχύει και για ένα μη σχετικιστικό ιδανικό αέριο φερμιονίων.

6. Ένα πλήρως εκφυλισμένο σχετικιστικό αέριο φερμιονίων ($s = 1/2$) αποτελείται από σωμάτια μάζας m των οποίων η ενέργεια και η ορμή συνδέονται από την σχέση $\varepsilon = cp$. Το αέριο καταλαμβάνει όγκο V.

i) Να βρεθεί η ενέργεια Fermi ε_F ως συνάρτηση της πυκνότητας $n = N/V$ του αερίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ii) Να αποδειχθεί ότι το αέριο ικανοποιεί τη σχέση PV = 1/3 E, όπου E η ολική του ενέργεια.

iii) Να βρεθεί η πίεση που ασκεί στα τοιχώματα συναρτήσει και πάλι της πυκνότητας n = N/V.

7. Ένα πλήρως εκφυλισμένο αέριο φερμιονίων βρίσκεται σ' ένα δοχείο όγκου V. Αν ανοίξουμε σ' ένα από τα τοιχώματα του δοχείου μια μικρή τρύπα εμβαδού α να βρεθεί ο αριθμός των φερμιονίων που θα διαφεύγουν στη μονάδα του χρόνου. Υποθέτουμε ότι η παραπάνω διαφυγή δεν διαταράσσει την ισορροπία του αερίου μέσα στο δοχείο. Εξετάστε δυο περιπτώσεις

i) όταν το αέριο είναι μη σχετικιστικό, και

ii) όταν το αέριο είναι σχετικιστικό. Να συγκριθεί το αποτέλεσμα με εκείνο του παραδείγματος του εδαφίου 10.4.

8. Να υπολογιστεί η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού για ένα ιδανικό αέριο φερμιονίων που αποτελείται από σωμάτια που έχουν σπιν 1/2 και μαγνητική ροπή μ_j, όταν το αέριο βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο **B**. Ανάλογα δηλαδή με τον προσανατολισμό του σπιν του ένα σωμάτιο θα έχει ενέργεια που δίνεται από τη σχέση

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \pm \frac{1}{2} \mu_j B$$

9. Το ενεργειακό φάσμα ενός κβαντικού σωματίου δίνεται ως γνωστό από τη σχέση

$$\varepsilon = \frac{h^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)}{2m\, V^{2/3}}$$

όπου V ο όγκος μέσα στον οποίο κινείται το σωμάτιο. Αν έχουμε ένα σύστημα N φερμιονίων με σπιν s, τότε σε θερμοκρασία T = 0 θα έχουμε

$$N = (2s+1) \int^{n} \int_{0}^{max} \int dn_1\, dn_2\, dn_3$$

όπου έχουμε θεωρήσει ότι τα n_1, n_2, n_3 είναι συνιστώσες ενός ανύσματος **n** που παίρνει συνεχείς τιμές, και n_{max} η μέγιστη τιμή των n_1, n_2, n_3 σε T = 0. Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω σχέσεις να βρεθεί η ενέργεια Fermi N φερμιονίων που κατέχουν όγκο V.

10. Να βρεθεί μια έκφραση για την εσωτερική ενέργεια E ενός αερίου φερ-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μιονίων συναρτήσει των $f_n(\nu)$. Να αποδειχθεί ότι στο όριο $-\nu\to\infty$ η παραπάνω έκφραση τείνει στην κλασική τιμή 3/2 kNT.

11. Σε ένα ιδανικό αέριο φερμιονίων να βρεθεί συναρτήσει της θερμοκρασίας Fermi T_F η θερμοκρασία T_0 στην οποία το χημικό δυναμικό μ του αερίου μηδενίζεται.

12. Σε έναν μεταλλικό αγωγό τα ελεύθερα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας μπορούν να εγκαταλείψουν τον αγωγό αν καταφέρουν να υπερπηδήσουν ένα φράγμα δυναμικού στην επιφάνεια του μετάλλου που έχει ύψος φ_0. Να υπολογίσετε τον αριθμό R των ηλεκτρονίων που εγκαταλείπουν μια επιφάνεια εμβαδού A όταν η θερμοκρασία T του μετάλλου ικανοποιεί τη σχέση

$$\frac{\varphi_0 - \mu}{kT} >> 1$$

όπου μ το χημικό δυναμικό του αερίου των ελευθέρων ηλεκτρονίων.

Στη συνέχεια, αν J = eR είναι η πυκνότητα των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων να αποδείξετε ότι στο όριο που η στατιστική Fermi-Dirac γίνεται κλασσική στατιστική έχουμε

$$J_{\kappa\lambda.} \sim \left(\frac{k}{2\pi m}\right) T^{1/2}\, e^{-\varphi_0/kT}$$

όπου m η μάζα των ηλεκτρονίων. (Η σχέση αυτή είναι η κλασική σχέση στην οποία κατέληξε το 1902 ο Richardson για την θερμιονική εκπομπή).

13. Να δοθεί μια έκφραση που δίνει για ένα μη πλήρως εκφυλισμένο αέριο φερμιονίου της ποσότητας

$J = J(V, T, \mu)$, $\mu = \mu(N, V, T)$, $P = P(N, V, T)$, $S = S(N, V, T)$

$C_V = C_V(N, V, T)$ στις εξής περιπτώσεις:

1) $kT << \mu(0)$

2) $-\mu >> kT$

1) $$J = -g_s \frac{4\pi V}{3} \frac{1}{\hbar^3 13} (\mu^n + 2\pi^2 (kT)^2 + \frac{7}{15}(kT)^4)$$

$$\mu = kT_F \left(1 - \frac{\pi^2}{3}\frac{T}{T_F}\right)$$

$$R = \frac{N}{V}\frac{1}{4} kT_F$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$S = Nk\,\pi^2 \frac{T}{T_F}\left(1 + \frac{2}{15}\,\pi^2 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)$$

$$C_V = Nk\pi^2 \frac{T}{T_F}\left(1 + \frac{2}{5}\,\pi^2 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)$$

2) $J = -2\,g_s\,4\pi V / (h^3 c^3)\,(kT)^4\,e^{\nu} \;\Rightarrow\; \mu = kT \ln\left(\frac{N}{V}\,\frac{h^3}{8\pi g_s}\,\frac{c^3}{(kT)^3}\right)$ κ.ο.κ.

$C_V = 3\,Nk$

14. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πακέτο (π.χ. Excel, Mathematica) να παρασταθεί γραφικά η εξ. 13.78.
Υπόδειξη: Να παρασταθεί γραφικά η σχέση y

$$\lambda_2\, x^2\, y^{-4} = g\,(\lambda_1\, x^{1/3}\, y^{-1})$$

όπου

$$x = \frac{M}{M_0} \quad \text{και} \quad y = R/R_0$$

όπου

$$M_0 = 2\times10^{30}\ \text{kg} \quad \text{και} \quad R_0 = 5\times10^{7}\ \text{km}$$

$$\lambda_1 = 0.124 \quad , \quad \lambda_2 = 0.243$$

Ίσως φανεί πιο χρήσιμο να τεθεί σε παραμετρική μορφή

$$y = t^3 \left(\frac{g(\lambda_1/t)}{\lambda_2}\right)^{1/2} \quad , \quad x = t^6 \left(\frac{g(\lambda_1/t)}{\lambda_2}\right)^{3/2}$$

Προσοχή: Επιλέξατε κατάλληλη περιοχή της παραμέτρου ώστε

$$0 < x < 2 \qquad 0 < y < 100$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14
ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΜΠΟΖΟΝΙΩΝ

14.1. Γενικά

Είδαμε στα προηγούμενα ότι ως ιδανικό αέριο μποζονίων εννοούμε ένα σύστημα μη αλληλεπιδρόντων σωματίων τα οποία έχουν ακέραιο σπιν. Τέτοια σωμάτια υπάρχουν πολλά (το φωτόνιο, τα άτομα με άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων και νουκλεονίων, τα πιόνια, καθώς και άλλα σύγχρονα στοιχειώδη σωμάτια). Εκείνα όμως τα οποία έχουν μελετηθεί σε μακροσκοπική κλίμακα είναι δυο κυρίως:

α) τα φωτόνια: Αυτά είναι σωμάτια από τα οποία αποτελείται το φως στην κβαντική (σωματιακή) περιγραφή του. Έχουν σπιν 1 και δεν αλληλεπιδρούν καθόλου μεταξύ τους. Ένα σύστημα που αποτελείται από πολλά τέτοια σωμάτια είναι η ακτινοβολία μέσα σε θερμαινόμενη κοιλότητα που έχει μια μικρή τρύπα (ακτινοβολία μαύρου σώματος). Αυτή αποτέλεσε σταθμό στην εξέλιξη της κβαντικής θεωρίας και θα μελετηθεί ιδιαίτερα στο κεφ. 15.

β) Τα άτομα ήλιου ${}^4_2\mathrm{He}$. Τα άτομα αυτά έχουν συνολικό σπιν μηδέν. Επειδή δε τα μόρια (άτομα) είναι πολύ συμμετρικά οι δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των μορίων είναι πολύ ασθενείς. Συνεπώς το σύστημα αυτό είναι ιδανικό ακόμη και σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις ή και σε χαμηλές θερμοκρασίες δηλαδή ακριβώς στις περιοχές που εκδηλώνονται κβαντικά φαινόμενα. (Σε συνηθισμένες θερμοκρασίες ή χαμηλές συγκεντρώσεις συμπεριφέρεται ως κλασικό αέριο). Το αέριο αυτό έχει τόσο «περίεργες» ιδιότητες και έπαιξε τόσο σημαντικό ρόλο στην πρόοδο της φυσικής του $20^{ου}$ αιώνα ώστε θα μας απασχολήσει ιδιαίτερα.

14.2. Στοιχειώδης θεωρητική περιγραφή - Οι εξισώσεις London

Η πιθανότητα κατάληψης της στάθμης με ενέργεια ε υπολογίστηκε στο εδ. 12.3. Έτσι ο μέσος αριθμός μορίων που βρίσκονται σε μια κατάσταση με ενέργεια ε είναι

$$f(\varepsilon) = \langle n(\varepsilon) \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} \qquad (14.1)$$

Το χημικό δυναμικό του συστήματος μποζονίων πρέπει να είναι αριθμός αρνητικός. Αυτό συμβαίνει επειδή η ποσότητα $\langle n(\varepsilon) \rangle$ θα πρέπει να είναι θετική για κάθε ενέργεια ε άρα και για $\varepsilon = 0$.

Συνεπώς για θετικές απόλυτες θερμοκρασίες

$$e^{-\mu/kT} > 1 \quad \text{ή} \quad -\frac{\mu}{kT} > 1 \rightarrow \mu < 0$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επειδή για το σύστημα μποζονίων δεν ισχύει η απαγορευτική αρχή του Pauli, καθώς προκύπτει απ' την εξίσωση (14.1) για δοσμένη θερμοκρασία ή πιθανότητα κατάληψης μιας κατάστασης ε αυξάνει όσο ελαττώνεται η ενέργεια. Τα μόρια λοιπόν θα τείνουν να καταλάβουν τη στάθμη ελάχιστης ενέργειας ($\varepsilon \approx 0$). Σε αυτό βέβαια αντιτίθεται η θερμική κίνηση (εφόσον η απόλυτη θερμοκρασία είναι ανώτερη απ' το μηδέν). Άρα ο αριθμός των μορίων που είναι δυνατόν να καταλάβουν την κατάσταση μηδενικής ενέργειας, όταν η θερμοκρασία γίνει αρκετά χαμηλή γίνεται μακροσκοπικός. Έτσι ο αριθμός αυτός N_0 θα δίνεται από τη σχέση

$$N_0 = \langle n\,(0)\rangle = \frac{1}{e^{-\mu/kT} - 1} \qquad (14.2)$$

και θα είναι αριθμός της τάξης του Avogadro. Τότε η ποσότητα $-\mu/kT$ θα βρίσκεται κοντά στο μηδέν, συνεπώς:

$$e^{-\mu/kT} \approx 1 - \frac{\mu}{kT}$$

οπότε η (14.2) γίνεται

$$N_0 \approx -\frac{kT}{\mu} \quad \text{ή} \quad N \approx N_0 \approx -\frac{kT}{\mu} \quad \text{αν} \quad T \geq 0$$

Για πεπερασμένες θερμοκρασίες έχουμε ($T > 0$)

$$N = N_0 + \sum_{i\,(\varepsilon_i \neq 0)} \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} - 1}$$

Με την ίδια σκέψη που μας οδήγησε στην εξ. (13.4) για $g_s = 1$ βρίσκουμε* για μη σχετιστικό αέριο:

$$dg = D\,(\varepsilon)\,d\varepsilon \quad , \quad D\,(\varepsilon) = \frac{V\,(2m)^{3/2}\,\varepsilon^{1/2}\,2\pi}{h^3} \qquad (14.3)$$

$$N = N_0 + N_e \quad , \quad N_e = \int_0^\infty D\,(\varepsilon)\,f\,(\varepsilon)\,d\varepsilon \qquad (14.4)$$

$$E = \int_0^\infty \varepsilon\,f\,(\varepsilon)\,D\,(\varepsilon)\,d\varepsilon \qquad (14.5)$$

Οι πιο πάνω εξισώσεις (14.3), (14.4), (14.5) προβλεφτήκανε από τον Einstein το 1925. Η φυσική σημασία των εξισώσεων αυτών διέφυγε από την προ-

* Για $g_s \neq 1$ ισχύουν τα επόμενα αλλά $V \to g_s V$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

σοχή του μιας και ο ίδιος πίστευε ότι ο αριθμός N_0 γίνεται μακροσκοπικός σε θερμοκρασίες* τόσο πολύ χαμηλές ώστε να είναι πειραματικά απρόσιτες. Επιπλέον νόμισε ότι αυτές είναι ουσιαστικά άχρηστες καθόσον το σύστημα σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες θάχει πάψει να είναι ιδανικό οπότε οι εξισώσεις αυτές δεν μπορεί να ισχύουν.

Έτσι με μεγάλη του έκπληξη ο London το 1938, αφού στο μεταξύ είχανε συσσωρευτεί τα συνταρακτικά πειραματικά δεδομένα που θα δούμε πιο κάτω, βρήκε ότι η θερμοκρασία στην οποία το N_0 αρχίζει να γίνεται μακροσκοπικό είναι η $T_0 = 3.13°$ K δηλαδή ένα μόλις βαθμό πιο κάτω από το σημείο υγροποίησης του $^4_2$He που είναι 4.20° K (πειραματικά βρέθηκε $T_0 = 2.17°$ K). Η μικρή διαφορά οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του $^4_2$He που κάνουν το σύστημα να μην είναι εκατό τα εκατό ιδανικό.

Απ' την εξίσωση (14.4) παίρνουμε

$$N_e = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} \qquad (14.6)$$

Θέτοντας $\varepsilon/kT = \xi$ και $\mu/kT = \nu$, η (14.6) γίνεται

$$N_e = \frac{2\pi V}{h^3}(2mkT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\xi^{1/2}\, d\xi}{e^{\xi-\nu} - 1} = \frac{2V}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} I^-_{3/2}(\nu) \qquad (14.7a)$$

όπου**

$$I^-_{3/2}(\nu) = I_{3/2}(\nu) = \int_0^\infty \frac{\xi^{1/2}\, d\xi}{e^{\xi-\nu} - 1} \qquad (14.7b)$$

Το ολοκλήρωμα $I_{3/2}(\nu)$ για δοσμένη τιμή του ν μπορεί να υπολογιστεί αριθμητικά. Πειραματικά είναι γνωστό ότι για αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες το χημικό δυναμικό είναι αρνητικό αλλά κοντά στο μηδέν. Άρα

$$I_{3/2}(\nu) \approx I_{3/2}(0) = 2.3148 \rightarrow \frac{N_e}{V} = 2.612\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \qquad (14.8)$$

Για αρκετά ψηλές θερμοκρασίες $N_0 \approx 0$, $N_e \approx N$.

Ο London τώρα όρισε τη θερμοκρασία T_0 ως εξής. T_0 είναι η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία το N_e εξακολουθεί να είναι μακροσκοπικό (δηλ. $N_e \approx N$).

---

* Με αρκετή αφέλεια θα περίμενε κανείς ότι αυτό θα γίνει σε θερμοκρασίες 10^{-20} °K. Η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί στη διαφορά ενέργειας δυο σταθμών του $^4_2$He κβαντισμένου σ' ένα κουτί ενός cm^3.

** Ο άνω δείκτης – περιττεύει μιας και μιλάμε για μποζόνια.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Δηλαδή σε θερμοκρασίες $T < T_0$ το N_0 γίνεται μακροσκοπικό. Με άλλα λόγια η T_0 ορίζεται ως εξής

$$\frac{N}{V} = 2.612\left(\frac{2\pi mkT_0}{h^2}\right)^{3/2} \qquad (14.9a)$$

ή

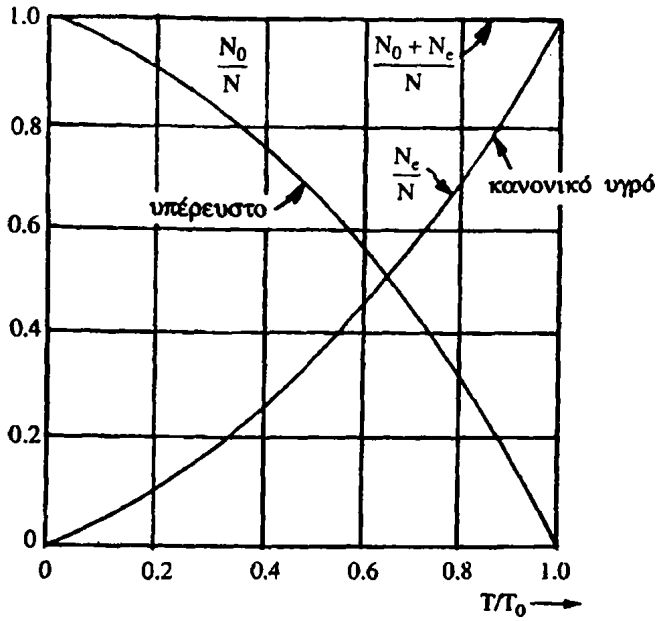
$$T_0 = \frac{h^2}{2\pi mk}\left(\frac{N}{V}\,\frac{1}{2.612}\right)^{2/3} \qquad (14.9b)$$

Συνδυάζοντας τις (14.8) και (14.9) παίρνουμε

$$\frac{N_e}{N} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \quad \frac{N_0}{N} = 1-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \quad T < T_0 \qquad (14.10)$$

Για θερμοκρασίες $T > T_0$ έχουμε

$$\frac{N_e}{N} = 1, \quad \frac{N_0}{N} = 0, \quad T > T_0 \qquad (14.11)$$



Σχήμα 14.1 Συμπυκνωμένο αέριο μποζονίων. Δείχνεται η εξάρτηση από τη θερμοκρασία των λόγων N_0/N και N_e/N που παριστούν το ποσοστό των μορίων He στη βασική και διηγερμένες ιδιοκαταστάσεις αντίστοιχα.

Οι σχέσεις (14.10) και (14.11) είναι γνωστές ως σχέσεις του London και αναπαρίστανται στο σχ. (14.1). Βάζοντας στη (14.9b) τις αριθμητικές τιμές των σταθερών h και k και τις τιμές m και N/V που αντιστοιχούν* στο υγρό He ο

* $\rho = 0.142\ \text{gr/cm}^3$, $\frac{N}{V} = \frac{\rho}{4m_p} = \frac{0.142}{4\times1.67\times10^{-24}}\ \text{cm}^{-3} = 2.12\times10^{22}\ \text{cm}^{-3}$.

London βρήκε $T_0 \approx 3.13°$ K, πολύ μεγαλύτερη από αυτή που θεωρητικά αναμενότανε μέχρι τότε. Επειδή δε αυτή είναι κοντά στην πειραματική τιμή $T_0 = 2.17°$ K συνάγουμε ότι *το* ^4_2He *συμπεριφέρεται σαν ιδανικό ακόμη και σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες.*

14.3. Υπέρρευστο $^4_2$He (Ένας μαραθώνιος εκπλήξεων)

Λες και υπάρχει συνωμοσία της φύσης όλες οι ανακαλύψεις σχετικά με το $^4_2$He παρουσιάζουν κάτι το απίθανο. Το στοιχείο αυτό ανακαλύφτηκε ότι υπάρχει στον Ήλιο προτού βρεθεί στη Γη (γι' αυτό ονομάστηκε ήλιο). Είναι το μόνο στοιχείο που δεν έχει βρεθεί στην κρυσταλλική φάση. Δεν είναι δυνατό να στερεοποιηθεί κάτω απ' την πίεση των ατμών του. Στερεοποιείται βέβαια αλλά μόνο κάτω από μεγάλη εξωτερική πίεση (οι δυνάμεις Van der Waals δεν αρκούν). Τα πρώτα πειράματα ήταν τόσο απίθανα ώστε αρκετοί επιστήμονες ο ένας μετά τον άλλο δεν τολμήσανε να τα δημοσιεύσουνε. Ας δούμε όμως λεπτομερέστερα τη σχετική ...σκυταλοδρομία.

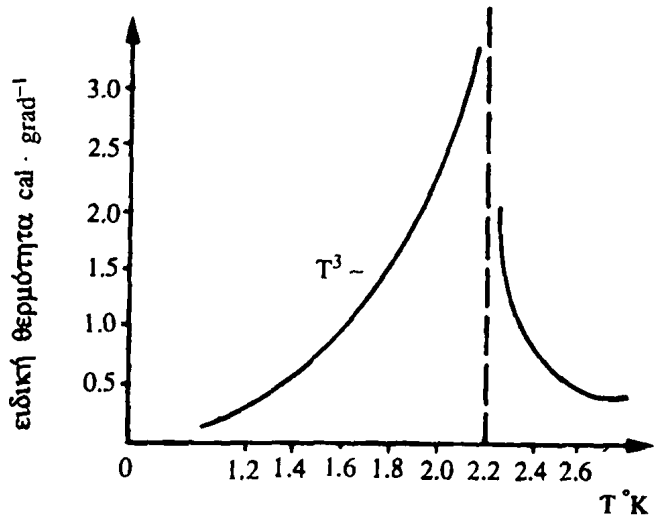
Αρχίζουμε με ένα μεγάλο όνομα, τον Ολλανδό φυσικό Onnes (βραβείο Nobel (1938) για την ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας). Το 1908 σε πειράματα χαμηλών θερμοκρασιών διαπίστωσε ότι το ήλιο το οποίο χρησιμοποιούσε στα πειράματά του ως ψυκτικό, ενώ έβραζε όμορφα κι ωραία όπως κάθε άλλο υγρό στο σημείο ζέσης, ξαφνικά στους 2.17° K σταμάτησε να βράζει! Ενώ μέχρι τότε υπήρχανε ωραίοι μηνίσκοι στα σωληνάκια που περιείχαν το υγρό ήλιο ξαφνικά στους 2.17° K οι μηνίσκοι εξαφανίστηκαν. Στο ίδιο πείραμα ο Onnes βρήκε διαρροή του υγρού Ήλιου από τα δοχεία που το περιείχαν. Πέρασε τα σωληνάκια κάτω από λεπτομερή έλεγχο αλλά δεν υπήρχαν χαραγές ή τρύπες. Με ποιο τρόπο βγήκε έξω το υγρό ήλιο και βρέθηκε κάτω από το σωληνάκι; (η περίπτωση συρρίκνωσης ατμών ηλίου που διέφυγαν εξετάστηκε, φυσικά, αλλά αμέσως και πολύ σωστά αποκλείστηκε).

Ο Onnes είχε μπροστά του μια μεγάλη ανακάλυψη αλλά το πολύ μεγάλο μέγεθός της τον εμπόδιζε να τη δει. Γι' αυτό το λόγο δεν έβγαλε τσιμουδιά!

Ο ίδιος επιστήμονας, μαζί με μια φοιτήτριά του, τη Dana, το 1924 μετρώντας την ειδική θερμότητα του $^4_2$He γύρω στους 2.2° K διαπιστώσανε ότι όχι μόνο παρουσιάζει ασυνέχεια αλλά γίνεται πρακτικά άπειρη όπως στο σχ. 14.2.

Το πείραμα επαναλήφτηκε το 1930 από τους Keeson και Clusius. Αυτή τη φορά δημοσιεύτηκε (ίσως να είχανε ακούσει φήμες για τα αποτελέσματα της Dana και Onnes). Το σχ. 14.2 δείχνει ότι στους 2.17° K γίνεται αλλαγή φάσης. Αρχικά πιστεύτηκε ότι επρόκειτο για το σχηματισμό μιας κρυσταλλικής φάσης που συνυπάρχει μαζί με την υγρή. Έτσι το σχ. 14.2 ερμηνεύτηκε σαν το ανάλογο της γνωστής καμπύλης του τριπλού σημείου του νερού. Όμως πειράματα με ακτίνες Χ που έκαναν λίγο αργότερα οι Teconis και Leiden έδειξαν πως δεν υπήρχε στο δείγμα κρυσταλλική φάση. Έτσι ο γρίφος παρέμεινε.

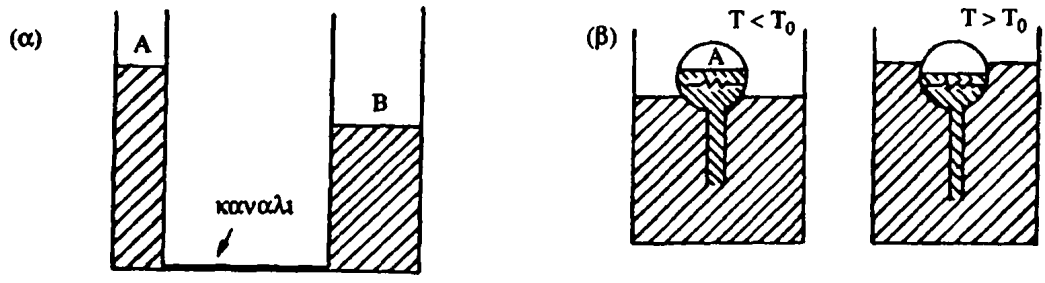
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 14.2 Η ειδική θερμότητα του υγρού He γύρω στους 2.2° K. Η ασυνέχεια της καμπύλης δείχνει ότι κάπου εκεί κοντά το συνηθισμένο υγρό He αλλάζει φάση. Επειδή μοιάζει και με το ελληνικό λ λέγεται και μετατροπή λάμδα.

Σιγά-σιγά άρχισαν να παρουσιάζονται και άλλα πειραματικά δεδομένα. Ο διάσημος Ρώσος φυσικός Kapitsa* το 1938 διαπίστωσε ότι η εσωτερική τριβή του υγρού ήλιου μειώνεται πολλές τάξεις μεγέθους όταν βρεθεί κάτω απ' τη θερμοκρασία 2.17° K. Συγκεκριμένα διαπίστωσε ότι ξαφνικά γίνεται 10^6 φορές μικρότερη.

Άλλοι ερευνητές διαπιστώσανε** περίεργα μηχανοθερμικά και θερμομηχανικά φαινόμενα όπως στα φαίνεται στα σχ. 14.3. Απαραίτητη προϋπόθεση για τα πειράματα των σχ. 14.3 είναι η ύπαρξη ενός λεπτού καναλιού (διαύλου)

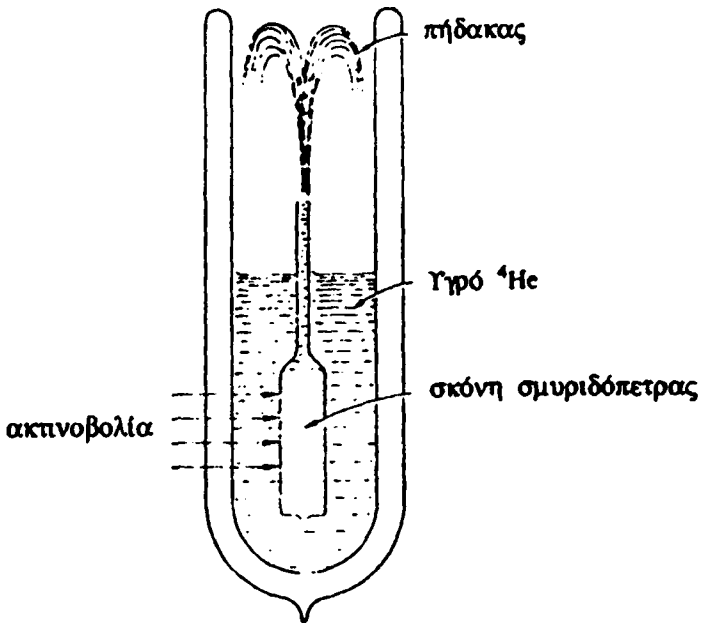


Σχήμα 14.3 (α) Στο γραμμοσκιασμένο τμήμα υπάρχει υγρό ήλιο σε θερμοκρασία $T < T_0$. Μηχανική πίεση στο A ανεβάζει την θερμοκρασία. Θερμαίνοντας το A η στάθμη ανεβαίνει ψηλότερα από το B. Τα φαινόμενα αυτά δεν παρατηρούνται όταν το κανάλι γίνει φαρδύτερο.
(β) Αν $T<T_0$ θερμαίνοντας την περιοχή A με μια αντίσταση η στάθμη στο A ανεβαίνει. Το αντίθετο συμβαίνει αν $T>T_0$ (πράγμα βέβαια που δεν εκπλήσσει). Το φαινόμενο β δεν παρατηρείται όταν το κανάλι γίνει φαρδύτερο.

* Για την εργασία του αυτή ο Kapitsa τιμήθηκε με το βραβείο Nobel φυσικής το 1978.

** Για πρόσφατα περίεργα πειράματα σε επιφάνειες ή πορώδη υλικά που χρησιμοποιούν υπέρευστο He κοίταξε Physics Today, July 1989, p. 21.

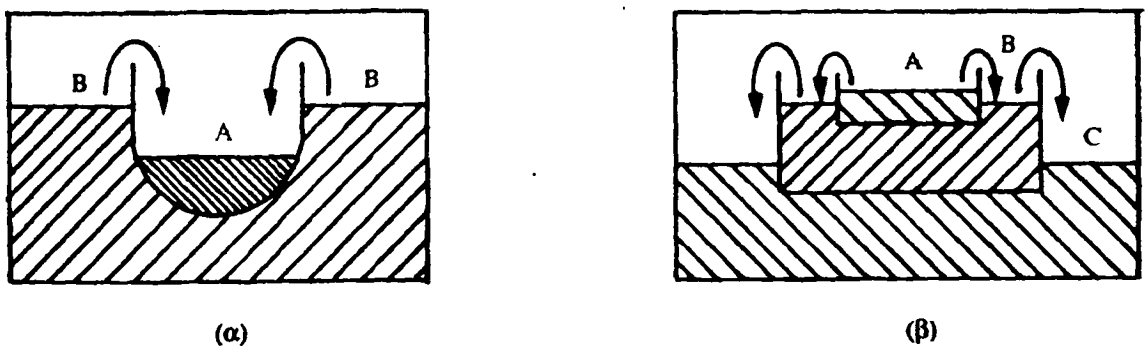
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 14.4 Το ήλιο που βρίσκεται ανάμεσα στους κόκκους σκόνης σμυριδόπετρας ζεσταίνεται από μια ακτινοβολία. αυξάνει την πίεσή του και σχηματίζει ένα πίδακα. που μπορεί να φτάσει σε ύψος έως και 30 cm.

τόσο στενού ώστε το υγρό ήλιο να μην περνάει διαμέσου του. Εμφανίζεται επίσης το εντυπωσιακό φαινόμενο του πίδακα (σχ. 14.4.).

Το ήλιο σε θερμοκρασίες $T < T_0$ παρουσιάζει επίσης φαινόμενα υπερευστότητας (ανεβαίνει μόνο του, διαρρέει έξω απ' το δοχείο) σχ. 14.5α, β. Το ήλιο σε θερμοκρασίες $T < T_0$ παρουσιάζει τέλος το φαινόμενο που λέγεται «δεύτερος ήχος». Παρουσιάζει δηλαδή την ικανότητα να στέλνει ηχητικά κύματα τα οποία



Σχήμα 14.5 (α) Όταν το ήλιο είναι σε θερμοκρασία $T<T_0$ ανεβαίνει όπως δείχνει το βέλος και πέφτει από την στάθμη B στην A. Τέτοιο φαινόμενο δεν παρατηρείται όταν $T>T_0$ ($T_0 = 2.17°$ K).
(β) Έχουμε ροή από την στάθμη A στην στάθμη C ακόμη και όταν οι στάθμες A και B βρίσκονται στο ίδιο ύψος αν $T<T_0$. Αυτό αποκλείει την περίπτωση να σχηματίζεται μεγαλομοριακό αλυσιδωτό μόριο το οποίο κυλάει κάτω από την επίδραση της βαρύτητας.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

είναι «κυματοπακέτα» δηλαδή τοπικές διαταραχές της πυκνότητας ενώ η συνολική πυκνότητα δεν κυμαίνεται.

Όλα αυτά τα ανεπάντεχα φαινόμενα εξηγηθήκανε με τη φαινομενολογική θεωρία των δυο ρευστών την οποία διατύπωσε ο Tisza το 1940, όταν η ανθρωπότητα συγκλονιζόταν από το Β΄ Παγκόσμιο πόλεμο (η επιστήμη δεν σταμάτησε!). Η θεωρία αυτή χονδρικά λέει τα εξής:

Το ήλιο σε θερμοκρασίες $T < T_0$ αποτελείται από δυο υγρά τα οποία συνυπάρχουν σε μακροσκοπικές ποσότητες σε ισορροπία μεταξύ τους. Το κανονικό με πυκνότητα ρ_n και το υπέρευστο με πυκνότητα ρ_s. Η ολική πυκνότητα του μίγματος είναι:

$$\rho = \rho_n + \rho_s$$

Το κανονικό υγρό δεν παρουσιάζει ουσιαστική διαφορά από το συνηθισμένο υγρό ήλιο. Το υπέρευστο έχει τις εξής περίεργες ιδιότητες:

α) έχει κινητική ενέργεια $\varepsilon \approx 0$ και ορμή $p = 0$.

β) Το ιξώδες του (συντελεστής εσωτερικής τριβής) είναι πρακτικά μηδέν. Δεν μπορούν να ασκηθούν πάνω του διατμηματικές δυνάμεις.

γ) Ρέει χωρίς καμία αντίσταση δια μέσου πολύ λεπτών σωλήνων (με διάμετρο $< 10^{-2}$ cm).

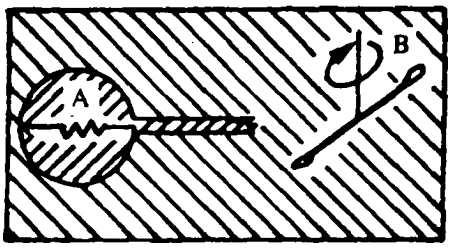
δ) Έχει τρομερά μεγάλη θερμική αγωγιμότητα. Είναι αγωγός θερμότητας καλύτερος και από αυτά τα μέταλλα.

Η φαινομενολογική αυτή θεωρία του Tisza εξηγεί όλα τα πειραματικά δεδομένα που αναφέραμε πιο πάνω. Ο βρασμός σταματάει όταν σχηματιστεί υπέρευστο ήλιο καθόσον η αγωγιμότητα τώρα γίνεται πολύ καλή και δεν υπάρχει λόγος μεταφοράς. Ο μηνίσκος εξαφανίζεται καθόσον δεν υπάρχουν επιφανειακές δυνάμεις. Ασκώντας πίεση στο σημείο Α του σχ. 14.3 πετυχαίνουμε να περάσει προς το Β το υπέρευστο υγρό μέσα από στενό κανάλι (το συνηθισμένο ρευστό δε περνάει). Άρα το ποσοστό του κανονικού ρευστού στο σημείο Α αυξάνει πράγμα που εκδηλώνεται ως άνοδος της θερμοκρασίας. Θερμαίνοντας το σημείο Α πετυχαίνουμε να περάσει υπέρευστο μέσω του καναλιού προς το Α για να διατηρηθεί ο λόγος ρ_n/ρ_s σταθερός. Τούτο συνεπάγεται ανύψωση της στάθμης του υγρού στο Α. Ανάλογα εξηγούνται και τα φαινόμενα των σχ. 14.5, καθόσον το υπέρευστο ήλιο ανεβαίνει στα τοιχώματα του δοχείου που το περιέχει.

Το φαινόμενο του σχήματος 14.6 εξηγείται λίγο πιο δύσκολα. Η θέρμανση δημιουργεί ροή υπέρευστου υγρού προς την αντίσταση και κανονικού υγρού προς το πτερύγιο. Λόγω της ροπής που ασκεί το κανονικό ρευστό πάνω στο πτερύγιο, αυτό περιστρέφεται όπως στο σχ. (14.6).

Η θεωρία του Tisza είναι βελτίωση της θεωρίας του London. Τα μόρια N_0 του London αντιστοιχούν στην υπέρευστη συνιστώσα του Tisza. Τα μόρια N_e αντιστοιχούν στην κανονική συνιστώσα. Οι σχετικές συγκεντρώσεις τους δίνονται από τις εξ. (14.10), (14.11).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



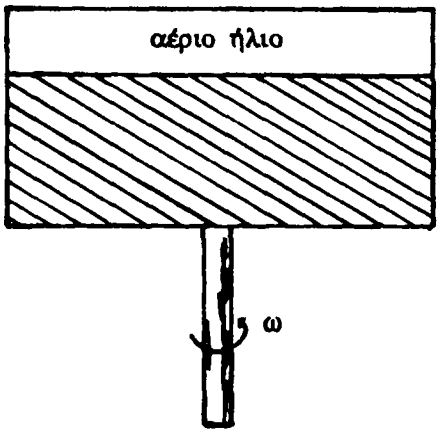
Σχήμα 14.6 Το ήλιο βρίσκεται σε θερμοκρασία $T < T_0$. Η περιοχή Α θερμαίνεται με μια αντίσταση. Τότε ασκείται «μυστηριώδης» ροπή στο πτερύγιο Β το οποίο περιστρέφεται!

Πειραματικά, το ποσοστό του κανονικού ρευστού σε μια ποσότητα υγρού $^4_2$He μετρήθηκε με μια απλή αλλά μεγαλοφυή ιδέα του Andromkoshivili. Με την πειραματική διάταξη του σχ. 14.7, μετρώντας τη ροπή αδράνειας σα συνάρτηση της θερμοκρασίας. Έχουμε

$$I = I_0 \frac{\rho_n}{\rho}$$

όπου I_0 η ροπή αδρανείας όταν υπάρχει μόνο κανονικό ρευστό π.χ. όταν $T > T_0$. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών δείχνουν ότι

$$\frac{\rho_n}{\rho} = \begin{cases} 1 & , \quad T > T_0 \\ \left(\dfrac{T}{T_0}\right)^{5.6} & , \quad T < T_0 \end{cases}$$



Σχήμα 14.7 Μετριέται η ροπή αδράνειας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν περιστρέψουμε το δοχείο η υπέρρευστη συνιστώσα δεν γυρίζει (δεν υπάρχει τρόπος να ασκηθούν πάνω στα υπέρρευστα μόρια δυνάμεις οι οποίες προέρχονται από τον περιστρεφόμενο άξονα). Συνεπώς αυτή δεν συνεισφέρει στη ροπή αδράνειας. Ώστε η μέτρηση της ροπής αδράνειας μας παρέχει την ποσότητα του κανονικού ρευστού.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η διαφορά απ' την πρόβλεψη των London-Einstein (εξ. 14.10 και 14.11) οφείλεται στο γεγονός ότι σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες το μποζονικό σύστημα δεν είναι τέλειο.

Η στατιστική φυσική έχει κάνει αρκετή πρόοδο τα τελευταία χρόνια στην εξήγηση των φαινομένων υπερευστότητας. Όμως πλήρης εξήγηση του φαινομένου λ δεν έχει δοθεί ακόμη.

14.4. Απλοί ποσοτικοί υπολογισμοί

Καθώς είδαμε στο κεφάλαιο 12.5 το ιδανικό αέριο μποζονίων περιγράφεται θερμοδυναμικά από το μεγάλο δυναμικό. Συνδυάζοντας την εξίσωση 12.45 για την κατάσταση με ε = 0 και την 12.69 για τις υπόλοιπες καταστάσεις έχουμε

$$J_B = J^0 + J^{ex} \qquad (14.12a)$$

όπου

$$J^0 = kT \ln (1 - e^{\nu}) \qquad (14.12b)$$

$$J^{ex} = -\frac{4}{3\sqrt{\pi}} kTV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} I_{5/2}(\nu) \qquad (14.12c)$$

όπου $\nu = \mu/kT$ και

$$I_{5/2}(\nu) = \int_0^{\infty} \frac{\xi^{3/2} d\xi}{e^{\xi-\nu} - 1} \qquad (14.12d)$$

με $\xi = \varepsilon/kT$. Για απλότητα έχουμε θέσει $g_s = 1$ ($s = 0$). Η πίεση που ασκεί στα τοιχώματα το αέριο προέρχεται από την κανονική συνιστώσα J^{ex}. Συγκεκριμένα παίρνουμε

$$P = -J_V = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} kT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} I_{5/2}(\nu) \qquad (14.13)$$

Η εντροπία S^0 της υπέρρευστης συνιστώσας είναι

$$S^0 = -J_T^0 = k \left[-\ln (1 - e^{\nu}) - \frac{\nu}{e^{-\nu} - 1} \right] \qquad (14.14)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (14.2) βρίσκουμε

$$S^0 = k \{ (N_0 + 1) \ln (1 + N_0) - N_0 \ln N_0 \}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για $T > T_0$ έχουμε $N_0 << N$, δηλαδή $S^0 \approx 0$. Για $T < T_0$ το N_0 είναι μακροσκοπικό. Όμως

$$S^0 \approx k \left\{ (N_0 + 1) \ln N_0 + (N_0 + 1) \frac{1}{N_0} - N_0 \ln N_0 \right\} \approx k (1 + \ln N_0) \qquad (14.15)$$

δηλαδή σε κάθε περίπτωση η S^0 δεν είναι μακροσκοπικά παρατηρήσιμη. (Θυμηθείτε ότι $\ln N/N \underset{N\to\infty}{\to} 0$).

Επειδή το υπέρρευστο υγρό δεν έχει εντροπία, όταν έχουμε κίνηση κανονικού ρευστού προς τη μια κατεύθυνση και υπέρρευστου προς την άλλη, έχουμε μεταφορά εντροπίας χωρίς μεταφορά μάζας ή αλλαγή της συνολικής πυκνότητας. Η διάδοση αυτή της εντροπίας, που αντιστοιχεί σε διαταραχή του λόγου ρ_n/ρ_s, προκαλεί τον λεγόμενο **δεύτερο ήχο.**

Για την ειδική θερμότητα (ανά άτομο) c_v^0 της υπέρρευστης συνιστώσας θα έχουμε

$$c_v^0 = k \left\{ \frac{\nu^2 e^{-\nu}}{\left(e^{-\nu} - 1\right)^2} \right\} \qquad (14.16)$$

και επειδή $\nu \approx -1/N_0$ και η ποσότητα αυτή δεν μπορεί να πάρει μακροσκοπικές τιμές για $T \le T_0$. Για $T > T_0$ θα έχουμε

$$c_v^0 \approx k\nu^2 e^{\nu} \approx 0 \qquad (14.17)$$

Χρησιμοποιήσαμε το ότι $\nu < 0$ και $|\nu| >> 1$.

Το ολοκλήρωμα $I_{3/2}(\nu)$ που εμφανίζεται στον υπολογισμό των σωματίων της κανονικής φάσης μπορεί να υπολογιστεί αριθμητικά σχετικά εύκολα για διάφορες τιμές του ν.

Γενικά, αν ορίσουμε τη συνάρτηση I_n από τη σχέση

$$I_n = \int_0^\infty \frac{\xi^{n-1}\, d\xi}{e^{-\nu} e^{\xi} - 1} \quad , \quad n \ge \frac{3}{2} \qquad (14.18)$$

παρατηρούμε ότι θα έχουμε

$$\frac{1}{e^{-\nu} e^{\xi} - 1} = \frac{e^{\nu - \xi}}{1 - e^{\nu - \xi}} = \sum_{\ell=1}^{\infty} (e^{\nu} e^{-\xi})^{\ell}$$

Άρα η (14.18) μας δίνει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$I_n = \int_0^\infty \xi^{n-1} \sum_{\ell=1}^{\infty} (e^\nu e^{-\xi})^\ell \, d\xi = \Gamma(n) \left[\sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(e^\nu)^\ell}{\ell^n} \right]$$

$$= \Gamma(n) \left[e^\nu + \frac{e^{2\nu}}{2^n} + \frac{e^{3\nu}}{3^n} + \ldots \right] \qquad (14.19)$$

Όταν $e^\nu < 1$ η παραπάνω σειρά συγκλίνει για όλα τα n. Φυσικά, όταν $e^\nu << 1$, τότε αρκεί μόνο ο πρώτος όρος στην (14.19). Τότε δηλαδή θα έχουμε

$$I_n \approx \Gamma(n)\, e^\nu \qquad (14.20)$$

Όταν $e^\nu = 1$, δηλ. $\mu = 0$ τότε

$$I_n(0) = \Gamma(n) \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^n} = \Gamma(n)\, \zeta(n) \qquad (14.21)$$

όπου ζ (n) είναι η συνάρτηση Riemann. Για n = 5/2 παίρνουμε ζ (5/2) = 1.341 και

$$I_{5/2}(0) = 1.341 \, \frac{3\sqrt{\pi}}{4} = 1.7826 \qquad (14.22)$$

Άρα η 14.12γ γίνεται

$$J^{ex} = -kTV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2) \qquad (14.23)$$

οπότε

$$S = -\, J_T^{ex} = \frac{5}{2} kV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2) \qquad (14.24a)$$

και

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{15}{4} kV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2) \qquad (14.24b)$$

Οι σχέσεις αυτές μπορούν να πάρουν απλούστερη μορφή κάνοντας χρήση της εξίσωσης (14.9a). Παίρνουμε τότε

$$S = \frac{5}{2} Nk \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{\zeta(5/2)}{2.612} \approx 1.2835\, Nk \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \qquad (14.25a)$$

$$C_V = \frac{15}{4} Nk \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{\zeta(5/2)}{2.612} \approx 1.2835 \left(\frac{3}{2} Nk \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \qquad (14.25b)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δηλαδή σε χαμηλές θερμοκρασίες η θερμοχωρητικότητα είναι ανάλογη του $T^{3/2}$ και όχι του T^3.

