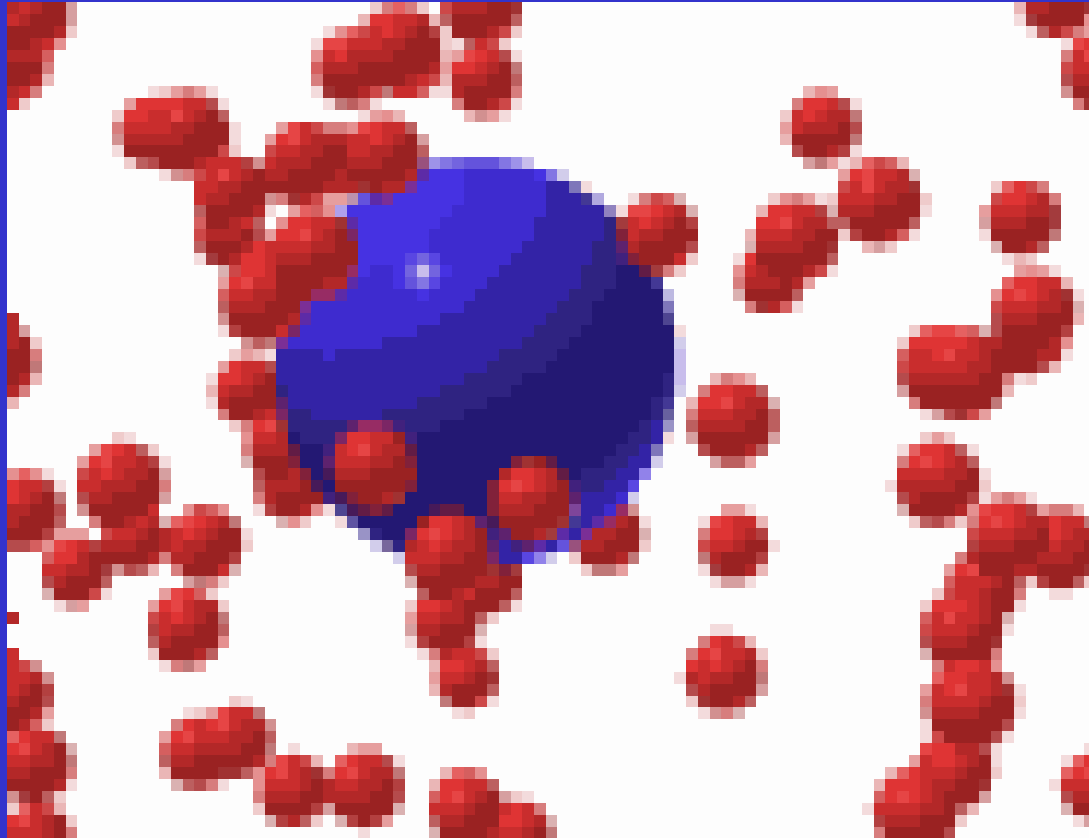


Fizyka statystyczna

teoria kinetyczno - cząsteczkowa



Fizyka statystyczna

wstęp

Makroskopowy układ o wielu stanach, charakteryzowany parametrem X ;

Duża liczba (N) obserwacji parametru X :

$x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N$, w tym -

N_1 obserwacji dało wartość x_1 ,

N_2 obserwacji dało wartość x_2 ,

N_i obserwacji dało wartość x_i , i.t.d.,

(N_i/N) jest względną częstością otrzymania wyniku x_i ;

•Definicja 1

Prawdopodobieństwem P_i pojawienia się wyniku N_i jest

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_i/N) \quad \Rightarrow \quad N_i \approx N P_i,$$

Warunek normalizacyjny:

$$\sum_N P_i = \sum_N (N_i / N) = 1$$

Średnia wartość parametru X z N obserwacji:

$$\langle X \rangle = \sum_i \frac{N_i x_i}{N} = \sum_i P_i x_i$$

Jeśli prawdopodobieństwo pojawienia się wyniku (zdarzenia losowego)

$$i \text{ wynosi} \rightarrow P_i \{= \lim_{N \rightarrow \infty} (N_i/N)\}$$

natomiast wyniku k wynosi $\rightarrow P_k$,

to **dla zdarzeń niezależnych** prawdopodobieństwo pojawienia się wyniku i lub k (tj. sumy zdarzeń) wynosi

