

16. Układy otwarte. Statystyki kwantowe. Granica klasyczna.

μ_i - potencjał chemiczny i -tego składnika L różnych składników

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^L \mu_i dn_i & dF &= -SdT - pdV + \sum_{i=1}^L \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_{i=1}^L \mu_i dn_i & dG &= -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^L \mu_i dn_i \end{aligned}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p}$$

Każdy składnik dyfunduje do fazy, w której ma mniejszy potencjał chemiczny.

Duży zespół kanoniczny.

Zespół kanoniczny

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad F = \min; \quad F = -kT \ln Z$$

Duże otoczenie z określoną liczbą cząstek utrzymuje temperaturę; stała objętość, potencjał chemiczny. Zmiana ciepła i zmiana liczby cząstek nie zaburza otoczenia.

E_0 - całkowita energia-stała

N_0 - całkowita liczba cząstek-stała

S_0 - entropia otoczenia

$$S_0 \left(\underbrace{E_0 - E_r}_{E'}, \underbrace{N_0 - N_r}_{N'} \right) = S_0(E_0, N_0) = S_0(E_0, N_0) - \underbrace{\left(\frac{\partial S_0}{\partial E} \right)_N}_{\frac{1}{T}} \cdot E_r - \underbrace{\left(\frac{\partial S_0}{\partial N} \right)_E}_{\frac{\mu}{T}} \cdot N_r$$

$$\underbrace{dE}_{=0} = TdS - \underbrace{pdV}_{=0} + \mu dN \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}$$

$$S_0(E_0 - E_r, N_0 - N_r) = S_0 - \frac{E_r}{T} + \frac{\mu N_r}{T}$$

$$P \sim e^{S/k}$$

$$P_{r,N} \sim \exp[-\beta(E_r - \mu N_r)]$$

$$P_{r,N} \sim \frac{1}{Z_d} \exp[-\beta(E_r - \mu N_r)]$$

$$Z_d = \sum_{r,N} \exp[-\beta(E_r - \mu N_r)] \quad \text{duża funkcja rozdziału}$$

$$\text{Potencjał: } \Omega \equiv F - \mu N = -kT \ln Z_d$$

Duża funkcja rozdziału:

Prawdopodobieństwo dotyczące ilości cząstek w danym stanie kwantowym dla małego układu oddziałującego cieplnie (bez pracy) z otoczeniem.

Statystyki kwantowe

Założmy, że cząstki gazu doskonałego są nierozróżnialne, nie możemy śledzić indywidualnej cząstki. Wybieramy jakiś poziom energetyczny i obserwujemy jego obsadzenie – podukład. Jest to układ otwarty.

W gazie doskonałym

$E(n_r) = n_r \cdot \varepsilon_r$ - nie ma energii oddziaływania, energie sumują się od każdej cząsteczki.

Wtedy dla podukładu- dla konkretnego poziomu energetycznego

$$Z_d(r) = \sum_{n_r} \left[e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu_r)} \right]^{n_r} \quad \text{obsadzenie danego poziomu}$$

Mamy dwa rodzaje cząsteczek:

1. fermiony (o spinie połówkowym) $n_r = 0, 1$, np. elektrony,
2. bozony (o spinie całkowitym) $n_r = 0, 1, 2, \dots, \infty$, np. fotony.

dla fermionów

$$Z_d^F(r) = \sum_{n_r=0}^1 \left[e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} \right]^{n_r} = 1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}$$

Dla bozonów:

$$Z_d^B(r) = \sum_{n_r=0}^{\infty} [e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}]^{n_r} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}$$

$$\Omega = -kT \ln Z_d$$

$$\Omega^F(r) = -kT \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)})$$

$$\Omega^B(r) = kT \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)})$$

Średnia liczba cząsteczek:

$$\bar{n}_r = \frac{1}{Z_d} \cdot \sum_{n_r} n_r e^{-\beta(\epsilon_r - \mu n_r)} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\frac{\partial}{\partial \mu} (kT \ln Z_d)$$

$$\bar{n}_r^F = -\frac{\partial \Omega^F(r)}{\partial \mu} = kT \cdot \frac{e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \cdot \beta}{1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}; \quad \bar{n}_r^B = -\frac{\partial \Omega^B(r)}{\partial \mu}$$

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

są to tzw. **statystyki kwantowe**

Dla całego układu:

$$Z_d = \prod_r Z_d(r)$$

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

e

Granice klasyczne

Dla małych n_r pomijamy jedynkę w mianowniku

$$\bar{n}_r \approx e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} = \underbrace{e^{+\beta\mu}}_{\xi} \cdot e^{-\beta\epsilon_r} = \xi e^{-\beta\epsilon_r}$$

ξ - parametr zwyrodnienia

Jeżeli $\xi \ll 1$ gaz jest niezwyrodniały, wtedy możemy używać przybliżenia klasycznego.

$$N = \sum_r \overline{n_r} = \xi \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} = \xi \cdot Z_1 \quad \Rightarrow \quad \xi = \frac{N}{Z_1}$$

Z_1 – zwykła funkcja rozdziału

$$\overline{n_r} = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta \epsilon_r} \quad \textbf{wzór Maxwella - Boltzmannna (statystyka klasyczna)}$$

Statystyka klasyczna dobrze działa dla małego parametru zwyrodnienia. Dla dużej wartości parametru zwyrodnienia musimy używać statystyki kwantowej.

Zwykła funkcja rozdziału dla gazu klasycznego wynosi:

$$Z_{\text{klas}} = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}} = \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \frac{V}{\beta^{3/2}}.$$

Przykłady:

dla elektronów $\left(\frac{V}{N} \propto 10^{-29} \text{ m}^3; T = 273 \text{ K} \right) \Rightarrow \xi_{\text{klas}} \propto 4000 \Rightarrow \text{statystyka kwantowa.}$

dla helu w bardzo niskich temperaturach

$$\left(\frac{V}{N} \propto 10^{-30} \text{ m}^3; T \approx 5 \text{ K} \right) \Rightarrow \xi_{\text{klas}} = 7 \Rightarrow \text{statystyka kwantowa.}$$

dla fotonów ($\mu = 0 \Rightarrow \xi = 1$) \Rightarrow statystyka kwantowa.

dla gazu doskonałego (np. hel gazowy w warunkach normalnych)

$$\xi_{\text{klas}} \approx 4 \cdot 10^{-7} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \text{statystyka klasyczna.}$$

Zatem hel gazowy można traktować jak gaz doskonały