Σε θερμοκρασίες $T > T_0$ η εντροπία και η θερμοχωρητικότητα υπολογίζονται από την εξ. (14.12γ) ως εξής. Θα έχουμε

$$S = -J_T = \frac{4kV}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\left[5/2\, I_{5/2}(\nu) + T\left(\frac{d\nu}{dT}\right)_{\mu}\frac{d\, I_{5/2}(\nu)}{d\nu}\right] \qquad (14.26)$$

Αλλά ισχύει

$$\frac{dI_n(\nu)}{d\nu} = \frac{\Gamma(n)}{\Gamma(n-1)} I_{n-1}(\nu) \qquad (14.27)$$

και

$$\left(\frac{\partial\nu}{\partial T}\right)_{\mu,V} = -\frac{\mu}{kT^2}$$

Άρα

$$S = \frac{4kV}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\left[\frac{5}{2}I_{5/2}(\nu) - \frac{3}{2}\nu\, I_{3/2}(\nu)\right] \qquad (14.28)$$

Ισχύει επίσης

$$N = -J_{\mu} = \frac{2V}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} I_{3/2}(\nu) \qquad (14.29)$$

Συνδυάζοντας τις (14.28) και (14.29) παίρνουμε

$$S = kN\left\{\frac{5}{3}\frac{I_{5/2}(\nu)}{I_{3/2}(\nu)} - \nu\right\} \qquad (14.30)$$

Για την θερμοχωρητικότητα C_V κάνοντας χρήση της (14.26) θα έχουμε

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = kNT\left[\frac{3}{2} - \frac{5}{3}\frac{1}{2}\frac{I_{5/2}(\nu)\, I_{1/2}(\nu)}{I^2_{3/2}(\nu)}\right]\left(\frac{\partial\nu}{\partial T}\right)_{N,V}$$

Ισχύει όμως

$$\left(\frac{\partial\nu}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{3}{T}\frac{I_{3/2}(\nu)}{I_{1/2}(\nu)} \qquad (14.31)$$

Η σχέση αυτή προκύπτει πρώτα κάνοντας χρήση της 14.27. Ύστερα επιλύοντας την εξ. 14.29 και εξισώνοντας τα δυο αποτελέσματα. Έτσι παίρνουμε τελικά

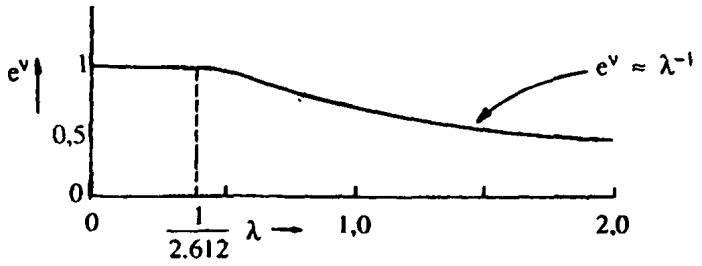
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$C_V = kN\left[-\frac{9}{2}\frac{I_{3/2}(\nu)}{I_{1/2}(\nu)} + \frac{5}{2}\frac{I_{5/2}(\nu)}{I_{3/2}(\nu)}\right] \qquad (14.32)$$

Συνδυάζοντας τις (14.29) και (14.19) βρίσκουμε $\Phi(e^{\nu}) = \lambda$, όπου

$$\lambda = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \quad , \quad \Phi(x) = x + \frac{x^2}{2^{3/2}} + \frac{x^3}{3^{5/2}} + \ldots$$

Την εξίσωση αυτή παριστάνουμε στο σχήμα 14.8.



Σχήμα 14.8. Η εξάρτηση του e^{ν}, $\nu = \mu/kT$ από την ποσότητα $\lambda = \left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]$ για ένα ιδανικό αέριο μποζονίων.

Από την (14.32) και χρησιμοποιώντας την (14.19) παίρνουμε

$$C_V \to \frac{3}{2}kN \quad , \quad \text{αν } e^{\nu} \to 0 \qquad (14.33)$$

δηλαδή η C_V τείνει προς την κλασική τιμή 3/2 kN από πάνω.

Η σχέση (14.29) χρησιμεύει για να υπολογίσουμε για $T > T_0$ την εξάρτηση του χημικού δυναμικού από την θερμοκρασία. Πράγματι, συνδυάζοντας την εξίσωση (14.9a) με την παραπάνω σχέση παίρνουμε

$$I_{3/2}(\nu) = 2.315\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \qquad (14.34)$$

ή χρησιμοποιώντας την (14.19)

$$e^{\nu} + \frac{e^{2\nu}}{2^{3/2}} + \frac{e^{3\nu}}{3^{5/2}} + \ldots = 2.612\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \qquad (14.35)$$

Αποδεικνύεται ότι η σχέση αυτή δίνει

$$-\nu = -\frac{\mu}{kT} = -\ln\left[2.612\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right] + 0.9235\left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} + 0.0338\left(\frac{T_0}{T}\right)^{3} + \ldots \qquad (14.36)$$

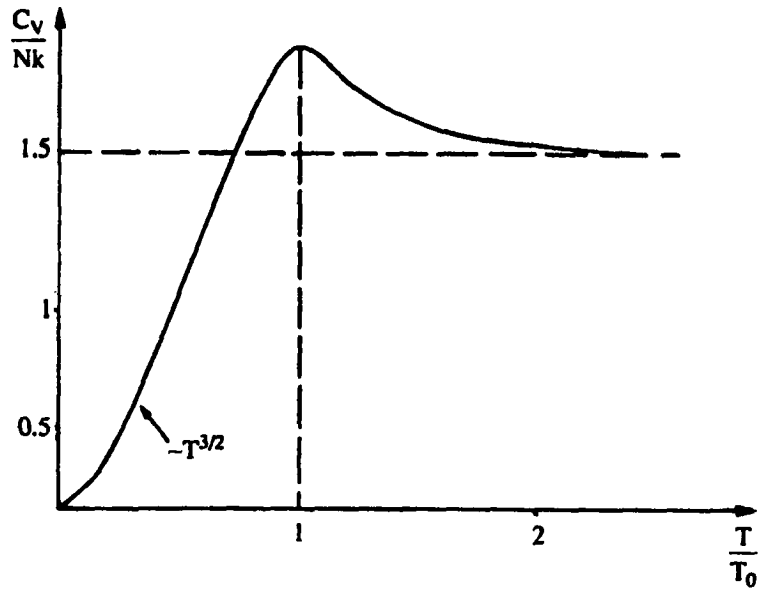
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Προφανώς για $T < T_0$ θα έχουμε $\mu \approx 0$ (κοίταξε σχήμα 14.8). Αποδεικνύεται επίσης ότι συναρτήσει του λόγου (T_0/T) οι σχέσεις (14.30) και (14.32) παίρνουν τη μορφή

$$S \approx 1.285\ kN + \frac{3}{2} kN \left[\ln \frac{T}{T_0} + 0.154 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} + \ldots \right] \qquad (14.37)$$

$$C_V \approx \frac{3}{2} kN \left[1 + 0.231 \left(\frac{T_0}{T} \right)^3 + \ldots \right] \qquad (14.38)$$

Όπως βλέπουμε από τις σχέσεις (14.24b), (14.25b), (14.30) και (14.32) στο σημείο $T = T_0$ τόσο η εντροπία όσο και η θερμοχωρητικότητα είναι συνεχείς συναρτήσεις. Στο σημείο μάλιστα $T = T_0$ η C_V παρουσιάζει ένα μέγιστο ($C_V(T_0) = 1.925$ Nk) όπως δείχνει το σχήμα 14.9. Από το σχήμα αυτό βλέπουμε ότι ήδη για $T \approx 2T_0$ η θερμοχωρητικότητα C_V έχει πλησιάσει την κλασική τιμή 3/2 Nk. Όμως, σε αντίθεση, με την θεωρητική πρόβλεψη, όπως ξέρουμε το πείραμα προβλέπει ότι η C_V παρουσιάζει ένα άπειρο πήδημα για $T = T_0$. Επίσης το πείραμα δείχνει ότι για χαμηλές θερμοκρασίες η C_V είναι ανάλογη του T^3 και όχι του $T^{3/2}$.



Σχήμα 14.9 Η θερμοχωρητικότητα C_V ενός ιδανικού αέριου μποζονίων συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως την προβλέπει η θεωρία. Θεωρητικά φαίνεται λοιπόν σα να έχουμε μετατροπή 3ης τάξης (S = συνεχής, C_V συνεχής). Σημειώστε τη διαφορά μεταξύ της παρούσας πρόβλεψης και του πειράματος (σχ. 14.2).

Είναι λοιπόν σαφές από τα παραπάνω ότι η θεωρία του ιδανικού αερίου μποζονίων δεν επαρκεί για την πλήρη περιγραφή του συστήματος σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η θεωρία επομένως των London και Tisza πρέπει να τροποποιηθεί.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

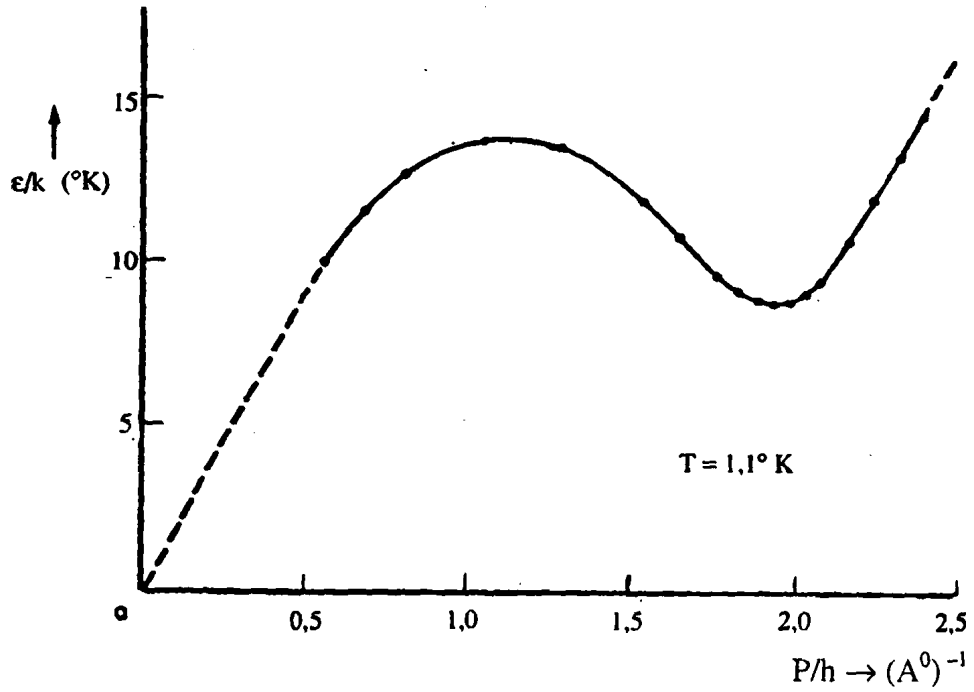
14.5. Φωνόνια - Περιστρεφόνια

Για να φέρει κάποια συμφωνία ανάμεσα στη θεωρία και το πείραμα ο Landau, ξεκινώντας από τη συμπεριφορά της θερμοχωρητικότητας ενός ιδανικού συστήματος μποζονίων (που όπως θα δούμε στο κεφάλαιο 16 μοιάζει με εκείνη των στερεών), κατέληξε στο συμπέρασμα ότι για $T < T_0$ στο σύστημα θα πρέπει να υπάρχουν βαθμοί ελευθερίας ανάλογοι των φωνονίων. Η σχέση ορμής και ενέργειας των φωνονίων δίνεται από τη σχέση

$$\varepsilon_{\phi\omega\nu.} = u_1 \, p_{\phi\omega\nu.} \qquad (14.39)$$

όπου το u_1 είναι η ταχύτητα του πρώτου ήχου στο σύστημα. Υπολογίζεται ότι $u_1 \approx 240$ m/s (κοίταξε σχήμα 14.15). Τα φωνόνια όμως δεν είναι οι μόνες διεγέρσεις του συστήματος. Σε θερμοκρασίες $T < 0.5°$ K πράγματι κυριαρχούν. Καθώς όμως η θερμοκρασία αυξάνει πάνω από 0.5° K μια δεύτερη ομάδα διεγέρσεων εμφανίζεται, αυτή των περιστρεφονίων (rotons)* με ενεργειακό φάσμα που δίνεται από τη σχέση

$$\varepsilon = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2\mu_r} \qquad (14.40)$$



Σχήμα 14.10 Το ενεργειακό φάσμα των στοιχειωδών διεγέρσεων του υγρού He II στους 1.1° K. Η διακεκομμένη γραμμή έχει κλίση (239 ± 5) m/s και αντιστοιχεί στην ταχύτητα του ήχου στο υγρό He II. (J. L. Yarnell et al, Phys. Rev. 113, 1379, 1386 (1959).

* Κοίταξε R. P. Feynman, Statistical Physics, W. A. Benjamin Inc, 1972, εδάφιο 11.4.

Όπου οι παράμετροι Δ, p_0 και μ_r μπορούν να υπολογιστούν από το πείραμα. Συγκεκριμένα παίρνουμε*

$$\frac{\Delta}{k} = (8.65 \pm 0.04)^\circ \text{ K} \qquad (14.41a)$$

$$\frac{p_0}{h} = (1.92 \pm 0.01)\,(A^0)^{-1} \qquad (14.41b)$$

$$\mu_r = (0.16 \pm 0.01)\, m_{He} \qquad (14.41c)$$

όπου m_{He} η μάζα του ατόμου του ηλίου.

Τα περιστρεφόνια και τα φωνόνια συνυπάρχουν σαν διεγέρσεις του συστήματος ανάμεσα στις θερμοκρασίες $0.5 < T < 1^\circ$ K, ενώ σε θερμοκρασίες $T > 1^\circ$ K τα περιστρεφόνια αρχίζουν να κυριαρχούν.

Τόσο τα περιστρεφόνια όσο και τα φωνόνια θεωρούνται ότι υπακούουν στη στατιστική Bose-Einstein. Επειδή δε ο αριθμός τους N στο σύστημα είναι τελείως τυχαίος θα πρέπει το χημικό τους δυναμικό να είναι μηδέν. Η επεξεργασία των βαθμών ελευθερίας που αντιστοιχούν στα φωνόνια προχωράει όπως ακριβώς η θεωρία Debye του στερεού, που θα την συναντήσουμε στο εδάφιο 16.3, και δεν θα επαναληφθεί εδώ. να σημειώσουμε μόνο ότι η θεωρία Debye προβλέπει ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουμε

$$C_V \sim T^3$$

Στην περίπτωση των φωνονίων πράγματι παίρνουμε (κοίταξε άσκηση 14.11)

$$C_{V\,\varphi\omega\nu.} = \frac{16}{15}\,\pi^5\, kV \left(\frac{kT}{hu_l}\right)^3 \qquad (14.42)$$

Για τα περιστρεφόνια παρατηρούμε ότι ο μέσος αριθμός κατάληψης μιας ενεργειακής στάθμης θα δίνεται από τη σχέση

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{\exp\left\{\dfrac{\Delta}{kT} + \dfrac{(p-p_0)^2}{2\mu_r\, kT}\right\} - 1} \quad , \quad (\mu = 0) \qquad (14.43a)$$

---

* Η παράμετρος Δ εξαρτάται ελαφρά από την θερμοκρασία λόγω των αλληλεπιδράσεων των περιστρεφονίων. Για την εξάρτηση αυτή έχει προταθεί η εμπειρική σχέση:

$$\frac{\Delta}{k} = (8.68 - 0.0084\, T^7]^\circ \text{ K}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επειδή τώρα στις θερμοκρασίες που μας ενδιαφέρουν ισχύει

$$e^{\Delta/kT} >> 1 \qquad (14.44)$$

η (14.43a) γίνεται

$$\langle n_\varepsilon \rangle = e^{-\beta\,\varepsilon(p)} \qquad (14.43b)$$

Το σύστημα δηλαδή των περιστρεφονίων μπορεί να μελετηθεί με τη στατιστική Maxwell-Boltzmann. Η συνάρτηση επιμερισμού του συστήματος θα δίνεται επομένως από τη σχέση

$$Z = \frac{(Z_1)^N}{N!}$$

όπου

$$Z_1 = \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty \exp\left[-\beta\left(\Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2\mu_r}\right)\right] p^2\,dp \qquad (14.45)$$

Ο μηδενισμός του χημικού δυναμικού συνεπάγεται ότι

$$\frac{\partial F}{\partial N} = 0 \qquad (14.46a)$$

ή

$$\frac{\partial}{\partial N}\left\{-NkT\ln\frac{Z_1}{N} - NkT\right\} = 0 \qquad (14.46b)$$

απ' όπου παίρνουμε

$$<N> = Z_1 \qquad (14.47)$$

Θέτοντας στο ολοκλήρωμα (14.45) $p = p_0 + (2\mu_r/\beta)^{1/2}\,x$ παίρνουμε

$$Z_1 = \frac{4\pi p_0^2 V}{h^3} e^{-\beta\Delta}(2\mu_r\,kT)^{1/2} \int_{-\frac{p_0}{(2\mu_r kT)^{1/2}}}^{\infty} e^{-x^2}\left\{1+\frac{(2\mu_r\,kT)^{1/2}}{p_0}x\right\}^2 dx \qquad (14.48a)$$

Παρατηρώντας ότι στην περιοχή μεταβολής του x θα έχουμε

$$\int_{-\frac{p_0}{(2\mu_r kT)^{1/2}}}^{\infty} e^{-x^2}dx \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx = \sqrt{\pi} \quad , \quad \int_{-\frac{p_0}{(2\mu_r kT)^{1/2}}}^{\infty} e^{-x^2}\,x\,dx \approx 0$$

(λόγω συμμετρίας γύρω από το σημείο x = 0), και, επειδή $2\mu_r\,kT / p_0^2 << 1$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΠΑΤΡΩΝ

$$\int_{-\frac{p_0}{(2\mu_r kT)^{1/2}}}^{\infty} e^{-x^2} \frac{2\mu_r kT}{p_0^2} x^2 dx \approx 0$$

Άρα τελικά

$$Z_l = \frac{4\pi p_0^2 V}{h^3} (2\pi\mu_r kT)^{1/2} e^{-\Delta/kT} \qquad (14.48b)$$

Από τη σχέση αυτή μπορούν να προκύψουν στη συνέχεια όλες οι ιδιότητες του συστήματος των περιστρεφονίων. Για παράδειγμα, για την εντροπία των περιστρεφονίων θα έχουμε:

$$S_{\pi\varepsilon\rho.} = -\left(\frac{\partial F_{\pi\varepsilon\rho.}}{\partial T}\right)_V = kN\left(\frac{3}{2} + \frac{\Delta}{kT}\right)$$

Η συνεισφορά των περιστρεφονίων στη θερμοχωρητικότητα προκύπτει επίσης σχετικά εύκολα (κοίταξε πρόβλημα 14.12).

14.6. Κβάντωση των στροβίλων ροής

Ένα άλλο εντυπωσιακό φαινόμενο του υγρού ^{4}He σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι και η λεγόμενη κβάντωση των στροβίλων ροής. Η ύπαρξη του φαινομένου αυτού υποδείχτηκε αρχικά από τον Osanger το 1949 και τεκμηριώθηκε τελικά από τον Feynman* (ανεξάρτητα) το 1955. Όπως είναι γνωστό, η κυκλοφορία ή στροβιλότητα ενός ρευστού Φ_υ (ροή της ταχύτητας) ορίζεται από τη σχέση

$$\Phi_\upsilon = \oint_C \upsilon_s \, ds \qquad (14.49)$$

όπου υ_s η εφαπτομενική συνιστώσα της ταχύτητας σ' έναν οποιονδήποτε κλειστό δρόμο C και ds ένα στοιχειώδες τμήμα του δρόμου αυτού. Η συνθήκη κβάντωσης της Φ_υ είναι

$$m \oint_C \upsilon_s \, ds = \oint_C p_s \, ds = nh \quad , \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad (14.50a)$$

ή

$$\oint_C \upsilon_s \, ds = \frac{h}{m} n \qquad (14.50b)$$

όπου p_s η εφαπτομενική συνιστώσα της ορμής. Οι θετικές και αρνητικές τιμές του n έχουν σχέση με την διεύθυνση περιστροφής των στροβίλων. Έτσι, από

* R. P. Feynman, Progress in Low Temperature Physics, Vol. 2 Ed. C. J. Gorter, North Holland 1955, p. 17.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

καθαρά φυσική άποψη μπορούμε να θεωρούμε είτε μόνο τις θετικές είτε μόνο τις αρνητικές τιμές του n. Το κβάντο της κυκλοφορίας αντιστοιχεί σε n =1 της εξ. (14.50b) και έχει τιμή $h/m = 0.997 \times 10^{-3}\ cm^2/s$.

Θεωρώντας την κινητική ενέργεια των στροβίλων οι Osanger και Feynman έδειξαν ότι στο υγρό ^4He είναι ενεργειακά προτιμότερο μικροί κβαντισμένοι στρόβιλοι, που μιμούνται κατά κάποιο τρόπο την περιστροφή ενός στερεού. Γράφουμε την κυματοσυνάρτηση μιας ποσότητας υγρού ^4He που βρίσκεται σε κίνηση υπό την μορφή

$$\psi = \exp\left\{i\sum_i \Theta(\mathbf{R}_i)\right\}\psi_0 \qquad (14.51)$$

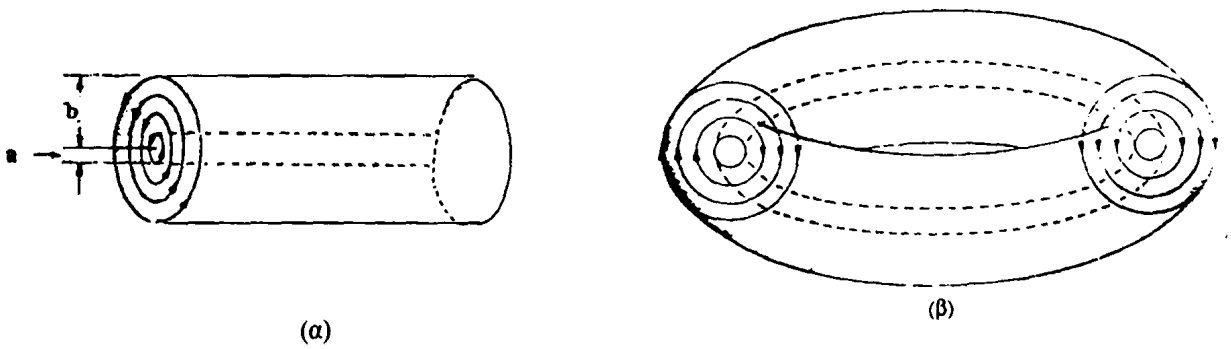
όπου ψ_0 η κυματοσυνάρτηση όταν το σύστημα δεν κινείται, $\Theta(R_i)$ μια συνάρτηση φάσης που προκύπτει από την κίνηση, $\mathbf{R}_i$ το άνυσμα θέσης του i-μορίου και η άθροιση γίνεται σ' όλα τα μόρια. Τότε το πεδίο ταχυτήτων $\boldsymbol{\upsilon}(\mathbf{R})$ στη θέση $\mathbf{R}$ βρίσκεται από τις σχέσεις

$$\boldsymbol{\upsilon} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{h}{im}\nabla \Rightarrow \boldsymbol{\upsilon}(\mathbf{R}) = \frac{h}{m}\nabla\Theta(\mathbf{R}) \qquad (14.52)$$

Όταν το σύστημά μας χαρακτηρίζεται από απλά συνεκτική τοπολογία τότε βλέπουμε ότι θα έχουμε

$$\nabla \times \boldsymbol{\upsilon} = 0 \quad \text{(αστρόβιλη ροή)} \qquad (14.53)$$

Όταν όμως έχουμε μη απλά συνεκτική τοπολογία, όπως π.χ. στο σχήμα 14.11, έχουμε $\nabla \times \boldsymbol{\upsilon} \neq 0$.



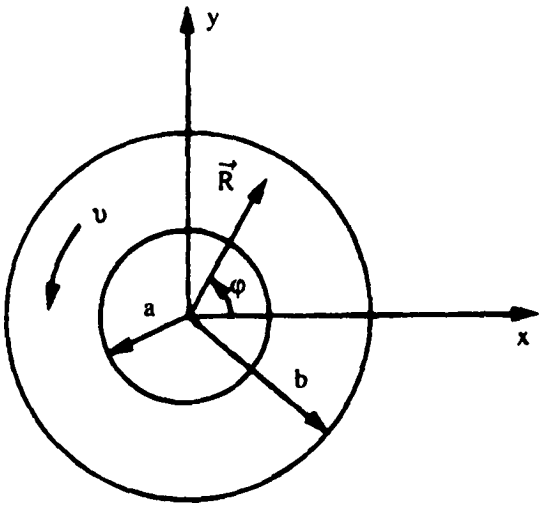
Σχήμα 14.11 Δυο απλές μη συνεκτικές τοπολογίες ροής που εμφανίζουν μη μηδενικό στροβιλισμό. Κυλινδρικοί στρόβιλοι (α) και τοροειδείς στρόβιλοι (β).

Αυτό φαίνεται κι από την (14.50b), χρησιμοποιώντας το θεώρημα του Stokes. Θα έχουμε συγκεκριμένα

$$\int_C \upsilon_s\, ds = \int_A (\nabla \times \boldsymbol{\upsilon}) \cdot d\mathbf{A} = n\frac{h}{m} \qquad (14.54)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου Α η επιφάνεια που καθορίζει ο δρόμος ολοκλήρωσης C. Εάν η επιφάνεια αυτή είναι απλά συνεκτική και η ταχύτητα υ είναι συνεχής σ' όλη αυτή την επιφάνεια, τότε η περιοχή ολοκλήρωσης μπορεί να μικρύνει όσο θέλουμε χωρίς κανένα περιορισμό. Όμως το δεξιό μέλος της (14.54) δεν μπορεί να μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο και έτσι ο μόνος τρόπος να συμβιβαστούν τα δυο αυτά είναι να έχουμε n = 0, δηλαδή να πάρουμε την (14.53).



Σχήμα 14.12 Διατομή της ροής του σχήματος 14.11α.

Θα εξετάσουμε την περίπτωση των κυλινδρικών στροβίλων, που μια τομή τους δείχνουμε στο σχήμα (14.12). Λόγω της συμμετρίας που έχει το σύστημα (επανέρχεται στην ίδια θέση μετά από περιστροφή κατά 2π γύρω από τον άξονα του κυλίνδρου) θα έχουμε

$$\Theta = \ell\ \varphi \qquad (14.55)$$

όπου φ η πολική γωνία γύρω από τον άξονα του κυλίνδρου. Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε

$$\nabla = \frac{\hat{e}_\varphi}{R}\ \frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad (14.56)$$

και η (14.52) μας δίνει

$$\upsilon = \frac{\hbar}{mR}\ \hat{e}_\varphi \qquad (14.57)$$

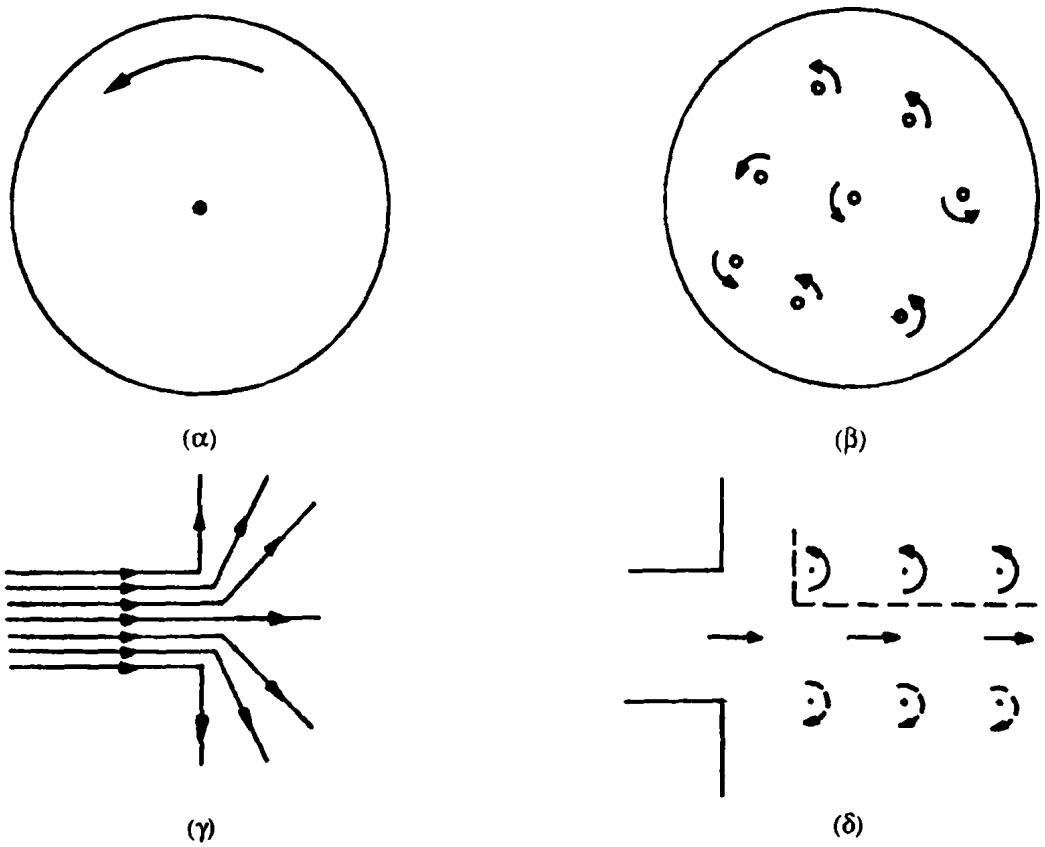
Όμως η απαίτηση μονοτιμίας της κυματοσυνάρτησης (14.51) επιβάλλει τον περιορισμό ℓ = ακέραιος. Άρα θα έχουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Phi_v = \int_C v_s \, ds = \frac{\hbar}{m} \ell \frac{2\pi R}{R} = \frac{h}{m} \ell \qquad (14.58)$$

Ας υποθέσουμε τώρα ότι περιστρέφουμε ένα κυλινδρικό δοχείο που περιέχει ήλιο σε χαμηλή θερμοκρασία με γωνιακή ταχύτητα ω. Το ήλιο βέβαια δεν μπορεί να περιστραφεί σαν στερεό. Από την άλλη μεριά όλες οι καταστάσεις που οδηγούν σε ομαλή (αστρόβιλη) ροή έχουν μεγάλη ενέργεια. Δεν απομένει λοιπόν παρά η περίπτωση της ροής της εξίσωσης (14.57). Επειδή η ταχύτητα μεγαλώνει καθώς η απόσταση από τον άξονα περιστροφής μικραίνει, αναγκαστικά σχηματίζεται μια οπή γύρω από τον άξονα αυτόν που δεν έχει ήλιο.

Από τη στιγμή που η ροή είναι στροβιλή (μη συνεχής) υπάρχει μια κατάσταση ελάχιστης ενέργειας. Προφανώς η ενέργεια μειώνεται καθώς ο αριθμός



Σχήμα 14.13 Αστρόβιλη ροή κυλίνδρου (α) και οι στρόβιλοι που δημιουργούνται όταν το κυλινδρικό δοχείο που περιέχει He περιστραφεί (β). Αστρόβιλη ροή στο άκρο μακρού σωλήνα (γ) και οι στρόβιλοι που δημιουργούνται ακριβώς μετά το άνοιγμα του σωλήνα.

των στροβίλων αυξάνει. Όμως η κβάντωση των στροβίλων επιβάλει κάποιο όριο. Ο μικρότερος επιτρεπόμενος στρόβιλος έχει κυκλοφορία h/m, όπως δείχνει η εξίσωση (14.58). Έτσι προτιμιέται η διάταξη των μικρών αυτών στροβί-

λων με σχεδόν ομοιόμορφη πυκνότητα σ' όλη την έκταση του ρευστού, όπως δείχνεται στο σχήμα (14.13) για διάφορα είδη ροής. Τέτοιοι στρόβιλοι σχηματίζονται και στην επιφάνεια του υγρού ήλιου.

Ο Feynman έδειξε ότι υπάρχει σχέση μεταξύ των στροβίλων και των περιστρεφονίων που ο ίδιος εισήγαγε. Το σημαντικό είναι ότι όλα αυτά δεν ήταν απλές φανταστικές προβλέψεις. Η ύπαρξη των μικρών στροβίλων και η κβάντωσή τους επιβεβαιώθηκε πειραματικά από τους Vinen και Hall*. Είναι εντυπωσιακό τέλος ότι επίσης έχει διαπιστωθεί πειραματικά και η κβάντωση της μαγνητικής ροής (κοίταξε εδάφιο 18.5).

14.7. Υπέρρευστο $^3_2$He (Ναι! Συμπύκνωση φερμιονίων)

Πριν τελειώσουμε το κεφάλαιο αυτό να σημειώσουμε ότι φαινόμενα υπερρευστότητας έχουν παρατηρηθεί και στο $^3_2$He που είναι ισότοπο του $^4_2$He. Το $^3_2$He έχει δυο πρωτόνια και ένα νετρόνιο. Επειδή περιέχει περιττό αριθμό φερμιονίων (2 πρωτόνια, 2 ηλεκτρόνια, 1 νετρόνιο) έχει ημιακέραιο σπιν και κατά συνέπεια υπακούει στη στατιστική Fermi-Dirac. Η ανακάλυψη λοιπόν φαινομένων υπερρευστότητας** και στο σύστημα αυτό για θερμοκρασίες $T < 10^{-3}$°K, ήταν τελείως αναπάντεχη. Στηρίχτηκε στο φαινόμενο Poneronchuck (εντροπία του υγρού είναι χαμηλότερη από εκείνη του στερεού).

Η εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ανάλογη εκείνου της υπεραγωγιμότητας που θα μελετήσουμε σε επόμενα εδάφια (εδάφια 18.4 και 18.5). Εδώ απλά να σημειώσουμε ότι δυο άτομα $^3_2$He έχουν τη δυνατότητα να συνδυαστούν και να σχηματίσουν ζεύγη Cooper*** με ακέραιο σπιν.

Μόνο που εδώ οι ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στα δυο άτομα ευνοούν σπιν 1 και όχι σπιν 0. Η σχετική τροχιακή στροφορμή των δυο ατόμων είναι L = 1. Άρα η ολική κυματοσυνάρτηση είναι αντισυμμετρική (συμμετρική ως προς το σπιν και αντισυμμετρική ως προς τη θέση). Τα ζεύγη Cooper σχηματίζουν δυο υπέρρευστες φάσεις, μια με σπιν παράλληλα και μια με σπιν αντιπαράλληλα μαζί. Δηλαδή, εκτός από το κανονικό υγρό, έχουμε δυο ακόμη φάσεις

Φάση Α: $\uparrow\uparrow$ ή $\downarrow\downarrow$

Φάση Β: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\uparrow + \downarrow\downarrow)$

---

* W. F. Vinen και H. E. Hall, Proc. Roy. Soc. 238 (1956) 204, 238 (1956), 245 (1958) 546.
W. F. Vinen, Nature 181 (1958) 1524.

** D. D. Osheroff, R. C. Richardson and D. M. Lee, Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 885. Για την εργασία τους αυτή τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel 1996.

*** E. M. Lifshitz και L. Pitaevskii, Statistical Physics, Pergamon Press, 1980, Part 2, p. 219.
B. K. Agarwal and M. Eisner, Statistical Physics, Wiley 1988.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το κανονικό υγρό βέβαια αποτελείται από απλά άτομα $^3_2\mathrm{He}$. Η συμπεριφορά κάθε μιας από τις παραπάνω φάσεις μέσα σ' ένα μαγνητικό πεδίο είναι διαφορετική. Η τροχιακή στροφορμή **L** κάθε ζεύγους τείνει να προσανατολιστεί στην ίδια διεύθυνση, οπότε εμφανίζεται μακροσκοπική στροφορμή όπως σε ένα τροχιακό σιδηρομαγνήτη, σε αντιδιαστολή με το συνηθισμένο σπινικό σιδηρομαγνήτη.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να αποδείξετε ότι η ακριβής έκφραση της εντροπίας ενός ιδανικού αερίου μποζονίων δίνεται από τη σχέση

$$S = -k \sum_i \ln\left[1-e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}\right] - \frac{1}{T}\sum_i \frac{(\mu-\varepsilon_i)\, e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}{1-e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}$$

Να επαληθεύσετε για την σχέση αυτή ότι $S \underset{T\to 0}{\to} 0$

2. Να βρεθούν οι εξισώσεις των αδιαβατικών αντιστρεπτών καμπύλων ενός ιδανικού αερίου μποζονίων.

3. Να αποδείξετε ότι η εντροπία ενός αερίου μποζονίων σε θερμοκρασία T δίνεται από τη σχέση

$$S = -k \sum_i \left[\langle n_i\rangle \ln\langle n_i\rangle - (1+\langle n_i\rangle)\ln(1+\langle n_i\rangle)\right]$$

όπου $\langle n_i\rangle$ ο μέσος αριθμός κατάληψης μιας στάθμης με ενέργεια ε_i.

4. Να απαντηθεί η άσκηση 13.5 για την περίπτωση ενός μη σχετικιστικού ιδανικού αερίου μποζονίων.

5. Να υπολογιστεί η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού για ένα ιδανικό αέριο μποζονίων που έχει απορροφηθεί σ' ένα επίπεδο επιφάνειας A. Να βρεθεί επίσης ο μέσος αριθμός των σωματίων του αερίου στη μονάδα της επιφάνειας σα συνάρτηση των μ και T. Να εξεταστεί κατά πόσο παρατηρείται στο σύστημα αυτό το φαινόμενο της συμπύκνωσης. Ίσως χρειαστεί η σχέση:

$$\int \frac{dx}{e^{x-v}-1}\, dx = \ln\left(1-e^{-x+v}\right)$$

6. Να απαντηθεί η άσκηση 13.7 για ένα ιδανικό αέριο μποζονίων.

7. Να βρεθεί μια έκφραση για την εσωτερική ενέργεια U ενός ιδανικού αερί-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ου μποζονίων συναρτήσει των ολοκληρωμάτων I_n (ν). Να επαληθεύσετε ότι

$$U \xrightarrow[e^{\nu} \to 0]{} \frac{3}{2} kNT$$

8. Να αποδειχθεί ότι όταν $e^{\nu} \to 0$ τότε η μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού ενός ιδανικού αερίου μποζονίων παίρνει τη μορφή ($g_s = 1$)

$$\mathcal{L} = \exp [Z_1 e^{\mu/kT}]$$

όπου Z_1 η κλασική συνάρτηση επιμερισμού ενός μορίου.

9. i) Να αποδειχθεί ότι η πίεση που ασκεί ένα ιδανικό αέριο μποζονίων σε θερμοκρασία $T = T_0$, είναι η μισή περίπου από την πίεση που ασκεί ένα αντίστοιχο κλασικό αέριο στην ίδια θερμοκρασία. Δίνεται ότι $\zeta(3/2) = 2.612$ και $\zeta(5/2) = 1.341$, $\nu \approx 0$

ii) Ασκεί η υπέρευστη συνιστώσα πίεση;

10. Να βρεθεί η εξίσωση των ισόθερμων ενός ιδανικού αερίου μποζονίων.

11. Η ελεύθερη ενέργεια των φωνονίων στο υγρό ^4He δίνεται από τη σχέση

$$F_{\phi\omega\nu.} = 4\pi V \frac{(kT)^4}{(hu_l)^3} \int_0^{\infty} \ln (1-e^{-x}) x^2 dx$$

Να υπολογιστεί η θερμοχωρητικότητα C_V του συστήματος των φωνονίων. Δίνεται ότι

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

12. Να υπολογιστεί η εντροπία και η εσωτερική ενέργεια του συστήματος των περιστρεφονίων στο υγρό He^4. Να αποδειχθεί ότι η θερμοχωρητικότητα του παραπάνω συστήματος δίνεται από τη σχέση

$$C_V = Nk \left\{ \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta}{kT} \right)^2 \right\}$$

όπου το N δίνεται από τη σχέση (14.47).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

13. Να αποδειχθεί ότι για $T < T_0$ η μέση ταχύτητα των διεγερμένων μορίων στο υγρό ^4He δίνεται από τη σχέση

$$\langle \upsilon \rangle = 1.26 \left(\frac{2kT}{m\pi} \right)^{1/2}$$

Να συγκριθεί η σχέση αυτή με την αντίστοιχη ενός αερίου Maxwell. Επίσης να σχεδιάσετε την κατανομή ταχυτήτων f (υ) για το αέριο αυτό και να την συγκρίνετε με την αντίστοιχη κατανομή ενός αερίου φερμιονίων στην ίδια θερμοκρασία.

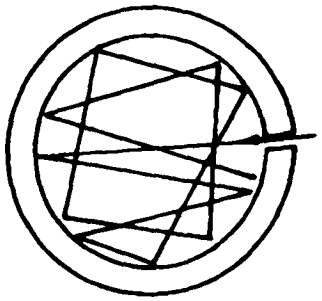
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΜΕΛΑΝΟΣ ΣΩΜΑΤΟΣ

15.1. Γενικά

Μέλαν ονομάζεται κάθε σώμα το οποίο απορροφά πλήρως το φως. Παρόλο που στην πράξη κανένα σώμα δεν είναι μέλαν (μαύρο), μπορούμε να πραγματοποιήσουμε το μέλαν σώμα, κατασκευάζοντας μια κοιλότητα με πολύ μικρή οπή (σχήμα 15.1). Φως που κατά κάποιο τρόπο εισήλθε μέσα στην οπή έχει πολύ μικρή πιθανότητα να βγει. Δηλαδή απορροφάται πλήρως. Αν βάλουμε μια οπτική πηγή μέσα στην κοιλότητα έχουμε πρακτικά μέλαν σώμα. Πολλά φωτεινά συστήματα (π.χ. Ήλιος, αστέρες κλπ.) μπορούν να θεωρηθούν με αρκετή προσέγγιση σαν μέλαν σώμα. Ακριβέστερα θα λέμε ότι έχουμε ακτινοβολία μέλανος σώματος όταν έχουμε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (όχι μόνο το οπτικό φάσμα αυτής) σε κατάσταση ισορροπίας. Το μέλαν σώμα παρουσιάζει αρκετές ενδιαφέρουσες μακροσκοπικές ιδιότητες γνωστές από τον περασμένο αιώνα.

α) Το φάσμα είναι συνεχές υπάρχουν όλες οι συχνότητες. Το οπτικό φάσμα είναι ένα μικρό μέρος του όλου φάσματος.



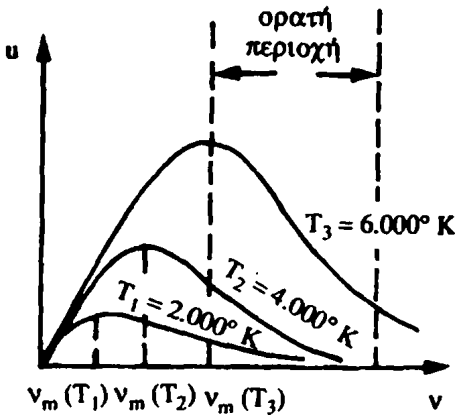
Σχήμα 15.1 Ηλεκτρομαγνητικό κύμα που μπαίνει σε κοιλότητα υφίσταται διαδοχικές ανακλάσεις με μηδενική πιθανότητα να εξέλθει (μέλαν σώμα).

β) Η ενέργεια που εκπέμπεται μεταξύ συχνότητας ν και ν + dν σε όγκο V δίνεται από μια συνάρτηση u (ν, T)

$$dE = Vu(\nu, T)\, d\nu \qquad (15.1)$$

Η συνάρτηση u (ν, T) πειραματικά βρίσκεται ότι έχει τη μορφή του σχήματος 15.2 και καλείται φασματική κατανομή.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 15.2 Η αφετική ικανότητα μελανός σώματος σε διάφορες θερμοκρασίες. Δείχνεται και η ορατή περιοχή.

γ) Η u (ν, T) έχει ένα μέγιστο για $\nu = \nu_m$ το οποίο είναι ανάλογο της θερμοκρασίας, δηλαδή

$$\nu_m = \xi T \quad , \quad \xi = \text{σταθερά} \quad \text{(νόμος μετατόπισης του Wien)} \qquad (15.2)$$

Η σχέση αυτή χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας της επιφάνειας των άστρων.

δ) Η αφετική ικανότητα, δηλαδή η επιφάνεια κάτω από την καμπύλη του σχήματος 15.2 είναι ανάλογη του T^4

$$u = \frac{E(T)}{V} = \int_0^\infty u(\nu, T)\, d\nu = aT^4 \quad \text{(νόμος Stefan (1879))} \qquad (15.3)$$

ε) Η πίεση είναι ανάλογη της u

$$P = \frac{a}{3} T^4 \qquad (15.4)$$

δηλαδή είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας.

ζ) Η ακτινοβολία μέλανος σώματος παρουσιάζει τις πιο πάνω ιδιότητες ακόμη και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά στο απόλυτο μηδέν).

Μια πλήρης θεωρία του μέλανος σώματος (φωτονικό αέριο) θα πρέπει να εξηγεί όλα τα πιο πάνω φαινόμενα. Οι προσπάθειες για την εξήγηση αυτή παίξανε ουσιαστικό ρόλο στην πρόοδο της Φυσικής στον 20° αιώνα και κύρια της κβαντικής φυσικής.