$$P_{i \text{ lub } k} = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_i + N_k) / N = P_i + P_k,$$

natomiast prawdopodobieństwo wystąpienia obu zdarzeń łącznie (jednocześnie = koniunkcji zdarzeń) jest

ilość zdarzeń i : $N_i = N P_i$,

ilość zdarzeń k w tych tylko (N_i) przypadkach, gdy wystąpiły zdarzenia i : $N_{i,k} = N_i P_k = (N P_i) P_k$,

więc prawdopodobieństwo jednoczesnego pojawienia się **zdarzeń niezależnych** wynosi:

$$P_{i,k} = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_{i,k}) / N = P_i P_k$$

Gdy X może przyjmować wartości ciągłe (z *ciągłego zbioru* X),
i wśród wyników obserwacji ilość dN_x należy do pewnego przedziału
(podzbioru) dx tego zbioru, to prawdopodobieństwo pojawienia się
wyników z przedziału dx wynosi

$$dP_x \approx dN_x/N, \quad \text{czyli} \quad dN_x \approx N dP_x;$$

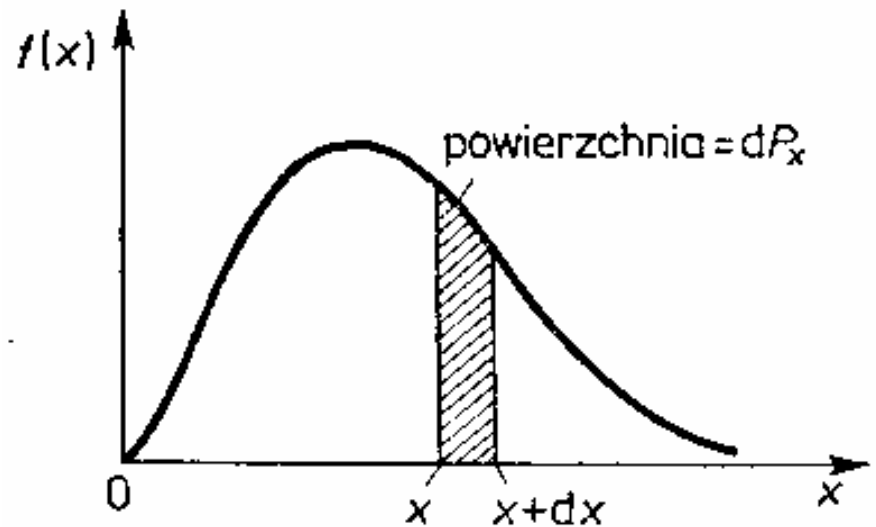
Definicja 2

Funkcją rozkładu prawdopodobieństwa lub *rozkładem gęstości*
prawdopodobieństwa zdarzenia X nazywa się funkcja $f(x) = \frac{dP_x}{dx}$
 $\longrightarrow dP_x = f(x)dx$

czyli $P_x = \int f(x)dx$
(odpowiada to sumowaniu zdarzeń
niezależnych z przedziału Δx)

oraz

$$dN_x = N f(x)dx$$



Warunek normalizacyjny: $\int dP_x = \int f(x) dx = 1$

Wartość średnia z obserwacji parametru X:

$$\langle x \rangle = \int x dP_x = \int x f(x) dx,$$

lub wartość średnia pewnej funkcji $\varphi(x)$ w zbiorze X:

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int \varphi(x) f(x) dx$$

Prawdopodobieństwo termodynamiczne: makrostany i mikrostan

Stan układu scharakteryzowany na poziomie mikroskopowym parametrami wszystkich jego elementów składowych (*położenia, pędy*) nazywamy **mikrostanem**;

Stan układu jako całości określony parametrami makroskopowymi (*ciśnienie, temperatura, oporność elektryczna, namagnesowanie itp.*) nazywamy **makrostanem**.