Είναι ενδιαφέρον ότι ένα από τα πιο εντυπωσιακά συστήματα ακτινοβολίας μέλανος σώματος είναι η ακτινοβολία υποβάθρου*. Πρόκειται για ακτινοβολα

* Κοίταξε Ι. Δ. Βέργαδος και Η. Τριανταφυλλόπουλος. Στοιχειώδη σωμάτια. εκδόσεις Συμεών, 1990.

που αποδεσμεύτηκε από την ύλη όταν στο σύμπαν μετά τη μεγάλη έκρηξη η θερμοκρασία έπεσε αρκετά χαμηλά, ώστε τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια συνδυάστηκαν και αποτέλεσαν τα πρώτα άτομα υδρογόνου (η ηλικία του σύμπαντος ήτανε τότε γύρω στα δυο λεπτά και η θερμοκρασία του γύρω στους 10^9 °K). Καθώς το σύμπαν διεστάλη αυτό ψύχθηκε και σήμερα έχει θερμοκρασία (2.728 ± 0.002) °K. Έχει κατανομή που μοιάζει εντυπωσιακά με εκείνη του σχ. 15.2 με μέσο μήκος κύματος λ = 0.5 cm (μικροκύματα).

15.2. Η θερμοδυναμική του μέλανος σώματος

Για τη θερμοδυναμική περιγραφή, αρκεί να κατασκευαστεί ένα θερμοδυναμικό δυναμικό π.χ. F (V, T). Τούτο έγινε στο εδ. 4.9. Έτσι βρήκαμε ότι

$$F = -\frac{a}{3} T^4 V + C_1 T + C_2 \qquad (15.5)$$

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V - C_1$$

$$C_V = 4 T^3 V$$

Η ιδιότητα ζ συνεπάγεται ότι ισχύει ο τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής, $S \underset{T \to 0}{\to} 0$ δηλ. $C_1 = 0$, οπότε

$$F = -\frac{a}{3} T^4 V \qquad (15.6)$$

Από την πιο πάνω σχέση προκύπτουν όλες οι μακροσκοπικές ιδιότητες π.χ.

$$\mu = F_N = 0 \qquad \text{για κάθε V και T}$$

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι οι ισόθερμες του φωτονικού αερίου είναι οι P = σταθ., ενώ οι (αντιστρεπτές) αδιαβατικές καμπύλες ικανοποιούν τις σχέσεις

$$VT^3 = \text{σταθ.} \quad \text{ή} \quad PV^{\gamma} = \text{σταθ.} \quad , \quad \gamma = \frac{4}{3}$$

Θα πρέπει πάντως να σημειώσουμε ότι στο φωτονικό αέριο ο λόγος C_P / C_V δεν είναι ίσος με 4/3 (όπως ίσως κάποιος νομίζει κοιτώντας τις παραπάνω σχέσεις) αλλά απειρίζεται (κοίταξε άσκηση 15.2).

Βέβαια η θερμοδυναμική δε μπορεί, ούτε φιλοδοξεί, να εξηγήσει πλήρως τη φασματική κατανομή u (ν, T).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

15.3. Ερμηνεία της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος

Η ερμηνεία θα δοθεί σύμφωνα με τις αρχές της στατιστικής μηχανικής.

i) Κλασική Θεωρία

Το ηλεκτρομαγνητικό κύμα συχνότητας $\nu = \omega/2\pi$ αντιστοιχεί σε ένα αρμονικό ταλαντωτή γωνιακής συχνότητας ω. Επειδή το ηλεκτρομαγνητικό κύμα στο κενό είναι εγκάρσιο, χαρακτηρίζεται από ένα διάνυσμα με δυο συνιστώσες, δηλαδή σύμφωνα με το θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας κάθε τρόπος ταλάντωσης συμβάλλει κατά 1/2 kT, δηλ.

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT \qquad (15.7)$$

Συνεπώς η ενέργεια που περιέχεται μεταξύ των συχνοτήτων ω και ω + dω είναι

$$dE = D(\omega)\, \varepsilon d\omega = D(\omega)\, kT\, d\omega$$

όπου

$$D(p)\, dp = V\, \frac{4\pi p^2 dp}{h^3}\, g \quad , \quad D(p) = g\, \frac{4\pi V}{h^3}\, p^2 \qquad (15.8)$$

Αλλά η ορμή ενός τρόπου ταλάντωσης συχνότητας ω είναι

$$p = \frac{\hbar\omega}{c}$$

και

$$g = 2 \qquad (\text{δυο πολώσεις})$$

Άρα

$$D(\omega)\, d\omega = 2V\, \frac{4\pi}{h^3}\left(\frac{h}{2\pi c}\right)^3 \omega^2\, d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\, \omega^2\, d\omega$$

ή

$$D(\nu)\, d\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\, \nu^2\, d\nu \quad , D(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3}\, \nu^2$$

δηλαδή

$$Vu(\nu, T)\, d\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\, \nu^2\, kT\, d\nu$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από τη σχέση αυτή παίρνουμε*

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2 kT \qquad \text{(Νόμος Rayleigh-Jeans)} \qquad (15.9)$$

Ο απλός αυτός νόμος δεν αντέχει όμως στο πείραμα (δεν περιγράφει τις καμπύλες της ιδιότητας β). Επίσης μας οδηγεί σε μια σκέτη ανοησία για μεγάλα ν. Πράγματι

$$u(\nu, T) \xrightarrow[\nu\to\infty]{} \infty \qquad \text{(υπεριώδης καταστροφή)} \qquad (15.10)$$

Πού έγινε το λάθος; Προφανώς η καταμέτρηση των καταστάσεων D(ω) έγινε σωστά, αλλά η μέση ενέργεια του απλού τρόπου ταλάντωσης δεν υπολογίστηκε σωστά, (το σύστημα δεν υπακούει στο θεώρημα ισοκατανομής όσο ψηλή και νάναι η θερμοκρασία). Πριν προχωρήσουμε σημειώνουμε ότι ο Wien πέτυχε πιο καλή συμφωνία με το πείραμα θέτοντας

$$u(\nu, T) = A\nu^3 e^{-\beta h\nu} \qquad \text{(τύπος Wien)} \qquad (15.11)$$

αλλά δεν είχε καμιά θεωρητική βάση για τον τύπο αυτό (εξάλλου οι σταθερές Α και h δεν προέκυψαν από κάποια θεωρία.

ii) Κβαντική Θεωρία (Plank 1900)

Ο Plank θεώρησε την ακτινοβολία του μέλανος σώματος ως τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης (normal modes), δηλαδή στάσιμα ηλεκτρομαγνητικά κύματα, σε μια κοιλότητα (πρόβλημα γνωστό από τη θεωρία του ήχου). Η επιπλέον παραδοχή την οποία έκανε ήτανε ότι η ενέργεια κάθε τρόπου ταλάντωσης συχνότητας ω παίρνει μόνο διακρίσιμες** τιμές.

$$\varepsilon_n = n\hbar\omega \quad , \quad n = 1, 2, \ldots \qquad (15.12)$$

Με την πιο πάνω παραδοχή ο Plank έλυσε πλήρως το πρόβλημα. Εδώ δε θα ακολουθήσουμε τη μέθοδο του Plank, αλλά μια άλλη τελείως ισοδύναμη η οποία θεωρεί την ακτινοβολία σαν ένα σύστημα σωματίων, *των φωτονίων*, τα οποία έχουν μάζα μηδέν.

---

* Η αρχική διατύπωση δεν έλαβε υπόψη της τον παράγοντα g = 2. Ο αρχικός τύπος των Rayleigh-Jeans ήταν δυο φορές μικρότερος.

** Είναι αλήθεια ότι ο Planck δεν πολυκατάλαβε τι έκανε, γι' αυτό αργότερα απέρριψε τη σκέψη αυτή. Ο πραγματικός πατέρας της κβαντικής θεωρίας είναι ο Einstein (αν κι αυτός επίσης αργότερα την απέρριψε).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

15.4 Το Φωτονικό αέριο

Τα φωτόνια είναι σωμάτια με *μηδενική μάζα* και *σπιν 1* δηλ. είναι μποζόνια. Από τις τρεις προβολές του σπιν μόνο οι δυο υλοποιούνται, δηλ. $m = \pm 1$. Συνεπώς σε κάθε ενεργειακή στάθμη αντιστοιχούν 2 και όχι $2s + 1 = 3$ ιδιοκαταστάσεις. Η ορμή και η ενέργεια των φωτονίων συνδέονται με την κυκλική συχνότητα $\omega = 2\pi\nu$ ως εξής

$$\varepsilon = \hbar\omega = h\nu \quad \text{και} \quad p = \frac{\hbar\omega}{c} = \frac{h\nu}{c} \tag{15.13}$$

ο κυματάριθμος **k** ορίζεται από τη σχέση

$$\mathbf{p} = \hbar\,\mathbf{k}$$

Επίσης τα φωτόνια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Το αέριο φωτονίων μπορεί να υπάρξει και παρουσία ύλης αρκεί να μην αντιδρά μαζί της (δηλ. για συχνότητες μακριά από τις συχνότητες εκπομπής της ύλης). Ο αριθμός των φωτονίων δεν είναι σταθερός αλλά μπορεί να μεταβάλλεται (π.χ. λόγω αλληλεπίδρασης με τα τοιχώματα της κοιλότητας). *Τούτο συνεπάγεται ότι το χημικό δυναμικό μ του αερίου είναι μηδέν* (πράγμα που βρήκαμε θερμοδυναμικά). Συνεπώς η ακτινοβολία του μέλανος σώματος είναι μια ειδική περίπτωση του τέλειου μποζονικού αερίου, θέτοντας $\mu = 0$ και $g_s = 2$

Τότε θα έχουμε

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{(\hbar\omega/kT)} - 1} \tag{15.14}$$

Ο αριθμός των φωτονίων μεταξύ ω και ω + dω θα είναι

$$D(\omega)\,d\omega = \frac{V}{\pi^3 c^3}\,\omega^2\,d\omega \tag{15.15}$$

(κοίταξε και εξ. 14.1) και ο μέσος αριθμός φωτονίων μεταξύ ω και ω + dω θα είναι

$$dN(\omega) = D(\omega)\,\langle n(\omega)\rangle\,d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\,\frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad \text{(τύπος του Plank)} \tag{15.16}$$

Η ενέργεια των dE (ω) φωτονίων θα είναι:

$$dE(\omega) = dN(\omega)\,\hbar\omega = \frac{V\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)} = \frac{8\pi V h}{c^3}\,\frac{\nu^3\,d\nu}{e h^{h\nu/kT} - 1}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ή

$$dE = Vu(\nu, T)\, d\nu \qquad (15.17)$$

όπου

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3}\,\frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1} \quad \text{ή} \quad u(x, T) = \frac{k^4 T^4}{\hbar^3 \pi^2 c^3}\,\frac{x^3}{e^x - 1}\,, \quad \left(x = \frac{\hbar\omega}{kT}\right) \qquad (15.18)$$

η οποία εξηγεί το φάσμα. Πραγματικά

α) *hν << kT (υψηλές θερμοκρασίες).*
Τότε $e^{h\nu/kT} - 1 \approx h\nu/kT$, και

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3}\,\nu^2\, kT \qquad (15.19)$$

σε συμφωνία με την εξ. (15.9).

β) *hν >> kT (χαμηλές θερμοκρασίες).*
Τότε

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3}\,\nu^3\, e^{-h\nu/kT} \qquad \text{(τύπος Wien)} \qquad (15.20)$$

Τώρα μπορούμε να αποδείξουμε και τις ιδιότητες γ, δ, και ε. Πράγματι

γ) *Ο νόμος του Wien*
Η θέση του μεγίστου βρίσκεται από τη σχέση

$$\frac{du(\nu, T)}{d\nu} = 0 = \frac{df}{dx}\,, \quad \text{όπου} \quad f(x) = \frac{x^3}{e^x - 1}\,, \quad x = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{h\nu}{kT}$$

Αλλά,

$$f'(x) = \frac{3x^2}{e^x - 1} - \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} \Rightarrow 3(e^x - 1) - xe^x = 0 \Rightarrow (3 - x)\, e^x = 3 \qquad (15.21)$$

Γραφικά ή λύνοντάς την υπερβατική εξίσωση (πακέτο Mathematica) βρίσκεται ότι η ρίζα της εξίσωσης είναι $x_{max} = 2.822$. Άρα θα έχουμε

$$\nu_{max} = \frac{k}{h}\, 2.822\, T \ \text{(Νόμος Wien)} \Rightarrow \xi = 2.822\,\frac{k}{h} \qquad (15.22)$$

δηλαδή η σταθερά του τύπου του Wien εκφράστηκε μέσω βασικών σταθερών της φυσικής.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δ) *Η αφετική ικανότητα*

Η πυκνότητα ενέργειας είναι

$$u(T) = \int_0^\infty u(\omega, T)\, d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} = aT^4 \qquad (15.23)$$

όπου*

$$a = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{k}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{k}{\hbar}\right)^4 \frac{\pi^2}{15} \qquad (15.24)$$

(κοίταξε εξ. 13.45, 13.46).

Η αριθμητική τιμή του a είναι $a = 4.34 \times 10^{-16}$ Nt m^{-2} $(°K)^{-4}$.

Σύμφωνα με την εφαρμογή 1 του εδ. 10.5, η ροή ενέργειας σε τυχούσα διεύθυνση z δίνεται από τη σχέση

$$I = \frac{dE}{dNdt} = u\langle c_z\rangle \quad \text{με} \quad c_z \geq 0$$

όπου c_z είναι η συνιστώσα της ταχύτητας του φωτός στη διεύθυνση z. Όμως

$$\langle c_z\rangle = \frac{1}{4\pi}\int c_z\, d\Omega = \frac{c}{4\pi}\, 2\pi \int_0^1 \xi\, d\xi$$

όπου $\xi = \cos\theta$, θ = πολική γωνία. Έτσι παίρνουμε τελικά

$$\langle c_z\rangle = \frac{c}{4}$$

που είναι λογικό (μόνο την 1/4 των φωτονίων κινούνται προς τα εκεί).

Άρα η ένταση της ακτινοβολίας (ισχύς ανά μονάδα επιφανείας) είναι

$$I = \frac{1}{4} ac\, T^4$$

η ποσότητα $\sigma = \frac{1}{4}\, ac = 3.2 \times 10^{-8}$ (W/m^2) $(°K)^{-4}$ λέγεται **αφετική ικανότητα** της ακτινοβολίας μέλανος σώματος.

Η ολική ισχύς που εκπέμπει ένα αστέρα δίνεται από τη σχέση

$$J = 4\pi R^2 \sigma T^4 \quad , \quad R = \text{η ακτίνα του αστέρα}$$

* Για τον υπολογισμό του ολοκληρώματος κοίταξε το εδάφιο 13.4.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ερώτηση: Πώς μπορεί από γήινα πειράματα να βρεθεί η αφετική ικανότητα του Ηλίου;

ε) Το μεγάλο δυναμικό (το οποίο στην περίπτωση $\mu = 0$ συμπίπτει με την ελεύθερη ενέργεια) βρίσκεται ως μερική περίπτωση της εξ. 12.68 για $\mu = 0$, $\varepsilon = \hbar\,\omega = pc$, $g_s = 2$ δηλαδή:

$$J(V, T) = F(V, T) = -\frac{1}{3}\,\frac{kTV}{\pi^2 c^3 (h\beta)^3}\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}$$

Άρα παίρνουμε τελικά

$$J(T, V) = F(V, T) = -\frac{a^4}{3}\,T^4\,V \qquad (15.25)$$

όπου η σταθερά a βρέθηκε πιο πάνω. Για την πίεση του αερίου θα έχουμε

$$P = -F_V = \frac{a}{3}\,T^4 \qquad (15.26)$$

Στην επιφάνεια του Ηλίου η θερμοκρασία είναι $T = 5800°$ K. Σύμφωνα με την (15.26) η πίεση που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία αυτή είναι $P = 2.8 \times 10^4$ Atm. Για την εντροπία του φωτονικού αερίου έχουμε

$$S = -F_T = \frac{4a\,VT^3}{3} \qquad (15.27)$$

και για την θερμοχωρητικότητα C_V

$$C_V = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_V = 4a\;VT^3 \qquad (15.28)$$

Τέλος για την ενέργεια του αερίου έχουμε

$$\langle E\rangle = F + TS = a\,VT^4 \qquad (15.29)$$

Σημειώστε τις διαφορές που υπάρχουν σε σχέση με το σχετικιστικό αέριο φερμιονίων (εδάφιο 13.4), οι οποίες έχουν κοσμολογικό ενδιαφέρον*.

Συνοψίζοντας να υπογραμμίσουμε ότι η θεωρία του Planck, δηλαδή η σύγχρονη κβαντική θεωρία, εξηγεί πλήρως όλα τα φαινόμενα της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος.

* Κοίταξε Ι. Δ. Βέργαδου και Η. Τριανταφυλλόπουλου «Στοιχειώδη Σωμάτια», Ιωάννινα 1990, εδ. VI 5.4.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να μελετηθεί η θερμοδυναμική ενός αερίου φωτονίων που είναι απορροφημένο σε μια επιφάνεια α. Ποια μορφή παίρνουν τώρα οι νόμοι των Stefan-Boltzmann και Wien.

2. Να αποδειχθεί ότι στο αέριο φωτονίων ο λόγος C_P/C_V απειρίζεται.

3. Μέσα σε μια κοιλότητα που περιέχει εγκλωβισμένη ακτινοβολία τοποθετούμε μια μικρή επιφάνεια εμβαδού α που απορροφά όλα τα φωτόνια που πέφτουν πάνω της.
   i) Να βρεθεί το ποσό της ενέργειας που απορροφά η επιφάνεια στη μονάδα του χρόνου στην περιοχή των συχνοτήτων από ω έως ω + dω.
   ii) Να βρεθεί το ολικό ποσό της ενέργειας που απορροφά η επιφάνεια.

4. Να αποδειχθεί ότι η μέση ενέργεια ανά φωτόνιο μιας ακτινοβολίας που είναι εγκλωβισμένη σε μια κοιλότητα είναι ~ 2.7 kT.

5. Να απαντηθούν οι παρακάτω ερωτήσεις για το φωτονικό αέριο:
   i) Χαρακτηρίζεται το σύστημα από αρνητικές απόλυτες θερμοκρασίες;
   ii) Μπορεί να ψυχθεί με τη διαδικασία Joule;
   iii) Μπορεί να ψυχθεί με τη διαδικασία Joule-Thomson;

6. Να συγκριθούν οι αδιαβατικές αντιστρεπτές καμπύλες ενός φωτονικού αερίου με εκείνες ενός υπερσχετιστικού αερίου (ε = pc).

7. Να βρεθεί ο *μέσος* αριθμός φωτονίων ενός αερίου φωτονίων που είναι σε θερμοκρασία T και καταλαμβάνει όγκο V. Ύστερα να συγκριθεί η πίεση του αερίου αυτού με την αντίστοιχη του κλασικού αερίου.

8. Να βρεθεί το ποσοστό της ισχύος που ακτινοβολείται στην ορατή περιοχή αν T = 6000 °K.
   (Η λύση μπορεί να βρεθεί αριθμητικά, με τη χρήση του πακέτου Mathematica κλπ.

9. Δεχόμενοι ότι η εξέλιξη των φωτονίων είναι ισοντροπική και πως η αρχική θερμοκρασία της ακτινοβολίας υπόβαθρη ήτανε 10^9 °K, ενώ σήμερα είναι 2.7 °K. Να βρεθεί πόσες φορές μεγάλωσε στο μεταξύ η ακτίνα του σύμπαντος.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16
ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΩΜΑΤΩΝ

16.1. Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό θα εφαρμόσουμε τους νόμους της στατιστικής μηχανικής για να υπολογίσουμε τη θερμοχωρητικότητα C_V του στερεού σώματος. Η μελέτη της θερμοχωρητικότητας αυτής έπαιξε σπουδαίο ρόλο στην πρόοδο της Στατιστικής Μηχανικής και υπήρξε σημαντική στη διαμόρφωση της Κβαντικής Θεωρίας.

Το στερεό σώμα αποτελείται κυρίως από τα ιόντα πλέγματος τα οποία μπορεί να ταλαντώνονται γύρω από τη μέση θέση ισορροπίας τους. Οι ταλαντώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από μια συνάρτηση επιμερισμού $Z_{πλ}$ και μια θερμοχωρητικότητα συνδεμένη με αυτή, $C_{πλ}$. Αν το στερεό σώμα είναι αγωγός, καθώς είδαμε ήδη στο κεφ. 13, διαθέτει ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία χαρακτηρίζονται από $Z_{ηλ.}$ και $C_{ηλ.}$. Τέλος, αν τα ιόντα έχουν μαγνητική ροπή, το στερεό χαρακτηρίζεται από μια τάξη προσανατολισμού (παραμαγνητισμός) και περιγράφεται από τη $Z_{παρ.}$ από την οποία προκύπτει η $C_{παρ.}$. Έτσι έχουμε

$$Z = Z_{πλ.}\, Z_{παρ.}\, Z_{ηλ.} \quad , \quad C = C_{πλ.} + C_{παρ.} + C_{ηλ.}$$

Οι ποσότητες $Z_{ηλ.}$ και $C_{ηλ.}$ μελετήθηκαν ήδη στο κεφ. 13. Οι ποσότητες $Z_{παρ.}$ και $C_{παρ.}$ έχουν μελετηθεί στο εδ. 5.12 και αλλού. Έτσι εδώ θα ασχοληθούμε ιδιαίτερα με τη συμπεριφορά των ιδιοτήτων του πλέγματος*.

Η στατιστική μηχανική θα πρέπει να μας δώσει τη θερμοχωρητικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με τις εξής γενικές ιδιότητες.

i) Για μεγάλες θερμοκρασίες θα πρέπει να συμφωνεί με τις προβλέψεις της θεωρίας της ισοκατανομής της ενέργειας (κεφ. 11) δηλ.

$$\frac{C_V}{N} \to 3kT \qquad \text{Νόμος (Dulong - Petit)} \qquad (16.1)$$

Τα στερεά στη μεγάλη τους πλειοψηφία υπακούουν το νόμο των Dulong-Petit (το διαμάντι αποτελεί μια εξαίρεση).

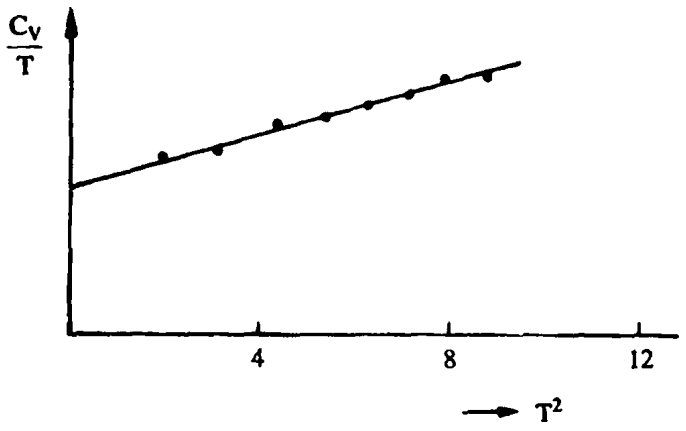
ii) Σε χαμηλές θερμοκρασίες θα πρέπει να έχουμε

$$C_V = \alpha T^3 + \beta T \qquad (16.2)$$

* Για την επίλυση ρεαλιστικών προβλημάτων ο αναγνώστης παραπέμπεται στο βιβλίο: Σ. Ν. Οικονόμου, *Ασκήσεις Στατιστικής Φυσικής και Θερμοδυναμικής*. ΠΕΚ 1997, Κεφ. 6, 9.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ο δεύτερος προσθετέος είναι παρών μόνο στην περίπτωση των αγωγών και οφείλεται στα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας (έχει ήδη αναπτυχθεί στο κεφ. 13). Συνεπώς σε χαμηλές θερμοκρασίες η θερμοχωρητικότητα του πλέγματος θα πρέπει να είναι ανάλογη της τρίτης δύναμης της απόλυτης θερμοκρασίας. Πειραματικά η κατάσταση περιγράφεται από το σχ. 16.1.



Σχήμα 16.1 Η εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας πλέγματος απ' τη θερμοκρασία σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Οι διάφορες θεωρίες που επιχειρούν να υπολογίσουν τη θερμοχωρητικότητα του στερεού σώματος ξεκινάνε από τη διαπίστωση ότι τα ιόντα του πλέγματος ταλαντώνονται σχεδόν αρμονικά γύρω από τη θέση ισορροπίας τους. Εδώ θα εξετάσουμε δυο τέτοιες θεωρίες: τη θεωρία Einstein και τη θεωρία Debye.

16.2. Θεωρία Einstein (1907)

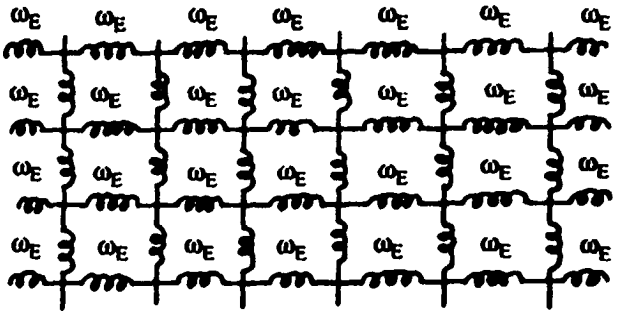
Ο Einstein* υπέθεσε ότι το στερεό σώμα των N ατόμων (ιόντων) αποτελείται από ένα σύστημα 3N ζευγμένων αρμονικών ταλαντωτών με συχνότητα ω_E όπως στο σχ. 16.2. Βασική υπόθεση είναι ότι όλοι οι αρμονικοί ταλαντωτές έχουν την ίδια συχνότητα, δηλ. ο ένας ταλαντώνεται ανεξάρτητα απ' τον άλλο. Αυτό βέβαια είναι μια υπεραπλούστευση. Όπως ξέρουμε υπάρχει ισχυρή σύζευξη μεταξύ των ιόντων του πλέγματος** . Θα αντιμετωπίσουμε μια γενίκευση της υπόθεσης Einstein στο επόμενο εδάφιο.

---

* Ο Einstein ασχολήθηκε με πολλά καυτά προβλήματα της Φυσικής. Άλλα πολύ θεωρητικά (ειδική και γενική θεωρία της σχετικότητας) και άλλα κάπως πρακτικά (φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, θερμοχωρητικότητα στερεού και κίνηση Brown). Για το τελευταίο κοίταξε Ι. Δ. Βέργαδου «Σημειώσεις κινητικής θεωρίας των αερίων», Ιωάννινα 1979. Όλα φέρνουν τη σφραγίδα της μεγαλοφυίας του.

** Θα πρέπει οπωσδήποτε να υπάρχει κάποια ασθενής έστω αλληλεπίδραση, η οποία είναι υπεύθυνη για την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας. Αλλιώτικα δε θάχε νόημα να μιλάμε για «ένα στερεό σε θερμοκρασία Τ».

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



Σχήμα 16.2 Σχηματική αναπαράσταση του στερεού σα σύστημα ζευγμένων αρμονικών ταλαντωτών με συχνότητα ω_E (συχνότητα Einstein). Χάρη απλότητας σχεδιάστηκε στις δυο μόνο διαστάσεις.

Ο Einstein διάγνωσε αμέσως ότι το πιο πάνω φαινόμενο θα πρέπει να αντιμετωπιστεί κβαντικά με βάση τη θεωρία του Planck για την ακτινοβολία μέλανος σώματος, αλλά κύρια όπως τη συνέλαβε ο ίδιος ο Einstein στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Έτσι ένας αρμονικός ταλαντωτής με συχνότητα ω_E έχει ενέργεια*.

$$\varepsilon_n = n\hbar\omega_E + \frac{1}{2}\hbar\omega_E \quad , \quad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad (16.3)$$

όπου $\hbar = h/2\pi = 1.055 \times 10^{-27}$ erg · s $= 0.66 \times 10^{-15}$ eV · s
Το παραπάνω ενεργειακό φάσμα το δείχνουμε στο σχήμα 16.3.

$$9\frac{\hbar\omega_E}{2} \text{ ——————— } n = 4$$
$$7\frac{\hbar\omega_E}{2} \text{ ——————— } n = 3$$
$$5\frac{\hbar\omega_E}{2} \text{ ——————— } n = 2$$
$$3\frac{\hbar\omega_E}{2} \text{ ——————— } n = 1$$
$$\frac{\hbar\omega_E}{2} \text{ ——————— } n = 0$$

Σχήμα 16.3 Το ενεργειακό φάσμα του μονοδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή (δείχνονται μόνο 5 στάθμες) $\varepsilon_n = \hbar\omega_E\,(n + 1/2)$, $n = 0, 1, \ldots$, ω_E είναι η συχνότητα ταλάντωσης.

* Στην αρχική διατύπωση του Einstein έλειπε ο όρος $1/2\ \hbar\omega_E$ ο οποίος δεν έχει κλασικό ανάλογο, αλλά προβλέπεται από την κβαντομηχανική. Ο όρος αυτός είναι συνέπεια της αρχής της αβεβαιότητας του Heisenberg. Έτσι ακόμη και στο απόλυτο μηδέν (βασική κατάσταση) η ενέργεια του αρμονικού ταλαντωτή είναι $\neq 0$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μετά από την πιο πάνω συζήτηση της φυσικής, η πρόβλεψη της θερμοχωρητικότητας είναι απλή εφαρμογή της θεωρίας. Επειδή οι 3N αρμονικοί ταλαντωτές είναι τοπικά περιορισμένοι, είναι διακρίσιμοι μεταξύ τους. Συνεπώς

$$Z = (Z_1)^{3N} \quad , \quad F = -3NkT \ln Z_1 \tag{16.4}$$

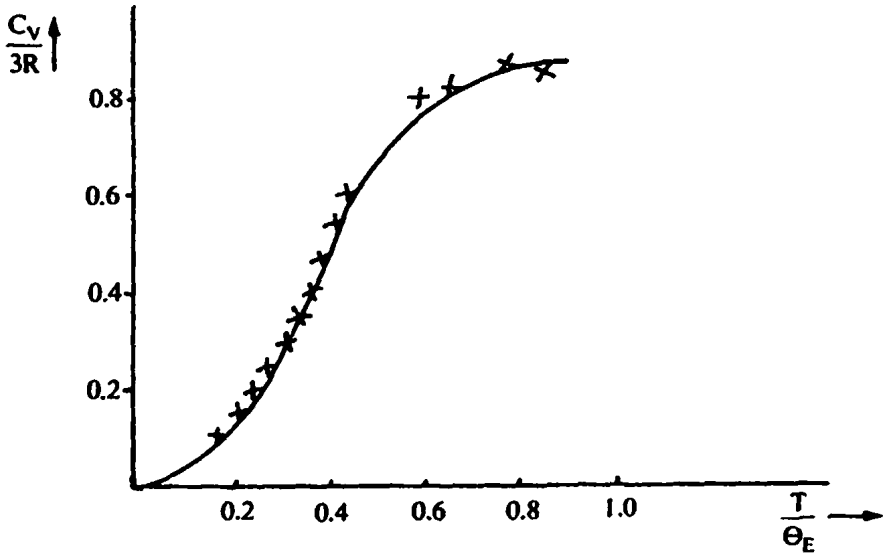
Όπου Z_1 η συνάρτηση επιμερισμού ενός ταλαντωτή (στο λουτρό θερμότητας των υπολοίπων). Αλλά

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_n) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\beta\hbar\omega_E\, n - \beta\frac{\hbar\omega_E}{2}\right\}$$

$$Z_1 = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_E/2}}{1-e^{-\hbar\omega_E\beta}} = \frac{1}{2\sinh\left(\frac{\hbar\omega_E}{2kT}\right)} \tag{16.5}$$

Θέτοντας $\hbar\omega_E/k = \Theta_E$ (= θερμοκρασία Einstein, η οποία είναι συνάρτηση του όγκου) παίρνουμε

$$Z_1 = \frac{1}{2\sinh\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right)} \tag{16.6}$$



Σχήμα 16.4 Η θερμοχωρητικότητα ενός γραμμομορίου από διαμάντι. Τα πειραματικά σημεία σημειώνονται με × ενώ η πλήρης γραμμή αντιστοιχεί στην πρόβλεψη του Einstein με $\Theta_E = 1325°$ K. Η Θ_E προσδιορίστηκε προσαρμόζοντας την πρόβλεψη στο πειραματικό σημείο που αντιστοιχεί σε T = 331.3° K. Η καμπύλη αυτή παρουσιάστηκε στην αρχική δημοσίευση του Einstein.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

$$F = 3NkT \ln \left(e^{\Theta_E/2T} - e^{-\Theta_E/2T} \right)$$

Η θερμοχωρητικότητα είναι

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\Theta_E} = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \qquad (16.7)$$

Αυτή αναπαρίσταται γραφικά στο σχ. 16.4.

Η θερμοκρασία Einstein Θ_E είναι μια παράμετρος η οποία χαρακτηρίζει κάθε στερεό. Εξαρτάται από τις ελαστικές ιδιότητες του στερεού, τις ενδοατομικές αποστάσεις κλπ. Θα πρέπει βέβαια να μπορεί να υπολογιστεί από μια μικροσκοπική θεωρία* του στερεού. Ο Einstein την εξέλαβε σαν παράμετρο προσδιοριστέα από το πείραμα.

Για ψηλές θερμοκρασίες $T >> \Theta_E$ η (16.7) γίνεται:

$$C_V \approx 3Nk \qquad \text{(θεώρημα ισοκατανομής)} \qquad (16.8)$$

Για χαμηλές θερμοκρασίες

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \qquad (16.9)$$

Η εξίσωση (16.9) ικανοποιεί τον τρίτο νόμο της θερμοδυναμικής ($C_V \underset{T \to 0}{\to} 0$).

Παρόλο που η πρόβλεψη Einstein αποτέλεσε αρχικά θρίαμβο, μια κάπως πιο προσεχτική μελέτη των δεδομένων αποδείχνει ότι δεν είναι σωστή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Όπως αναφέρθηκε ήδη στις θερμοκρασίες αυτές έχουμε $C_V = \alpha T^3$ (τούτο θα δειχτεί στο επόμενο εδάφιο). Παρατηρούμε ότι

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_n \varepsilon_n P_n = \frac{1}{Z_1} \sum_n \varepsilon_n \exp\{-\beta \varepsilon_n\} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

Δηλαδή

---

* Η παράμετρος Θ_E μπορεί να προσδιοριστεί απ' τους συντελεστές ελαστικότητας, το σημείο τήξης ή, στην περίπτωση ιονικών κρυστάλλων, από την εκλεκτική απορρόφηση ή ανάκλαση υπέρυθρης ακτινοβολίας (κοίταξε C. Kittel, Introduction to solid state physics, J. Willey μετάφραση Χ. Παπαγεωργόπουλου κεφ. 5). Η θερμοκρασία Einstein προσδιορίζει το όριο ώστε να ισχύει το θεώρημα ισοκατανομής. Επειδή για το διαμάντι $\Theta_E = 1325°$ K εύκολα εξηγείται γιατί το διαμάντι στις συνηθισμένες θερμοκρασίες αποκλίνει από το νόμο των Dulong-Petit. Για τα πιο πολλά στερεά $200° \text{ K} \leq \Theta_E \leq 300° \text{ K}$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega_E \coth\left(\frac{\hbar\omega_E}{kT}\right) \quad , \quad E = 3N\langle\varepsilon\rangle \qquad (16.10a)$$

ή

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega_E + \frac{\hbar\omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{2kT}\right)-1} \qquad (16.10b)$$

Παρατηρούμε ότι $\langle\varepsilon\rangle \underset{T\to 0}{\longrightarrow} \hbar\omega_E / 2$, δηλ. πράγματι η ποσότητα $1/2\ \hbar\omega_E$ είναι η ενέργεια ενός ταλαντωτή στο απόλυτο μηδέν.

16.3. Θεωρία Debye (1912)

Ο Debye διαπίστωσε ότι η υπόθεση του Einstein της ισότητας των συχνοτήτων όλων των αρμονικών ταλαντωτών έπρεπε να βελτιωθεί. Έτσι ξαναγύρισε στο πρόβλημα των συζευγμένων ταλαντωτών το οποίο είχε μελετηθεί από τους Born και Karman τον ίδιο χρόνο. Διαπίστωσε ότι οι 3N αρμονικοί ταλαντωτές δεν ταλαντώνονται ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο σαν σύνολο. Το σύνολο αυτό μπορεί να ταλαντωθεί σύμφωνα με τους Born και Karman με συχνότητες*

$$\omega_1,\ \omega_2,\ \ldots,\ \omega_{3N} \qquad (16.11)$$

που καλούνται **κανονικοί τρόποι ταλάντωσης** (Normal modes). Η μελέτη του προβλήματος αυτού στη γενική περίπτωση ξεφεύγει από τους στόχους του βιβλίου αυτού**. Χάρη επεξήγησης θα ασχοληθούμε με την περίπτωση δυο ζευγμένων ελατηρίων με συχνότητα ω όπως στο σχ. 16.5.

Σχήμα 16.5 Η σύζευξη δύο όμοιων ελατηρίων με μάζα m και σταθερά $k = \omega^2 m$. Η σύζευξη χαρακτηρίζεται από μια σταθερά λ΄.

Οι εξισώσεις κίνησης των δυο ελατηρίων είναι

$$m\frac{d^2q_1}{dt^2} = -kq_1 - \lambda' q_2 \quad \text{ή} \quad \frac{d^2q_1}{dt^2} + \omega^2 q_1 + \lambda q_2 = 0 \quad \left(\lambda = \frac{\lambda'}{m}\right) \qquad (16.12a)$$

* Οι ανεξάρτητοι τρόποι ταλάντωσης είναι 3N-6 επειδή η διατήρηση ορμής και στροφορμής εξαιρεί τις 6 ταλαντώσεις που αντιστοιχούν σε ταλάντωση και μεταφορά του συστήματος στο σύνολό του.

** Για πληρέστερη περιγραφή κοίταξε Ι. Δ. Βέργαδος. Θεωρία Ομάδων. μέρος Α΄, εδ. 3.4, Εκδόσεις Συμεών 1991.

όμοια

$$\frac{d^2q_2}{dt^2} + \omega^2 q_2 + \lambda q_1 = 0 \qquad (16.2b)$$

Οι δυο πιο πάνω εξισώσεις μπορούν να ξεζευτούν ως εξής: Θέτουμε

$$Q = q_1 + q_2 \quad \text{και} \quad q = q_1 - q_2$$

οπότε παίρνουμε

$$\frac{d^2Q}{dt^2} + (\omega^2 + \lambda)\, Q = 0 \qquad (16.13a)$$

$$\frac{d^2q}{dt^2} + (\omega^2 - \lambda)\, q = 0 \qquad (16.13b)$$

Δηλαδή η κίνηση των δυο ελατηρίων περιγράφεται τώρα από δυο άζευχτες ταλαντώσεις του συστήματος σα σύνολο με συχνότητες $\omega_+ = \sqrt{\omega^2 + \lambda}$ και $\omega_- = \sqrt{\omega^2 - \lambda}$ με $\lambda < \omega$ ώστε η κίνηση να είναι αρμονική.

Με ανάλογο τρόπο λύνεται και το πρόβλημα των 3N αρμονικών ταλαντωτών του στερεού. Έστω ότι οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης δίνονται από την εξίσωση (16.11). Η μέση ενέργεια που αντιστοιχεί στον κανονικό τρόπο ταλάντωσης ω_i δίνεται από τη σχέση (16.10b), δηλαδή

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right) - 1} \quad , \quad E = \sum_i \langle \varepsilon_i \rangle \qquad (16.14)$$

Η συνάρτηση επιμερισμού θα δίνεται από τη σχέση

$$Z = Z_1\, Z_2 \ldots Z_{3N}$$

ή

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{2 \sinh\left\{\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right\}} \qquad (16.15)$$

Δηλαδή

$$F = kT \sum_{i=1}^{3N} \ln\left\{2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)\right\} \qquad (16.16)$$

Μερικοί κανονικοί τρόποι ταλάντωσης ω_i είναι γνωστοί από τη διάδοση του ήχου με μήκη κύματος λ:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\lambda >> a \quad \text{ή} \quad \omega << \frac{2\pi\bar{\upsilon}}{a} \tag{16.17}$$

όπου a η ενδοατομική απόσταση στο κρύσταλλο και $\bar{\upsilon}$ η μέση ταχύτητα διάδοσης του ήχου. Όμως ο ακριβής υπολογισμός του αθροίσματος (16.16) είναι αδύνατος. Ο Debye παρατήρησε ότι για κρυστάλλους μακροσκοπικών διαστάσεων το φάσμα της εξ. (16.11) γίνεται συνεχές και υπόθεσε ότι το κρυσταλλικό σύστημα είναι συνεχές και ισότροπο. Επίσης ότι ο αριθμός των κανονικών τρόπων ταλάντωσης με συχνότητες μεταξύ ω και ω + dω ισούται με τον αριθμό των στάσιμων ηχητικών κυμάτων μεταξύ ω και ω + dω, δηλαδή ότι

$$f(\omega)\,d\omega = gV\frac{d^3\mathbf{p}}{h^3} = gV\frac{\hbar^3 d^3\mathbf{k}}{h^3} = gV\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = gV\frac{4\pi k^3 dk}{(2\pi)^3}$$

ή

$$f(\omega)\,d\omega = \frac{g}{\upsilon^3}V\frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi)^3} \tag{16.18}$$

($\omega = k\upsilon$, $\mathbf{k}$ = κυματαριθμός = $\mathbf{p}/h$) όπου g είναι ο εκφυλισμός. Για αέριο φωτονίων g = 2 (εγκάρσιο κύμα) και $\upsilon = c$.

Στην περίπτωση του ήχου ορίζουμε τη $\bar{\upsilon}$ ως εξής:

$$\frac{1}{\bar{\upsilon}^3} \equiv \frac{1}{3}\left\{\frac{1}{\upsilon_L^3}+\frac{2}{\upsilon_T^3}\right\}$$

όπου υ_L η ταχύτητα διάδοσης της διαμήκους συνιστώσας και υ_T της εγκάρσιας συνιστώσας (υπάρχουν 2 τέτοιες συνιστώσες). Δηλαδή η 16.18 τροποποιείται ως εξής:

$$f(\omega)\,d\omega = \frac{3}{\bar{\upsilon}^3}V\frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi)^3} \tag{16.19}$$

Προφανώς η σχέση (16.19) ισχύει εφόσον ισχύει η (16.17) δηλαδή για μικρές συχνότητες. Ο Debye έκανε τώρα τις εξής υποθέσεις:

i) Οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης έχουν φάσμα μεταξύ 0 και μιας μέγιστης συχνότητας ω_D. Δηλαδή

$$0 \le \omega \le \omega_D$$

Η συνιστώσα ω_D βρίσκεται από τη σχέση

$$\int_0^{\omega_D} f(\omega)\,d\omega = 3N \tag{16.20}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(ο αριθμός των κανονικών τρόπων ταλάντωσης ισούται με τον αριθμό των ταλαντωτών). Από την (16.20) βρίσκουμε ότι:

$$3N = \frac{V}{2\pi^2}\,\frac{3}{\bar{\upsilon}^3}\int_0^{\omega_D}\omega^2\,d\omega \quad \text{ή} \quad \omega_D = \left[6\pi^2\frac{N}{V}\right]^{1/3}\bar{\upsilon} \tag{16.21}$$

ii) Η σχέση (16.19) ισχύει όχι μόνο για χαμηλές συχνότητες αλλά για όλες τις συχνότητες ω με $0 \le \omega \le \omega_D$. Είναι βολικότερο μέσω της (16.21) να γράψουμε τη (16.19) ως εξής:

$$f(\omega)\,d\omega = 9\,N\,\frac{\omega^2\,d\omega}{\omega_D^2} \tag{16.22}$$

Συνεπώς το άθροισμα (16.16) μετατρέπεται σε ολοκλήρωμα

$$F = 9kT\int_0^{\omega_D} N\frac{\omega^2\,d\omega}{\omega_D^3}\,\ln\left\{2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right\} \tag{16.23}$$

Η πιο πάνω εξίσωση γράφεται

$$F = 9kT\int_0^{x_D} x^2\,dx\,\ln 2\sinh\frac{x}{2},\quad x_D = \frac{\hbar\omega_D}{kT}$$

Με μια παραγοντική ολοκλήρωση παίρνουμε

$$F = 3NkT\,\Phi(x_D) \tag{16.24a}$$

$$\Phi(x_D) = \ln 2\sinh\frac{x_D}{2} - \frac{1}{2x_D^3}\int_0^{x_D} x^3\coth\frac{x}{2}\,dx \tag{16.24b}$$

Τώρα

$$S = -F_T = 3\,Nk\left\{-\Phi(x_D) + x_D\,\frac{d\,\Phi(x_D)}{d\,x_D}\right\} \tag{16.25a}$$

$$C_V = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{V,N} = 3\,Nk\,(-x_D)^2\,\frac{d^2\,\Phi(x_D)}{d\,x_D^2} \tag{16.25b}$$

Αλλά

$$\frac{d\Phi(x_D)}{dx_D} = \frac{3}{2x_D^4}\int_0^{x_D} x^3\coth\frac{x}{2}\,dx$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{d^2\,\Phi(x_D)}{dx_D^2} = \frac{3}{2x_D}\coth\frac{x_D}{2} - \frac{6}{x_D^5}\int_0^{x_D} x^3\coth\frac{x}{2}\,dx$$

Αλλά

$$\coth\frac{x}{2} = 1 + \frac{2}{e^x - 1}$$

και έτσι

$$\int_0^{x_D} x^3\coth\frac{x}{2}\,dx = \frac{x_D^4}{4} + 2\int_0^{x_D}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx$$

$$= \frac{x_D^4}{4} + \frac{1}{2}\frac{x_D^4}{e^{x_D}-1} + \frac{1}{2}\int_0^{x_D}\frac{x^4}{(e^x-1)^2}\,dx$$

Δηλαδή τελικά

$$C_V = 3kN\left\{\frac{3}{x_D^3}\int_0^{x_D}\frac{x^4\,e^x\,dx}{(e^x-1)^2}\right\}\quad,\quad x = \frac{\hbar\omega}{kT}\quad,\quad x_D = \frac{\hbar\omega_D}{kT} \qquad (16.26)$$

Η εξίσωση (16.26) είναι η ζητούμενη σχέση. Θα εξετάσουμε τώρα δυο οριακές περιπτώσεις της εξ. (16.26).

i) $T >> \Theta_D$ όπου $\Theta_D = \hbar\omega_D / k$, τότε $x_D << 1$
Συνεπώς

$$\frac{x^4\,e^x}{(e^x-1)^4} \approx \frac{x^4}{(1+x-1)^2} = x^2$$

και

$$C_V = 3Nk\left\{\frac{3}{x_D^3}\int_0^{x_D} x^2\,dx\right\} = 3Nk \quad (\text{θεώρημα ισοκατανομής}) \qquad (16.27)$$

ii) $T << \Theta_D$ ή $x_D >> 1$ τότε η συμβολή στο ολοκλήρωμα από τις μεγάλες τιμές του x είναι αμελητέα (η ποσότητα μέσα στο ολοκλήρωμα συμπεριφέρεται σαν x^4e^{-x}).
Συνεπώς

$$\int_0^{x_D}\frac{x^4\,e^x\,dx}{(e^x-1)^2} \approx \int_0^{\infty}\frac{x^4\,e^x\,dx}{(e^x-1)^2} = \frac{4\pi^4}{15}$$

όμως

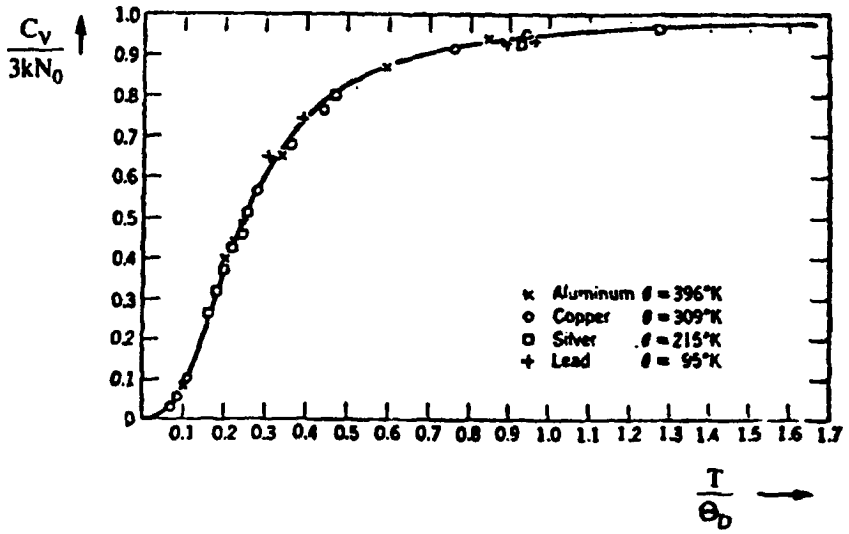
$$\int_0^{\infty}\frac{x^4e^x dx}{(e^x-1)^2} = 4\int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx = 4\,3!\,\zeta(4) = \frac{4\pi^4}{15}$$

(κοίταξε και εξ. 13.45). Έτσι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$C_V = 3Nk\,\frac{4}{5}\,\pi^4\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad T \ll \Theta_D \qquad (16.28)$$

Η σχέση (16.28) βρίσκεται σε θαυμάσια συμφωνία με το πείραμα όπως φαίνεται στο σχ. 16.6.



Σχήμα 16.6 Πειραματικά δεδομένα πάνω στην ειδική θερμότητα διαφόρων στερεών και η θεωρητική καμπύλη της θεωρίας Debye. Τα αποτελέσματα όπως και η θερμοκρασία Θ_D που δίνει το καλύτερο ταίριασμα θεωρίας και πειράματος είναι από την αρχική δημοσίευση του Debye το 1912.

Πίνακας 16.1: Η θερμοκρασία Debye για διάφορα κρυσταλλικά στερεά.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ	Θ_D (ΑΠΟ C_V) °K	Θ_D (ΑΠΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ) °K
Pb	88	73
Ag	215	214
Zn	308	305
Cu	345	332
Al	398	402
C	~1850	–
NaCl	308	320
KCl	233	240
MgO	~850	~950

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στον πίνακα 16.1 δίνουμε την τιμή της θερμοκρασίας Debye για διάφορα κρυσταλλικά στερεά, όπως υπολογίζεται από δυο πηγές:
i) τις ελαστικές ιδιότητες και
ii) την θερμοχωρητικότητα C_V.
Όπως βλέπουμε από τον πίνακα αυτό η συμφωνία των δυο πηγών είναι καλή.

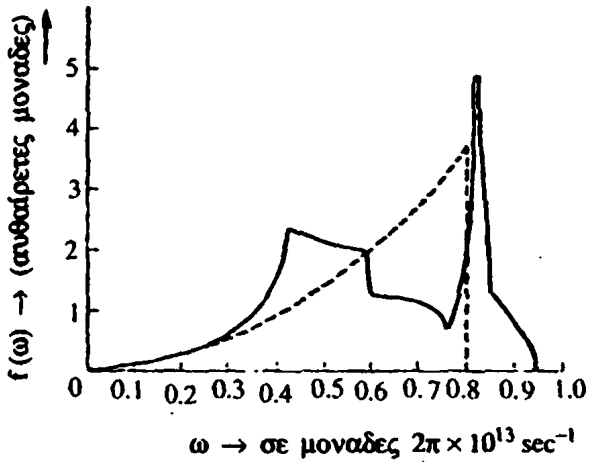
Η εξίσωση (16.24) για χαμηλές θερμοκρασίες ($x_D >> 1$) παίρνει τη μορφή

$$F = -\frac{3}{8}N\hbar\omega_D + 3NkT \ln\left(e^{x_D/2} - e^{-x_D/2}\right) - 3NkT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} \qquad (16.29)$$

ή

$$F = \frac{9}{8}N\hbar\omega_D - \frac{\pi^4}{5}NkT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad (16.30)$$

Γενικά η θεωρία Debye περιγράφει πολύ καλά τα απλά κρυσταλλικά στερεά, αλλά δεν είναι ικανοποιητική για στερεά με πολύπλοκη δομή, για τα οποία οι υποθέσεις Debye δεν ικανοποιούνται. Στο σχήμα 16.7 δείχνουμε τη μορφή της συνάρτησης $f(\omega) = 9N\,\omega^2 / \omega_D^2$ όπως την προβλέπει η θεωρία και όπως προκύπτει από πειραματικές μετρήσεις. Όπως βλέπουμε από το σχήμα αυτό έχουμε πολύ καλή συμφωνία ανάμεσα στη θεωρία και το πείραμα σε χαμηλές συχνότητες (ακουστική περιοχή) ενώ υπάρχουν κάποια προβλήματα σε μεγάλες συχνότητες (οπτική περιοχή).



Σχήμα 16.7. Η συνάρτηση f(ω) για το αλουμίνιο. Η συνεχής καμπύλη έχει προκύψει από πειράματα σκέδασης με ακτίνες Χ, ενώ η διακεκομμένη γραμμή είναι η πρόβλεψη της θεωρίας Debye. (Walker 1956, Phys. Rev. 103, 547).

Βελτίωση της θεωρίας Debye μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Για παράδειγμα στη θέση της εξίσωσης (16.21) θα πρέπει να θεωρήσουμε δυο εξισώσεις, μια για την διαμήκη διάδοση ενός κύματος και μια για την εγκάρσια διάδοση. Δηλαδή θα έχουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\int_0^{\omega_{D,L}} V\frac{\omega^2\,d\omega}{2\pi^2\,\upsilon_L^3} = N \quad , \quad \int_0^{\omega_{D,T}} V\frac{\omega^2\,d\omega}{\pi^2\,\upsilon_T^3} = 2N \qquad (16.31)$$

όπου οι $\omega_{D,L}$ και $\omega_{D,T}$ είναι διαφορετικές. Πιο συγκεκριμένα ισχύει

$$\omega_{D,L} = \left(6\pi^2\frac{N}{V}\right)^{1/3}\bar{\upsilon}_L \quad , \quad \omega_{D,T} = \left(6\pi^2\frac{N}{V}\right)^{1/3}\bar{\upsilon}_T \qquad (16.32)$$

Δουλεύοντας όπως και προηγούμενα στην περίπτωση αυτή η θερμοχωρητικότητα C_V υπολογίζεται ότι είναι

$$C_V = kN\left\{\frac{3}{x_{DL}^3}\int_0^{x_{DL}}\frac{x^4\,e^x\,dx}{(e^x-1)^2} + \frac{6}{x_{DT}^3}\int_0^{x_{DT}}\frac{x^4\,e^x\,dx}{(e^x-1)^2}\right\} \qquad (16.33)$$

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να βρεθεί μια έκφραση για την ολική ενέργεια E των 3N ταλαντωτών της θεωρίας Debye. Να αποδειχθεί ότι ισχύει

$$E \xrightarrow[T>>]{} 3\,NkT$$

ενώ η ενέργεια μηδενός E_0 είναι ίση με $E_0 = 9/8\ Nk\Theta_D$.

2. Να υπολογιστεί για χαμηλές θερμοκρασίες η εντροπία S του συστήματος των 3N ταλαντωτών Debye. Στην συνέχεια, χρησιμοποιώντας το αποτέλεσμα της άσκησης 7.1 να αποδειχθεί ότι για το σύστημα αυτό ισχύει

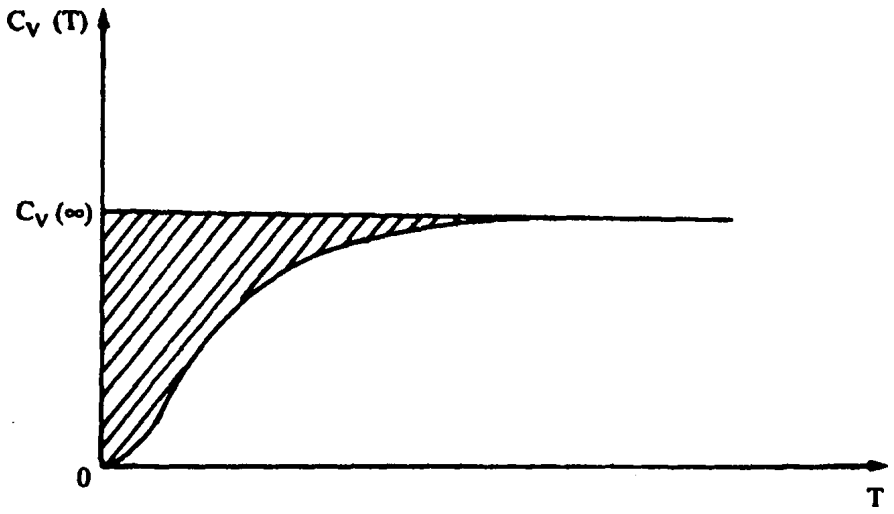
$$C_P - C_V \underset{T\to 0}{\sim} T^7$$

3. Να αποδειχθεί ότι για ένα στερεό σώμα το ολοκλήρωμα

$$\int_0^{\infty} [C_V(\infty) - C_V(T)]\,dT$$

δηλαδή το γραμμοσκιασμένο τμήμα του σχήματος 16.8, είναι ίσο με την ενέργεια μηδενός του στερεού.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 16.8 Το γραμμοσκιασμένο τμήμα του σχήματος ισούται με την ενέργεια μηδενός του στερεού.

4. Να μελετηθεί η θερμοχωρητικότητα ενός διδιάστατου κρυστάλλου σύμφωνα
i) με την θεωρία του Einstein, και
ii) με την θεωρία Debye.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 17
ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΚΛΑΣΙΚΑ ΑΕΡΙΑ
ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΩΝ

17.1. Γενικά

Μέχρι τώρα στα πλαίσια της στατιστικής μηχανικής περιοριστήκαμε στα ιδανικά συστήματα (κλασικά και κβαντικά). Στα συστήματα δηλαδή εκείνα στα οποία η αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματίων είναι αμελητέα μπροστά στη μέση ενέργεια των σωματίων. Σε πολλές όμως περιπτώσεις η ιδανική προσέγγιση δεν είναι ικανοποιητική. Σαν παραδείγματα μπορούμε να αναφέρουμε τα πραγματικά κλασικά αέρια, τα φαινόμενα αλλαγής φάσης και κυρίως τις ιδιότητες κοντά στο κρίσιμο σημείο, τον σιδηρομαγνητισμό, την υπεραγωγιμότητα κλπ.

Η μελέτη τέτοιων φαινομένων είναι τεχνικά δύσκολη. Φυσικά όλες οι έννοιες τις οποίες εισάγαμε π.χ. συνάρτηση επιμερισμού, εντροπία, θερμοδυναμικά δυναμικά και οι σχέσεις μεταξύ τους εξακολουθούν να ισχύουν, πλην όμως ο υπολογισμός τους είναι σχετικά δύσκολος. Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε με τα πραγματικά κλασικά αέρια.

Καθώς είδαμε στο εδ. 6.1 τα αέρια αυτά μελετώνται στη θερμοδυναμική μέσω εμπειρικών καταστατικών εξισώσεων όπως η εξίσωση Van der Waals και οι διάφορες επεκτάσεις ισχυρότητας, π.χ.

$$PV = NkT\left(1 + \frac{N}{V} C_1(T) + \left(\frac{N}{V}\right)^2 C_2(T) + \ldots\right) \qquad (17.1a)$$

$$PV = NkT\,(1 + b_1(T)\,P + b_2(T)\,P^2 + \ldots) \qquad (17.1b)$$

$$\left[P + a'\left(\frac{N}{V}\right)^2\right](V - Nb') = NkT \qquad (17.2)$$

Ξέρουμε ήδη ότι η καταστατική εξίσωση μόνη της δεν αρκεί για την πλήρη περιγραφή του συστήματος αλλά χρειάζονται πρόσθετες συνθήκες. Αυτές π.χ. μπορούν να πάρουν τη μορφή:

$$C_V = C_V(N, V, T) \qquad (17.3a)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ή

$$C_P = C_P\,(N, P, T) \qquad (17.3b)$$

ή

$$U = U\,(N, P, V) \qquad (17.3c)$$

Σκοπός μας στο κεφάλαιο αυτό είναι να αναπαραγάγουμε με τις μεθόδους της στατιστικής μηχανικής τις εξισώσεις (17.1), (17.2) και (17.3). Θα δούμε ότι τούτο είναι δυνατό όταν η αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματίων είναι τέτοια ώστε μόνο τα γειτονικά σωμάτια να αλληλεπιδρούν αισθητά.

17.2. Η συνάρτηση επιμερισμού του κλασικού αερίου

Παρόλο που στο κεφ. 10 ασχοληθήκαμε μόνο με το ιδανικό αέριο, όλα όσα είπαμε εξακολουθούν να ισχύουν ακόμη και στην περίπτωση που η αλληλεπίδραση των σωματίων μπορεί ν' αντικατασταθεί με ένα ισοδύναμο εξωτερικό δυναμικό, θεωρία μέσου πεδίου. Έτσι η ενέργεια του συστήματος είναι

$$E = \sum_i \varepsilon_i\,, \qquad \varepsilon_i = \varepsilon_i^{\mu\varepsilon\tau.} + \varepsilon_i^{\varepsilon\sigma.} \qquad (17.4a)$$

όπου

$$\varepsilon_i^{\mu\varepsilon\tau.} = \frac{1}{2m}\,\mathbf{p}_i^2 + V\,(\mathbf{r}_i) \qquad (17.4b)$$

και $\mathbf{p}_i$, $\mathbf{r}_i$ είναι η ορμή και η συντεταγμένη του i-σωμάτιου. Η ποσότητα $V\,(\mathbf{r}_i)$ είναι το δυναμικό που προκαλείται από όλα τα άλλα σωμάτια $j = 1, 2, ..., N$, $j \neq i$. Στην περίπτωση αυτή η σχέση 10.3 εξακολουθεί να ισχύει πλην όμως τώρα η ενέργεια ε_i δίνεται από τις εξ. (17.4a) και (17.4b) και

$$Z_1 = Z_1^{\mu\varepsilon\tau.}\, Z_1^{\varepsilon\sigma.} \qquad (17.5a)$$

Η $Z_1^{\varepsilon\sigma.}$ θα πρέπει όπως και στο κεφ. 10 να υπολογιστεί για κάθε αέριο χωριστά. Η $Z_1^{\mu\varepsilon\tau.}$ δίνεται τώρα από τη σχέση

$$Z_1^{\mu\varepsilon\tau.} = \frac{1}{h^3} \int d^3\,\mathbf{p}\; e^{-(\beta\,/\,2m)\,p^2} \int d^3\,\mathbf{r}\; e^{-\beta V\,(\mathbf{r})} \qquad (17.5b)$$

Εύκολα διαπιστώνεται ότι η εξ. 10.15a αποτελεί μερική περίπτωση της εξίσωσης (17.5b) πιο πάνω. Η συνάρτηση επιμερισμού εφόσον το αέριο εξακολουθεί να είναι κλασικό, δίνεται από τη σχέση

$$Z = \frac{(Z_1^{\mu\varepsilon\tau.}\, Z_1^{\varepsilon\sigma.})^N}{N!} \qquad (17.5c)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Έτσι δε θα μας απασχολήσει εδώ ιδιαίτερα η περίπτωση που η ενέργεια του συστήματος γράφεται όπως η (17.4a) αλλά θα χρησιμοποιηθεί στη μελέτη του σιδηρομαγνητισμού στο κεφ. 19. Αντίθετα εδώ ενδιαφερόμαστε για την περίπτωση που η ενέργεια του συστήματος παίρνει τη μορφή*:

$$E = \sum_i \varepsilon_i + \sum_{i<j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \qquad (17.6a)$$

Ιδιαίτερα θα ασχοληθούμε με την απλή περίπτωση που

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = V_{ij} \qquad (17.6b)$$

δηλαδή η αλληλεπίδραση εξαρτάται μόνο απ' την απόσταση μεταξύ των αλληλεπιδρώντων σωματίων. Πριν όμως προχωρήσουμε είναι χρήσιμο να γράψουμε τη συνάρτηση επιμερισμού του τελείου αερίου σε βολικώτερη μορφή.

Από τις σχέσεις (17.5b) και (17.5c) για $V_{ij} = 0$ παίρνουμε

$$Z_p = \frac{1}{N!}\left[\frac{d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{p}}{h^3} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2\right\}\right]^N [Z_1^{\varepsilon\sigma.}(T)]^N \qquad (17.7a)$$

Η πιο πάνω σχέση γράφεται παραπέρα

$$Z_p = \frac{1}{N!}\int \frac{d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \ldots d_3\mathbf{r}_N d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2 \ldots d^3\mathbf{p}_N}{h^{3N}} e^{-\beta K(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \ldots, \mathbf{p}_N)} [Z_1^{\varepsilon\sigma.}(T)]^N \qquad (17.7b)$$

Στη σχέση (17.7b) η ολοκλήρωση γίνεται ως προς όλες τις συντεταγμένες $\mathbf{r}_i$ και ορμές $\mathbf{p}_i$ των κέντρων μάζας όλων των σωματίων. $K(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \ldots, \mathbf{p}_N)$ είναι η κινητική ενέργεια του συστήματος που προκύπτει από την κίνηση των κέντρων μάζας όλων των σωματίων. Δηλαδή

$$K(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \ldots, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{2m_i}\mathbf{p}_1^2 + \frac{1}{2m_2}\mathbf{p}_2^2 + \ldots + \frac{1}{2m_N}\mathbf{p}_N^2 \qquad (17.7c)$$

Το ότι η (17.7b) προκύπτει από την (17.7a) είναι άμεση συνέπεια του ότι η εκθετική συνάρτηση στην (17.7b) γράφεται σα γινόμενο N εκθετικών όρων και του ότι τα N προκύπτοντα ολοκληρώματα είναι τα ίδια. Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η εξίσωση προϋποθέτει τον ξεχωρισμό των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας από εκείνους του κέντρου μάζας.

* Αγνοούμε τους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας.

Θα επιχειρήσουμε να γενικεύσουμε την (17.7b) στην περίπτωση που υπάρχει αλληλεπίδραση. Θα εξακολουθήσουμε να υποθέτουμε ότι και στην περίπτωση αυτή οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας ξεχωρίζονται απ' αυτούς του κέντρου μάζας. Στην περίπτωση αυτή η συνάρτηση K ($\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$, ..., $\mathbf{p}_N$) του ιδανικού αέριου δεν είναι παρά η συνάρτηση Hamilton της μηχανικής. Υποψιαζόμαστε λοιπόν ότι η ζητούμενη γενίκευση θα είναι η εξής:

$$Z=\frac{1}{N!}\int \frac{d^3\mathbf{q}_1 d^3\mathbf{q}_2 \ldots d^3\mathbf{q}_N d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2 \ldots d^3\mathbf{p}_N}{h^{3N}} e^{-\beta H(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2 \ldots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \ldots \mathbf{p}_N)} Z^{\varepsilon\sigma}(T, N) \quad (17.8a)$$

Στην περίπτωση που μας ενδιαφέρει θα έχουμε

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{r}_i \quad i = 1, 2, ..., N \quad \text{και} \quad Z^{\varepsilon\sigma}(T, N) = [Z_1(T)]^N$$

όπου $\mathbf{r}_i$ η συντεταγμένη του κέντρου μάζας του i-σωμάτιου. Χάρη απλότητας θα εισάγουμε το στενογραφικό συμβολισμό

$$p = (\mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 , ..., \mathbf{p}_N) \quad , \quad q = (\mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 , ..., \mathbf{q}_N) \qquad (17.8b)$$

οπότε η πιο πάνω εξίσωση συμβολικά γράφεται ως εξής

$$Z = \frac{1}{N!}\int \frac{dq\, dp}{h^{3N}} e^{-\beta H(q\,.\,p)} \quad [Z_1(T)]^N \qquad (17.8c)$$

Η συνάρτηση Hamilton περιέχει όλη την ενέργεια, κινητική και δυναμική, που αντιστοιχεί στην κίνηση του κέντρου μάζας των σωματίων του αέριου.

Θα θεωρήσουμε την εξ. (17.8a) ή (17.8c) σαν τη βασική σχέση που μας δίνει τη συνάρτηση επιμερισμού του κλασικού αερίου. Θα πρέπει να μην ξεχνάμε ότι η εξίσωση (17.8a) δεν αποδείχτηκε, αλλά αυτή παράχθηκε κατά τρόπο που $Z = Z_\rho$ όταν δεν υπάρχει αλληλεπίδραση. Θα επιχειρήσουμε να δώσουμε ερμηνεία στον κάθε παράγοντά της (17.8a) ξεχωριστά.

i) Ο παράγοντας

$$\frac{d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{q}_1}{h^3} \; \frac{d^3\mathbf{p}_2 d^3\mathbf{q}_2}{h^3} \cdots \frac{d^3\mathbf{p}_N d^3\mathbf{q}_N}{h^3}$$

είναι ο αριθμός των καταστάσεων (κυψελίδων) που υπάρχουν στο στοιχείο του φασικού χώρου που ορίζεται ως εξής:

Το σωμάτιο 1 βρίσκεται στη θέση μεταξύ $\mathbf{r}_1$ και $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ και έχει ορμή μεταξύ $\mathbf{p}_1$ και $\mathbf{p}_1 + d\mathbf{p}_1$.

Το σωμάτιο 2 εντοπίζεται μεταξύ $\mathbf{r}_2$ και $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$ και $\mathbf{p}_2 + d\mathbf{p}_2$

.....

Το σωμάτιο N εντοπίζεται μεταξύ $\mathbf{r}_N$ και $\mathbf{r}_N + d\mathbf{r}_N$ και $\mathbf{p}_N$ και $\mathbf{p}_N + d\mathbf{p}_N$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ii) Ο παράγοντας 1/N! είναι συνέπεια της κλασικής προσέγγισης και έχει την ίδια σημασία όπως και στο ιδανικό αέριο.

iii) Η $Z_{εσ}$ (T, N) εξαρτάται από τους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας οι οποίοι υποθέτουμε ότι δεν είναι συζευγμένοι με τους αντίστοιχους της θέσης και ορμής των σωματίων, δηλ.

$$H = H(p, q) + H_{εσ}.$$

iv) H (p, q) είναι η συνάρτηση Hamilton που χαρακτηρίζει τη μεταφορική κίνηση των σωματίων.

Η υπόθεση (i) δεν είναι προφανής και πρέπει να αποδειχτεί. Αρκούμαστε ότι η υιοθέτησή της δίνει σωστά αποτελέσματα.

Θα εξειδικεύσουμε τώρα τη συζήτηση στην περίπτωση που η συνάρτηση Hamilton μπορεί να γραφεί ως

$$H(p, q) = K(p) + U(q) \qquad (17.9)$$

δηλαδή η κινητική ενέργεια εξαρτάται μόνο απ' την ορμή (όπως στην εξ. (17.7c) και η δυναμική ενέργεια είναι ανεξάρτητη από τις ορμές (ταχύτητες). Τότε η συνάρτηση επιμερισμού γράφεται με τη μορφή

$$Z = Z_p\, Q_N(V, T) \qquad (17.10)$$

όπου Z_p είναι η συνάρτηση επιμερισμού του τέλειου αερίου (εξ. 17.7a) και

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2 \ldots d^3\mathbf{r}_N\, e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots, \mathbf{r}_N)} \qquad (17.11)$$

Εφόσον η αλληλεπίδραση είναι δισωματική, δηλαδή

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i<j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \sum_{i<j} V_{ij} \qquad (17.12)$$

η (17.8c) γράφεται:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2 \ldots d^3\mathbf{r}_N \prod_{i<j} e^{-\beta V_{ij}} \qquad (17.13)$$

Παρατηρούμε ότι $Q_N(V, T) = 1$ όταν $V_{ij} = 0$ δηλαδή όταν δεν υπάρχει αλληλεπίδραση.

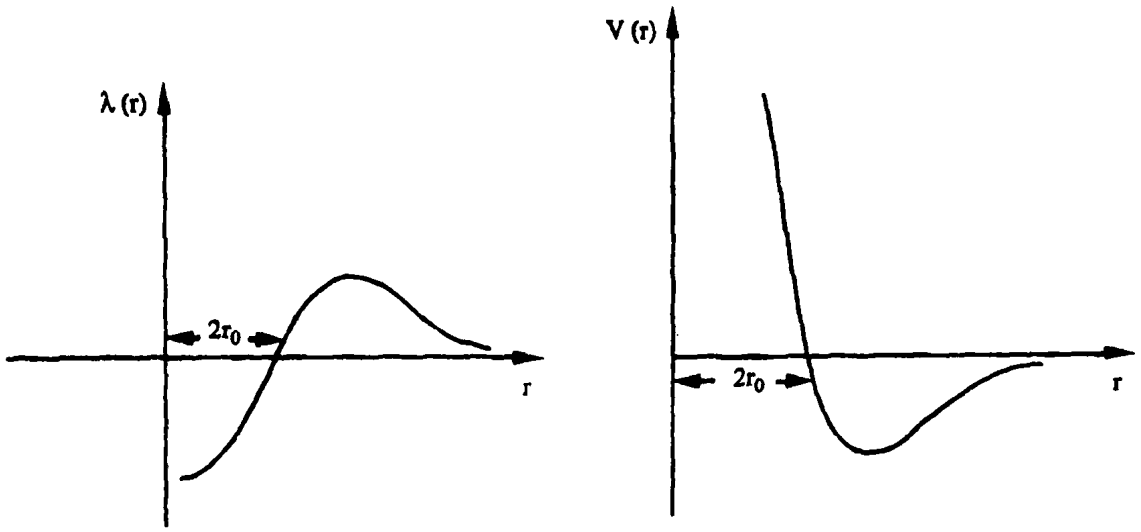
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

17.3. Επέκταση συμπυκνωμάτων (cluster expansion)

Ο υπολογισμός του ολοκληρώματος (17.13) είναι στη γενική περίπτωση δύσκολος. Εδώ θα γίνει στην ειδική περίπτωση που μόνο σωμάτια γειτονικά δηλαδή μόνο εκείνα που «ανήκουν στο ίδιο συμπύκνωμα», αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Στην περίπτωση αυτή ορίζουμε την δισωματική ποσότητα λ_{ij} από τη σχέση

$$e^{-\beta V_{ij}} - 1 = \lambda_{ij} \qquad (17.14)$$

Στην περίπτωση αυτή, καθώς θα ιδούμε, η ποσότητα λ_{ij} διαφέρει από το μηδέν, μόνο σε ορισμένες αποστάσεις $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Τούτο φαίνεται στο σχ. 17.1 για ένα τυπικό δυναμικό. Σημειώστε επίσης ότι $\lambda_{ij} \underset{r \to \infty}{\to} 0$, $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.



Σχήμα 17.1 Το δυναμικό V (r) μεταξύ των σωματίων και η ποσότητα λ(r) συναρτήσει του r. $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$) και $\lambda(r) = e^{-\beta r} - 1$. Η διάμετρος του μορίου είναι $2r_0$

Η σχέση (17.13) τώρα γράφεται

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2 \ldots d^3\mathbf{r}_N \prod_{i<j}(1+\lambda_{ij}) \qquad (17.15)$$

Αλλά

$$\prod_{i<j}(1+\lambda_{ij}) = 1 + \sum_{i<j}\lambda_{ij} + \sum_{i<j\le k<\ell}\lambda_{ij}\,\lambda_{k\ell} + \ldots \qquad (17.16)$$

Η εξίσωση (17.16) λέγεται *επέκταση συμπυκνωμάτων* και ο συμβολισμός +... σημαίνει ότι οι όροι που περιέχουν γινόμενα με τρεις ή περισσότερους πα-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ράγοντες έχουν παραληφθεί. Για την κατανόηση της εξίσωσης (17.16) τη γράφουμε πλήρως για N = 3. Στην περίπτωση αυτή έχουμε

$$(1+\lambda_{12})(1+\lambda_{13})(1+\lambda_{23}) = 1 + (\lambda_{12}+\lambda_{13}+\lambda_{23})+\lambda_{12}\lambda_{13}+\lambda_{12}\lambda_{23}+\lambda_{13}\lambda_{23}+\lambda_{12}\lambda_{13}\lambda_{23}$$

Με τη βοήθεια της (17.16) το γινόμενο πολλαπλών ολοκληρωμάτων γίνεται άθροισμα πολλαπλών ολοκληρωμάτων. Τα τελευταία βέβαια είναι εξίσου δύσκολα όσο και τα ολοκληρώματα (17.15). Η εξ. όμως (17.16) είναι αρκετά βολική για να κάνουμε μια ικανοποιητική προσέγγιση εφόσον το δυναμικό V (r) είναι μικρής εμβέλειας δηλ. είναι μη μηδενικό μόνο σε μια μικρή απόσταση από το r = 0. Συνεπώς η ποσότητα λ(r) διαφέρει από το μηδέν όταν η απόσταση r των μορίων είναι μικρή δηλ. όταν $r \sim 2r_0$ όπου r_0 είναι η κλασική ακτίνα του μορίου.

Με άλλα λόγια $\lambda_{ij} \neq 0$ μόνο αν τα μόρια i και j είναι σχετικά κοντά. Αν όμως έτσι έχουν τα πράγματα ο όρος $\lambda_{12}\ \lambda_{34}$ είναι διάφορος από το μηδέν μόνο όταν ταυτόχρονα τα μόρια 1, 2 και τα μόρια 3, 4 είναι αρκετά κοντά.

Όταν όμως το αέριο είναι αρκετά αραιό αυτό έχει πολύ μικρή πιθανότητα να συμβεί. Επίσης η ποσότητα $\lambda_{12}\ \lambda_{13}$ είναι διάφορη από το μηδέν όταν ταυτόχρονα τα μόρια 1, 2 και 3 είναι όλα αρκετά κοντά. Και αυτή όμως η πιθανότητα είναι μικρή. Συνεπώς με αρκετά καλή προσέγγιση παίρνουμε

$$\prod_{i<j}(1+\lambda_{ij}) \approx 1 + \sum_{i<j}\lambda_{ij} \qquad (17.17)$$

Η σχέση (17.17) ισχύει για αραιό αέριο με μικρή εμβέλεια αλληλεπίδρασης. Συνεπώς θα έχουμε

$$\int d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2 \ldots d^3\mathbf{r}_N \left(1+\sum_{i<j}\lambda_{ij}\right) = \int d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2 \ldots d^3\mathbf{r}_N + \sum_{i<j}\int d^3\mathbf{r}_1 \ldots d^3\mathbf{r}_N\, \lambda_{ij}$$

Το πρώτο ολοκλήρωμα δίνει V^N. Το δεύτερο ολοκλήρωμα χαρακτηρίζεται από αρκετή συμμετρία. Έτσι αποτελείται από 1/2 N (N–1) ίδια ολοκληρώματα. Δηλαδή

$$\sum_{i<j}\int d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2 \ldots d^3\mathbf{r}_N\, \lambda_{ij} = \frac{1}{2}N(N-1)\int d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2 \ldots d^3\mathbf{r}_N\, \lambda_{12}$$

$$= \frac{1}{2}N(N-1)\,V^{N-2}\int d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2\, \lambda_{12}$$

Συνεπώς παίρνουμε

$$Q_N(V,T) = 1 + \frac{1}{2}N(N-1)\,\frac{1}{V^2}\int d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2\, \lambda_{12} \qquad (17.18)$$

Το τελευταίο ολοκλήρωμα είναι εξαδιάστατο. Επειδή όμως η ποσότητα λ_{12}

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εξαρτάται μόνο από τη σχετική απόσταση των σωματίων 1 και 2 μπορεί να απλοποιηθεί σημαντικά με το μετασχηματισμό:

$$\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} \quad , \quad \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) = \mathbf{R} \quad , \quad r = |\mathbf{r}|$$

Τότε $\lambda_{12} = \lambda(r)$ και

$$\int d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2\, \lambda_{12} = \int d^3\mathbf{R}\, d^3\mathbf{r}\lambda(r) = V \int d^3\mathbf{r}\lambda(r)$$

Επίσης για $N >> 1$ έχουμε $N(N-1) \approx N^2$. Με τα πιο πάνω αποτελέσματα η εξίσωση (17.18) γράφεται

$$Q_N(V, T) \approx 1 + \frac{N}{V}\frac{N}{2} I_2(T) \qquad (17.19a)$$

όπου

$$I_2(T) = 4\pi \int_0^\infty r^2\, dr\, \lambda(r) \qquad (17.19b)$$

Συνεπώς το αρχικό 3N–διάστατο ολοκλήρωμα δια μέσου της (17.17) μετατράπηκε σε ένα μονοδιάστατο ολοκλήρωμα (17.19b). Το τελευταίο μπορεί εύκολα να υπολογιστεί αριθμητικά όταν είναι γνωστή η συνάρτηση $\lambda(r) = e^{-\beta V(r)} - 1$. Η εξίσωση (17.19a) μπορεί να γραφτεί σε βολικότερη μορφή ως εξής:

$$Q_N(V, T) \approx \left(1 + \frac{N}{2V} I_2(T)\right)^N \qquad (17.20)$$

με την προϋπόθεση ότι $N/2\, I_2(T) << 1$. Η τελευταία προσέγγιση είναι στο πνεύμα της πιο πάνω πιο σημαντικής προσέγγισης (17.17). Συνεπώς η εξίσωση (17.10) γράφεται

$$Z(N, V, T) = Z_p(N, V, T)\left(1 + \frac{N}{2V} I_2(T)\right)^N \qquad (17.21)$$

Από την εξίσωση (17.21) βρίσκεται η ελεύθερη ενέργεια

$$F = -kT \ln Z_p - NkT \ln\left(1 + \frac{N}{2V} I_2(T)\right)^N$$

Αλλά αν $N/2\, I_2(T) << 1$ έχουμε

$$\ln\left(1 + \frac{N}{2V} I_2(T)\right) = \frac{N}{2V} I_2(T)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Συνεπώς παίρνουμε τελικά

$$F = -kT \ln Z_p - NkT \left(\frac{N}{2V} I_2(T) \right) \qquad (17.22)$$

Αλλά αν $F_p = -kT \ln Z_p$ από το κεφ. 10 ξέρουμε ότι

$$\left(\frac{\partial F_p}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{NkT}{V}$$

δηλαδή

$$P = -F_V = \frac{NkT}{V} - \frac{NkT}{V} \left(\frac{N}{2V} I_2(T) \right)$$

$$PV = NkT \left(1 - \frac{N}{V} \frac{1}{2} I_2(T) \right) \qquad (17.23)$$

Συγκρίνοντας την (17.23) με την (17.1a) βρίσκουμε ότι ο πρώτος συντελεστής ισχυρότητας (Virial) είναι

$$C_1(T) = -\frac{1}{2} I_2(T) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty 4\pi r^2 \lambda(r)\, dr \qquad (17.24)$$

δηλαδή ο πρώτος συντελεστής Virial συμπίπτει με το πρώτο συντελεστή στην επέκταση συσσωρευμάτων. Με ανάλογο τρόπο μπορούν να προκύψουν και οι υπόλοιποι συντελεστές Virial. Είναι ενδιαφέρον ότι η επέκταση Virial ήτανε γνωστή πριν από την πιο πάνω παραγωγή της στατιστικής μηχανικής. Η παραγωγή αυτή αποτέλεσε αναμφισβήτητα θρίαμβο της τελευταίας.

Η εξίσωση Var der Waals δεν μπορεί να προκύψει από την επέκταση συσσωρευμάτων, καθόσον περιέχει άπειρους όρους στην ανάπτυξη ισχυρότητας. Πραγματικά η (17.2) γράφεται

$$P = -a' \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \frac{NkT}{V - Nb'} \qquad (17.25)$$

απ' όπου, δουλεύοντας όπως στο εδάφιο 6.13 παίρνουμε:

$$C_1(T) = -\frac{a'}{kT} + b' \qquad C_n(T) = (b')^n \qquad (17.26)$$

Το ολοκλήρωμα (17.24) είναι λιγάκι δύσκολο να υπολογιστεί για ρεαλιστικές αλληλεπιδράσεις π.χ.

$$V(r) = \begin{cases} V_0 \left(\frac{a}{r} \right), & r \geq a \\ \infty, & r < a \end{cases}$$

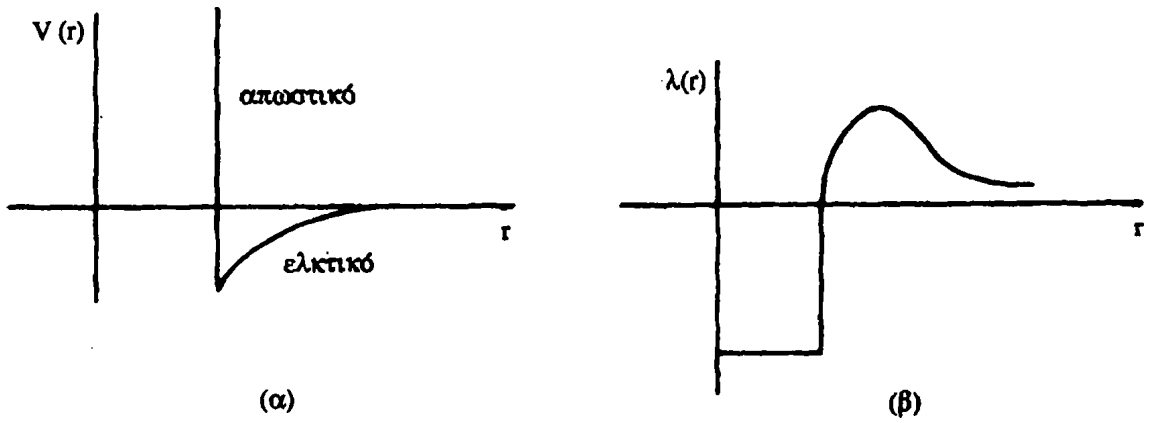
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

για το λόγο αυτό θα χρησιμοποιήσουμε ένα απλουστευμένο δυναμικό το οποίο όμως περιέχει μέσα του αρκετή φυσική.

Παράδειγμα 1

Θα υπολογίσουμε τον πρώτο συντελεστή Virial στην περίπτωση που το λ (r) είναι της μορφής, (κοίταξε σχήμα 17.2).

$$\lambda(r) = \begin{cases} -1 & , \ r < 2r_0 \\ \dfrac{u(r)}{kT} & , \ r < 2r_0 \end{cases} \qquad (17.27)$$



Σχήμα 17.2 Η συνάρτηση λ(r) (β) που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο δυναμικό (α) του παραδείγματος 1.

Η εξ. (17.24) δίνει:

$$C_1(T) = \frac{1}{2}(4\pi)\int_0^{2r_0} r^2 dr - \frac{1}{2}\frac{4\pi}{kT}\int_{2r_0}^{\infty} r^2\, u(r)\, dr$$

$$= \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}(2r_0)^2 - \frac{2\pi}{kT}\int_{2r_0}^{\infty} r^2\, u(r)\, dr$$

Συγκρίνοντας το αποτέλεσμα αυτό με την εξ. (17.25) βρίσκουμε ότι

$$b' = \frac{4\pi}{3}(2r_0)^2 \quad , \quad a' = \frac{2\pi}{kT}\int_{2r_0}^{\infty} r^2\, u(r)\, dr$$

Είναι αρκετά ευχάριστο ότι τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τη διαίσθηση της μεγαλοφυίας των Clausius και Var der Waals.

Γενικεύοντας τα πιο πάνω αποτελέσματα μπορούμε να πούμε ότι η ποσότητα b′ οφείλεται στο απωστικό μέρος της δύναμης μεταξύ των μορίων και σχετίζεται με τον όγκο που δεν είναι διαθέσιμος σε ένα μόριο λόγω της παρουσίας των άλλων. Η ποσότητα a′ οφείλεται στο ελκτικό μέρος της δύναμης Van der Waals.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 18
ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

18.1. Εισαγωγή – Ιστορική αναδρομή

Το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας ανακαλύφθηκε το 1911 από τον Kamelingh Onnes, τρία χρόνια μετά την υγροποίηση του $^4_2$He που είχε ο ίδιος πετύχει. Ήταν κι αυτό ένας κρίκος της αλυσίδας των εκπλήξεων στην σκυταλοδρομία προς το απόλυτο μηδέν. Μετρώντας την αντίσταση του υδράργυρου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ο Onnes παρατήρησε ότι ενώ τα πράγματα πήγαιναν ομαλά μέχρι την θερμοκρασία των 4.2° K, όταν έφτασε στους 4.2° K συνέβη κάτι το τελείως αναπάντεχο. Η ηλεκτρική αντίσταση έπεσε απότομα στο μηδέν.

Το φαινόμενο ήταν ανεπάντεχο γιατί τίποτα δεν προδίκαζε την παραπάνω αλλαγή στην ηλεκτρική αντίσταση. Ό,τι προκαλούσε την τριβή των ελεύθερων ηλεκτρονίων πάνω από τους 4.2° K εξακολουθούσε να υπάρχει και κάτω από την θερμοκρασία αυτή. Οι ακαθαρσίες του υδραργύρου εξακολουθούσαν να υπάρχουν ενώ οι ταλαντώσεις πλέγματος δεν είχαν παγώσει. Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας εξακολουθούσαν να πλανώνται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Είχαμε λοιπόν μια εξαίρεση του κανόνα που λέει: Κάθε ροή υπόκειται σε απώλειες.

Η υπεραγωγιμότητα είναι ένα φαινόμενο εξίσου εντυπωσιακό όσο και η υπερρευστότητα. Πέρα όμως από την επιστημονική του αξία το φαινόμενο είχε και πάρα πολλές πρακτικές εφαρμογές. Έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή πολύ ισχυρών ρευμάτων. Για παράδειγμα, ένα σύρμα από Nb_3Sn με διατομή 1 cm^2 σε θερμοκρασία 4° K μπορεί να μεταφέρει ρεύμα έντασης $I = 5 \times 10^6$ A και μάλιστα χωρίς απώλειες. Ισχυρά ρεύματα βέβαια μπορούν να δημιουργήσουν τεράστια μαγνητικά πεδία, τέτοια που ο όγκος και το βάρος του μαγνήτη μπορεί να είναι τώρα μικρά.

Οι υπεραγωγοί μπορούν λοιπόν να μεταφέρουν τεράστιες ποσότητες ενέργειας χωρίς απώλειες, μιας και η αντίστασή τους είναι πρακτικά ίση με μηδέν. Στην περίπτωση πάντως των εναλλασσομένων ρευμάτων υπάρχουν κάποιες απώλειες που οφείλονται κυρίως σε φαινόμενα υστέρησης. Προβλέπεται επίσης ευρεία χρήση των υπεραγωγών στην κατασκευή γεννητριών και κινητήρων ειδικών χρήσεων. Θα έχετε όλοι διαβάσει ασφαλώς στις εφημερίδες για το Ιαπωνικό πρόγραμμα κατασκευής τραίνων που θα κινούνται με ταχύτητες της τάξης των 400 km/h και τα οποία θα αιωρούνται σε ύψος 0.1 m πάνω από τις γραμμές* . Στο ύψος αυτό θα συγκρατούνται από τα ισχυρά μαγνητικά πεδία

* Για περισσότερες εφαρμογές κοίταξε το κατατοπιστικό άρθρο των B. Schwartz και S. Fouer, Physics Today, July 1977, p. 34. Επίσης τα άρθρα στο περιοδικό Physics Today, October 1979, p. 10 και March 1986.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

υπεραγώγιμων ρευμάτων. Τα προγράμματα αυτά βρίσκονται ακόμη στο πειραματικό στάδιο, όμως έχουν επιτευχθεί ταχύτητες πάνω από 50 km/h για τραίνο βάρους 10 τόννων σε κυκλική τροχιά μήκους περίπου 3.5 km.

Για να επιτευχθούν βέβαια οι παραπάνω εφαρμογές σε βιομηχανική κλίμακα θα πρέπει να ξεπεράσει κανένας το πρόβλημα των χαμηλών θερμοκρασιών. Τα συνηθισμένα μέταλλα και τα κράματα γίνονται υπεραγώγιμα σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως φαίνεται από τον πίνακα 18.1.