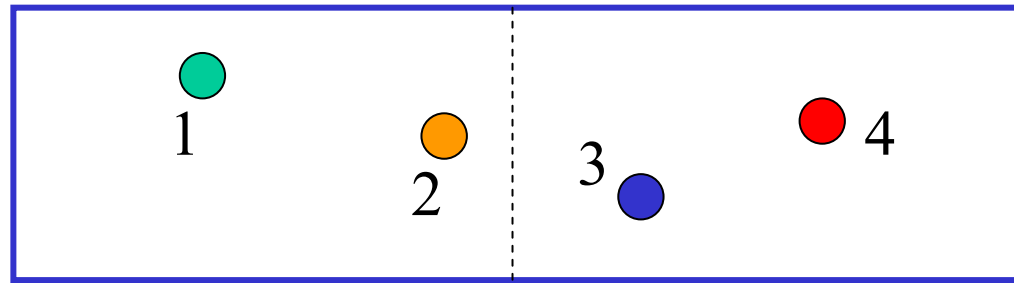
Uwaga 1

Jeden makrostan może być realizowany przez wiele różnych mikrostanów

Uwaga 2

Obserwacja (pomiar fizyczny) daje wartości parametrów makroskopowych i jest uśrednieniem po mikrostanach układu

Przykład: układ czterech cząstek w zbiorniku

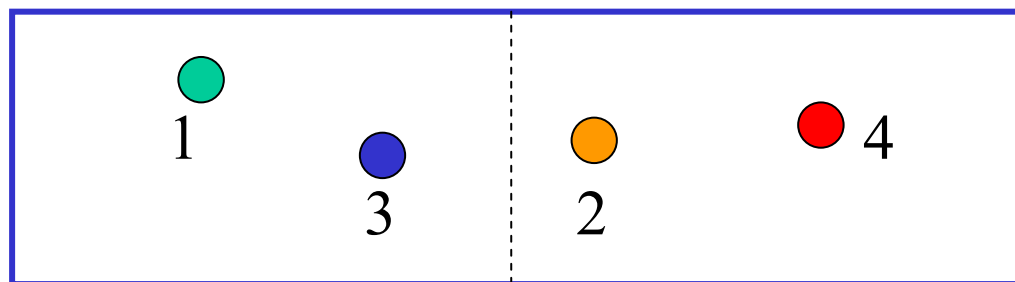


Makrostan I:

mikrostany:	1,2	3,4
	1,3	2,4
	2,3	1,4
	2,4	1,3
	3,4	1,2
	1,4	2,3

(6 sposobów)

Przykład: układ czterech cząstek w zbiorniku

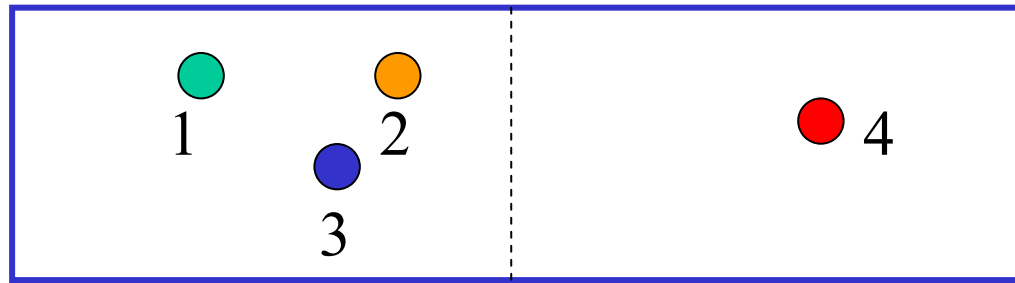


Makrostan I:

(6 sposobów)

	1,2	3,4
mikrostany:	1,3	2,4
	2,3	1,4
	2,4	1,3
	3,4	1,2
	1,4	2,3
	<i>i.t.d.</i>

Przykład: układ czterech cząstek w zbiorniku



Makrostan II: mikrostan: 1,2,3 4

2,3,4 1

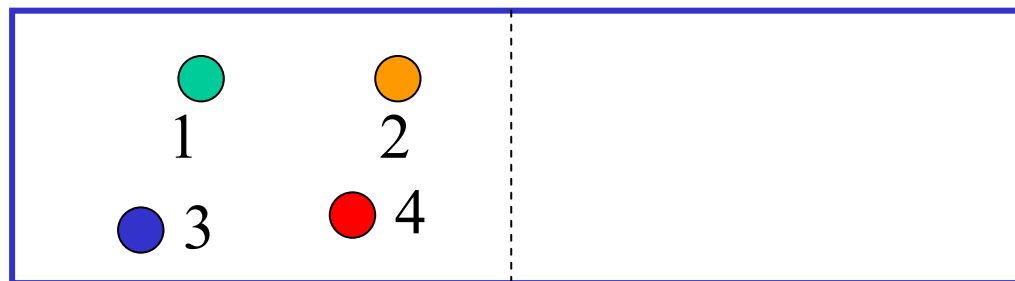
1,3,4 2

1,2,4 3,

..... *i.t.d.*

(4 sposoby)