Πίνακας 18.1: Η θέση των υπεραγώγιμων στοιχείων στον περιοδικό πίνακα. Δείχνονται επίσης οι θερμοκρασίες μετατροπής.

3 Li	4 Be	Απλά Μέταλλα										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	Ευγενή Μέταλλα										13 Al 1.18	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 A
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti 0.39	23 V 5.30	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn 0.88	31 Ga 1.09	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr 0.49	41 Nb 9.20	42 Mo 0.95	43 Tc 8.22	44 Ru 0.47	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd 0.56	49 In 3.40	50 Sn 3.72	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La 4.87 6.00	72 Hf 0.17	73 Ta 4.48	74 W 0.012	75 Re 1.70	76 Os 0.67	77 Ir 0.14	78 Pt	79 Au	80 Hg 4.15 3.95	81 Tl 2.39	82 Pb 7.19	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th 1.37	91 Pa 1.4	92 U 1.8	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

Κάτω από κάθε στοιχείο του πίνακα αυτού σημειώνεται η θερμοκρασία μετατροπής T_c. Στα κράματα συνήθως η θερμοκρασίας μετατροπής T_c σε υπεραγώγιμο υλικό είναι ανάμεσα στις θερμοκρασίες μετατροπής των συνιστωσών του, αλλά υπάρχουν και εξαιρέσεις. Για παράδειγμα στα κράματα Nb με άλλα μέταλλα, όπως όπου κάτω από το κράμα σημειώνουμε τη θερμοκρασία μετα-

ΚΡΑΜΑ	NbAlGe	Nb_3Sn	Nb_3Al	NbSu
T_c (° K)	20.1	18.1	18.0	17.9

τροπής. Όλες οι θερμοκρασίες είναι πάνω από τις θερμοκρασίες μετατροπής των μετάλλων κάθε κράματος. Δυστυχώς επειδή οι πιο πολλές θερμοκρασίες

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

είναι κάτω από το σημείο υγροποίησης του H_2 (19.5° K) απαιτείται η πολυδάπανη ψύξη του κράματος με υγρό He. Μέχρι το 1973 το ρεκόρ ήτανε 23° K για τα Nb_3 Ge. Το ρεκόρ έσπασαν το 1986 οι Bednorz and Müller στο εργαστήριο IBM της Ζυρίχης, δοκιμάζοντας κράματα χαλκού και άλλων μετάλλων φτάνοντας σε T_c = 30° K. Για την εργασία τους αυτή πήραν το βραβείο Nobel ένα χρόνο αργότερα.

Τα τελευταία όμως χρόνια έχουν κατασκευαστεί οργανομεταλλικές ενώσεις με θερμοκρασίες μετατροπής αρκετά υψηλότερες. Η υψηλότερη θερμοκρασία μετατροπής (T_c = 125° K) έχει παρατηρηθεί στην ένωση $T\ell_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Επίσης, η ένωση $T\ell_2Ba_2CaCu_3$ έχει θερμοκρασία μετατροπής T_c = 122° K*, δηλαδή πάνω από το σημείο υγροποίησης του αέρα. Θα προκληθεί αληθινή επανάσταση αν βρεθούν υπεραγώγιμα υλικά με θερμοκρασίες μετατροπής κοντά στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Ξαναγυρίζοντας στο ίδιο το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας επισημαίνουμε ότι η γνωστή μας σχέση για τους συνηθισμένους αγωγούς

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} \qquad (18.1a)$$

όπου σ η αγωγιμότητα του αγωγού, στην περίπτωση του υπεραγωγού παίρνει τη μορφή

$$\mathbf{J} = -\Lambda\mathbf{A} \qquad (18.1b)$$

όπου **A** το διανυσματικό δυναμικό και το Λ δίνεται από τη σχέση

$$\Lambda = \frac{e^2}{m_e} n \qquad (18.1c)$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου. Η σχέση (18.1c) θα προκύψει στο εδάφιο 18.3 εφαρμόζοντας τους νόμους της κβαντικής μηχανικής. Κλασικά, η σχέση αυτή παράχθηκε πρώτα από τον London ως εξής: Για την κίνηση ενός ηλεκτρονίου έχουμε τις σχέσεις

$$-e\mathbf{E} = m_e \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2}$$

$$\mathbf{J} = \rho\mathbf{v} = -en\mathbf{v}$$

---

* Για μια πιο εκτεταμένη αναφορά κοίταξε το άρθρο «Superconductor beyond 1-2-3», Scientific American, August 1990, p. 24.
Πρόσφατα, Μάϊος 1993, μια ομάδα στο εργαστήριο ΕΤΗ της Ζυρίχης, πέτυχε κρίσιμη θερμοκρασία T_c > 130° με ένωση Hg, Ba, Ca, Cu και O. Και μάλιστα κάποιο από τα οξείδια έχει ευνοϊκές μαγνητικές ιδιότητες.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου το **E** ικανοποιεί τη σχέση

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

Άρα

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = -en\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = e^2 n\frac{\mathbf{E}}{m_e} = -\frac{e^2 n}{m_e}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

δηλαδή

$$\mathbf{J} = -\frac{e^2 n}{m_e}(\mathbf{A} + \mathbf{A}_{\sigma\tau.})$$

ή τελικά

$$\mathbf{J} = -\Lambda(\mathbf{A} + \mathbf{A}_{\sigma\tau.})$$

όπου το $\mathbf{A}_{\sigma\tau.}$ είναι σταθερό στο χρόνο. Από την τελευταία σχέση προκύπτει αμέσως η (18.1c) αν επιλέξουμε $\mathbf{A}_{\sigma\tau.} = 0$ για τους υπεραγωγούς.

Ένα άλλο εντυπωσιακό φαινόμενο που εμφανίζουν οι υπεραγωγοί είναι και το φαινόμενο Meissner. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία αποβάλλονται ξαφνικά όλες οι δυναμικές γραμμές του μαγνητικού πεδίου από το υλικό. Στίβεται δηλαδή η μαγνητική ροή. Αυτό δε αφορά τόσο εξωτερικά μαγνητικά πεδία, όσο και τα πεδία που δημιουργεί το ίδιο το υπεραγώγιμο ρεύμα. Το μαγνητικό πεδίο **B** μέσα στον αγωγό γίνεται μηδέν. Αυτό σημαίνει ότι το υπάρχον πεδίο $\mathcal{H}$ εξουδετερώνεται από το πεδίο μαγνήτισης. Αυτό δε συμβαίνει ακόμη κι όταν το υλικό στην κανονική κατάσταση δεν έχει μαγνητικές ιδιότητες. Αν συμβεί, όμως, το μαγνητικό πεδίο να υπερβεί μια ορισμένη τιμή, η υπεραγωγιμότητα εξαφανίζεται. Με άλλα λόγια η υπεραγωγιμότητα έχει μέσα της το σπέρμα της αυτοκαταστροφής. Έτσι, παρόλο που η αγωγιμότητα είναι άπειρη, το υπεραγώγιμο ρεύμα δεν μπορεί να υπερβεί μια καθορισμένη τιμή.

Οι υπεραγωγοί έχουν την καταπληκτική ιδιότητα να εμφανίζουν κβαντικές ιδιότητες σε μακροσκοπική κλίμακα. Έτσι με πειράματα υπεραγωγών διαπιστώθηκε το 1961 ότι η μαγνητική ροή είναι κβαντισμένη. Αυτό μάλιστα έγινε ταυτόχρονα και ανεξάρτητα από δυο επιστημονικές ομάδες. Μια αμερικάνικη (B. S. Deaven και W. M. Faibrank) και μια γερμανική (R. Doll και M. Nabauer). Η ανακάλυψη αυτή επιβεβαίωσε μια πρόβλεψη του γνωστού μας από την υπερρευστότητα London. Κάθε μαγνητική ροή παίρνει τη μορφή

$$\Phi = \Phi_0 n \qquad (18.2a)$$

όπου n = ακέραιος, και

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = \pi\sqrt{\hbar c/\alpha \times 10^{-7}} \quad \text{(MKSA)} \qquad (18.2b)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ή

$$\Phi_0 \frac{hc}{2e} = \pi \sqrt{\hbar c / \alpha} \qquad \text{(CGS)} \qquad (18.2c)$$

Από τις σχέσεις αυτές προκύπτει ότι

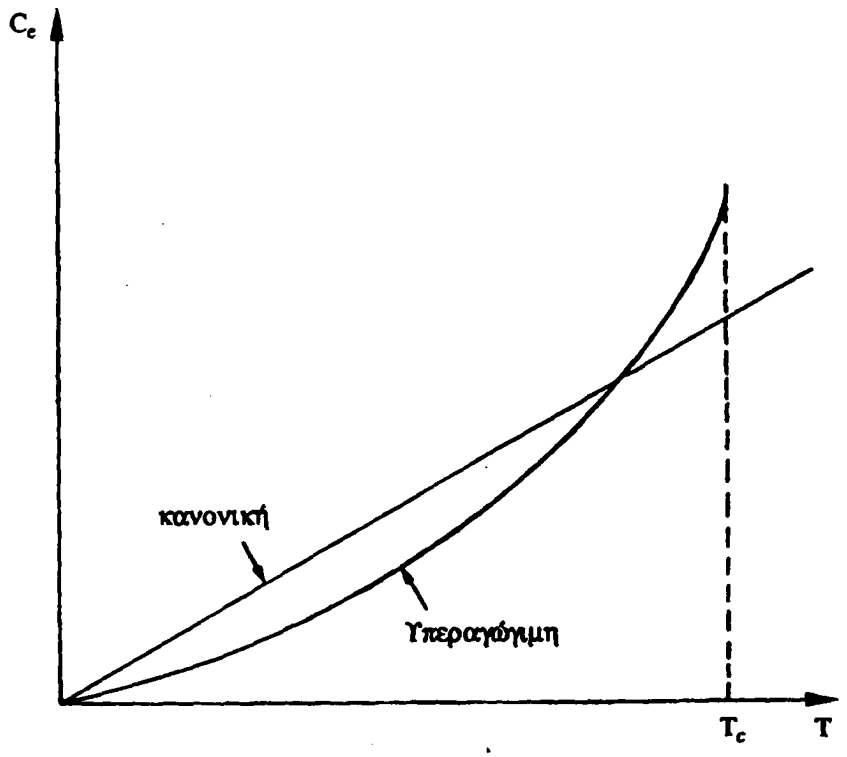
$$\Phi_0 = 2.06 \times 10^{-15}\ (\text{J} \cdot \text{m})^{1/2} = 2.06 \times 10^{-15}\ \text{T} \cdot \text{m}^2 = 2.06 \times 10^{-7}\ \text{G} \cdot \text{cm}^2 \qquad (18.2d)$$

Η ποσότητα Φ_0 είναι αρκετά μικρή. Η ροή του μαγνητικού πεδίου της γης ($B \approx 0.56\text{G}$) μέσα από μια επιφάνεια 0.1 mm^2 είναι

$$\Phi = 5 \times 10^{-3}\ \text{G} \cdot \text{cm}^2$$

που είναι 2.5×10^4 φορές μεγαλύτερη από την Φ_0. Δε μας εκπλήσσει λοιπόν το γεγονός ότι η κβάντωση της μαγνητικής ροής δεν κατέστη δυνατό να διαπιστωθεί πριν από την ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας. Με άλλα λόγια, παρόλο που κάθε μαγνητική ροή παίρνει τη μορφή (18.2a), η διακρισιμότητα της τιμής της δεν μπορεί να διαπιστωθεί στα συνηθισμένα πειράματα.

Να σημειώσουμε επίσης ότι η ειδική θερμότητα των υπεραγωγών διαφέρει από εκείνη του συνηθισμένου αγωγού (σχήμα 18.1).



Σχήμα 18.1 Η ειδική θερμότητα των ηλεκτρονίων στην υπεραγώγιση (s) και κανονική (n) φάση για αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες.

Η θεωρία της υπεραγωγιμότητας θα πρέπει να εξηγήσει όλα αυτά τα διαφορετικά φαινόμενα. Δεν είναι, λοιπόν, καθόλου περίεργο ότι απαιτήθηκαν κοντά 50 χρόνια επίπονων προσπαθειών μέχρι να γίνει το φαινόμενο αυτό κατανοητό. Η κατανόησή του οφείλεται στους Bardeen, Cooper και Schrieffer (B - C - S).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

18.2. Θερμοδυναμική περιγραφή υπεραγωγών τύπου - I

Καθώς έχουμε ήδη αναφέρει, μια από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες των υπεραγωγών είναι ότι κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία οι δυναμικές μαγνητικές γραμμές αποβάλλονται από τον αγωγό, δηλαδή το μαγνητικό πεδίο γίνεται μηδέν. Αν το μαγνητικό πεδίο είναι πολύ ισχυρό και δεν μπορεί να αποβληθεί, τότε ο αγωγός δεν γίνεται υπεραγωγός. Ας υποθέσουμε επιπλέον ότι πάνω από την θερμοκρασία που αναφέραμε παραπάνω ο αγωγός δεν έχει μαγνητικές ιδιότητες. Με άλλα λόγια έχουμε

$$B = \begin{cases} 0 & , \quad \mathcal{H} < \mathcal{H}_c \\ \mu_0 \mathcal{H} & , \quad \mathcal{H} > \mathcal{H}_c \end{cases} \quad , \quad \mathcal{H}_c = \mathcal{H}_c\,(P, T) \qquad (18.3\alpha)$$

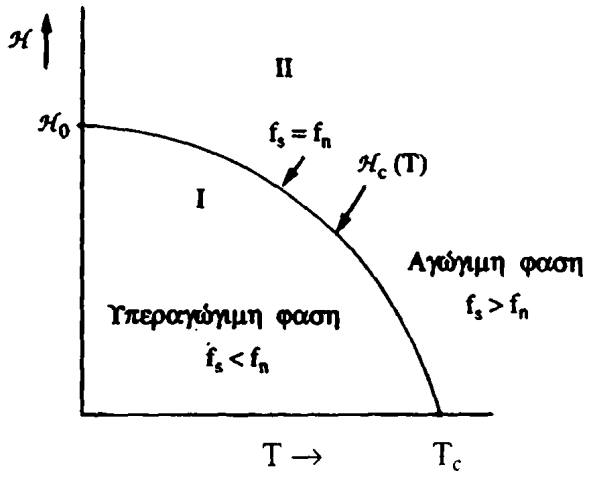
Υποθέτουμε ότι η μεταβολή αυτή γίνεται απότομα. Ένας τέτοιος τύπος υπεραγωγού λέγεται τύπου I. Ας υποθέσουμε επιπλέον ότι ο αγωγός είναι ένα λεπτό κυλινδρικό σύρμα. Τότε από τη γενική σχέση

$$B = \mu_0 (\mathcal{H} + M)$$

όπου M = m/V = μαγνήτιση, βρίσκουμε

$$M = \begin{cases} -\mathcal{H} & , \quad \mathcal{H} < \mathcal{H}_c \\ 0 & , \quad \mathcal{H} > \mathcal{H}_c \end{cases} \qquad (18.3b)$$

Η μετατροπή (αγώγιμο $\rightleftarrows$ υπεραγώγιμο) σε δοσμένο μαγνητικό πεδίο $\mathcal{H}$ και θερμοκρασία T είναι μια τυπική μετατροπή φάσης. Η συνύπαρξη των δυο φάσεων σε δοσμένη θερμοκρασία και πίεση πετυχαίνεται όταν το μαγνητικό πεδίο πάρει μια συγκεκριμένη τιμή $\mathcal{H}_c$ (P, T) που εξαρτιέται από την πίεση. Η εξάρτηση από την πίεση είναι πολύ ασθενής, ενώ η εξάρτηση από την θερμοκρασία δίνεται στο σχήμα 18.2.

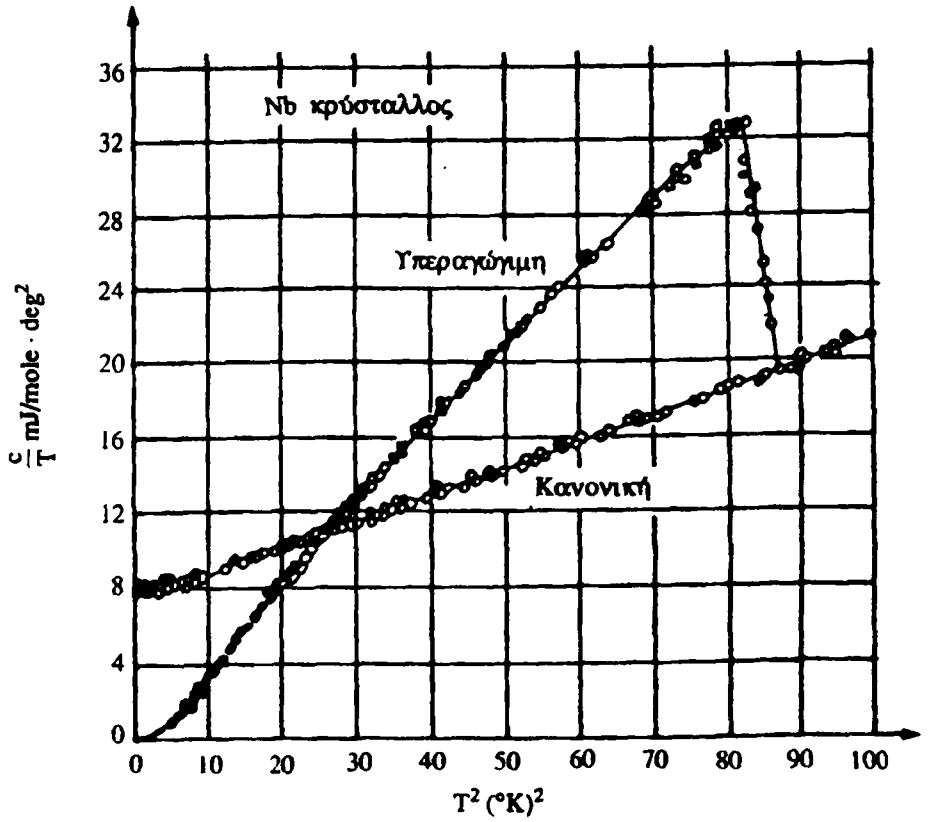


Σχήμα 18.2 Η καμπύλη $\mathcal{H}_c$ (P, T) χωρίζει το χώρο σε δύο μέρη. Στο χώρο I έχουμε υπεραγώγιμη (s) φάση, ενώ στο χώρο II έχουμε την αγώγιμη (κανονική n) φάση. Κατά μήκος της καμπύλης οι δυο φάσεις συνυπάρχουν.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στο σχήμα 18.2 η καμπύλη $\mathcal{H}_c$ (T) χωρίζει το χώρο σε δυο μέρη, την υπεραγώγιμη (s) και την αγώγιμη (n) φάση. Ενδιαφέρον παρουσιάζει τύσο το σχήμα της καμπύλης, όσο και η τιμή του πεδίου $\mathcal{H}_c$ στα σημεία T = 0 και T = T_c, και τέλος η κλίση $d\mathcal{H}_c$ / dT στα ίδια σημεία.

Το ότι η αγώγιμη και η υπεραγώγιμη φάση έχουν διαφορετική θερμοδυναμική συμπεριφορά φαίνεται από την ειδική θερμότητα των ηλεκτρονίων στις δυο φάσεις, που δείχνουμε στο σχήμα 18.3. Η ειδική θερμότητα των ηλεκτρονίων στην υπεραγώγιμη φάση δεν είναι ανάλογη της θερμοκρασίας, δηλαδή αποκλίνει από την πρόβλεψη της θεωρίας ιδανικού αερίου φερμιονίων (εξίσωση 13.31).



Σχήμα 18.3 Η ειδική θερμότητα $c^{(s)}_{P,\mathcal{H}}$ και $c^{(n)}_{P,\mathcal{H}}$ ενός απλού κρυστάλλου Nb. Δείχνεται η ποσότητα $c_{P,\mathcal{H}}$ / T σα συνάρτηση του T^2 (H. A. Leupold και H. A. Boorse, 1964).

Από τη γενική θεωρία ξέρουμε ότι για την περιγραφή του συστήματος αυτού αρκεί να κατασκευαστεί ένα θερμοδυναμικό δυναμικό. Γνωρίζουμε επίσης (εδ. 2.6) ότι

$$dW_{an} = PdV - V\mathcal{H}dM$$

δηλαδή

$$dU = TdS - PdV + V\mathcal{H}dM$$

Έχουμε τώρα τις εξής δυνατότητες:

$$\tilde{G} = U - SU_S - VU_V = U - TS + PV$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

οπότε

$$d\tilde{G} = -SdT + Vdp + V\mathcal{H}dM \qquad (18.3c)$$

οι

$$\tilde{F} = U - SU_S - MU_M = U - TS - VM\mathcal{H} \qquad (18.3d)$$

οπότε

$$d\tilde{F} = -SdT - (P+\mathcal{H}m)\,dV - VMd\mathcal{H} \qquad (18.3e)$$

Ας βεβαιωθεί ο αναγνώστης ότι δεν μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα θερμοδυναμικό δυναμικό που έχει τις T, P, $\mathcal{H}$ ανεξάρτητες μεταβλητές.

Σημειώνουμε ότι $dT = dV = d\mathcal{H} = 0$ συνεπάγεται $dF = 0$. Ας υποθέσουμε τώρα ότι η ελεύθερη ενέργεια είναι ανάλογη του όγκου, δηλαδή

$$F^{(s)} = f_s V_s \quad , \quad F^{(n)} = f_n V_n \quad , \quad V = V_s + V_n \qquad (18.4a)$$

όπου V_s , V_n και V είναι οι όγκοι της υπεραγώγιμης (s), της κανονικής (n) φάσης και ο ολικός όγκος αντίστοιχα. Ας υποθέσουμε επί πλέον ότι θεωρούμε τη μετατροπή φάσης $s \rightleftarrows n$ υπό σταθερή θερμοκρασία και μαγνητικό πεδίο. Τότε, αν

$$F = F^{(s)} + F^{(n)} = f_s V_s + f_n V_n \qquad (18.4b)$$

η συνθήκη ισορροπίας $dF = 0$ με τις συνθήκες $\mathcal{H}$, T, V σταθερά συνεπάγεται

$$\frac{\partial F}{\partial V_s} = 0 \quad \text{ή} \quad \frac{\partial}{\partial V_s}(f_s V_s + f_n (V - V_s)) = 0 \qquad (18.4c)$$

ή

$$f_s(\mathcal{H}, T) = f_n(\mathcal{H}, T) \quad \text{(συνθήκη ισορροπίας)} \qquad (18.4d)$$

Η σχέση αυτή συνεπάγεται μια σχέση μεταξύ $\mathcal{H}$ και T η οποία δίνεται από μια καμπύλη της μορφής $\mathcal{H}_c = \mathcal{H}_c(T)$, οπότε έχουμε την κατάσταση του σχήματος 18.2.

Ας ξαναγυρίσουμε τώρα στην εξίσωση (18.3β). Αυτή με τη βοήθεια της 18.3δ γράφεται ως εξής

$$\tilde{F}_{\mathcal{H}} = \begin{cases} \mathcal{H}V & , \quad \mathcal{H} < \mathcal{H}_c \\ 0 & , \quad \mathcal{H} > \mathcal{H}_c \end{cases} \qquad (18.5a)$$

δηλαδή

$$\tilde{F} = \begin{cases} \frac{1}{2}\mathcal{H}^2 V + VX(T) & , \quad \mathcal{H} < \mathcal{H}_c \\ V\Psi(T) & , \quad \mathcal{H} > \mathcal{H}_c \end{cases} \qquad (18.5b)$$

Με άλλα λόγια

$$f_s = \frac{1}{2}\mathcal{H}^2 + X(T) \quad , \quad f_n = \Psi(T) \qquad (18.6a)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η συνθήκη ισορροπίας λοιπόν κατά μήκος της καμπύλης $\mathcal{H} = \mathcal{H}_c(T)$ γράφεται

$$\frac{1}{2}\mathcal{H}_c^2 + X(T) = \Psi(T) \qquad (18.6b)$$

Δηλαδή

$$F = \begin{cases} \frac{1}{2}(\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}_c^2)V + V\Psi(T) & , \quad \mathcal{H} \le \mathcal{H}_c \\ V\Psi(T) & , \quad \mathcal{H} > \mathcal{H}_c \end{cases} \qquad (18.7)$$

Θέτοντας

$$\mu = \frac{F}{n} = \text{ελεύθερη ενέργεια ανά mole} \qquad (18.8a)$$

βρίσκουμε

$$\mu = \begin{cases} \frac{1}{2}(\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}_c^2)\upsilon + \upsilon\Psi(T) & , \quad \mathcal{H} < \mathcal{H}_c \\ \upsilon\Psi(T) & , \quad \mathcal{H} > \mathcal{H}_c \end{cases} \qquad (18.8b)$$

όπου $\upsilon = V/n$. Από εδώ και κάτω θα θεωρήσουμε ότι ο ειδικός όγκος υ είναι συνάρτηση των P και T. Στην πραγματικότητα μεταβάλλεται πολύ λίγο μεταβάλλοντας την πίεση και την θερμοκρασία, είναι δηλαδή πρακτικά μια σταθερή ποσότητα.

Για τον παραπέρα προσδιορισμό της ποσότητας Ψ(T) χρειαζόμαστε κάποιες επιπλέον πληροφορίες. Μια τέτοια πληροφορία είναι η ειδική θερμότητα της κανονικής φάσης. Η ειδική αυτή θερμότητα έχει δυο συνιστώσες. Μια η οποία οφείλεται στα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, και η οποία σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας (εξίσωση 13.31), και μια συνιστώσα που οφείλεται στις ταλαντώσεις, και η οποία για χαμηλές θερμοκρασίες είναι ανάλογη του T^3 (εδ. 16.3). Δηλαδή η ειδική θερμότητα ανά mol είναι

$$c^{(n)} = \frac{3}{2}R\left(\frac{\pi^2}{3}\frac{T}{T_F} + \frac{8}{5}\pi^2\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)\right) = \gamma' T + \gamma'' T^3 \qquad (18.9)$$

όπου

$$\gamma' = \frac{3R}{2}\frac{\pi^2}{3T_F} \quad , \quad \gamma'' = \frac{3R}{2}\frac{8\pi^4}{5}\frac{1}{\Theta_D^3} \qquad (18.10)$$

Κατά συνέπεια από τη σχέση

$$-\frac{\partial^2}{\partial T^2}(\upsilon\Psi(T)) = \frac{c^{(n)}}{T} \qquad (18.11)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

βρίσκουμε

$$\Psi(T) = -\frac{1}{2}\gamma' T^2 - \frac{\gamma''}{12} T^4 + Ta(P) + b(P) \qquad (18.12)$$

Οι συναρτήσεις a(P) και b(P) είναι χωρίς καμιά ιδιαίτερη σημασία και θα παραλειφθούν. Απομένει τώρα να προσδιοριστεί ή τουλάχιστον να περιοριστεί η συνάρτηση $\mathcal{H}_c$ (T). Έχουμε για την εντροπία

$$s^{(s)} - s^{(n)} = -\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{2}(\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}_c^2)\right] = \mathcal{H}_c \frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial T} \qquad (18.13)$$

Επειδή στο απόλυτο μηδέν οι δυο φάσεις συνδέονται με αντιστρεπτή (ισόθερμη) μεταβολή, θα πρέπει σύμφωνα με τον τρίτο θερμοδυναμικό νόμο να ισχύει

$$\lim_{T\to 0}(s^{(s)} - s^{(n)}) = 0 \qquad (18.14)$$

οπότε

$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial T} = 0 \quad , \quad \lim_{T\to 0}\mathcal{H}_c(T) = \mathcal{H}_0 \qquad (18.15)$$

Επίσης, εξ ορισμού για $T = T_c$ το μαγνητικό πεδίο μηδενίζεται στην υπεραγώγιμη φάση, δηλαδή

$$\lim_{T\to T_c}\mathcal{H}_c(T) = 0 \qquad (18.16)$$

Τέλος κατά μήκος της καμπύλης μετατροπής έχουμε μετατροπή φάσης, $s \rightleftarrows n$. Για δοσμένο μαγνητικό πεδίο και πίεση, η θερμοκρασία μεταβάλλεται. Κατά συνέπεια έχουμε μεταβολή τάξης (εντροπίας), η οποία δεν συνοδεύεται από μεταβολή θερμοκρασίας δηλαδή έχουμε ύπαρξη μιας λανθάνουσας θερμότητας ℓ, όπου

$$\ell = T(s^{(s)} - s^{(n)}) = T\mathcal{H}_c \frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial T} \qquad (18.17)$$

Η εξίσωση αυτή, που είναι το ανάλογο της εξίσωσης των Clausius - Clapeyron, μας επιτρέπει να συνάγουμε κάποιες πληροφορίες για τη συνάρτηση $\mathcal{H}_c(T)$ από καθαρά θερμιδομετρικής μετρήσεις. Από την εξίσωση (18.17) βλέπουμε ότι όταν $\mathcal{H}_c = 0$, δηλαδή για $T = T_c$, η λανθάνουσα θερμότητα μηδενίζεται. Κατά συνέπεια η μετατροπή $s \rightleftarrows n$ είναι μετατροπή *ανώτερη της 1ης τάξης.*

Προχωρώντας ανάλογα βρίσκουμε ότι

$$c^{(s)}_{P,\mathcal{H}} - c^{(n)}_{P,\mathcal{H}} = T\frac{\partial}{\partial T}(s^{(s)} - s^{(n)})$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ή

$$c_{P,\mathcal{H}}^{(s)} - c_{P,\mathcal{H}}^{(n)} = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\mathcal{H}_c \frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial T}\right) \qquad (18.18)$$

Υποθέτοντας ότι η εξάρτηση από την πίεση είναι αμελητέα βρίσκουμε

$$\int_0^{T_c} (c_{P,\mathcal{H}}^{(s)} - c_{P,\mathcal{H}}^{(n)})dT = \int_0^{T_c} dT\left(\mathcal{H}_c \frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial T}\right) \qquad (18.19)$$

Το δεξιό μέλος της (18.19) με παραγοντική ολοκλήρωση παίρνει τη μορφή

$$J = T\mathcal{H}_c\left|\frac{d\mathcal{H}_c}{dT}\right|_0^{T_c} - \int_0^{T_c} \mathcal{H}_c d\mathcal{H}_c = T\mathcal{H}_c\left|\frac{d\mathcal{H}_c}{dT}\right|_0^{T_c} - \left|\frac{1}{2}\mathcal{H}_c^2\right|_0^{T_c}$$

Ο πρώτος προσθετέος του δεξιού μέλους, λόγω των εξισώσεων (18.15) και (18.16) μηδενίζεται. Κατά συνέπεια παίρνουμε

$$\int_0^{T_c} (c_{P,\mathcal{H}}^{(s)} - c_{P,\mathcal{H}}^{(n)})dT = \frac{1}{2}\mathcal{H}_0^{\,2}, \quad \mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_c(0) \qquad (18.20)$$

ή

$$\mathcal{H}_0 = \left\{2\int_0^{T_0} (c_{P,\mathcal{H}}^{(s)} - c_{P,\mathcal{H}}^{(n)})dT\right\}^{1/2} \qquad (18.21)$$

Είναι αξιοσημείωτο ότι βασικές ηλεκτρομαγνητικές ποσότητες, όπως $\mathcal{H}_0$, $\mathcal{H}_c(T_c)$ $d\mathcal{H}_c/dT|_{T=Tc}$ και $d/dT|\mathcal{H}_c(d\mathcal{H}_c/dT)|$ μπορούν να υπολογιστούν και από θερμοδυναμικές μετρήσεις, μέσα από τις σχέσεις (18.17), (18.18) και (18.21). Και μάλιστα η συμφωνία μεταξύ των δυο αυτών ειδών μετρήσεων είναι πολύ καλή. Έτσι μπορεί να κατασκευαστεί η συνάρτηση $\mathcal{H}_c = \mathcal{H}_c(T)$. Χονδρικά η συνάρτηση αυτή παίρνει τη μορφή

$$\mathcal{H}_c = \mathcal{H}_0\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \qquad (18.22)$$

Ποια είναι όμως τα πειραματικά δεδομένα; Οι ειδικές θερμότητες $c_{P,\mathcal{H}}^{(s)}$ και $c_{P,\mathcal{H}}^{(n)}$ για το Nb δείχνονται στο σχήμα 18.3. Μελέτες υπεραγωγών με σκέδαση ακτινών –Χ και σύγκριση των δεδομένων με τα αντίστοιχα των κανονικών μετάλλων δείχνουν ότι δεν υπάρχει αλλαγή κρυσταλλικής δομής. Κατά συνέπεια περιμένουμε να υπάρχει και η πλεγματική συνιστώσα στην υπεραγώγιμη φάση. Η εξ. (16.28) δίνει

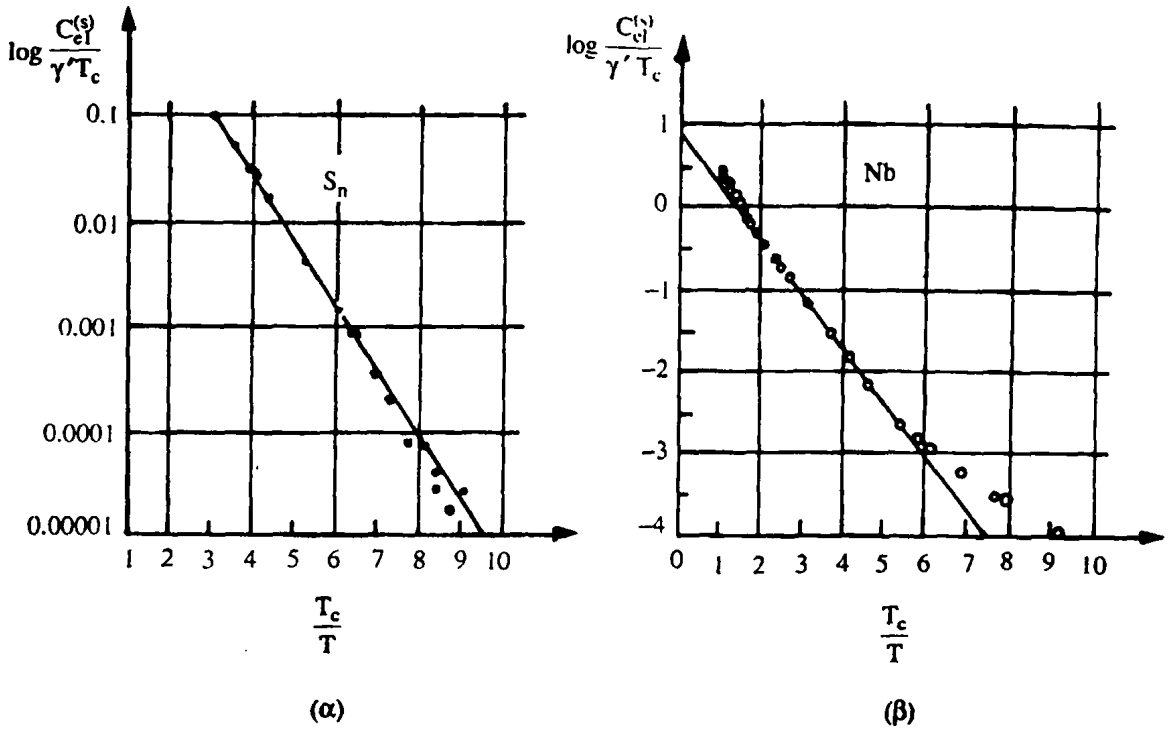
$$c_{\pi\lambda.}^{(s)} = \frac{12}{5}R\pi^4\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Έτσι η ηλεκτρονική συνιστώσα θα είναι

$$c_e^{(s)} = c_{P,\mathcal{H}}^{(s)} - c_{\pi\lambda.}^{(s)} \qquad (18.23)$$

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δείχνονται στο σχήμα 18.4. Από το σχήμα



Σχήμα 18.4 Γραφική παράσταση της ποσότητας $C_e^{(s)}/\gamma' T$ σε λογαριθμική κλίμακα σα συνάρτηση της T_c/T για Sn(α) και Nb(β).
(Sn: H.R.O'Neal, and N.E. Phillips, 1965. Nb: H.A. Leupold and H.A. Boorse, 1964).

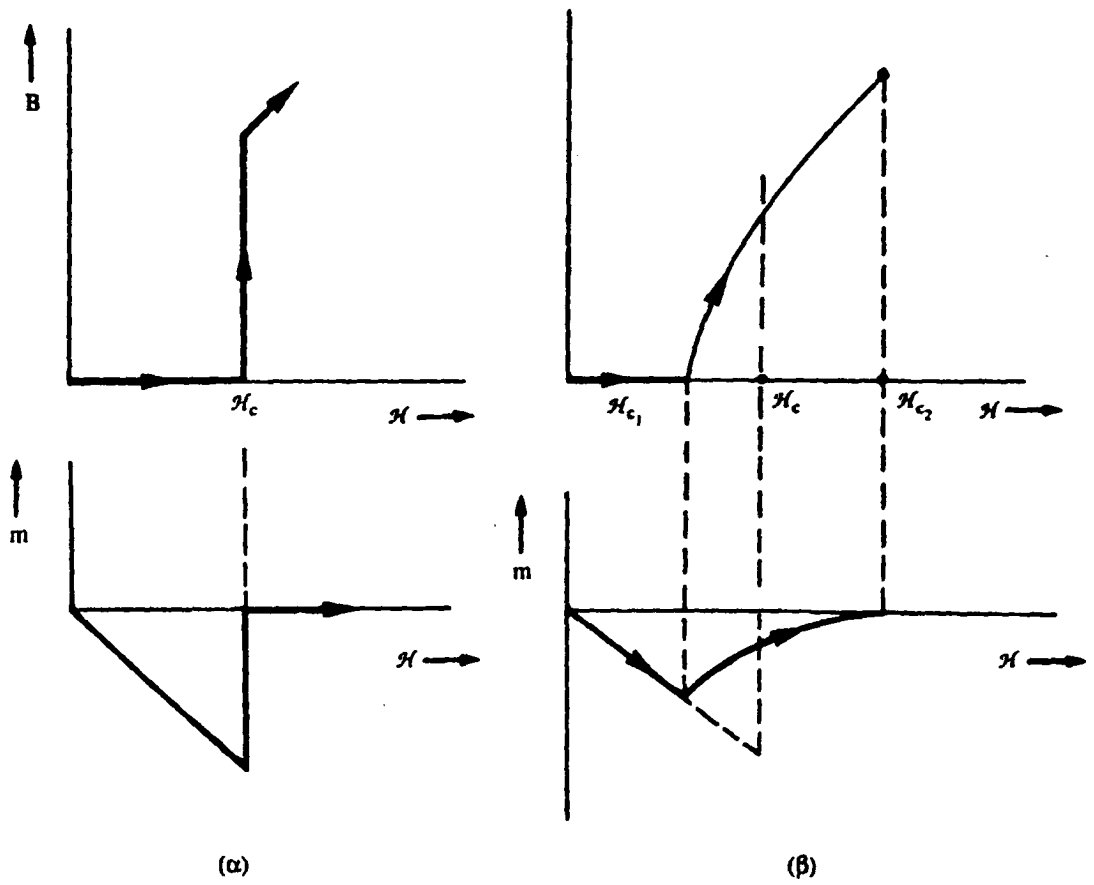
αυτό φαίνεται, με την πιθανή εξαίρεση των σημείων που βρίσκονται στα πέρατα των καμπυλών, ότι η ειδική ηλεκτρονική θερμότητα των υπεραγωγών παίρνει τη μορφή

$$c_e^{(s)} \approx a\, T_c\, e^{-b(T_c/T)} \qquad (18.24)$$

Η σχέση αυτή επιβάλει περιορισμούς πάνω στην συνάρτηση $\mathcal{H}_c(T)$ μέσω των εξισώσεων (18.23), (18.12) και (18.8β). Συγκρίνοντας την (18.24) με την εξίσωση (6.51) του Shottky αντιλαμβανόμαστε ότι υποδηλώνει την ύπαρξη ενός ενεργειακού χάσματος. Οι θεωρητικές επομένως προσπάθειες για την κατανόηση στράφηκαν προς την κατεύθυνση της κατανόησης και της πρόβλεψης του παραπάνω χάσματος. Πριν, όμως, προχωρήσουμε στη θεωρητική μελέτη θα περιγράψουμε τη συμπεριφορά των υπεραγωγών τύπου - II και μερικές ακόμη εφαρμογές της υπεραγωγιμότητας.

18.3. Υπεραγωγοί τύπου - ΙΙ

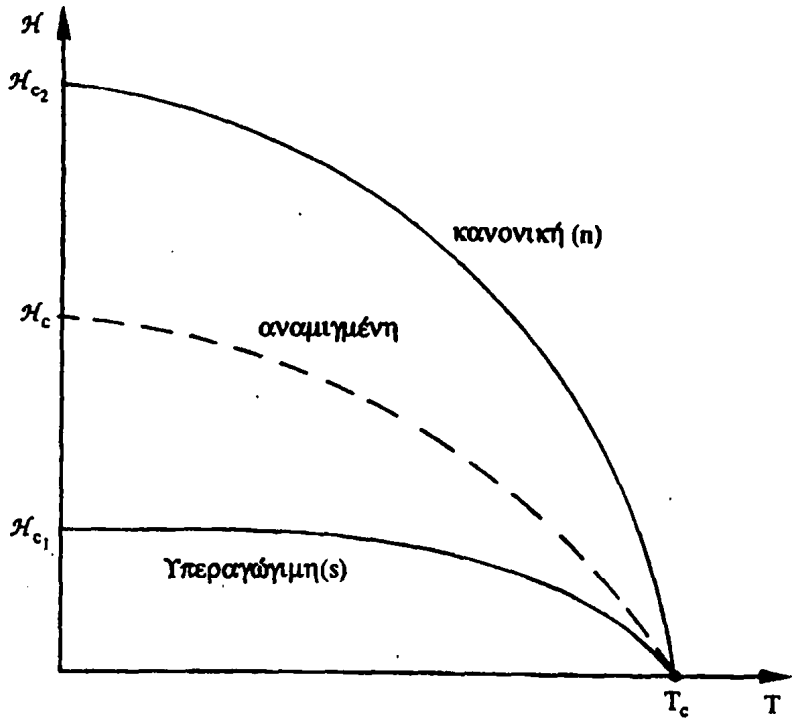
Υπάρχουν και υπεραγώγιμα υλικά τα οποία αποκλίνουν από την απλή περιγραφή των εξισώσεων (18.1) και (18.2) και το διάγραμμα του σχήματος (18.2). Τα υλικά αυτά καλούνται υπεραγωγοί τύπου - ΙΙ και η συμπεριφορά τους δείχνεται στο σχήμα 18.5.



Σχήμα 18.5 Σύγκριση της συμπεριφοράς των υπεραγωγών τύπου Ι (α) και ΙΙ (β). Δείχνεται η μαγνήτιση και το Β ως συνάρτηση του $\mathcal{H}$.

Η καταστατική συμπεριφορά του σχήματος (18.5β) οδηγεί σε μια εξάρτηση της $\mathcal{H}_c = \mathcal{H}_c(T)$ η οποία παριστάνει στο σχήμα (18.6). Για σημεία που βρίσκονται στο εσωτερικό της καμπύλης $\mathcal{H}_{c_1}(T)$ έχουμε την υπεραγώγιμη φάση (s). Για σημεία που βρίσκονται έξω από την καμπύλη $\mathcal{H}_{c_2}(T)$ έχουμε μόνο την κανονική φάση (n). Μεταξύ των δυο καμπυλών έχουμε την αναμιγμένη φάση. Στην τελευταία περιοχή υπάρχουν και υπεραγώγιμα τμήματα και κανονικά τμήματα. Έχουμε λοιπόν και εδώ αγωγή χωρίς αντίσταση.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 18.6 Η μετατροπή s $\rightleftarrows$ n υπεραγωγών τύπου - II κάτω από ένα δοσμένο μαγνητικό πεδίο $\mathcal{H}$ λαβαίνει χώρα σε δοσμένη θερμοκρασία. Ξεκινάει από ένα πεδίο $\mathcal{H}_{c_1} < \mathcal{H}_c$ και καταλήγει σε ένα πεδίο $\mathcal{H}_{c_2} > \mathcal{H}_c$.

Η περίπτωση των υπεραγωγών τύπου - II είναι πολύ ενδιαφέρουσα, επειδή η περιοχή μεταξύ των δυο καμπυλών είναι πολύ εκτεταμένη. Κατά συνέπεια οι υπεραγώγιμες ιδιότητες διατηρούνται ακόμη και σε πολύ μεγάλα επίπεδα πεδία (μέχρι $\mathcal{H} = 2 \cdot 10^5$ Oe = 20A/m. Κατά συνέπεια, επειδή δεν υπάρχουν απώλειες μπορεί σ' έναν υπεραγώγιμο δακτύλιο να κυκλοφορεί ρεύμα ακόμη και επί 100.000 χρόνια χωρίς να απαιτείται εξωτερική πηγή.

Το φαινόμενο αυτό, αν και μακροσκοπικό, είναι καθαρά κβαντικό. Είναι το ανάλογο, σε μακροσκοπική κλίμακα, της αέναης κίνησης των ηλεκτρονίων στις στοιβάδες ενός πελώριου ατόμου.