Przykład: układ czterech cząstek w zbiorniku



Makrostan III: mikrostan: 1,2,3,4 0
(1 *sposób*)

(Makro)stanem uporządkowanym
nazywamy stan realizowany na
względnie **małą** liczbę sposobów

Hipoteza ergodyczna (Boltzmann, 1922r.):

Prawdopodobieństwo wystąpienia każdego z mikrostanów jest równe

Wniosek 1



Prawdopodobieństwo wystąpienia pewnego makrostanu
(realizowanego na różne sposoby przez szereg mikrostanów) jest
tym większe, im większa jest liczba odpowiadających mu mikrostanów.

Definicja 1

Liczba **g** mikrostanów odpowiadających pewnemu **makrostanowi**
nazywana jest **prawdopodobieństwem termodynamicznym**
tego makrostanu lub jego wagą statystyczną

Wniosek 2

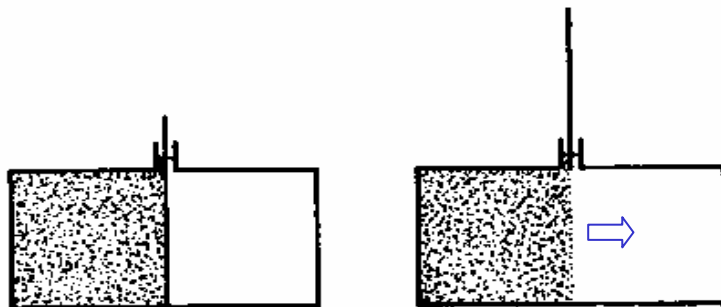


Prawdopodobieństwo zwykłe i termodynamiczne są proporcjonalne

Wniosek 3

Układ ewoluuje od makrostanów mniej do bardziej prawdopodobnych,
więc od makrostanów bardziej do mniej uporządkowanych

Określenie prawdopodobieństwa termodynamicznego



(przykład poprzedni: rozmieszczenie cząstek w naczyniu)

Całkowita ilość cząstek N ;

Określony **makrostan** X : (n) cząstek w lewej połowie,
i ($N-n$) w prawej połowie zbiornika.

Jeden z **mikrostanów** tego makrostanu: cząstki o numerach $1, 2, \dots, n$
w lewej połowie, a cząstki o numerach $(n+1), (n+2), \dots, N$ w prawej
połowie zbiornika;

takich mikrostanów jest (zasady kombinatoryki):

$$g = [N!] / [n!(N-n)!] \quad (n! = 1 * 2 * 3 * \dots * n),$$

g jest prawdopodobieństwem termodynamicznym makrostanu X

Uwaga 3

Prawdopodobieństwo termodynamiczne charakteryzuje
(w pewien sposób) makrostany

Uwaga 4

Prawdopodobieństwo termodynamiczne g dla układu złożonego
z podukładów 1,2,3,... **nie jest** wielkością addytywną;
jako prawdopodobieństwo koniunkcji zdarzeń niezależnych jest:

$$g = g_1 g_2 g_3 \dots$$

Sumowanie podukładów powoduje **mnożenie** funkcji g ;

ale: $\ln g = \ln(g_1 g_2 g_3 \dots) = \ln g_1 + \ln g_2 + \ln g_3 \dots$

Sumowanie podukładów powoduje **sumowanie** funkcji $\ln g_i$,

Do charakteryzowania makrostanów układu funkcja $\ln g$
jest wygodniejsza

Entropia (*definicja statystyczna*)

Definicja 2

Jeśli dla danej wielkości X układu prawdopodobieństwo termodynamiczne osiągnięcia wartości x wynosi $g(x)$, to entropia S układu jest

$$S = k \ln g(x), \quad (k = \text{stała Boltzmannna})$$

Uwaga 3

Entropia układu jest wielkością addytywną,

$$S = k \ln (g_1 g_2) = k \ln g_1 + k \ln g_2 = S_1 + S_2$$

Prawo wzrostu entropii

(II zasada termodynamiki w sformułowaniu statystycznym)