Καθώς είδαμε στο εδάφιο 18.1, το ρεύμα στην υπεραγώγιμη φάση σχετίζεται με το διανυσματικό δυναμικό με τη σχέση

$$\mathbf{J} = -\Lambda \mathbf{A},\ \Lambda = \frac{e^2}{m_e} n \qquad (18.25)$$

Αγνοώντας το ρεύμα μετατόπισης ($\partial \mathbf{E} / \partial t \equiv 0$) έχουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} \quad \text{ή} \quad \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = -\mu_0 \Lambda \mathbf{A} \tag{18.26}$$

Έχοντας επιλέξει το διανυσματικό δυναμικό ώστε

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

(βαθμίδα Lorentz όταν $(\partial\Phi/\partial t = 0)$ βρίσκουμε

$$\nabla^2 \mathbf{A} = k^2 \mathbf{A} \quad , \quad k = \sqrt{\mu_0 \frac{e^2}{m_e} n} \tag{18.27}$$

Αν θεωρήσουμε ένα ευθύγραμμο σύρμα, αν δηλαδή

$$\mathbf{A} = A\hat{e}_3$$

και συμβολίσουμε με y την απόσταση από την επιφάνεια του αγωγού, η σχέση (18.27) γράφεται

$$\frac{d^2 A}{dy^2} - k^2 A = 0 \quad \text{ή} \quad A = ce^{-k|y|} \tag{18.28}$$

Δηλαδή το διανυσματικό δυναμικό, και κατ' επέκταση το μαγνητικό πεδίο, πέφτει εκθετικά από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του αγωγού. Σε απόσταση

$$\lambda = \frac{1}{k} = \sqrt{\frac{m_e}{\mu_0 e^2 n}} \tag{18.29}$$

έχει πέσει στο 1/e της τιμής του. Αν ρ είναι η πυκνότητα του κρυστάλλου, A ο ατομικός αριθμός του υλικού και m_p η μάζα του πρωτονίου, τότε

$$n = \frac{N}{V} = \frac{\rho}{A m_p}$$

Επίσης

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \alpha\, 4\pi\, \varepsilon_0$$

όπου α η σταθερά της υπέρλεπτης υφής ($\alpha \approx 1/137$). Άρα

$$\lambda = \sqrt{\frac{m_e c^2}{\hbar c} \frac{1}{4\pi\alpha} \frac{A m_p}{\rho}} \tag{18.30}$$

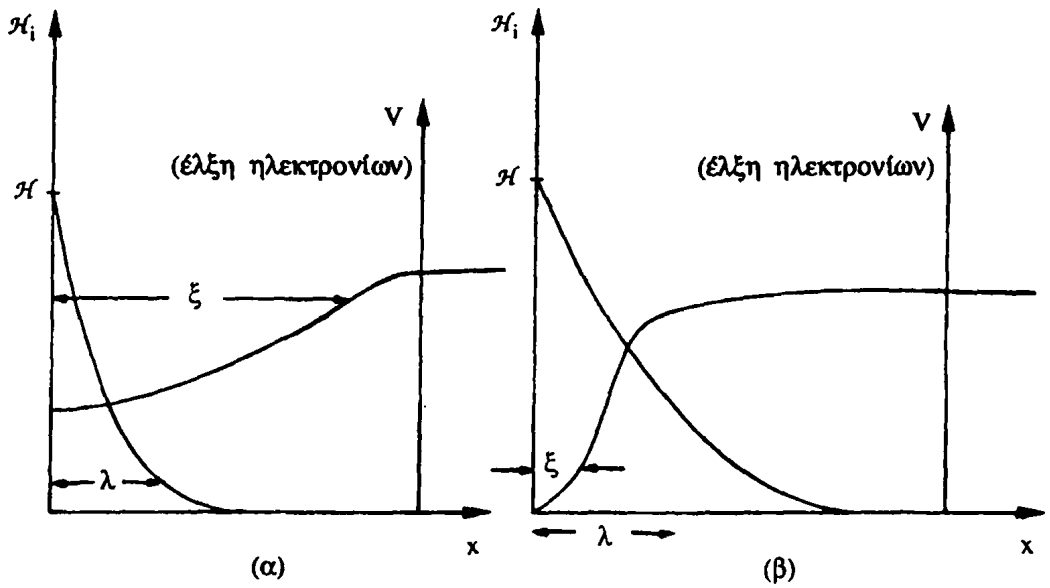
Για το αντιμόνιο έχουμε $\rho = 7.4\ \text{gr/cm}^3$ και $A \approx 119$. Οπότε βρίσκουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\lambda = 2.5 \times 10^{-6}\ \text{cm}$$

Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην πειραματική τιμή. Αποκλίσεις βέβαια είναι κατανοητές, μιας και τα ηλεκτρόνια δεν είναι εντελώς ελεύθερα και κατά συνέπεια το Λ αποκλίνει από την τιμή ne^2 / m_e.

Η πιο πάνω θεώρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το Λ έχει την ίδια τιμή και για τους δυο τύπους υπεραγωγών. Σε τι οφείλεται λοιπόν η διαφορά στην συμπεριφορά των δυο τύπων; Καθώς θα δούμε πιο κάτω, τα υπεραγώγιμα ηλεκτρόνια είναι ζεύγη ηλεκτρονίων (ζεύγη Cooper). Η διαφορά λοιπόν είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τέτοιων ζευγών. Μια άλλη ποσότητα που παίζει σημαντικό ρόλο στη διαφορά είναι το λεγόμενο μήκος συμφωνίας ξ (coherence length), δηλαδή η τυπική απόσταση αλληλεπίδρασης δυο τέτοιων ζευγών. Για τους υπεραγωγούς τύπου -I ισχύει $\lambda << \xi$, ενώ για τους υπεραγωγούς τύπου-II ισχύει $\lambda >> \xi$, όπως δείχνουμε στο σχήμα 18.7.



Σχήμα 18.7 Δείχνουμε τη μεταβολή του μαγνητικού πεδίου $\mathcal{H}$ και της ισχύος της ελκτικής δύναμης μεταξύ δυο ζευγαριών ηλεκτρονίων όπως και των χαρακτηριστικών παραμέτρων λ και ξ για υπεραγωγούς τύπου – I (α) και υπεραγωγούς τύπου – II (β).

Η παράμετρος ξ δίνει και τη μέση ελεύθερη διαδρομή των ζευγών ηλεκτρονίων. Όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι μικρή τότε η συχνότητα των συγκρούσεων είναι μεγαλύτερη. Είναι δυνατόν (δημιουργώντας κρυσταλλικές παραμορφώσεις, εισάγοντας ακαθαρσίες ή δημιουργώντας κατάλληλα μίγματα ή λεπτά φιλμ στην επιφάνεια των αγωγών) να επηρεάσει κανείς τόσο την παράμετρο λ όσο και την παράμετρο ξ ταυτόχρονα. Έτσι μπορεί κανένας ταυτόχρονα να μειώσει το μήκος συμφωνίας ξ και να αυξήσει το βάθος διείσδυσης λ, δηλαδή να δημιουργήσει υπεραγωγούς τύπου–II.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το βασικό θέμα όμως που παραμένει είναι: Τι διαφοροποιεί τον κανονικό αγωγό που υπακούει στον νόμο του Ohm

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$$

από τον υπεραγωγό που υπακούει στη σχέση

$$\mathbf{J} = -\Lambda \mathbf{A}$$

Από την κβαντομηχανική ξέρουμε ότι η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από τη σχέση

$$\mathbf{J} = -\frac{q}{2m_e}(\Psi^* (\mathbf{p}_{\kappa\alpha\nu}\Psi) + \Psi (\mathbf{p}_{\kappa\alpha\nu}\Psi)^*) \qquad (18.31)$$

όπου $\mathbf{p}_{\kappa\alpha\nu}$ είναι η κανονική ορμή. Η ποσότητα αυτή δίνεται από τη σχέση

$$\mathbf{p}_{\kappa\alpha\nu} = \mathbf{p} + e\mathbf{A} \qquad (18.32)$$

όπου $\mathbf{p}$ η συνηθισμένη ορμή και $\mathbf{A}$ το διανυσματικό δυναμικό. Άρα, αν θέσουμε $\mathbf{p} = (h/i)\nabla$ βρίσκουμε

$$\mathbf{J} = -\frac{q}{2m_e}\left[\Psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\nabla + q\mathbf{A}\right)\Psi\right] + \Psi\left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla + q\mathbf{A}\right)^*\Psi^*\right]$$

ή

$$\mathbf{J} = -\frac{q}{2m_e}\frac{\hbar}{i}[\Psi^* (\nabla\Psi) - \Psi (\nabla\Psi^*)] - \frac{q^2}{m_e}\mathbf{A}\Psi\Psi^* \qquad (18.33)$$

Υποθέτοντας ότι η ψ είναι της μορφής

$$\psi = \psi_0 e^{i\Theta(r)}$$

όπου $\Theta(\mathbf{r})$ είναι μια πραγματική συνάρτηση, βρίσκουμε ότι

$$\mathbf{J} = -\frac{q}{m_e} n [\hbar \nabla\Theta + q\mathbf{A}] \quad , \quad n = |\Psi_0|^2 \qquad (18.34)$$

Απουσία μαγνητικού πεδίου ($A = 0$) η φάση Θ είναι σταθερή. Κατά συνέπεια

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\mathbf{J} = 0 \qquad (18.35a)$$

Παρουσία μαγνητικού πεδίου και με την προϋπόθεση ότι η κυματοσυνάρτηση είναι αρκετά «σκληρή», δηλαδή δεν αλλάζει αρκετά υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου ($\psi = \psi_0$), βρίσκουμε ότι

$$\mathbf{J} = -\frac{q^2}{m_c}\, n\, \mathbf{A} \qquad (18.35b)$$

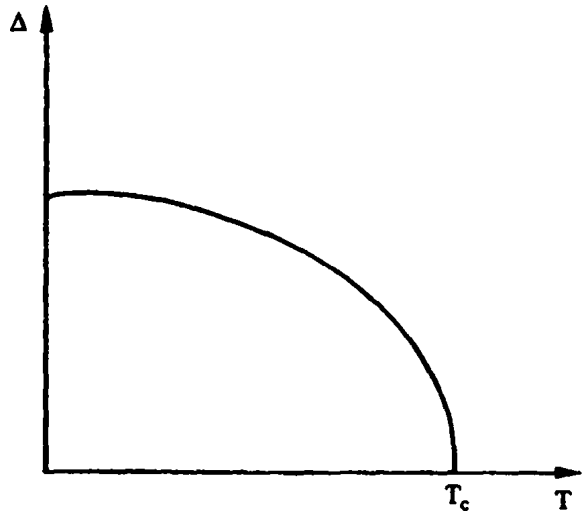
Κάτω από ποιες προϋποθέσεις τώρα η κυματοσυνάρτηση ψ_0 είναι σκληρή; Παρουσία του διανυσματικού δυναμικού, δηλαδή όταν υπάρχει αλληλεπίδραση με το μαγνητικό πεδίο, έχουμε

$$\psi = \psi_0 + \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \psi_k | H | \psi_0 \rangle}{E_k - E_0}\, \psi_k \qquad (18.36)$$

όπου E_0 είναι η ενέργεια της βασικής κατάστασης και E_k η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης. Δηλαδή για να έχουμε $\psi \approx \psi_0$ θα πρέπει η διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής και της πρώτης διεγερμένης κατάστασης να είναι μεγάλη (ενεργειακό χάσμα). Καταλήγουμε δηλαδή στο ίδιο συμπέρασμα με εκείνο που υπαγορεύει η μορφή της ειδικής θερμότητας του υπεραγωγού.

18.4. Το ενεργειακό χάσμα – Ποιοτική εξήγηση του ενεργειακού χάσματος

Είδαμε παραπάνω ότι η αγωγιμότητα συνδέεται με την ύπαρξη ενός ενεργειακού χάσματος μεταξύ της βασικής και της διεγερμένης κατάστασης. Το μέγεθος του χάσματος προκύπτει τόσο από μετρήσεις της ειδικής θερμότητας όσο και πιο άμεσα από πειράματα με μικροκύματα. Και μάλιστα μπορεί να βρεθεί η εξάρτησή του από την θερμοκρασία (σχ. 18.8).



Σχήμα 18.8 Το ενεργειακό χάσμα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Έτσι, όπως δείχνει και το σχήμα 18.8, βρίσκουμε ότι το ενεργειακό χάσμα ελαττώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνει. Τυπική τιμή του χάσματος είναι $\Delta \approx 10^{-3}$ eV. Σε σύγκριση με τις ενεργειακές στάθμες του δυναμικού Coulomb (~1 eV) είναι πολύ μικρό. Άρα δεν μπορεί να είναι υπεύθυνη γι' αυτό η δύναμη Coulomb. Επίσης οι γνωστές αλληλεπιδράσεις μεταξύ σπιν (σπιν-σπιν αλληλεπίδραση ή αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς) δεν είναι υπεύθυνες για την υπεραγωγιμότητα. Ο λόγος είναι ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές δεν αλλάζουν από ισότοπο σε ισότοπο, ενώ αντίθετα η θερμοκρασία T_c αλλάζει.

Το ενεργειακό χάσμα που ψάχνουμε να βρούμε θα πρέπει να είναι αποτέλεσμα πολλών συνεισφορών (αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίων), κάθε μια από τις οποίες είναι πολύ ασθενής. Πώς μπορεί όμως να προκύψει κάτι τέτοιο;

Ας υποθέσουμε ότι στο χώρο Hilbert που περιγράφει τις καταστάσεις των ηλεκτρονίων έχουμε ένα πλήρες σύστημα συναρτήσεων φ_i , i = 1, 2, ..., N. Στην πραγματικότητα ο χώρος είναι απείρων διαστάσεων, αλλά υποθέτουμε ότι για αρκετά μεγάλο N προσεγγίζεται από έναν χώρο πεπερασμένων διαστάσεων. Η συνάρτηση Hamilton του συστήματος γράφεται

$$H = H_0 + V \qquad (18.37)$$

όπου H_0 είναι ο μονοσωματιακός τελεστής και V η αλληλεπίδραση. Στην πιο πάνω βάση ο τελεστής Hamilton παίρνει τη μορφή ενός ερμιτιανού πίνακα με στοιχεία

$$H_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij} + \upsilon_{ij} \quad , \quad i, j = 1, 2, ..., N \qquad (18.38)$$

όπου

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | H_0 | \varphi_i \rangle \quad , \quad \upsilon_{ij} = \langle \varphi_i | V | \varphi_j \rangle \qquad (18.39)$$

Οι ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις βρίσκονται διαγωνιοποιώντας τον πίνακα H_{ij}, δηλαδή οι ιδιοσυναρτήσεις είναι οι

$$\psi_k = \sum_i C_i^{(k)} \varphi_i \qquad (18.40)$$

όπου $C_i^{(k)}$ είναι το ιδιοδιάνυσμα που αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή E_k. Ας θεωρήσουμε τώρα την ειδική περίπτωση που

$$\varepsilon_i = \varepsilon \quad , \quad \upsilon_{ij} = -\upsilon < 0 \qquad (18.41)$$

δηλαδή τα ε_i και υ_{ij} είναι ανεξάρτητα των i και j. Τότε μια κυματοσυνάρτηση είναι η

$$C_i^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad , \quad i = 1, 2, ..., N \quad \text{ή} \quad \xi^0 = (1, 1, 1, ..., 1) \qquad (18.42)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ή

$$\psi^0 = \frac{1}{\sqrt{N}} (\varphi_1 , \varphi_2, \ldots \varphi_N)$$

με ιδιοτιμή

$$E_0 = \varepsilon - \upsilon N \qquad (18.43)$$

Οι υπόλοιπες ιδιοτιμές είναι ίσες με ε με ιδιοδιανύσματα που δεν ορίζονται μονοσήμαντα. Θα πρέπει να είναι κάθετα στο ξ_0 και κατά συνέπεια θα έχουν τόσο θετικές όσο και αρνητικές προβολές.

Κατά συνέπεια για το ενεργειακό χάσμα θα έχουμε

$$\Delta_k = E_k - E_0 = N\upsilon \equiv \Delta \quad , \quad k = 1, 2, \ldots, N-1 \qquad (18.44)$$

δηλαδή ακόμη και για πολύ μικρό υ το χάσμα μπορεί να γίνει μεγάλο για αρκετά μεγάλο N. Η προκύπτουσα έλξη ανάμεσα στα ηλεκτρόνια ενός ζεύγους υπερισχύει της άπωσης Coulomb. Το βασικό ερώτημα είναι: Ποια είναι η κατάλληλη βάση φ_i ώστε να ισχύει η εξίσωση (18.41); Με ποιο μηχανισμό προκύπτει η αλληλεπίδραση $\upsilon_{ij} = -\upsilon$;

Απάντηση στο ερώτημα αυτό έδωσε, καθώς ήδη αναφέραμε, η μεγαλοφυΐα των Barden, Cooper και Schrieffer* (Η προκύπτουσα θεωρία είναι γνωστή σα θεωρία BCS από τα αρχικά των ονομάτων τους).

Η ελκτική αλληλεπίδραση $-\upsilon$ ($\upsilon > 0$) μεταξύ δυο ηλεκτρονίων είναι αποτέλεσμα της αμοιβαίας αλληλεπίδρασής τους με το κρυσταλλικό πλέγμα**. Αυτό μπορεί να φανεί ποιοτικά ως εξής: Ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στο κρυσταλλικό πλέγμα των ιόντων παραμορφώνει τα ιόντα ώστε να πλησιάζουν κάπως. Αυτή η «συμπύκνωση» των ιόντων ενεργεί σαν νόμος έλξης για κάποιο άλλο ηλεκτρόνιο. Έτσι ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόνια εμφανίζεται μια μικρή έλξη. Η έλξη αυτή έχει την ίδια τιμή (σημείο και απόλυτη τιμή) αν τα δυο ηλεκτρόνια έχουν αντίθετη ρμή και αντίθετο σπιν, δηλαδή

$$\varphi_i \equiv | \mathbf{p}_i , \mathbf{s}_Z^{(i)} , -\mathbf{p}_i , -\mathbf{s}_Z^{(i)} \rangle$$

Τέτοια ζεύγη ηλεκτρονίων συνεργάζονται εποικοδομητικά. Το ζεύγος των ηλεκτρονίων έχουν ακέραιο σπιν, και κατά συνέπεια τα διάφορα ζεύγη μπορούν να καταλάβουν την ίδια κατάσταση, δηλαδή να συγχρονιστούν, ώστε να δημιουργήσουν μια κυματοσυνάρτηση ξ_0 η οποία είναι σύμφωνη (όλες οι προ-

* J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175.

** Δυο άνθρωποι επάνω σε ένα σουμιέ ενός κρεβατιού αισθάνονται την τάση να πέσουν ο ένας πάνω στον άλλο, ως συνέπεια της αλληλεπίδρασης του καθενός με τα ελατήρια του σουμιέ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

βολές έχουν το ίδιο σημείο) και εκτείνεται σε μεγάλες αποστάσεις. Το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας οδηγεί την κβαντομηχανική σε μακροσκοπική κλίμακα! Δημιουργεί επίσης το χάσμα Δ ακόμη κι όταν η αλληλεπίδραση υ είναι απειροστή.

Υπάρχουν λοιπόν ζεύγη ηλεκτρονίων μέσα σ' έναν υπεραγώγιμο κρύσταλλο τα οποία χορεύουν χωρίς τριβή. Ο Robert Schrieffer, με την παροιμιώδη του παραστατικότητα συνήθιζε να λέει πως: «Η κατάσταση μοιάζει με έναν χορό που υπάρχουν ζευγάρια. Τα ζευγάρια χορεύουν ένα ξέφρενο βαλς. Σε κάθε στροφή αλλάζουν οι ντάμες! Όταν πάψουν να υπάρχουν ως ζευγάρια (όταν π.χ. ανέβει η θερμοκρασία ή αυξηθεί το μαγνητικό πεδίο που δημιουργεί ο χορός των φορτίων) αρχίζουν να εμφανίζονται τριβές. Η υπεραγωγιμότητα πάει περίπατο!».

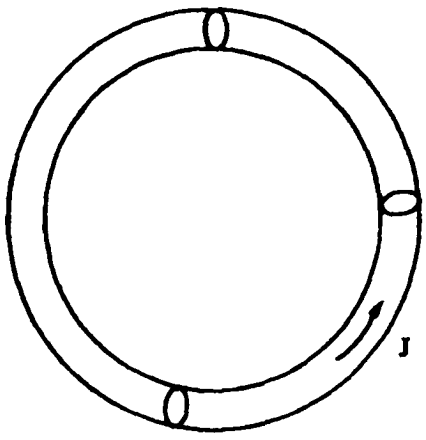
18.5. Κβαντικά και κυματικά φαινόμενα σε υπεραγωγούς – Φαινόμενο Josephson

Είδαμε στο εδάφιο 18.1 ότι μετρήσεις σε υπεραγωγούς επιβεβαίωσαν την κβάντωση της μαγνητικής ροής, δηλαδή

$$\Phi = n\Phi_0 \quad , \quad \Phi_0 = \frac{h}{2e} = \pi \sqrt{\frac{\hbar c}{\alpha}}\, 10^{-7}$$

όπου n = ακέραιος. Η συνθήκη αυτή είναι άμεση συνέπεια της εξίσωσης (18.34). Ας θεωρήσουμε ένα λεπτό υπεραγώγιμο βρόχο κυκλικού σχήματος, όπως δείχνει το σχήμα 18.9. Θα έχουμε τότε

$$\int_c \mathbf{J} \cdot d\ell = -\frac{q}{m_e}\, n \int_c (\hbar \nabla \Theta + 2q\mathbf{A}).\, d\ell$$



Σχήμα 18.9 Κυκλικός υπεραγώγιμος βρόχος διαρρεόμενος με ρεύμα J.

Αλλά επειδή $\mathbf{J} = -\Lambda\mathbf{A}$ και το **A** δεν διεισδύει στο εσωτερικό έχουμε $\mathbf{J} = 0$ κατά μήκος του δρόμου ολοκλήρωσης. Δηλαδή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\int_c \mathbf{J} \cdot d\ell = 0$$

και

$$\int_c h \nabla \Theta \cdot d\ell = -2q \int_c \mathbf{A} \cdot d\ell$$

Η ύπαρξη του βρόχου, δηλαδή σχήματος που έχει την τοπολογία τοροειδούς, είναι απαραίτητη υπόθεση για να έχει κανείς $n \neq 0$. Αλλά θα έχουμε

$$\int_c \mathbf{A} \cdot d\ell = \int (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot \hat{n}\, dS = \int \mathbf{B} \cdot \hat{n}\, dS = \Phi \qquad (18.45)$$

και

$$\int_c h \nabla \Theta \cdot d\ell = h\,(\Theta_f - \Theta_i) \qquad (18.46a)$$

Αλλά επειδή η συνάρτηση $\Psi = \Psi_0 e^{i\Theta}$ θα πρέπει να είναι μονότιμη θα ισχύει

$$\Theta_f - \Theta_i = -2\pi\ell \quad , \quad \ell = \text{ακέραιος} \qquad (18.46b)$$

Δηλαδή τελικά θα έχουμε

$$h\ell = 2q\Phi$$

ή

$$\Phi = \frac{h}{2e}\,\ell \qquad (18.46c)$$

Το κβάντο μαγνητικής ροής είναι το

$$\Phi_0 = \frac{h}{2q} \quad \text{(MKSA)} \qquad (18.46d)$$

Καθώς έχουμε ήδη αναφέρει, αυτό έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά*.

Μία άλλη διάταξη υπεραγωγών είναι η σύνδεση (επαφή) Josephson (Josephson 1962). Αυτή είναι ένα λεπτό στρώμα μονωτικού υλικού μεταξύ δυο υπεραγωγών, όπως δείχνει το σχήμα 18.10. Το μονωτικό είναι αρκετά λεπτό ώστε να μην επηρεάζει αισθητά την συμπεριφορά των υπεραγωγών, πλην όμως επιτρέπει την επικοινωνία τους, δηλαδή δεν διακόπτεται η ηλεκτρική ροή. Στην περιοχή αυτή του μονωτικού μπορούμε να μετρήσουμε τα υπάρχοντα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία. Σε μια τέτοια διάταξη ο Josephson προέβλεψε ότι το υπεραγώγιμο ρεύμα παίρνει τη μορφή «εναλλασσόμενου ρεύματος»

* B. S. Deaver, Jr and N. M. Fairbank, Phys. Rev 7 (1961) 43.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Σχήμα 18.10 Επαφή δυο υπεραγωγών μέσω ενός λεπτού μονωτικού, στα άκρα του οποίου εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού V.

$$J_s = J_0 \sin\delta \qquad (18.47)$$

όπου

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2eV}{h}$$

όπου V είναι η διαφορά δυναμικού στα άκρα του μονωτικού στρώματος.

Για την παραγωγή της εξίσωσης (18.47) θα ξεκινήσουμε από την εξίσωση Schrodinger για κάθε τμήμα της επαφής, δηλ.

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi_i}{\partial t} = E_i\,\psi_i\,, \quad i = 1, 2 \qquad (18.48)$$

Λόγω του μονωτικού οι εξισώσεις αυτές τροποποιούνται ως εξής:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi_1}{\partial t} = E_1\,\psi_1 + M_{12}\,\psi_2$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi_2}{\partial t} = E_2\,\psi_2 + M_{21}\,\psi_1 \qquad (18.49)$$

Ας υποθέσουμε ότι η σύζευξη είναι πραγματική, δηλαδή

$$M_{12} = M_{21}^* = \alpha \qquad (18.50a)$$

Στην περίπτωση που η σύζευξη είναι μιγαδική, η αντιμετώπιση είναι ανάλογη. Η περίπτωση αυτή αφήνεται σαν άσκηση στον αναγνώστη. Αν υπάρχει διανυσματικό δυναμικό στη σύζευξη τότε

$$\alpha \rightarrow \alpha + \alpha_0\, e^{i\,(2A\Delta x/\hbar)} \qquad (18.50b)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου το x είναι κάθετο στην επιφάνεια επαφής. Γράφοντας

$$\psi_i = \sqrt{\rho_i}\, e^{i\Theta_i}, \quad i = 1,2 \qquad (18.51)$$

όπου Θ_1 και Θ_2 πραγματικές συναρτήσεις του χρόνου οι εξισώσεις (18.49) μας δίνουν

$$-\hbar \frac{\partial \Theta_1}{\partial t} = E_1 + \alpha \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \cos(\Theta_2 - \Theta_1) \qquad (18.52a)$$

$$-\hbar \frac{\partial \Theta_2}{\partial t} = E_2 + \alpha \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \cos(\Theta_1 - \Theta_2) \qquad (18.52b)$$

$$-\hbar \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = 2\alpha \sqrt{\rho_1 \rho_2} \cos(\Theta_2 - \Theta_1) \qquad (18.52c)$$

$$-\hbar \frac{\partial \rho_2}{\partial t} = 2\alpha \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin(\Theta_2 - \Theta_1) = -\hbar \frac{\partial \rho_1}{\partial t} \qquad (18.52d)$$

Το ρεύμα θα είναι ανάλογο της ποσότητας $\partial\rho_1 / \partial t$, δηλαδή

$$I = -C \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = C \frac{2\alpha\sqrt{\rho_1 \rho_2}}{h} \sin(\Theta_2 - \Theta_1) \qquad (18.53)$$

όπου

$$\frac{d(\Theta_2 - \Theta_1)}{dt} \cong -\frac{E_2 - E_1}{h} = -\frac{qV}{\hbar} = \frac{2eV}{\hbar} \qquad (18.54)$$

(q = –2e είναι το φορτίο του ζεύγους των ηλεκτρονίων). Δηλαδή, τελικά, αν η τάση είναι σταθερή (V = σταθ.) παίρνουμε

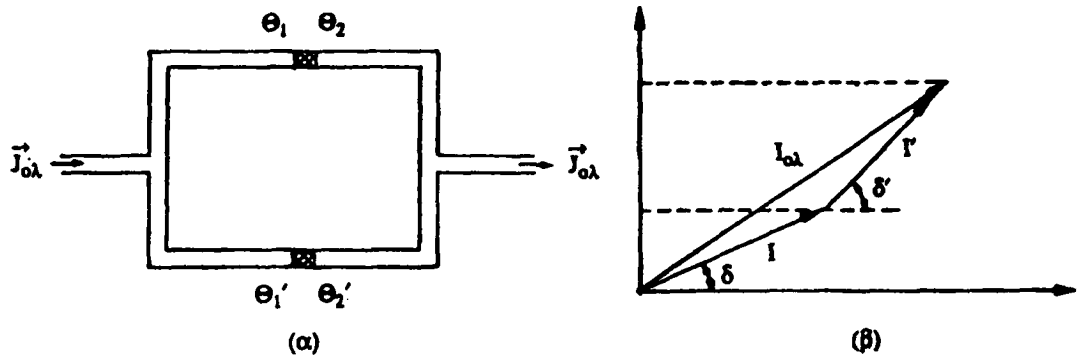
$$I = I_0 \sin(\omega t + \delta_0) \quad , \quad \omega = \frac{2eV}{\hbar} \qquad (18.55)$$

Το υπεραγώγιμο ρεύμα μεταβάλλεται περιοδικά με τον χρόνο, παρόλο που η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τάση V είναι συνεχής. Η εξίσωση (18.55) έχει πολύ μεγάλη σημασία*, επειδή επιτρέπει την ακριβή μέτρηση του λόγου e/h, και κατά συνέπεια της σταθεράς $\alpha = (e^2/hc)\,(1/4\pi\varepsilon_0)$, από μετρήσεις των ω και V. Επίσης τέτοιες συσκευές επιτρέπουν τον προσδιορισμό πρότυπων τάσεων όπως και του πρότυπου Volt. Επειδή η τάση εξαρτάται από την θερμοκρασία, τέτοιες συσκευές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως ευαίσθητα και ακριβή θερμόμετρα ακόμη και για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι μερικά χιλιοστά πάνω από το απόλυτο μηδέν).

Ας υποθέσουμε τώρα ότι έχουμε δυο επαφές, όπως δείχνει το σχήμα 18.11α. Τότε προφανώς



Σχήμα 18.11 Δυο επαφές Josephson (α) και το φασικό διάγραμμα στο μιγαδικό επίπεδο του ολικού ρεύματος (β).

$$I = I + I' = I_0\,(\sin\delta + \sin\delta') = I_0\,\mathrm{Im}\,(e^{i\delta} + e^{i\delta'}) \qquad (18.56)$$

όπου $\delta = \Theta_2 - \Theta_1$, $\delta' = \Theta_2' - \Theta_1'$, Im = φανταστικό μέρος. Αυτό παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 18.11β. Επίσης

$$I = 2I_0 \sin\frac{\delta+\delta'}{2}\cos\frac{\delta-\delta'}{2} \approx 2I_0 \sin\delta \cos\frac{\delta-\delta'}{2}$$

Όμως προχωρώντας ανάλογα με την παραγωγή της εξίσωσης (18.46α) και με ανάλογες υποθέσεις καταλήγουμε στη σχέση

$$2\pi\ell = \delta' - \delta + \frac{q}{h}\int \mathbf{A}\cdot d\ell = \delta' - \delta + \frac{q}{h}\Phi \quad , \quad \ell = \text{ακέραιος}$$

* Κοίταξε π.χ. Ε. Ν. Οικονόμου, Η Φυσική Σήμερα Π.Ε.Κ., 1991.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ή

$$\cos\frac{\delta-\delta'}{2}=\cos\left(\frac{q}{2\hbar}\Phi\right)=\cos\left(\frac{e}{\hbar}\Phi\right),\ q=2e \qquad (18.57)$$

Με άλλα λόγια παίρνουμε

$$I=2I_0\sin\delta\cos\frac{e\Phi}{\hbar}=I_{max}\cos\frac{e\Phi}{\hbar} \qquad (18.58a)$$

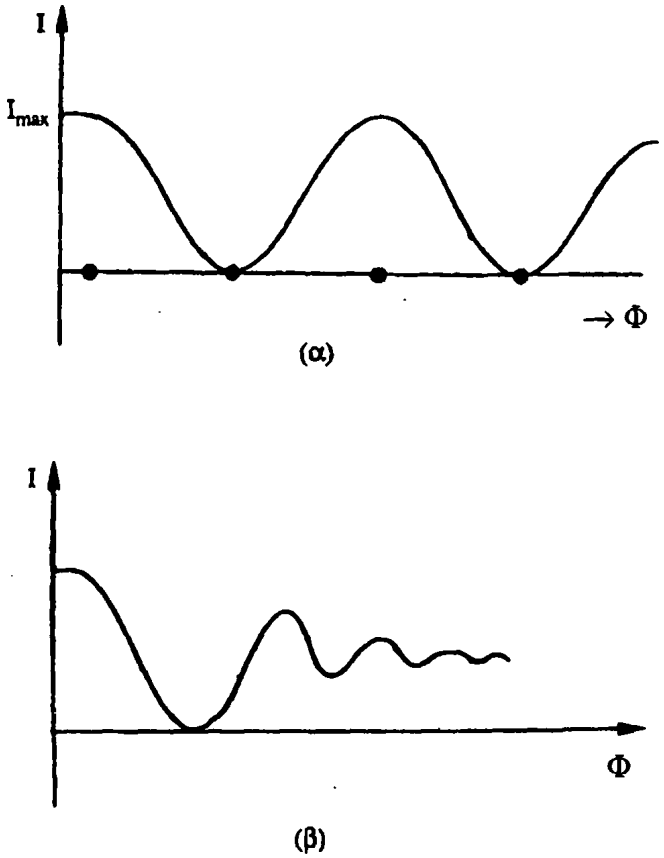
όπου

$$I_{max}=2I_0\sin\delta \qquad (18.58b)$$

Χρησιμοποιώντας τη σχέση (18.46d) βρίσκουμε

$$I=I_{max}\cos\left(\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right)=I_{max}\cos\left(\pi\frac{B}{B_0}\right) \qquad (18.59)$$

όπου $B_0=\Phi_0/S$. Αυτό παριστάνεται γραφικά στο σχήμα (18.12α), ενώ η πειραματική καμπύλη δείχνεται στο σχήμα 18.12β).



Σχήμα 18.12 Γραφική παράσταση του αναμενόμενου ρεύματος ως συνάρτηση της μαγνητικής ροής (α). Η πειραματική καμπύλη που παριστάνει το ρεύμα της διπλής επαφής ως συνάρτηση της μαγνητικής ροής (β).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Συγκρίνοντας τα δυο σχήματα παρατηρούμε ότι διαφέρουν από τρεις τουλάχιστον απόψεις:

1. Η κλίμακα είναι διαφορετική
2. Η ταλάντωση αποσβένυται καθώς το Φ αυξάνει.
3. Καθώς το Φ αυξάνει το ρεύμα παίρνει μια μη μηδενική τιμή.

Οι πιο πάνω διαφορές είναι ανάλογες με την διπλή σχισμή της οπτικής. Και στην οπτική υπάρχει απόσβεση λόγω του πεπερασμένου πάχους της σχισμής. Στο πείραμα του σχήματος 18.12β υπάρχει μαγνητικό πεδίο στην επαφή, το οποίο προσδίδει μια χωρική εξάρτηση στις ποσότητες δ και δ΄. Οι ποσότητες δ και δ΄ δεν είναι δηλαδή σταθερές. Το άπλωμα των δ και δ΄ κατά μήκος της επαφής αντιστοιχεί στη διεύρυνση λόγω του πάχους της σχισμής στην οπτική. Το μη μηδενικό κάτω φράγμα του ρεύματος καθώς το Φ αυξάνει, οφείλεται στο ότι το ζεύγος των ηλεκτρονίων έχει μη μηδενική ταχύτητα.

Τέτοιες επαφές έχουν προοπτικές για πάρα πολλές χρήσεις. Μετρώντας το ρεύμα του σχήματος (18.12β) μπορεί κανένας να μετρήσει με πολύ μεγάλη ακρίβεια μαγνητικά πεδία. Πραγματικά μπορεί κανένας να μετρήσει τις ροές της τάξης του κβάντου ροής, δηλαδή $\Phi \approx 2 \times 10^{-7}$ Gcm^2. Χρησιμοποιώντας βρόχο με επιφάνεια 2 cm^2 μπορεί κανένας να μετρήσει πεδία της τάξης των 10^{-7} Gauss. Χρησιμοποιώντας διατάξεις SQUID (Supeconducting Quantum Interference Devices) έχουν μετρηθεί πεδία μέχρι 10^{-11} Gauss. Και μάλιστα η ακρίβεια ΔΒ είναι ανεξάρτητη της απόλυτης τιμής του Β (πολύ μικρό σχετικό σφάλμα).

Τα SQUID εναλλασσόμενου ρεύματος χρειάζονται μια μόνο επαφή αντί των δυο των SQUID συνεχούς, πράγμα που τα καθιστά πιο εύχρηστα. Τέτοια SQUID μπορούν να μετρήσουν τη συχνότητα συντονισμού ενός κυκλώματος με τρομερή ακρίβεια*.

Η ευαισθησία των SQUID σε μαγνητικά πεδία επιτρέπει ειδικές ιατρικές εφαρμογές*, π.χ. τον εντοπισμό ορισμένων ουσιών με μαγνητικές ιδιότητες στον οργανισμό (μαγνητογραφήματα της καρδιάς, του εγκεφάλου κλπ.). Έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτείται επαφή της συσκευής με το αντίστοιχο ανθρώπινο όργανο. Ιδιαίτερα προσφέρονται για τη μελέτη του νευρικού συστήματος και ιδιαίτερα των ανταποκρίσεων του εγκεφάλου σε διάφορα ερεθίσματα.

Μια άλλη προοπτική είναι η χρήση των επαφών Josephson στην κατασκευή ηλεκτρονικών υπολογιστών. Όπως είναι γνωστό οι υπολογιστές εργάζονται στο δυαδικό σύστημα (Ναι ή Όχι). Μπορεί λοιπόν να στηριχτούν στην απουσία συνηθισμένου ρεύματος. Τέτοιοι υπολογιστές θα έχουν μεγάλη ταχύτητα και μικρές απώλειες.

---

* Κοίταξε την προηγούμενη παραπομπή. Επίσης B. S. Beaver Jr, C.M. Folco, J.H. Harris and S.A. Wolf, eds, Future trends in superconductor electronics, A.I.A. conference proceedings No 441, American Institute of Physics, New York 1978.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Θα μπορούσαμε να συνεχίσουμε με ενθουσιασμό στην ανάπτυξη και άλλων εφαρμογών. Όμως θα πρέπει πρώτα να ξεπεραστεί, όπως έχουμε ξαναπεί, ένα εμπόδιο που αντισταθμίζει τα πλεονεκτήματά τους. Η ανάγκη επίτευξης και διατήρησης χαμηλών θερμοκρασιών στη λειτουργία τους.

18.6. Η θεωρία B.C.S.

Στο εδάφιο 18.4 είδαμε ότι μια συνάρτηση Hamilton της μορφής (18.37) και η οποία ικανοποιεί τις συνθήκες (18.41) μπορεί να μας ερμηνέψει το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας των αγωγών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό βέβαια προϋποθέτει, όπως είπαμε στο παραπάνω εδάφιο, την ύπαρξη μιας ελκτικής δύναμης ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόνια, λόγω της αμοιβαίας αλληλεπίδρασής τους με το κρυσταλλικό πλέγμα. Στο εδάφιο αυτό θα παρουσιάσουμε τα κύρια σημεία της μικροσκοπικής θεωρίας της υπεραγωγιμότητας, της θεωρίας BCS.

Η αρχική παρατήρηση της θεωρίας BCS είναι ότι η ύπαρξη μιας ελκτικής αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόνια μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ζεύγων ηλεκτρονίων (ζεύγη Cooper). Ένα τέτοιο ζεύγος έχει μικρότερη ενέργεια απ' ότι τα δυο ηλεκτρόνια ξεχωριστά και επομένως όταν τέτοια ζεύγος μπορούν να σχηματιστούν, η κανονική κατάσταση ενός αγωγού γίνεται ασταθής και μπορεί να μεταπέσει στην υπεραγώγιμη κατάσταση. Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα ηλεκτρόνια υποθέτουμε ότι διατηρεί την ολική ορμή και το σπιν.

Το ολικό σπιν ενός ζεύγους θα είναι είτε 1 είτε 0. Εάν είναι 0 τότε η κυματοσυνάρτηση του σπιν είναι αντισυμμετρική και επομένως η κυματοσυνάρτηση θέσης θα πρέπει να είναι συμμετρική. Αν το ολικό σπιν είναι 1 τότε η κυματοσυνάρτηση θέσης θα είναι αντισυμμετρική. Αποδεικνύεται όμως ότι με μια συμμετρική κυματοσυνάρτηση θέσης η ενέργεια είναι χαμηλότερη απ' ότι με μια αντισυμμετρική. Άρα στην χαμηλότερη δυνατή ενεργειακή κατάσταση τα σπιν των δυο ηλεκτρονίων του ζευγαριού θα είναι αντιπαράλληλα. Επιπρόσθετα, στην παραπάνω κατάσταση θα πρέπει η ολική ορμή του ζεύγους να είναι μηδέν, δηλαδή τα δυο ηλεκτρόνια θα έχουν αντίθετες και τις ορμές τους. Άρα λοιπόν ένα ζευγάρι Cooper μπορούμε συμβολικά να το παραστήσουμε σαν $(\mathbf{K}\sigma, -\mathbf{K}\,-\sigma)$.

Θα δουλέψουμε χρησιμοποιώντας τους λεγόμενους τελεστές καταστροφής και δημιουργίας* $C_{K\sigma}$ και $C^{+}_{K\sigma}$. Ο τελεστής $C_{K\sigma}$ καταστρέφει ένα ηλεκτρόνιο ορμής $\mathbf{K}$ και σπιν σ ενώ ο τελεστής $C^{+}_{K\sigma}$ δημιουργεί ένα ηλεκτρόνιο ορμής $\mathbf{K}$ και σπιν σ. Μπορούμε επίσης να ορίσουμε και τους τελεστές δημιουργίας και καταστροφής b^{+}_{K} και b_K ζευγών Cooper, μέσα από τις σχέσεις

$$b_K = C_{-K\downarrow}\, C_{K\uparrow} \quad , \qquad b^{+}_{K} = C^{+}_{K\uparrow}\, C^{+}_{-K\downarrow}$$

* Κοίταξε R. P. Feynman, Statistical physics, W. A. Benjamin Inc., 1972.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου από εδώ και στο εξής θα υποθέτουμε ότι στην κατάσταση **K** αντιστοιχεί σπιν σ = 1/2 και στην κατάσταση **–K** αντιστοιχεί σπιν –1/2. Έτσι, θα μπορούμε να κάνουμε όποτε χρειάζεται άθροιση ως προς όλα τα **K** χωρίς να μετράμε ένα ζευγάρι Cooper δυο φορές.

Οι BCS υπέθεσαν ότι η συνάρτηση Hamilton του ηλεκτρονικού αερίου στους αγωγούς μπορεί να γραφεί για T = 0° K με τη μορφή

$$H_{BCS} = \sum_{K} 2\varepsilon_K \, b_K^+ \, b_K + \sum_{K,K'} V_{KK'} \, b_K^+ \, b_K \qquad (18.60)$$

όπου ε_K είναι η ιδιοτιμή της μονοηλεκτρονικής κατάστασης και το $V_{KK'}$ μετρά τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων.

Για να έχουμε ελκτική αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόνια θα πρέπει να ισχύει $V_{KK'} < 0$. Μια ιδιοκατάσταση της παραπάνω συνάρτησης Hamilton, επιλέχτηκε της μορφής

$$|\psi\rangle = \prod_{K} (u_K + v_K \, b_K^+ \, |0\rangle) = \prod_{K} (u_K \, |0\rangle + v_K \, |1\rangle_K) \qquad (18.61)$$

όπου $|0\rangle$ είναι η κατάσταση του κενού και $|1\rangle$ η κατάσταση με ένα ζεύγος ηλεκτρονίων. Οι παράμετροι u_K και v_K με κατάλληλη εκλογή των φάσεων των κυματοσυναρτήσεων $|0\rangle$ και $|1\rangle$ μπορεί να θεωρηθούν ότι είναι πραγματικές και οι τιμές τους θα καθοριστούν από την απαίτηση η συνολική ενέργεια του συστήματος να είναι η μικρότερη δυνατή.

Εάν θέλουμε οι κυματοσυναρτήσεις $|\psi\rangle$ να είναι κανονικοποιημένες, τότε θα έχουμε

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle 0| \prod_{K} (u_K + v_K \, b_K)(u_K + v_K \, b_K^+) \, |0\rangle$$

$$= \prod_{K} \langle 0| \, u_K^2 + v_K^2 \, b_K \, b_K^+ \, |0\rangle = \prod_{K} (u_K^2 + v_K^2) = 1$$

Η σχέση αυτή ικανοποιείται αν

$$u_K^2 + v_K^2 = 1 \quad , \quad \text{για κάθε } K \qquad (18.62)$$

Το ενεργειακό φάσμα της (18.61) θα δίνεται από τη σχέση

$$E = \langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_{K} 2\varepsilon_K \, u_K^2 + \sum_{K,K'} V_{KK'} \, v_{K'} \, u_{K'} \, u_K \, v_K \qquad (18.63)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για να βρούμε την κατάσταση της βασικής στάθμης, θα ελαχιστοποιήσουμε τώρα την (18.63) ως προς την παράμετρο u_K. Θα έχουμε

$$\frac{\partial E}{\partial u_K} = 4\varepsilon_K u_K - \sum_{K'} V_{K'K}\, u_K v_{K'} \frac{1-2u_K^2}{(1-u_K^2)^{1/2}} - \sum_{K'} V_{K,K'}\, u_{K'} v_{K'} \frac{1-2u_K^2}{(1-u_K^2)^{1/2}} = 0 \qquad (18.64)$$

Εισάγοντας την παράμετρο Δ_K (παράμετρος ενεργειακού χάσματος), όπου

$$\Delta_K = \sum_{K'} V_{K,K'}\, u_{K'} v_{K'} > 0 \qquad (18.65)$$

και σημειώνοντας ότι $V_{KK'} = V_{K'K}$ η (18.64) μας δίνει

$$2\varepsilon_K u_K = \Delta_K \frac{1-2u_K^2}{(1-u_K^2)^{1/2}} \qquad (18.66)$$

επειδή οι u_K και v_K συνδέονται με την σχέση (18.62) είναι πιο βολικό να τις εκφράσουμε συναρτήσει μιας καινούριας μεταβλητής x_K, όπου

$$u_K^2 = \frac{1}{2}(1 + x_K) \quad , \quad v_K^2 = \frac{1}{2}(1 - x_K) \qquad (18.67)$$

Λύνοντας την (18.66) ως προς x_K παίρνουμε τότε

$$x_K^2 = \frac{\varepsilon_K^2}{\varepsilon_K^2 + \Delta_K^2} \quad \text{ή} \quad x_K = \pm \frac{\varepsilon_K}{\sqrt{\varepsilon_K^2 + \Delta_K^2}} \qquad (18.68)$$

οπότε

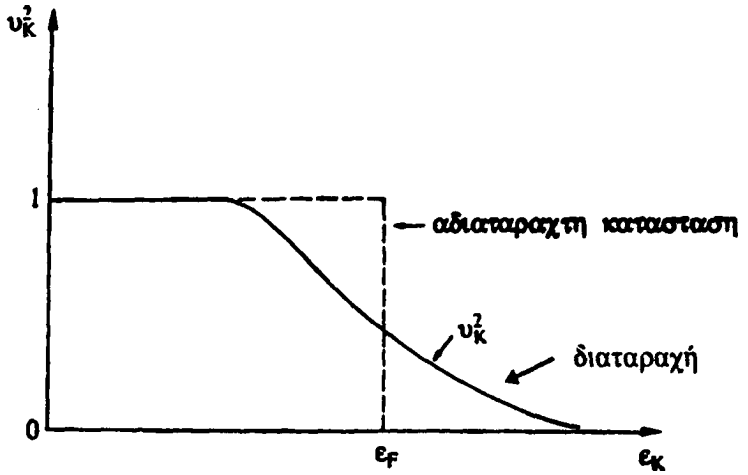
$$v_K = \left[\frac{1}{2}\left(1 \mp \frac{\varepsilon_K}{\sqrt{\varepsilon_K^2 + \Delta_K^2}}\right)\right]^{1/2} \qquad (18.69)$$

$$u_K = -\left[\frac{1}{2}\left(1 \pm \frac{\varepsilon_K}{\sqrt{\varepsilon_K^2 + \Delta_K^2}}\right)\right]^{1/2}$$

Διαλέγουμε τώρα το μηδέν της ενεργειακής κλίμακας να βρίσκεται πάνω στην στάθμη Fermi Από την (18.69) βλέπουμε ότι όταν $T = 0°$ K για την αδιατάρακτη κατάσταση ($V_{KK'} = 0$) έχουμε $v_K^2 = 1$ όταν $K < K_F$ και $v_K = 0$ όταν $K < K_F$, (κοίταξε σχήμα 18.13).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Η αδιατάρακτη κατάσταση θα έχει τη μορφή της διακεκομμένης γραμμής του σχήματος 18.13.



Σχήμα 18.13 Η μεταβολή του v_K^2 σα συνάρτηση του ε_K χωρίς και με παρουσία διαταραχής.

Η ύπαρξη της αλληλεπίδρασης θα διαφοροποιεί την κατάσταση αυτή και θα μας δίνει τη συνεχή γραμμή του ίδιου σχήματος. Όταν λοιπόν το ε_K είναι μακριά από την στάθμη Fermi τότε θα πρέπει να έχουμε $v_K^2 \to 1$ όταν $\varepsilon_K < 0$ και $v_K^2 \to 0$ όταν $\varepsilon_K > 0$. Άρα θα πρέπει στις (18.68) και (18.69) να πάρουμε τα σημεία πλην και συν αντίστοιχα.

Αντικαθιστώντας την (18.69) στην (18.65) παίρνουμε

$$\Delta_K = -\frac{1}{2}\sum_{K'} V_{K,K'} \frac{\Delta'_K}{(\varepsilon_{K'}^2 + \Delta_{K'}^2)^{1/2}} \qquad (18.70)$$

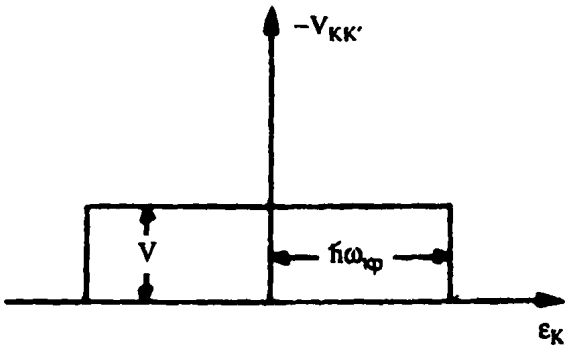
Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως εξίσωση **ενεργειακού χάσματος** και αν μας είναι γνωστά τα ε_K και $V_{KK'}$ μπορεί κατ' αρχάς να λυθεί. Στην πιο απλή περίπτωση μπορούμε να υποθέσουμε ότι έχει τη μορφή του σχήματος 18.14, δηλαδή

$$V_{KK'} = \begin{cases} -V & \text{εαν } |\varepsilon_K| < \hbar\omega_{\kappa\rho.} \\ 0 & \text{εαν } |\varepsilon_K| < \hbar\omega_{\kappa\rho.} \end{cases} \qquad (18.71)$$

όπου η ζώνη $-\hbar\omega_{\kappa\rho.}$, $+\hbar\omega_{\kappa\rho.}$ ορίζει μια πολύ μικρή ενεργειακή περιοχή γύρω από την ενέργεια Fermi. Οι αδιατάρακτες καταστάσεις εξακολουθούν να μην είναι εκφυλισμένες. Τότε το Δ_K δεν εξαρτάται από το K, δηλ. $\Delta_K = \Delta = \text{σταθ.}$. Η εξίσωση (18.70) μας δίνει

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

$$\frac{V}{2}\sum_{K}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_K^2+\Delta^2}}=1 \qquad (18.72)$$



Σχήμα 18.14 Η απλή μορφή του $V_{KK'}$ για την ελκτική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων, όπως χρησιμοποιήθηκε στους αρχικούς υπολογισμούς των BCS.

Πηγαίνοντας από το άθροισμα σε ολοκλήρωμα, η εξίσωση αυτή μας δίνει

$$\frac{V}{2}\int_{-\hbar\omega_{\kappa\rho.}}^{\hbar\omega_{\kappa\rho.}}\frac{D(\varepsilon)\,d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}}=1 \qquad (18.73)$$

όπου D (ε) η πυκνότητα καταστάσεων. Θεωρούμε για απλότητα ότι D (ε) ≈ D ($\varepsilon_F = 0$) = σταθερό. Από την (18.73) παίρνουμε

$$\Delta=\frac{\hbar\omega_{\kappa\rho.}}{\sinh\left(\frac{1}{VD\,(0)}\right)} \qquad (18.74)$$

Υπολογίζεται ότι το $\hbar\omega_{\kappa\rho.}$ είναι της τάξης των 0.03 eV ενώ το VD (0) είναι της τάξης του 10^{-1} για τις περισσότερες περιπτώσεις. Τότε η (18.74) μας δίνει

$$\Delta=\frac{\hbar\omega_{\kappa\rho.}}{\sinh\left(\frac{1}{VD\,(0)}\right)}\approx 2\,\hbar\omega_{\kappa\rho}\,e^{-1/VD\,(0)} \qquad (18.75)$$

μιας και $\sinh 10 \approx e^{10}/2$. Στην περίπτωση αυτή θα μιλάμε για υπεραγωγούς ασθενούς σύζευξης. Υπάρχουν όμως και αγωγοί ισχυρής σύζευξης στους οποίους η παραπάνω προσέγγιση δεν ισχύει.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Το σημαντικό γεγονός της παραπάνω πολύ πρόχειρης ανάλυσης είναι ότι το Δ είναι μια πολύ μικρή ποσότητα, που αντιστοιχεί σε θερμική ενέργεια της τάξης του 1° Κ. Αν παραπέρα υπολογίσουμε την ενεργειακή διαφορά E_c ανάμεσα στην κανονική και στην υπεραγώγιμη φάση καταλήγουμε στο ότι

$$E_c = E_s - E_n \approx -\frac{1}{2} D(0) \Delta^2$$

Η E_c είναι εντυπωσιακά μικρή, της τάξης του 10^{-7} eV ανά ηλεκτρόνιο, που ισοδυναμεί με θερμική ενέργεια της τάξης των 10^{-3} °Κ. Άρα και το υ_K^2 είναι πολύ κοντά στην τιμή 1. Η παράμετρος χάσματος Δ μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία καθώς φεύγουμε από την θερμοκρασία Τ = 0° Κ. Στο σχήμα 18.8 δείχνουμε την συνάρτηση Δ = Δ (Τ). Όπως βλέπουμε από το σχήμα αυτό όταν $T = T_c$ τότε $\Delta(T) \to 0$.

Η θεωρία BCS αποτέλεσε έναν θρίαμβο της θεωρίας πολλών σωματίων. Υπογραμμίζουμε, όμως, ότι μάντεψε, δηλαδή παρήγαγε από τη μορφή της αλληλεπίδρασης, την μορφή των κυματοσυναρτήσεων της εξ. 18.61. Δεν την απέδειξε.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 19

ΑΠΛΗ ΘΕΩΡΙΑ ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΥ - ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗ

Σύμφωνα με τα όσα είπαμε στο εδ. 18.13, η μαγνήτιση ενός υλικού παίρνει τη μορφή

$$M = \frac{m}{V} = \frac{N}{V} \mu_j B_j(y) \qquad (19.1)$$

όπου $B_j(y)$ η ανάρτηση του Brillouin (εξ. 5.110) και

$$y = \frac{\mu_j B}{jkT} \quad , \quad B = B_\ell = \mu_0 (\mathcal{H} + \lambda M) \qquad (19.2)$$

και λ μια σταθερά που λαβαίνει υπόψη της την αλληλεπίδραση και B_ℓ το τοπικό μαγνητικό πεδίο.

Η εξ. (19.1) είναι γνωστή ως εξίσωση των Langevin-Weiss.

19.1 Αυθόρμητη μαγνήτιση - Περιοχές Weiss - Νόμος των Curie - Weiss

Αν μπορούσαμε να λύσουμε την πιο πάνω εξίσωση ως προς M θα βρίσκαμε τη ζητούμε καταστατική εξίσωση*.

$$M = f(\mathcal{H}, T, V, N) = N \tilde{f}(\mathcal{H}, T, V/N) \qquad (19.3)$$

όμως αυτό δεν μπορεί να γίνει αναλυτικά αλλά μόνο γραφικά. Ορίζουμε τη μαγνήτιση κόρου ως εξής:

$$M_S = \frac{N}{V} \mu_j$$

οπότε

$$\frac{M}{M_S} = B_j(y) \quad , \quad y = \frac{\mu_0(\mathcal{H}+\lambda M)}{j\,kT} \mu_j \qquad (19.4)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να γραφούν

$$\xi = B_j(y) \quad , \quad \xi = \alpha y - \beta \qquad 19.5)$$

όπου

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} \frac{j\,kT}{\mu_0 \mu_j M_S}, \quad \beta = \frac{\mathcal{H}}{M_S} \frac{1}{\lambda} \qquad (19.6)$$

---

* Προφανώς ένας σιδηρομαγνήτης δεν χαρακτηρίζεται από καταστατική εξίσωση καθ' όσον έχουμε φαινόμενα υστέρησης.

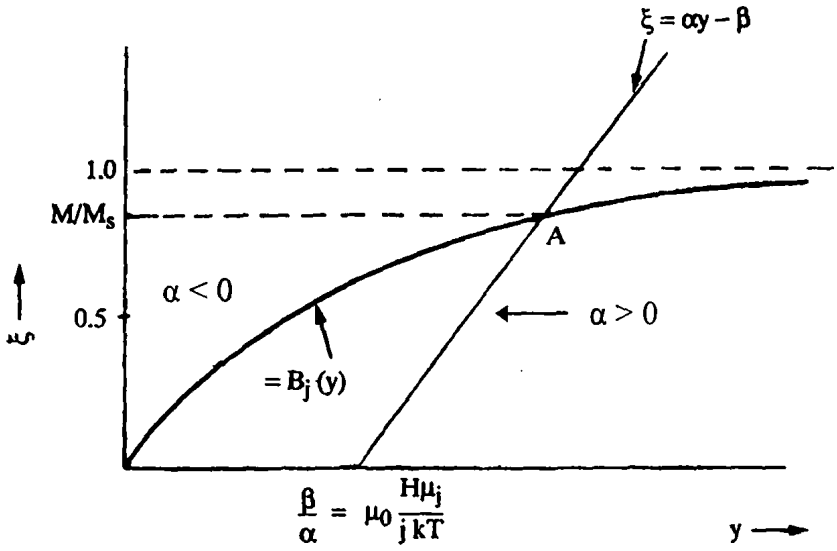
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η ζητούμενη ποσότητα ξ δίνεται από τα σημεία τομής των δύο αυτών καμπύλων όπως φαίνεται στο σχήμα 19.1.

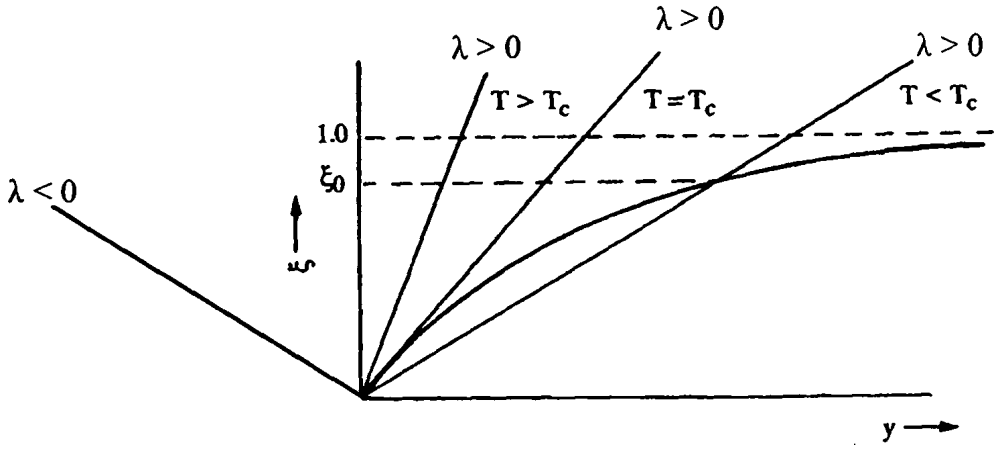
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η λύση που αντιστοιχεί σε μαγνητικό πεδίο $\mathcal{H} = 0$ καθόσον αυτή αντιστοιχεί στην περίπτωση αυθόρμητης μαγνήτισης. Στην περίπτωση αυτή οι δύο καμπύλες, ανάλογα με τη θερμοκρασία, μπορεί να τέμνονται σ' ένα ή δύο σημεία (σχήμα 19.2).

Η κλίση της ευθείας $\xi = \alpha y - \beta$, δηλαδή η ποσότητα α, είναι ανάλογη της θερμοκρασίας. Η κλίση της καμπύλης $\xi = B_j(y)$ στο σημείο $y = 0$ είναι

$$\left.\frac{d\xi}{dy}\right|_{y=0} = \frac{j+1}{3}$$



Σχήμα 19.1 Γραφική εύρεση της μαγνήτισης M (στην κυριολεξία της ποσότητας M/M_S) στην περίπτωση μη μηδενικού πεδίου $\mathcal{H}$ (σημείο A του σχήματος).



Σχήμα 19.2 Γραφικός υπολογισμός της ποσότητας M/M_S όταν το μαγνητικό πεδίο H είναι μηδέν. Για $T \geq T_c$ η $\lambda < 0$ διαπιστώνουμε ότι υπάρχει μόνο η λύση $M = 0$. Για $\lambda > 0$, $T < T_c$ υπάρχει επιπλέον και η μη μηδενική λύση $M/M_S = \xi_0$ που βρίσκεται κοντά στη μονάδα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

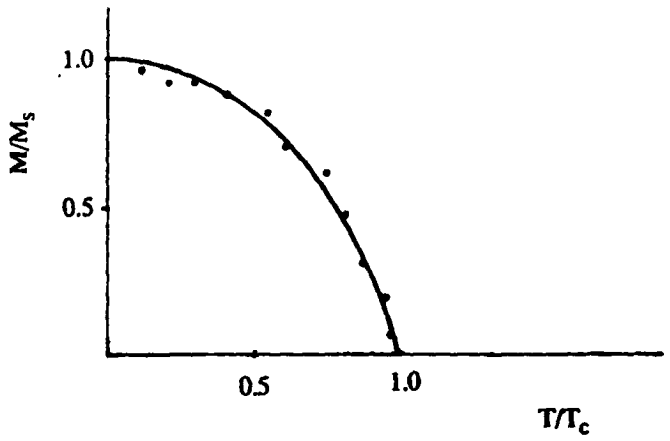
Συνεπώς για $\lambda > 0$ υπάρχει μία κρίσιμη θερμοκρασία T_c που αντιστοιχεί στην ευθεία με κλίση $(j + 1)/3$, δηλαδή

$$\alpha_c = \frac{j+1}{3} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{\lambda} \frac{j k T_c}{\mu_j \mu_0 M_S} = \frac{j+1}{3} \tag{19.7}$$

ή

$$T_c = \frac{\lambda \mu_0 M_S \mu_j}{k} \frac{j+1}{3j} \text{ (Κρίσιμη θερμοκρασία αυθόρμητης μαγνήτισης)} \tag{19.8}$$

Από το σχήμα 13α φαίνεται ότι για $T > T_c$ δεν έχουμε μόνιμη μαγνήτιση. Αντίθετα για $T > T_c$ έχουμε μόνιμη μαγνήτιση, η οποία μάλιστα μπορεί να συμβεί αυθόρμητα δηλαδή όταν $\mathcal{H} = 0$. Με τη μέθοδο που αναπτύξαμε παραπάνω μπορούμε να υπολογίσουμε την ποσότητα M/M_S σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Αν τώρα παραστήσουμε την ποσότητα M/M_S σαν συνάρτηση της T/T_c παίρνουμε την καμπύλη του σχ. 19.3.



Σχ. 19.3 Η αυθόρμητη μαγνήτιση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το νικέλιο για θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας Curie (T_c). Οι μικροί κύκλοι δείχνουν τα πειραματικά δεδομένα. Η συμφωνία με το πείραμα είναι καλή (ιδιαίτερα μακριά από τα σημεία $T = 0$ και $T = T_c$).

Από το σχ. 19.3 φαίνεται ότι η συμφωνία με το πείραμα είναι πολύ καλή, με την πιθανή εξαίρεση των άκρων της καμπύλης ($T = 0$ και $T = T_c$). Από το σχ. 19.2 μπορούμε να δούμε τι γίνεται για μη μηδενικά αλλά μικρά πεδία Η. Για $T < T_c$ το σημείο τομής θα μετακινηθεί λιγάκι προς τα πάνω (όχι πολύ, πρώτον γιατί είμαστε κοντά στην καμπύλη κόρου και δεύτερον γιατί η κλίση της καμπύλης $\xi = B_j(y)$ είναι στην περιοχή της τομής πολύ μικρή). Για $T > T_c$ το σημείο της τομής θα μετακινηθεί τώρα κατά πολύ γιατί στην περιοχή αυτή η κλίση της καμπύλης $\xi = B_j(y)$ είναι μεγάλη. Μάλιστα στην περιοχή αυτή η καμπύλη $\xi = B_j(y)$ μπορεί να προσεγγιστεί από ευθεία με κλίση $(j + 1)/3$, δηλαδή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

$$\xi = \frac{j+1}{3} y = \frac{j+1}{3}\left[\frac{\mu_0 \mu_j H}{kT} + \frac{\lambda \mu_0 M \mu_j}{kT}\right] = \frac{\mu_j \mu_0 H}{kT} \frac{j+1}{3j} + \frac{T_c}{T}\xi$$

Συνεπώς

$$\xi = \frac{M}{M_S} = \frac{\mu_0 H \mu_j}{k(T-T_c)} \frac{j+1}{3} \qquad \text{(Νόμος των Curie-Weiss)} \qquad T > T_c \qquad (19.9)$$

Η εξίσωση αυτή μοιάζει κάπως με την εξίσωση του παραμαγνητισμού

$$\frac{M}{M_S} = \frac{B\mu_j}{kT} \frac{j+1}{3} = \frac{\mu \mathcal{H} \mu_j}{kT} \frac{j+1}{3j} \qquad \text{(Νόμος του Curie)} \qquad (19.10)$$

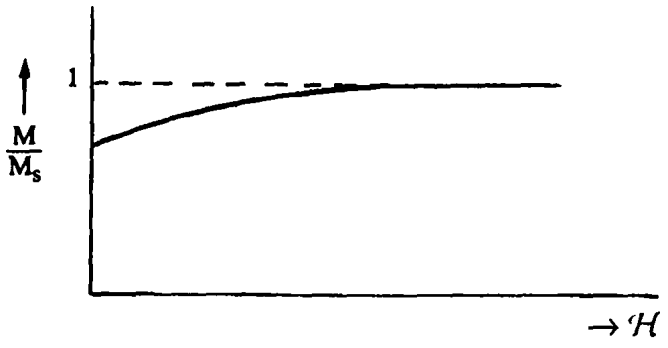
(μ = μαγνητική διαπερατότητα, μ_j = στοιχειώδης διπολική ροπή ατόμου (ιόντος)). Παρατηρούμε όμως ότι, στην περίπτωση της αυθόρμητης μαγνήτισης, η μαγνήτιση είναι ανάλογη όχι του 1/T αλλά του 1/ (T–T_c). Η διαφορά οφείλεται στο ότι τώρα λάβαμε υπόψη μας το τοπικό πεδίο, δηλαδή δεν αγνοήσαμε την αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφόρων στοιχειωδών διπόλων. Πραγματικά αν αγνοήσουμε την αλληλεπίδραση αυτή, δηλαδή αν θέσουμε $\lambda \approx 0$, βρίσκουμε $T_c = 0$, δηλαδή οι δύο σχέσεις μοιάζουν (ταυτίζονται αν $\mu \approx \mu_0$).

Πόσο καλά βρίσκονται τα παραπάνω αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα για τον σιδηρομαγνητισμό; Προς τούτο θεωρούμε όχι τον σίδηρο, ο οποίος έχει δύο ηλεκτρόνια σθένους, αλλά το νικέλιο που έχει ένα ηλεκτρόνιο σθένους. Επειδή M_S / N/V μ_j βρίσκουμε ότι

$$T_c = \lambda \frac{\mu_0}{k} \frac{N}{V} \mu_j^2 \frac{j+1}{3j} \qquad (11)$$

Από την πυκνότητα και το ατομικό βάρος του νικελίου βρίσκουμε

$$N/V = 9.1 \times 10^{28}\ m^{-3}$$



Σχ. 19.4 Μαγνήτιση σε μονάδες της μαγνήτισης κόρου ως συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου Η.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\mu_j \approx 0.928 \times 10^{-23} \text{ Amp-m}^2 \qquad (19.12)$$

χρησιμοποιώντας $\lambda \approx 1/3$ βρίσκουμε για το νικέλιο

$$T_c = 0.24\ ^\circ\text{K} \qquad (\Theta\varepsilon\omega\rho\acute{\iota}\alpha) \qquad (19.13)$$

Όμως πειραματικά η θερμοκρασία T_c (θερμοκρασία Curie) είναι

$$T_c = 631\ ^\circ\text{K} \qquad (\Pi\varepsilon\acute{\iota}\rho\alpha\mu\alpha) \qquad (19.14)$$

δηλαδή 2600 φορές μεγαλύτερη! Η θεωρία μας αποτυχαίνει πλήρως! Προσπαθούμε να τα «μπαλώσουμε» λιγάκι όπως έκανε αρχικά ο Weiss* λέγοντας ότι για κάποιο μυστηριώδη λόγο η παράμετρος λ είναι 2600 φορές μεγαλύτερη δηλαδή $\lambda \approx 900$. (Από την ανάλυση και άλλων σιδηρομαγνητικών υλικών χρειάζεται κανείς ανάλογες τιμές του λ). Αυτό βέβαια σημαίνει ότι το τοπικό μαγνητικό πεδίο

$$\mathbf{B}_l = \mathbf{B} + (\lambda - 1)\,\mu_0\,\mathbf{M} \qquad (19.15)$$

γίνεται πάρα πολύ μεγάλο. Έτσι η μαγνήτιση **M** αντί να ελαττώσει το μακροσκοπικό πεδίο **B** στην τιμή $2/3\ \mu_0\mathbf{M}$ το αυξάνει κατά χίλιες φορές από την τιμή $\mu_0\,\mathbf{M}$.

Προφανώς λοιπόν ο παραπάνω μηχανισμός δεν είναι εκείνος που θα παράγει τα πελώρια τοπικά μαγνητικά πεδία. Η θεωρία μας είναι μια παταγώδης αποτυχία! Ούτε καν το σημείο του πεδίο μαγνήτισης δεν δίνει σωστά! Κάποιος άλλος μηχανισμός θα πρέπει νάναι υπεύθυνος για τη δημιουργία τέτοιων ισχυρών τοπικών πεδίων με τον προσανατολισμό όλων των διπόλων σε μια διεύθυνση.

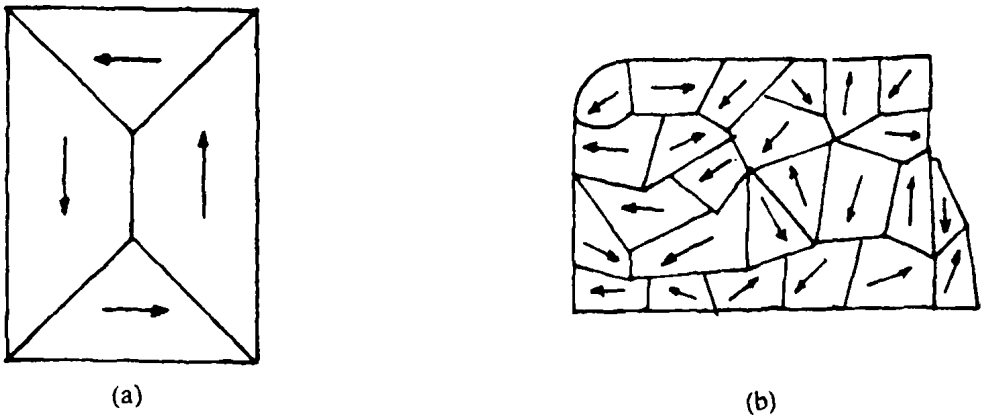
Επίσης είναι γνωστό ότι αυθόρμητη μαγνήτιση δεν παρατηρείται. Από τη μελέτη της καμπύλης $B = f(\mathcal{H})$ ξέρουμε ότι ακόμα και για $T < T_c$ για τη μόνιμη μαγνήτιση απαιτείται μη μηδενικό πεδίο $\mathcal{H}$. Δηλαδή τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν μόνιμη μαγνήτιση μόνο αφού προηγουμένως κάποτε τοποθετηθούν σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Λεπτομερής μελέτη κρυστάλλων σιδηρομαγνητικού υλικού δείχνει ότι αν οι κρύσταλλοι είναι αρκετά μικροί είναι αυθόρμητα σχεδόν πλήρως μαγνητισμένοι. Όμως σε ένα μεγάλο κρύσταλλο με διαστάσεις μεγαλύτερες από 0.1 m υπάρχουν πολλές τέτοιες περιοχές πλήρως μαγνητισμένες. Οι μαγνητίσεις όμως των περιοχών αυτών είναι τυχαίες και έτσι μακροσκοπικά το υλικό δεν παρουσιάζει αυθόρμητη μαγνήτιση.

* P. Weiss, Journal de Physique 6, 667 (1907).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μια ικανοποιητική εξήγηση του σιδηρομαγνητισμού απαιτεί κβαντομηχανική μελέτη**. (Η εμφάνιση του σιδηρομαγνητισμού σχετίζεται και με την απαγορευτική αρχή του Pauli). Όμως μέχρι σήμερα δεν υπάρχει μία απλή εξήγηση του φαινομένου του σιδηρομαγνητισμού, π.χ. ακριβής υπολογισμός της παραμέτρου λ.

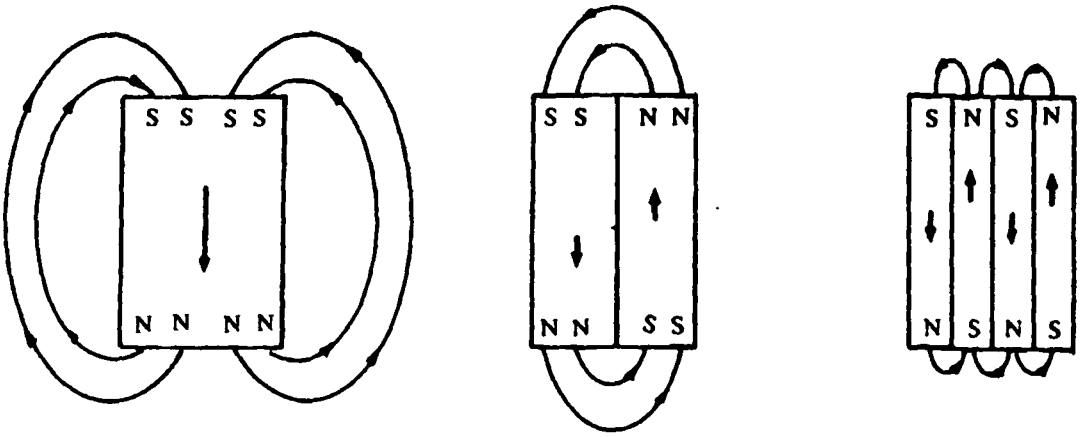


Σχ. 19.5 Σιδηρομαγνητικές περιοχές Weiss. (a) Απλός κρύσταλλος, (b) Πολυκρυσταλλικό δείγμα. Το βέλος δείχνει τη διεύθυνση μαγνήτισης αντίστοιχης περιοχής.

Με τις επιφυλάξεις αυτές μπορούμε να πούμε ότι καταλαβαίνουμε την αυθόρμητη μαγνήτιση μικρών κρυστάλλων (σχήμα 19.5). Ασφαλώς στη διαχωριστική επιφάνεια η διεύθυνση της μαγνήτισης δεν αλλάζει απότομα, αλλά σιγά-σιγά. Η ενδιάμεση αυτή περιοχή καλύπτει 100 περίπου ατομικά στρώματα και λέγεται τοίχωμα Bloch. Θα νόμιζε κανείς ότι ένα μαγνητικό δίπολο στο τοίχωμα Bloch θα υφίστατο μικρότερη μαγνητική δύναμη. Με την παρατήρηση αυτή είναι δύσκολο να κατανοήσει κανείς την ύπαρξη του τοιχώματος, δηλαδή την απουσία μακροσκοπικής αυθόρμητης μαγνήτισης. Ας μην ξεχνάμε όμως πως αυτή δεν είναι όλη η ιστορία. Η αυθόρμητη μαγνήτιση όλου του υλικού θα δημιουργούσε εξωτερικά μαγνητικά πεδία, τα οποία κοστίζουν ενέργεια. Έτσι η φύση προτίμησε την οικονομικότερη λύση: Όσο το δυνατόν λιγότερα τοιχώματα με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχουν εξωτερικά μαγνητικά πεδία. Τούτο φαίνεται σχηματικά στο σχήμα 19.6.

** W. Heisenberg, Zeitschrift fur Physik 49, 619 (1928).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 19.6 Δείχνεται η εξάρτηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου από τον αριθμό των τοιχωμάτων. Φαίνεται καθαρά ότι ακόμα και αν θεωρήσουμε μόνο τη μαγνήτιση κατά μήκος μιας ευθείας, δηλ. δύο προσανατολισμούς, όσο αυξάνουν τα τοιχώματα μικραίνει το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Όταν ένα σιδηρομαγνητικό υλικό βρεθεί σ' ένα μαγνητικό πεδίο H η μαγνήτιση* μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

α) Με τη μετακίνηση του τοιχώματος.

β) Με την ευθυγράμμιση των ζωνών. Τούτο φαίνεται στο σχήμα 19.7.

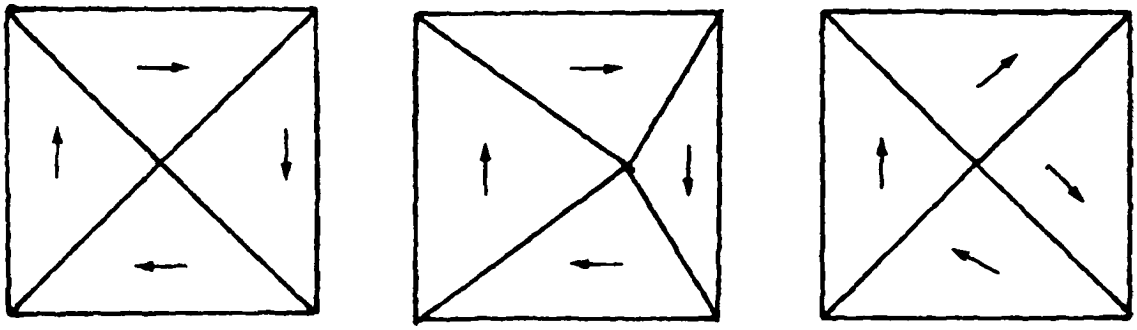
Πριν τελειώσουμε σημειώνουμε ότι, εφόσον ο σιδηρομαγνητισμός είναι προσανατολισμός των σπιν, στη φύση παρουσιάζονται και άλλες θεωρητικά ενδιαφέρουσες και πραχτικά πολύ χρήσιμες περιπτώσεις. Δηλαδή γενικά εμφανίζεται

α) Σιδηρομαγνητισμός,

β) Αντισιδηρομαγνητισμός**

γ) Σιδηριμαγνητισμός*** και

δ) Σιδιροϊτροπισμός (κοίταξε σχ. 19.8d).



Σχήμα 19.7 Μαγνήτιση ενός σιδηρομαγνητικού υλικού: (a) Αμαγνήτιστο. (b) Μαγνήτιση μέσω της μετακίνησης των τοιχωμάτων Bloch. (c) Μαγνήτιση δια στροφής των περιοχών Weiss.

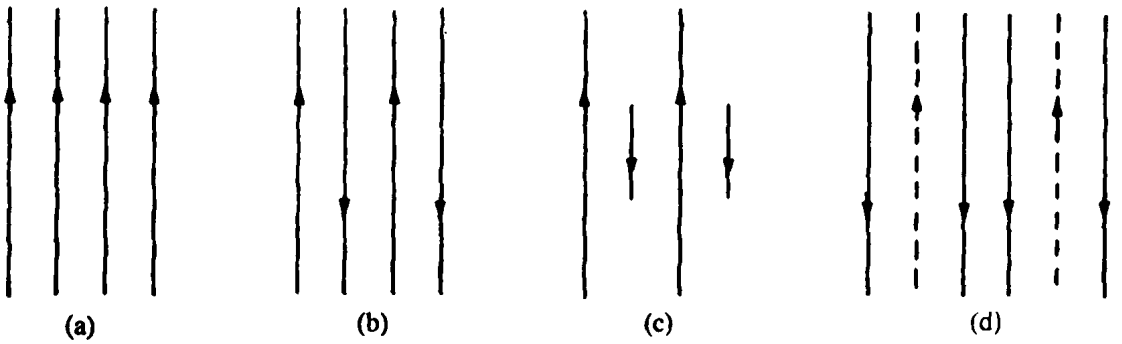
---

* Η καμπύλη μαγνήτισης εξαρτάται και από τον προσανατολισμό της κρυσταλλικής κυψελίδας. Κοίταξε σχετικά C. Kittel, Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Μετάφραση Χ. Παπαγεωργόπουλου, Ιωάννινα 1978.

** Υλικά με τέτοιες ιδιότητες είναι το CuO, FeS, MnO κ.λπ. Εδώ έχουμε δύο προσανατολισμούς με ολική μαγνητική ροπή μηδέν.

*** Υλικά με τέτοιες ιδιότητες είναι τα Fe_3O_2, $MnFl_2O_4$, $Y_3Fe_5O_{12}$ κ.λπ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα 19.8 Διάφορα είδη προσανατολισμού διπόλων: a) σιδηρομαγνητισμός b) Αντισιδηρομαγνητισμός c) Σιδηριμαγνητισμός και d) Σιδηροϊτριονισμός (τα άτομα ιτρίου έχουν και ολική τροχιακή στροφορμή αντίθετη προς στα σπιν τους (διακεκομμένα βέλη).

19.2. Η θεωρία του τοπικού πεδίου

Είδαμε στο εδ. 19.1, ότι η απλή φαινομενολογική περιγραφή, που παρομοιάζει τις αλληλεπιδράσεις που υφίσταται ένα μαγνητικό δίπολο από τα γειτονικά του με μία κοιλότητα, αδυνατεί να περιγράψει έστω και χονδρικά το φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού. Προφανώς το φαινόμενο είναι καθαρά κβαντικό και δεν μπορεί να εξηγηθεί χωρίς να συμπεριληφθούν κατάλληλα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαγνητικών ροπών.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαγνητικών ροπών ξέρουμε ότι εξαρτώνται από την μεταξύ τους απόσταση. Συγκεκριμένα $V_{12} = -\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{B}_2$ όπου $\mathbf{B}_2$ το διπολικό πεδίο της ροπής 2, δηλαδή

$$V_{12} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\mu_1 \cdot \hat{x})\ (\mu_2 \cdot \hat{x}) - \mu_1 \cdot \mu_2}{r_{12}^3} \qquad \text{(Αλληλεπίδραση δύο διπόλων)}$$

Η λύση όμως του προβλήματος πολλών σωματίων με μια τέτοια αλληλεπίδραση είναι πολύ δυσχερής. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται μία αλληλεπίδραση της μορφής:

$$V = -2J \sum_{i<k} \{a\, S_3(i)\, S_3(k) + b[S_1(i)\, S_1(k) + S_2(i)\, S_2(k)]\} \qquad (19.16)$$

όπου $S = (S_1, S_2, S_3)$ το σπιν (στροφορμή j) του διπόλου. Η αλληλεπίδραση αυτή δεν είναι αναγκαστικά σφαιρικά συμμετρική. Χαρακτηρίζεται όμως από αξονική συμμετρία (με άξονα συμμετρίας x_3). Ειδικές χρήσιμες περιπτώσεις της πιο πάνω αλληλεπίδρασης είναι οι εξής:

i) $a = b = 1$. Τότε

$$V_1 = -2J \sum_{i<k} \mathbf{S}(i) \cdot \mathbf{S}(k) \qquad \text{(Αλληλεπίδραση Heisenberg)} \qquad (19.17)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η αλληλεπίδραση αυτή είναι σφαιρικά συμμετρική.
ii) a = 1 b = 0. Τότε

$$V_2 = -2J \sum_{i<k} S_3(i) S_3(k) \quad \text{(Αλληλεπίδραση προτύπου Ising)} \quad (19.18)$$

iii) a = 0 b = 1 (πρότυπο x-y). Τότε

$$V_3 = -2J \sum_{i<k} [S_1(i) S_1(k) + S_2(i) S_2(k)] \quad \text{(Πρότυπο x–y)} \quad (19.19)$$

Παρατηρούμε ότι

$$V_3 = V_1 - V_2 \quad (19.20)$$

Λεπτομερής ανάλυση των πιο πάνω αλληλεπιδράσεων για ένα μακροσκοπικά μεγάλο αριθμό σπιν δείχνει ότι το πρότυπο αλληλεπίδρασης τύπου Heisenberg δεν προκαλεί αυθόρμητη μαγνήτιση στη μία και δύο διαστάσεις. Μόνο τριδιάστατα υλικά μπορούν να εμφανίσουν αυθόρμητη μαγνήτιση στο πρότυπο Heisenberg. Αντίθετα στο πρότυπο Ising μπορεί να εμφανιστεί αυθόρμητη μαγνήτιση στις 2 και 3 διαστάσεις*. Αυτό είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον επειδή το πρότυπο Ising μπορεί να λυθεί ακριβώς στις δύο διαστάσεις. Είναι το μόνο μη τετριμμένο παράδειγμα της στατιστικής μηχανικής όπου μπορεί να λυθεί πλήρως το πρόβλημα της μετατροπής φάσης (εδώ παραμαγνητική-σιδηρομαγνητική φάση). Επειδή δεν θέλουμε να εντρυφήσουμε εδώ σε θέματα στατιστικής μηχανικής παραπέμπουμε τον ενδιαφερόμενο αναγνώστη στη βιβλιογραφία**.

Εφαρμογή 1 - Η προσέγγιση μέσου πεδίου

Θα εξειδικεύσουμε τα πιο πάνω, θεωρώντας το πρότυπο Ising στην προσέγγιση του μέσου πεδίου γράφοντας

$$S_z(k) \rightarrow \langle S_z(k) \rangle = \zeta \langle S_z \rangle \quad \text{(ανεξάρτητο του k)} \quad (19.21)$$

όπου $\langle S_z \rangle$ η μέση τιμή της προβολής στον άξονα της κβάντησης της στροφορμής και ζ μια σταθερά. Η ποσότητα $\langle S_z \rangle$ θα προσδιοριστεί πιο κάτω απαιτώντας αυτοσυνέπεια. Τότε

$$V_1 = -2J\zeta \langle S_z \rangle \sum_i S_z(i)$$

---

* Υπάρχουν υλικά τα οποία μπορεί να είναι σιδηρομαγνητικά κατά μία διεύθυνση και παραμαγνητικά ή σιδηριμαγνητικά κατά άλλη διεύθυνση.

** Κοίταξε π.χ. K. Huang, Statistical Mecahnics, J. Wiley, New York (1963) Chap. 16).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στην περίπτωση αυτή η ενέργεια του σωμάτιου γράφεται

$$\epsilon = -\left(\frac{\mu_0 \mu_j H}{j} + 2J\zeta\langle S_z\rangle\right) m_j$$

$$m_j = -j, -j+1, \ldots j-1, j$$

Τότε σύμφωνα με τα λεχθέντα του εδ. 5.13

$$P(m_j) = \frac{1}{z_1} \exp(m_j y) \quad , \quad y = \frac{\mu_0 \mu_j H + 2j\zeta J\langle S_z\rangle}{jkT}$$

οπότε

$$\langle S_z\rangle = \sum_{m_j} m_j P(m_j) = \frac{\partial \ell n Z_1}{\partial y} \quad , \quad Z_1 = \sum_{m_j} e^{m_j y}$$

Κατά συνέπεια

$$\langle S_z\rangle = j\, B_j(y)$$

όπου $B_j(y)$ η συνάρτηση Brillain. Προχωρώντας όπως πιο πάνω μπορούμε να βρούμε την τιμή $\langle S_z\rangle$ ορίζοντας $\langle S_z\rangle = \xi j$

$$\xi = B_j(y) \qquad \xi = \alpha y - \beta$$

όπου

$$\alpha = \frac{kT}{2j\zeta J} \qquad \beta = \frac{\mu_0 \mu_j H}{2j^2 \zeta J}$$

όπως έγινε πιο πάνω (σχ. 19.1 και σχ. 19.2).

Για $\zeta J > 0$ η λύση βρίσκεται στο σημείο της τομής των δυο καμπύλων. Για $\mathcal{H} = 0$ υπάρχει μη μηδενική λύση για $T > T_c$. Για $\zeta J < 0$ δεν υπάρχει μη μηδενική λύση αν $\mathcal{H} = 0$.

Εφαρμογή 2 - Το πρότυπο Heisenberg

Θα εξετάσουμε τώρα κατά πόσο το πρότυπο Heisenberg μπορεί να αναπαράγει το τοπικό μαγνητικό πεδίο B_ℓ.

Θεωρούμε ένα σύστημα από z σπιν. Εστιάζουμε την προσοχή μας σε ένα συγκεκριμένο σπιν S_j. Η αλληλεπίδραση Heisenberg V_1 δίνει συνολικά για το δυναμικό του σπιν αυτού

$$V_c = -2J \left\{ \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j=1}}^{z} \mathbf{S}(j) \cdot \mathbf{S}(i) \right\}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αλλά

$$V_c = -\mu_S \cdot B_f = -g_S \mu_B S(i) \cdot B_f$$

Δηλαδή

$$B_f = \frac{2J}{g_S \mu_B} \sum_j^z S(j)$$

Αλλά $\sum_j S(j) = z \langle S \rangle$ κατά συνέπεια

$$B_f = \frac{2J}{g_S \mu_B} z \langle S \rangle$$

Ξέρουμε όμως ότι

$$M = \frac{N}{V} g_S \mu_B \langle S \rangle$$

Κατά συνέπεια βρίσκουμε ότι

$$B_f = \frac{2J}{(g_S \mu_B)} z \frac{V}{N} M$$

Συνδυάζοντας την τελευταία σχέση με τη σχέση

$$B_f = \lambda \mu_0 M$$

βρίσκουμε ότι η παράμετρος λ δίνεται από τη σχέση

$$\lambda = \frac{2J}{(g_S \mu_B)} \frac{z}{\mu_0} \frac{V}{N} \sum_j^z = \frac{2JS^2}{(\mu_j)^2} \frac{z}{\mu_0} \frac{V}{N}$$

Αλλά η κρίσιμη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση

$$T_c = \frac{S+1}{3S} \frac{\lambda}{k} \mu_0 \frac{N}{V} \mu_j^2$$

Συνδυάζοντας τις τελευταίες δύο εξισώσεις βρίσκουμε

$$T_c = \frac{S(S+1)}{3k} z 2J$$

Με άλλα λόγια η κρίσιμη θερμοκρασία εξαρτάται μόνο από το σπιν S, την ισχύ της αλληλεπίδρασης J και τον αριθμό των γειτόνων z και είναι ανεξάρτητη από

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

το N/V. Φυσικά σε μια αλληλεπίδραση χωρίς εξάρτηση από τη σχετική θέση των αλληλεπιδρόντων σπιν δεν είναι δυνατό να προσδιορίσει κανένας τον αριθμό z. Επειδή όμως στην πράξη τα μακρινά σπιν αλληλεπιδρούν λιγότερο, το ενεργό z θα είναι αριθμός μικρός. Παίρνοντας z = 8, S = 1 και J = 6×10^{-3} eV βρίσκουμε

$$T_c = \frac{32}{3} \frac{6\times10^{-3}\text{eV}}{1.4\times10^{-23}\text{J/°K}} \approx 760° \text{ K}$$

Βλέπουμε λοιπόν η πιο πάνω τιμή της σταθεράς αλληλεπίδρασης J, που είναι λογική για την ατομική και μοριακή κλίμακα, δίνει μια σωστή εκτίμηση της κρίσιμης θερμοκρασίας. Σημειώνουμε, όμως, ότι η κρίσιμη θερμοκρασία είναι ανάλογη του z και κατά συνέπεια μπορεί εύκολα ν' αλλάζει αν η εκτίμηση του z δεν είναι η σωστή. Η πιο πάνω εκτίμηση του z δεν απέχει πολύ από εκείνη λεπτομερών υπολογισμών*.

* Για παραπέρα μελέτη, κοίταξε τη βιβλιογραφία στο τέλος αυτού του βιβλίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΜΕΛΕΤΕΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΣΩ ΑΠΛΗΣ ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗΣ

Π.1. Κατανομές Bose-Einsten, Fermi-Dirac και Boltzmann

Στο εδάφιο 5.14 είδαμε ότι η κατανομή Boltzmann μπορεί να προκύψει μεγιστοποιώντας την εντροπία και με κατάλληλες εκφράσεις της συνδυαστικής και της μεθόδου των πολλαπλασιαστών Lagrange. Το ίδιο μπορεί να γίνει και για τις κβαντικές κατανομές Fermi-Dirac και Bose-Einstein. Υπενθυμίζουμε ότι η κβαντική μηχανική μας δείχνει ότι τα αντίστοιχα σωμάτια που υπακούουν στις παραπάνω κατανομές (φερμιόνια και μποζόνια) είναι μη διακρίσιμα. Επί πλέον για τα φερμιόνια ισχύει η απαγορευτική αρχή του Pauli. Για τα μποζόνια θα χρησιμοποιήσουμε επομένως τη σχέση (5.20) ενώ για τα φερμιόνια τη σχέση (5.22).

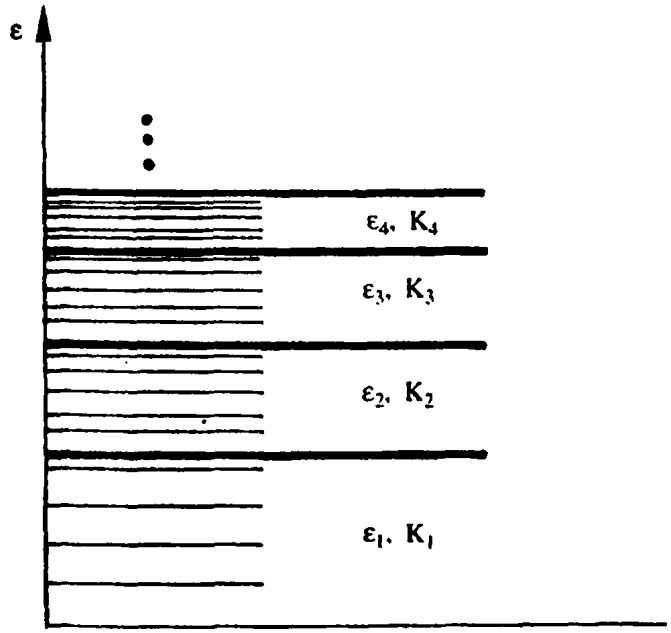
Σε αντίθεση με τις σχέσεις (5.15) και (5.17) που ισχύουν για διακρίσιμα σωμάτια, παρατηρούμε ότι οι σχέσεις (5.20) και (5.22) δεν περιέχουν τους αριθμούς κατάληψης, και έτσι με τη μορφή αυτή έχουν πολύ λίγη ωφέλεια. Κάτω όμως από ορισμένες προϋποθέσεις μπορούμε να εισάγουμε στις εκφράσεις αυτές και τους αριθμούς κατάληψης και έτσι να καταλήξουμε σε πιο χρήσιμες σχέσεις. Πράγματι, πάρα πολλές φορές εμφανίζεται η περίπτωση όπου ενώ μας είναι δύσκολο να απομονώσουμε κάθε μια από τις K υποδοχές (ή δεν μας συμφέρει να κάνουμε κάτι τέτοιο), αντίθετα μπορούμε να ομαδοποιήσουμε τις υποδοχές αυτές σε g σύνολα, έτσι που κάθε σύνολο να περιέχει ένα αριθμό K_i υποδοχών, i = 1, 2, ..., g. Θα ισχύει βέβαια $K_1 + K_2 + ... + K_g = K$. Η ομαδοποίηση αυτή θα έχει έννοια μόνο όταν οι υποδοχές κάθε ομάδας έχουν σχεδόν τα ίδια χαρακτηριστικά, κάτι που απαντιέται συχνά στην περίπτωση που οι υποδοχές αυτές είναι ενεργειακές στάθμες. Τότε στο i-σύνολο των K_i ενεργειακών σταθμών όλες οι στάθμες έχουν περίπου την ίδια ενέργεια E_i, όπως δείχνει το σχήμα Π.1. Στα παρακάτω θα υποθέσουμε ότι έχουμε πράγματι να κάνουμε με ενεργειακές στάθμες. Τότε, επιπλέον της συνθήκης (5.13) θα πρέπει για ένα απομονωμένο σύστημα με ολική ενέργεια E να ικανοποιείται και η συνθήκη

$$\sum_{i=1}^{g} n_i^* \varepsilon_i = E \qquad (\Pi.1)$$

όπου n_i^* ο αριθμός κατάληψης των K_i ενεργειακών σταθμών. Προφανώς θα ισχύει

$$n_i^* = \langle n_i \rangle K_i \quad , \quad i = 1, 2, ..., g \qquad (\Pi.2)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχήμα Π.1 Η ομαδοποίηση των ενεργειακών σταθμών ενός σωματίου σε σύνολα, όπου το κάθε σύνολο έχει σχεδόν την ίδια ενέργεια.

όπου $\langle n_i \rangle$ ο μέσος αριθμός κατάληψης καθεμιάς από τις K_i ενεργειακές στάθμες. Επειδή όπως είπαμε οι στάθμες αυτές έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά, περιμένουμε να έχουν και τον ίδιο μέσο αριθμό κατάληψης.

Μέσα σε μια συγκεκριμένη ομάδα σταθμών, έστω την i, όλες οι διαφορετικές κατανομές των n_i^* σωματίων θα είναι, σύμφωνα με την (5.20), ίσες με

$$W_{BE_i} = \frac{(n_i^* + K_i - 1)!}{n_i^*!(K_i - n_i^*)!} \qquad (\Pi.3)$$

όταν τα σωμάτια δεν υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli, και ίσες με

$$W_{FD_i} = \frac{K_i!}{n_i^*!(K_i - n_i^*)!} \qquad (\Pi.4)$$

σύμφωνα με την (5.22) όταν υπακούουν στην αρχή αυτή. Οι (5.20) και (5.22) γράφονται τώρα με την βοήθεια των (Π.3) και (Π.4)

$$W_{BE} = \prod_{i=1}^{g} \frac{(n_i^* + K_i - 1)!}{n_i^*!(K_i - 1)!} \qquad (\Pi.5)$$

και

$$W_{FD} = \prod_{i=1}^{g} \frac{K_i!}{n_i^*!(K_i - n_i^*)!} \qquad (\Pi.6)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αντίστοιχα. Οι νέες αυτές εκφράσεις των W_{BE} και W_{FD} περιέχουν πια και τους αριθμούς κατάληψης.

Ας υποθέσουμε τώρα ότι οι υποδοχές είναι πολύ περισσότερες από τα σωμάτια. Τότε θα έχουμε

$$n_i^* << K_i \qquad (\Pi.7)$$

και η (Π.5) μας δίνει

$$W_{BE} = \prod_{i=1}^{g} \frac{K_i(K_i+1)(K_i+2)...(K_i+n_i^*-1)}{n_i^*!} \approx \prod_{i=1}^{g} \frac{K_i^{n_i^*}}{n_i^*!} \qquad (\Pi.8)$$

Στο ίδιο όριο όμως καταλήγει και η (Π.6). Συγκεκριμένα παίρνουμε

$$W_{FD} = \prod_{i=1}^{g} \frac{(K_i-n_i^*+1)(K_i-n_i^*+2)...(K_i-1)K_i}{n_i^*!} \approx \prod_{i=1}^{g} \frac{K_i^{n_i^*}}{n_i^*!} \qquad (\Pi.9)$$

Άρα λοιπόν στην περίπτωση που ισχύει η (Π.7) οι (Π.5) και (Π.6) έχουν κοινό όριο.

Θα μεγιστοποιήσουμε τώρα τις συναρτήσεις $\ln W_{BE}$ και $\ln W_{FD}$ κάτω από τις συνθήκες (5.13) και (Π.1). Ας αρχίσουμε από την πρώτη. Προχωρώντας όπως και στο εδάφιο 5.14 σχηματίζουμε την συνάρτηση.

$$f_{BE} = \ln W_{BE} - \alpha \sum_i n_i^* - \beta \sum_i n_i^* \varepsilon_i + \alpha N + \beta E$$

$$= \sum_i \{(n_i^*+K_i-1)\ln(n_i^*+K_i-1) - n_i^* \ln n_i^* - \qquad (\Pi.10)$$

$$-(K_i-1)\ln(K_i-1)\} - \alpha \sum_i n_i^* - \beta \sum_i n_i^* \varepsilon_i + \alpha N + \beta E$$

όπου α, β = σταθερές (πολλαπλασιαστές Lagrauge) και όπου για το τελευταίο βήμα έχουμε υποθέσει ότι $n^* >> 1$, $K_i >> 1$ και έχουμε χρησιμοποιήσει την προσέγγιση Stirling. Απαιτούμε τώρα να έχουμε

$$\frac{\partial f_{BE}}{\partial n_i^*} = 0 \qquad (\Pi.11)$$

Η σχέση αυτή μας δίνει

$$\ln(n_i^*+K_i-1) - \ln n_i^* - \alpha - \beta\varepsilon_i = 0$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ή

$$n_i^* \equiv n_{BE_i}^* = \frac{K_i - 1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1} \approx \frac{K_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1}$$

Ο μέσος αριθμός κατάληψης $\langle n_i \rangle_{BE}$ επομένως μιας μονοσωματιακής στάθμης του i σύνολου υποδοχών θα είναι

$$\langle n_i \rangle_{BE} = \frac{n_{BE_i}^*}{K_i} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1} \qquad (\Pi.12)$$

Η σχέση αυτή μας δίνει την κατανομή Bose-Einstein θέτοντας για τις σταθερές α και β

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad , \quad \beta = \frac{1}{kT} \qquad (\Pi.13)$$

μ είναι το χημικό δυναμικό του συστήματος.

Για τη μεγιστοποίηση της συνάρτησης $\ln W_{FD}$ σχηματίζουμε τη συνάρτηση

$$f_{FD} = \ln W_{FD} - \alpha \sum_i n_i^* - \beta \sum_i n_i^* \varepsilon_i + \alpha N + \beta E$$

$$= \sum_i [K_i \ln K_i - n_i^* \ln n_i^* - (K_i - n_i^*) \ln (K_i - n_i^*)]$$

$$- \alpha \sum_i n_i^* - \beta \sum_i n_i^* \varepsilon_i + \alpha N + \beta E \qquad (\Pi.14)$$

όπου έχουμε και πάλι υποθέσει ότι $K_i - n_i^* >> 1$ και $n_i^* >> 1$ και έχουμε χρησιμοποιήσει την προσέγγιση Stirling. Η απαίτηση

$$\frac{\partial f_{BE}}{\partial n_i^*} = 0 \qquad (\Pi.15)$$

μας δίνει

$$\ln n_i^* - \ln (K_i - n_i^*) + \alpha + \beta\varepsilon_i = 0$$

ή

$$n_{FDi}^* \equiv n_i^* = \frac{K_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1}$$

Για τον μέσο αριθμός κατάληψης $\langle n_i \rangle$ μιας μονοσωματικής στάθμης του i συνόλου υποδοχών θα έχουμε επομένως

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\langle n_i \rangle_{FD} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1} \qquad (\Pi.16)$$

Η σχέση αυτή μας δίνει την κατανομή Fermi-Dirac θέτοντας και πάλι για τις σταθερές α και β τις τιμές της (Π.13).

Στην περίπτωση που ο όρος $e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}$ στον παρονομαστή των (Π.12) και (Π.16) είναι πολύ μεγάλος, δηλ. $e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} >> 1$, τότε οι παραπάνω σχέσεις έχουν κοινό όριο. Συγκεκριμένα στην περίπτωση αυτή παίρνουμε:

$$\langle n_i \rangle_{B.E.} \approx \langle n_i \rangle_{F.D.} \approx e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)} \qquad (\Pi.17)$$

που είναι η κατανομή Maxwell-Boltzmann.

Π.2. Υπολογισμός της εντροπίας κλασσικού ιδανικού αερίου

Από τα παραπάνω βλέπουμε λοιπόν ότι έχοντας την κατάλληλη έκφραση για το στατιστικό βάρος ενός συστήματος η μέθοδος των πολλαπλασιαστών του Lagrange είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για να καταλήξουμε στις εκφράσεις που μας χρειάζονται. Για επιβεβαίωση των παραπάνω θα δώσουμε άλλο ένα παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου, στο οποίο θα υπολογίσουμε την εντροπία ενός ιδανικού αερίου. Στην προσπάθειά μας αυτή θα αναπαράγουμε και πολλά από τα συμπεράσματα του Κεφαλαίου 10.

Θα θεωρήσουμε μια ποσότητα ενός ιδανικού κλασικού αερίου που αποτελείται από N μόρια και βρίσκεται σ' ένα δοχείο που μπορεί να μεταβάλει τον όγκο του. Επειδή το αέριο είναι ιδανικό, πράγμα που σημαίνει ότι τα μόριά του δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, τότε οι μόνες συνεισφορές στον αριθμό των μικροκαταστάσεων θα είναι αυτές που σχετίζονται i) με τις δυνατές επιλογές των μορίων να κατανεμηθούν ελεύθερα στο χώρο του δοχείου και ii) τις δυνατές επιλογές τους να αποκτήσουν ταχύτητες από το επιτρεπτό φάσμα ταχυτήτων. Μιας και το αέριο είναι κλασικό, το φάσμα αυτό είναι συνεχές και εκτείνεται από το $\upsilon = 0$ ίσως το $\upsilon = \infty$. Επειδή τώρα η μια επιλογή δεν επηρεάζει την άλλη, αν W_1 είναι ο αριθμός των μικροκαταστάσεων που σχετίζονται με την επιλογή χώρου και W_2 ο αριθμός των μικροκαταστάσεων που σχετίζεται με την επιλογή ταχυτήτων θα έχουμε

$$W = W_1 \cdot W_2$$

Έτσι θα πάρουμε για την εντροπία

$$S = k \ln W_1 + k \ln W_2 \qquad (\Pi.17)$$

Η σχέση αυτή θα ισχύει ακόμη κι όταν έχουμε μόνο ένα μόριο του ιδανικού

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αερίου και θα μας υπολογίζει την εντροπία S_1 του μορίου αυτού. Για N μόρια λόγω της εκτατικής ιδιότητας της εντροπίας θα έχουμε $S = N S_1$.

Προφανώς, από τον ορισμό τους θα έχουμε $W_1 = W_1(V)$ και $W_2 = W_2(U)$ όπου V ο όγκος και U η εσωτερική ενέργεια του αερίου. Αν λοιπόν σε μια μεταβολή έχουμε $dV = 0$ τότε και $dW_1 = 0$, ενώ αν έχουμε $dU = 0$ τότε και $dW_2 = 0$.

Ας θεωρήσουμε αρχικά μεταβολές στις οποίες έχουμε $dU = 0$ και ας προσπαθήσουμε να βρούμε την αντίστοιχη μεταβολή της εντροπίας του αερίου. Θα έχουμε

$$\Delta S = k (\ln W_{1\,\tau\varepsilon\lambda.} - \ln W_{1\,\alpha\rho\chi.}) = k \ln \frac{W_{1\,\tau\varepsilon\lambda.}}{W_{1\,\alpha\rho\chi.}} \qquad (\Pi.19)$$

Θα προσπαθήσουμε τώρα να υπολογίσουμε το λόγο $W_{1\,\alpha\rho\chi.} / W_{1\,\tau\varepsilon\lambda.}$. Αν έχουμε μόνο ένα μόριο, τότε το μόριο αυτό έχει την ίδια πιθανότητα να βρεθεί σ' οποιοδήποτε σημείο του όγκου του δοχείου. Αν λοιπόν χωρίσουμε τον αρχικό όγκο V_1 του δοχείου σε K μικρά τμήματα ίσου όγκου δV, δηλαδή

$$K = \frac{V_1}{\delta V}$$

μπορούμε να πούμε ότι έχουμε K υποδοχές, έτσι όπως ορίσαμε την έννοια αυτή στο εδάφιο 5.3.

Θα υποθέσουμε στη συνέχεια ότι $K >> N$ έτσι ώστε να μπορέσουμε να εφαρμόσουμε τη σχέση (Π.8) με $\lambda = 1$. Θα έχουμε τότε

$$W_{1\,\alpha\rho\chi.} = \frac{K^N}{N!} \qquad (\Pi.20)$$

Σημειώστε ότι οι K όγκοι δV είναι καθόλα ισοδύναμοι μεταξύ τους λόγω του ότι κάθε σωμάτιο μπορεί να πάει με την ίδια πιθανότητα σε οποιοδήποτε σημείο του χώρου. Χωρίζοντας και τον τελικό όγκο V_2 που καταλαμβάνει το αέριο σε K΄ τμήματα ίσου όγκου δV θα έχουμε

$$K' = K \frac{V_2}{V_1}$$

Άρα

$$W_{1\,\tau\varepsilon\lambda.} = \frac{(K')^N}{N!} = \left(K \frac{V_2}{V_1}\right)^N \frac{1}{N!} = W_{1\,\alpha\rho\chi.} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$$

ή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{W_{1\,\tau\varepsilon\lambda.}}{W_{1\,\alpha\rho\chi.}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N \qquad (\Pi.21)$$

Παίρνουμε λοιπόν

$$\Delta S = kN \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (U = \sigma\tau\alpha\theta.)$$

ή

$$S = kN \ln V + \sigma\tau\alpha\theta. \qquad (\Pi.22)$$

Στην περίπτωση που ο όγκος διατηρείται σταθερός αλλά μεταβάλλεται η εσωτερική ενέργεια, θα έχουμε σε πλήρη αντιστοιχία με την εξίσωση (Π.19).

$$\Delta S = k \ln \frac{W_{2\,\tau\varepsilon\lambda.}}{W_{2\,\alpha\rho\chi.}} \qquad (\Pi.23)$$

Ο υπολογισμός όμως τώρα του λόγου $W_{2\,\tau\varepsilon\lambda.} / W_{2\,\alpha\rho\chi.}$ είναι πολύ δύσκολος.

Ας δούμε γιατί. Αν έχουμε N σωμάτια και $U_{\alpha\rho\chi} = U_0$, τότε κάθε σωμάτιο έχει ταχύτητα υ ανάμεσα στο διάστημα 0 και $\sqrt{2U_0/m}$. Αν χωρίσουμε το διάστημα αυτό σε K ίσα τμήματα μήκους δυ, δηλαδή

$$K = \frac{\sqrt{2U_0/m}}{\delta\upsilon} \qquad (\Pi.24)$$

(προφανώς όταν το δυ είναι μικρό τότε K >> 1) το κάθε μόριο μπορεί να έχει ταχύτητα σ' οποιοδήποτε από τα παραπάνω τμήματα. Όμως τώρα το που θα βρίσκεται το ένα μόριο εξαρτιέται και από το που βρίσκονται τα υπόλοιπα. Πράγματι δεν μπορούν τώρα όλα τα μόρια να βρίσκονται για παράδειγμα στο διάστημα 0 και δυ, ούτε όλα στο διάστημα

$$\frac{\sqrt{2U_0}}{m} - \delta\upsilon \quad , \quad \frac{\sqrt{2U_0}}{m}$$

Αν n_1 μόρια βρίσκονται στο 1ο τμήμα, n_2 μόρια βρίσκονται στο 2ο τμήμα κ.ο.κ. τότε θα πρέπει να ικανοποιούνται ταυτόχρονα οι συνθήκες

$$\sum_{i=1}^{K} n_i = N \quad , \quad \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{K} n_i \upsilon_i^2 = U_0 \qquad (\Pi.25\alpha)$$

όπου m η μάζα του καθενός μορίου. Βλέπουμε λοιπόν ότι ο υπολογισμός του W_2 είναι μια αρκετά δύσκολη υπόθεση, κυρίως λόγω της δεύτερης συνθήκης (Π.25α).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για να λάβουμε υπόψη μας την παραπάνω συνθήκη είναι προφανές ότι θα πρέπει τώρα να χρησιμοποιήσουμε στην εύρεση του στατιστικού βάρους μια έκφραση που περιέχει και τους αριθμούς κατάληψης. Γι' αυτό το λόγο θα δουλέψουμε, υποθέτοντας ότι $K_i >> n_i$, με την (Π.8). Θα έχουμε λοιπόν

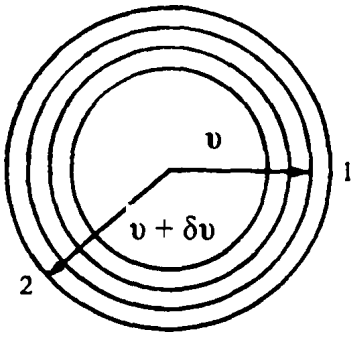
$$W_2 = \prod_{i=1}^{g} \frac{K_i\, n_i^*}{n_i^*!} \qquad (\Pi.26)$$

και στη θέση των (Π.25α) θα έχουμε

$$\sum_{i=1}^{g} n_i^* = N \quad , \quad \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{g} n_i^*\, \upsilon_i^2 = U_0 \qquad (\Pi.25b)$$

Ας δούμε τώρα πως μπορούμε να υπολογίσουμε τα K_i.

Όπως ξέρουμε, η ταχύτητα ενός σωματίου είναι ένα άνυσμα που μπορεί να έχει οποιονδήποτε προσανατολισμό στο χώρο, όπως δείχνει το σχήμα Π.2. Στο σχήμα αυτό ένα σωμάτιο που έχει μέτρο ταχύτητας υ, μπορεί να έχει άνυσμα ταχύτητας που καταλήγει σ' οποιοδήποτε σημείο της σφαιρικής επιφάνειας που έχει σχεδιαστεί με ακτίνα ίση με υ.



Σχήμα Π.2 Αν ένα σωμάτιο έχει ταχύτητα της οποίας το μέτρο είναι ίσο με υ, τότε τα κατάλληλα σημεία του ανύσματος **υ** είναι ανάλογα του σφαιρικού φλοιού που βρίσκεται ανάμεσα στις σφαίρες που σχεδιάζονται με ακτίνες υ και υ + δυ αντίστοιχα. Έτσι, τα καταληκτικά σημεία του ανύσματος 2 του σχήματος είναι πιο πολλά από τα καταληκτικά σημεία ανύσματος 1.

Για ένα άλλο σωμάτιο που η ταχύτητά του έχει μέτρο υ΄, το άνυσμα **υ΄** μπορεί να καταλήγει σ' οποιοδήποτε σημείο της σφαιρικής επιφάνειας που έχει σχεδιαστεί με το ίδιο κέντρο όπως και η προηγούμενη και ακτίνα ίση με υ΄. Αν τώρα υ > υ΄, τότε η επιφάνεια της πρώτης σφαίρας έχει περισσότερα καταληκτικά σημεία για να υποδεχθούν το άνυσμα **υ**, απ' ότι η επιφάνεια της δεύτερης σφαίρας.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Εμείς βέβαια αντί για συγκεκριμένες τιμές της ταχύτητας θεωρούμε διαστήματα ταχύτητας. Έτσι, σε πλήρη αναλογία με όσα είπαμε παραπάνω, το διάστημα ανάμεσα στο υ_i και $\upsilon_i + \delta\upsilon_i$ έχει περισσότερα σημεία υποδοχής για το άνυσμα υ_i απ' ότι το διάστημα ανάμεσα στο υ_j και $\upsilon_j + \delta\upsilon$. Πόσα περισσότερα; Όσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος του σφαιρικού φλοιού που βρίσκεται ανάμεσα στις σφαίρες με ακτίνες $\upsilon_i + \delta\upsilon_i$, από τον όγκο του σφαιρικού φλοιού που βρίσκεται ανάμεσα στις σφαίρες με ακτίνες υ_j και $\upsilon_j + \delta\upsilon$. Ο πρώτος όγκος είναι ίσος με $4\pi\ \upsilon_i^2\ \delta\upsilon$ ενώ ο δεύτερος είναι ίσος με $4\pi\ \upsilon_i^2\ \delta\upsilon$. Γενικά λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι στο διάστημα $\upsilon_\ell + \delta\upsilon$ οι θέσεις υποδοχής K_ℓ του ανύσματος υ_ℓ είναι ανάλογες του $\upsilon_\ell^2\ \delta\upsilon$, δηλαδή

$$K_\ell = C\ \upsilon_\ell^2\ \delta\upsilon \qquad (\Pi.27)$$

όπου C μια σταθερά.

Έτσι η (Π.26) παίρνει τη μορφή

$$W_2 = \frac{K_1^{n_1^*} K_2^{n_2^*} \dots K_g^{n_i^*}}{n_1^*! n_2^*! \dots n_g^*!} \qquad (\Pi.28)$$

όπου τα K_i δίνονται από την (Π.27).

Για να υπολογίσουμε όμως το W_2 πρέπει να ξέρουμε και τους αριθμούς κατάληψης n_i^*. Θα χρησιμοποιήσουμε για το σκοπό αυτό τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο που μας λέει ότι στην κατάσταση ισορροπίας το στατιστικό βάρος παίρνει την μέγιστη δυνατή τιμή του, η οποία είναι μάλιστα κατά πολύ μεγαλύτερη απ' όλες τις άλλες τιμές. Αντί για τη μεγιστοποίηση του W_2 θα μεγιστοποιήσουμε όμως το $\ln W_2$, για προφανείς λόγους. Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Stirling παίρνουμε

$$\ln W_2 = \sum_i\ (n_i^*\ \ln K_i - n_i^*\ \ln\ n_i^* + n_i^*) \qquad (\Pi.29)$$

Για να βρούμε τους αριθμούς που μεγιστοποιούν την (Π.29) και ταυτόχρονα ικανοποιούν τις συνθήκες (Π.25b) θα χρησιμοποιήσουμε την μέθοδο των πολλαπλασιαστών του Lagrange. Έτσι, αν α και β είναι άγνωστοι αριθμοί, που θα προσδιοριστούν αργότερα, σχηματίζουμε την συνάρτηση $f(n_1, n_2, \dots, n_K)$ όπου

$$f = \ln W_2 - \alpha \sum_i (n_i^* - N) - \frac{\beta}{2} m \sum_i \left(n_i\ \upsilon_i^2 - \frac{2}{m} U_0 \right)$$

$$= \beta U_0 + \sum_i \left[(1-\alpha) n_i + n_i \ln K_i - n_i \ln n_i - \frac{\beta}{2}\ m\ n_i\ \upsilon_i^2 \right] + \alpha N \qquad (\Pi.30)$$

την οποία και μεγιστοποιούμε.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Θέτουμε δηλαδή τις μερικές παραγώγους της f ως προς κάθε n_i ίσες με μηδέν. Θα έχουμε τότε

$$\frac{\partial f}{\partial n_i} = (1-\alpha) + \ln K_i - 1 - \ln n_i^* - \frac{\beta}{2} m \upsilon_i^2 = 0$$

ή

$$\ln \frac{K_i}{n_i^*} = \alpha + \frac{\beta}{2} m \upsilon_i^2$$

ή

$$n_i^* = K_i e^{-\alpha} e^{-\frac{m\beta\upsilon_i^2}{2}} \qquad (\Pi.31)$$

Για να βρούμε τις σταθερές α και β θα χρησιμοποιήσουμε τις συνθήκες (Π.25b). Η πρώτη απ' αυτές μας δίνει

$$\sum_i n_i^* = \sum_i K_i e^{-\alpha} e^{-\frac{m\beta\upsilon_i^2}{2}} = C e^{-\alpha} \sum_i \upsilon_i^2 e^{-\frac{m\beta\upsilon_i^2}{2}} \delta\upsilon = N \qquad (\Pi.32a)$$

Και προσεγγίζοντας το άθροισμα με ένα ολοκλήρωμα παίρνουμε

$$\int_0^\infty \upsilon^2 e^{-\frac{m\beta\upsilon^2}{2}} d\upsilon = \frac{Ne^\alpha}{C}$$

ή

$$\frac{1}{4\beta}\left(\frac{8\pi}{m^3\beta^3}\right)^{1/2} = \frac{Ne^\alpha}{C} \qquad (\Pi.32b)$$

απ' όπου

$$e^\alpha = \frac{C}{4N}\left(\frac{8\pi}{m^3\beta^3}\right)^{1/2} \qquad (\Pi.32c)$$

ή

$$\alpha = \ln\left(\frac{C}{4N}\frac{\sqrt{8\pi}}{m^3}\right) - \frac{3}{2}\ln\beta \qquad (\Pi.32d)$$

Η δεύτερη συνθήκη από τις (Π.25b) μας δίνει

$$\frac{1}{2} m \sum n_i^* \upsilon_i^2 = \frac{m}{2} \sum C e^{-\alpha} \upsilon_i^4 e^{-\frac{m\beta\upsilon_i^2}{2}} \delta\upsilon_i = U_0 \qquad (\Pi.33a)$$

Προσεγγίζοντας και πάλι το παραπάνω άθροισμα μ' ένα ολοκλήρωμα παίρνουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\int_0^\infty \upsilon^4 \, e^{-\frac{m\beta\upsilon^2}{2}} d\upsilon = \frac{2\,U_0\,e^{\alpha}}{m\,C}$$

ή

$$\frac{3}{8}\left(\frac{32\pi}{m^5\,\beta^5}\right)^{1/2} = \frac{2\,U_0\,e^{\alpha}}{m\,C} \qquad (\Pi.33b)$$

Συνδυάζοντας την σχέση αυτή με την (Π.32c) παίρνουμε:

$$\frac{3}{2\beta} = \frac{U_0}{N} = \varepsilon_0 \qquad (\Pi.34)$$

όπου ε_0 η ενέργεια ανά μόριο του αερίου. Από την (1.13a) έχουμε ότι $\varepsilon_0 = 3/2$ kT, οπότε παίρνουμε

$$\beta = \frac{1}{kT} \qquad (\Pi.35)$$

και αντικαθιστώντας στην (Π.34)

$$\alpha = \ln\left(\frac{C}{4N}\,\frac{\sqrt{8\pi}}{m^3}\right) + \frac{3}{2}\ln kT \qquad (\Pi.36)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές αυτές των α και β στην (Π.29) παίρνουμε

$$\ln W_{max}\,(n_1^*, n_2^*, \ldots, n_K^*) = \sum_i n_i^* + \sum_i n_i^* \ln \frac{K_i}{n_i^*}$$

$$= N + \sum_i n_i^* \left(\alpha + \frac{\beta}{2}\, m\, \upsilon_i^2\right) \qquad (\Pi.37)$$

$$= \frac{5}{2}\,N + N \ln\left(\frac{C}{4N}\,\frac{\sqrt{8\pi}}{m^3}\right) + \frac{3N}{2}\ln kT$$

Η (Π.31) μας δίνει επίσης

$$\langle n_i \rangle = \frac{n_i^*}{K_i} = \frac{C}{4N}\left(\frac{8\pi}{m^3\,\beta^3}\right)^{1/2} e^{-m\,\beta\,\upsilon_i^2/2} \qquad (\Pi.38)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μετά από τους παραπάνω υπολογισμούς είμαστε τελικά σε θέση να δώσουμε την εξάρτηση της εντροπίας του ιδανικού κλασικού αερίου από τον όγκο V και την θερμοκρασία Τ. Έτσι, από τις (Π.22) και (Π.37) παίρνουμε

$$S = kN\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{5}{2}N + \frac{3}{2}\ln T + \sigma\tau\alpha\theta.\right] \qquad (\Pi.39)$$

που συμφωνεί με την εξίσωση (3.33b).

Βέβαια η εξίσωση (3.33b) βγήκε με πολύ λιγότερο κόπο, σε σχέση με τον κόπο που καταβάλαμε για να φτάσουμε στην (Π.39). Σκοπός μας πάντως εδώ δεν ήταν να φτάσουμε σε μια έκφραση για την εντροπία, που μπορούμε ούτως ή άλλως να την έχουμε με πολύ εύκολες θερμοδυναμικές ή στατιστικές μεθόδους, αλλά να δείξουμε τον τρόπο με τον οποίο λειτουργεί η σχέση του Boltzmann και τη δύναμη που έχει η σχέση αυτή.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

A	διαθεσιμότητα, επιφάνεια
B	μαγνητικό πεδίο
C_V, C_p	θερμοχωρητικότητα
$D = \varepsilon E$	ηλεκτρική μετατόπιση
E	ηλεκτρικό πεδίο, ενέργεια
F	ελεύθερη ενέργεια Helmholtz
G	συνάρτηση Gibbs, σταθερά Newton
H	ενθαλπία
$\mathcal{H}$	μαγνητικό (εξωτερικό) πεδίο
I	ρεύμα, ροή σωματίων
J	μεγάλο δυναμικό, πυκνότητα ρεύματος, φορτίου κλπ.
K	υποδοχή
L, $\mathcal{L}$	μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού
M	μαγνήτιση
N	αριθμός σωμάτων
N_0 ή N_A	αριθμός Avogandro
P	πίεση, ισχύς
Q	θερμότητα, φορτίο
R	παγκόσμια σταθερά ορίων, ακτίνα, λόγος θερμότητας
S	εντροπία
T	απόλυτη θερμοκρασία
U	εσωτερική ενέργεια
V	όγκος
W	έργο, στατιστικό βάρος
X,Y	μηχανικές μεταβλητές
Ψ	κυματοσυνάρτηση
Z	συνάρτηση επιμερισμού, ατομικός αριθμός

a	ακτίνα ατόμου, σταθερά ακτινοβολίας μέλανος σώματος
b	στοιχειομετρικός συντελεστής, μήκος
c	ταχύτητα φωτός
c_V, c_p	ειδική θερμότητα
d	απόσταση
e	φορτίο, βάση στερεών λογαρίθμων
f	ειδική ελεύθερη ενέργεια, συνάρτηση γενικά
g	ειδική συνάρτηση Gibbs, επιτάχυνση βαρύτητας, εκφυλισμός

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

g_j	γυρομαγνητικός λόγος
h	ειδική ενθαλπία, σταθερά του Plank
$\hbar$	h/2π
i	ρεύμα
j	πυκνότητα ρεύματος, στροφορμή (σε μονάδες $\hbar$)
k	σταθερά Plank, κυματοαριθμός
ℓ	λανθάνουσα θερμότητα, μήκος
m	μάζα, μαγνητική διπολική ροπή
p	πιθανότητα
r	ακτίνα
s	ειδική εντροπία, σπιν
α	σταθερά υπερλεπτής υφής
β	1/kT
γ	φωτόνιο, C_P/C_V
δ	ενεργειακή στάθμη
ε	ενέργεια ενός σωματίου
φ	γωνία, συνάρτηση γενικά
κ	συμπιεστότητα
λ	μήκος κύματος
ƛ	λ/2π
μ	χημικό δυναμικό, μαγνητική διαπερατότητα, ανηγμένη μάζα
μ_B	μαγνήτης Bohr
μ_j	στοιχειώδη μαγνητική διπολική ροπή
μ_0	μαγνητική διαπερατότητα κενού
ν	μ/kT, συχνότητα
π	3.14159...
ρ	πυκνότητα (μάζας / φορτίου κλπ.)
σ	ενεργός διατομή, σπιν, σταθερά Stefan-Boltzmann
τ	μέσος χρόνος ζωής
υ	ειδικός όγκος, ταχύτητα
χ	μαγνητική επιδεκτικότητα
ω	κυκλική συχνότητα
Ω	στατιστικό βάρος

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ

Όνομα	Σύμβολο	Τιμή υπολογισμού	Σημαντικά ψηφία (1998)
Ταχύτητα φωτός	c	3.00×10^{8} m/s	2.9979458 (ακριβώς)
Σταθερά διαπερατότητας	μ_0	1.26×10^{-6} N/A^2	$4\pi \times 10^{-7}$ (ακριβώς)
Σταθερά επιδεκτικότητας	$\epsilon_0 = 1/(\mu_0 c^2)$	8.85×10^{-12} F/m	8.854 187 817 (ακριβώς)
Στοιχειώδες φορτίο	e	1.60×10^{-19} c	1.602 177 39(49)
Σταθερά υπέρλεπτης υφής	α	1/137	1/137.035 989 5(61)
Σταθερά του Avogadro	N_0 ή N_A	6.02×10^{23}mol^{-1}	6.022 136 7(36)
Μάζα ηρεμίας ηλεκτρόνιου	m_e	9.11×10^{-31}kg = 0.511 MeV/c^2	9.109 389 7(54)
Μάζα ηρεμίας πρωτόνιου	m_p	1.67×10^{-27}kg = 938 MeV/c^2	1.672 623 1(10)
Μάζα ηρεμίας νετρόνιου	m_n	1.67×10^{-27}kg = 939 MeV/c^2	1.674920(11)
Σταθερά του Planck	h	6.63×10^{-34} J-S	6.626196(50)
Ανηγμένη σταθερά Planck	$\hbar = h/2\pi$	1.054×10^{-24}J-S	1.05457266(63)
Λόγος φορτίου/μάζα ηλεκτρόνιου	e/m_e	1.76×10^{11} c/kg	1.7588028(54)
Λόγος κβάντου/φορτίο	h/e	4.14×15^{-15}J-s/c	4.135708(14)
Μήκος κύματος Compton ηλ/νίου	λ_c	2.43×10^{-12}m	2.426059(19)
Σταθερά Rydberg	R_∞	1.10×10^{7} m^{-1}	1.09737312(11)
Ακτίνα Bohr	a_0	5.29×10^{-11}m	5.2917715(81)
Μαγνετόνη Bohr	μ_B	9.27×10^{-24} JT^{-1}	9.274096(65)
Πυρηνική μαγνετόνη	μ_N	5.05×10^{-27}JT^{-1}	5.050951(50)
Μαγνητική ροπή πρωτόνιου	μ_p	1.41×10^{-26}JT^{-1}	1.4106203(90)
Παγκόσμια σταθερά αερίων	R	8.31 J°K^{-1} mole^{-1}	8.31434(35)
Γραμ/ριακός όγκος ιδαν.αέριου	υ	2.24×10^{-2} m^3/mole	2.24136(30)
Σταθερά του Boltzmann	k	1.38×10^{-23} J/°K	1.380658(12)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Σταθερά Stefan-Boltzmann	σ	5.67×10^{-8} J/m^2°K^4	5.67051(19)
Σταθερά βαρύτητας	G_N	6.67×10^{-11} m^{3}kg^{-1}s^{-2}	6.67259(85)
Σταθερά Fermi	$G_F/(\hbar c)^3$	1.17 GeV^{-2}	1.16639(2)
Γενιά Weinherg	$sin^2\theta_w$	0.23	0.2319(5)
Μάζα $W^{\pm}$	m_W	80 GeV/c^2	80.22(26)
Μάζα Z^0	m_Z	91 GeV/c^2	91.187(7)
Ισχυρή σύζευξη	α_s	0.1	0.116(5)
	π	3.14	3.1415926535897228
Νεπέρεια βάση	e	2.72	2.718281828459045255
Parsec		3.09×10^{16}m = 2.26 ℓy	
Έτος φωτός	ℓy	0.946×10^{16}m	
Μάζα ήλιου	$m_\odot$	1.99×10^{30}kg	1.98892(25)
Λαμπρότητα ήλιου	$L_\odot$	3.85×10^{26}W	
Ακτίνα ήλιου (ισημερινή)	$R_\odot$	6.96×10^{8}m	
Ταχύτητα ήλιου	$\upsilon_\odot$	(369.5±3.0) km s^{-1}	
Ακτίνα της γης (ισημερινή)	$R_\oplus$	6.38×10^{6}m	6.378140
Ακτίνα της γης (πολική)	$R'_\oplus$	6.36×10^{6}m	
Μάζα της γης	$m_\oplus$	5.97×10^{24}kg	5.97370(76)
Σταθερά του Huble	H_0	100 h_0 km s^{-1} (mpc)$^{-1}$ = h_0 (9.98×10^9y) $0.50<h_0<0.85$	
Κρίσιμη πυκνότητα	ρ_c	10.88×10^{-19} h_0^2 g cm^{-3}	
Θερμοκρασία ακτινοβ. υπόβαθρου	T_0	2.726±0.005 °K	
Ηλικία του σύμπαντος	t_0	(15±5) × 10^y y	
1 T = 10^4 G 1eV = 1.60×10^{19}J 1J = 10^7 erg 1N = 10^5 dyn 1b = 10^{-28} m^2	1eV/c^2 = 1.78×10^{-36} kg kilo = 10^3, Mega = 10^6, Tera = 10^9, π.χ. 1 KeV = 10^3 eV 1 MeV = 10^6 eV 1 TeV = 10^y eV 1 Atm = 1.013×10^5 N/m^2		

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

ΧΡΗΣΙΜΑ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΑΤΑ - ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΓΑΜΑ - ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΖΗΤΑ - ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ

- Η συνάρτηση Γάμα: $\Gamma(x)$

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$$

$$\Gamma(x) = (x-1)\,\Gamma(x-1) \quad , \quad \int_0^\infty x^n e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}\,\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

$$\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = \begin{cases} \dfrac{n-1}{2}! & , \quad n = \text{περιττος} \\ \dfrac{(n+1)!!}{n+1}\,\dfrac{\sqrt{\pi}}{2^{n/2}} & , \quad n = \text{αρτιος} \end{cases}$$

$$\int_0^\infty \frac{x^n}{e^x - 1} dx = n!\,\zeta(n+1)$$

$$\int_0^\infty \frac{x^n}{e^x + 1} dx = \left(1 - \frac{1}{2^n}\right) \int_0^\infty \frac{x^n}{e^x - 1} dx = \left(1 - \frac{1}{2^n}\right) n!\,\zeta(n+1)$$

- Η συνάρτηση Riemman: $\zeta(\ell)$

$$\zeta(\ell) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\ell} \quad , \quad \ell > 1$$

Ειδικές περιπτώσεις:

$\zeta(1) = \infty$, $\zeta(3/2) = 2.612$, $\zeta(2) = \dfrac{\pi^2}{6} = 1.645$,

$\zeta(5/2) = 1.341$, $\zeta(3) = 1.202$, $\zeta(7/2) = 1.127$,

$\zeta(4) = \dfrac{\pi^4}{90} = 1.082$, $\zeta(9/2) = 1.055$, $\zeta(5) = 1.037$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

- Η συνάρτηση σφάλματος: Erf(x)

$$\mathrm{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

$$\mathrm{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \left(1 - \frac{x^2}{3} + \frac{x^4}{10} + \ldots\right) \quad , \quad x \text{ αρκετά μικρό}$$

$$\mathrm{Erf}(x) = 1 - \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{3}{4x^4} + \ldots\right) \quad , \quad x \text{ αρκετά μεγάλο}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Χ. Βάρβογλη και Ι. Σειραδάκη, Εισαγωγή στη Σύγχρονη Αστρονομία, 1986.
2. Θ. Ν. Γιαννακόπουλος, Χημική Θερμοδυναμική, Αθήνα 1974.
3. Γ. Ι. Γούναρη, Στατιστική Μηχανική, Ιωάννινα 1973.
4. Σ. Ευαγγέλου, Στατιστική Φυσική, τόμος Ι και ΙΙ, Παν/μιο Ιωαννίνων 1994.
5. F. Mandl, Statistical Physics, John Wiley 1971. Μετάφραση στα Ελληνικά από τις Εκδόσεις Πνευματικού.
6. Ε. Μάνεση, Εισαγωγή στην Κβαντική Θεωρία Πολλών Βαθμών Ελευθερίας, Παν/μιο Ιωαννίνων, 1993.
7. Ε. Ν. Οικονόμου, Ασκήσεις Στατιστικής Φυσικής και Θερμοδυναμικής (με σύνοψη της θεωρίας), Παν/κές Εκδόσεις Κρήτης (1994).
8. Λ. Οικονόμου, Η Φυσική Σήμερα, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1986.
9. F. Reif, Στατιστική Φυσική (μαθήματα Φυσικής Πανεπιστημίου Berkeley) τόμος V (μετάφραση Ε.Μ.Π. 1978).
10. K. Agarnal, M. Eisner, Statistical Mechanics, John Wiley 1988.
11. M. B. Callen, Thermodynamics, John Wiley 1960.
12. D. Chandler, Introduction to Modern Statistical Mechanics, Oxford University Press, Oxford (1987) (with a Solution Manual).
13. R. P. Feynman, Statistical Physics, W. A. Benajmin, 1972.
14. K. Huang, Statistical Mechanics, 2nd Ed. Wiley 1987.
15. C. Kittel and H. Kroemer, Thermal Physics, John Wiley 1980.
16. R. Kubo, Statistical Mechanics (an advanced course with problems and solutions) North-Holland, 1996.
17. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Physics, Pergamon Press, 1980.
18. S. K. M., Statistical Mechanics, World Scientific, Singapore 1985.
19. R. K. Pathria, Statistical Mechanics, Pergamon Press, 1972.
20. L. E. Reichl, A modern course on Statistical Physics, University of Texas Press, Austin1980.
21. F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, Pergamon Press 1969.
22. C. J. Thomson, Mathematical Statistical Mechanics, McMillan, London 1972.
23. R. C. Tolman, The Principles of Statistical Mechanics, Clanderon Press, Oxford 1979.
24. G. H. Wannier, Statistical Physics, Dover 1966.
25. M.W. Zemansky and K.H. Dittman, Heat and Thermodynamics, Mc Graw-Hill 1981.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Τυπογραφείο - Βιβλιοδετείο
ΘΕΟΔΩΡΙΔΗ
Γαριβάλδη 10, 45221 Ιωάννινα Τηλ.-Fax: 0651 - 77358

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