Entropia układu izolowanego nie maleje (jest stała lub rośnie)

$$dS \geq 0$$

Istotnie, samorzutne procesy przebiegają w kierunku stanów bardziej prawdopodobnych \Rightarrow większych wartości $g \Rightarrow$ większych S

Uwaga 5

Entropia układu jest ilościową miarą stopnia chaosu w układzie
(większe $g \Rightarrow$ większe nieuporządkowanie)

Definicja (statystyczna) temperatury:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS(E)}{dE}$$

E jest energią wymienianą przez układ z otoczeniem

Uwaga 6

W szczególnym procesie odwracalnego dostarczania ciepła Q do układu gazowego wzrost entropii sprowadza się do:

$$1/T = dS(Q) / dQ \quad \rightarrow \quad dS(Q) = dQ/T$$

Uwaga 7

1. Entropia układu izolowanego w wyniku procesów nieodwracalnych rośnie
2. Entropia układu w stanie równowagi ma wartość maksymalną
3. Entropia układu ulega fluktuacjom (niewielkiemu wzrostowi i maleniu w krótkich odcinkach czasu wokół wartości średniej)

Molekularna teoria układu gazowego (równanie stanu gazu w teorii kinetyczno-cząsteczkowej)

Założenia

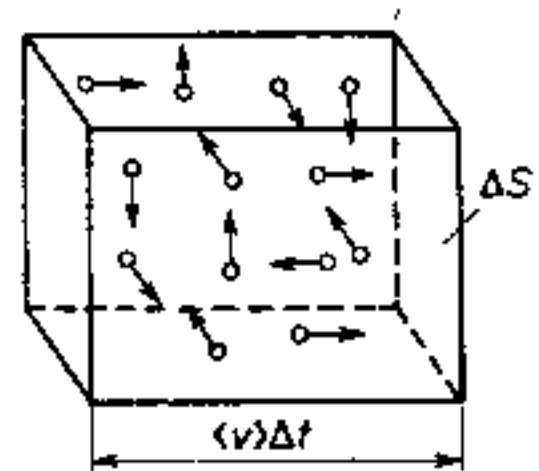
1. Gaz znajduje się w równowadze termodynamicznej:
2. Rozkład przestrzenny prędkości cząsteczek gazu jest chaotyczny (t.zn. wszystkie kierunki są jednakowo prawdopodobne)
3. Wartość prędkości dla różnych cząsteczek jest różna i może się zmieniać w wyniku zderzeń
4. Zderzenia są całkowicie sprężyste

liczba zderzeń $\approx (1/6) N =$

$$= (1/6) n (V_{\text{kom}}) = (1/6) n (\Delta S \langle v \rangle \Delta t)$$

liczba zderzeń na jednostkę powierzchni i na sek.

$$v [1/m^2s] = (\text{l. zderzeń})/(\Delta S \Delta t) \approx (1/6) n \langle v \rangle$$



(Średnia) liczba zderzeń N cząsteczek z jednostkową powierzchnią nieruchomej ścianki na jednostkę czasu:

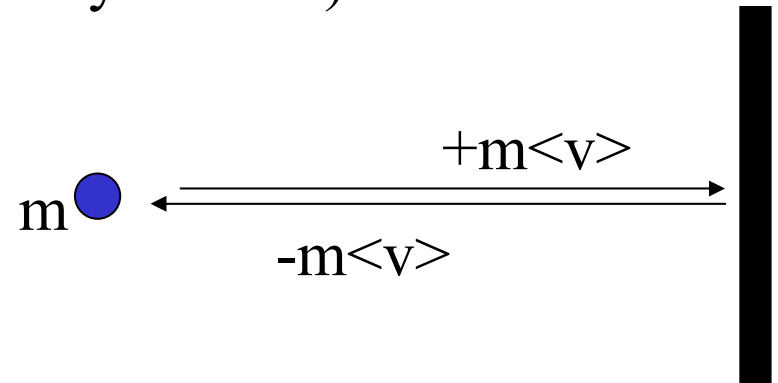
$$v \approx \frac{1}{6} n \langle v \rangle \quad (\text{uproszczona})$$

$$v = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \quad (\text{dokładna})$$

n – *koncentracja cząsteczek*

(Średnia) zmiana pędu P_c cząsteczki o masie m w wyniku 1 zderzenia ze ścianką (pęd przekazywany ściance):

$$\Delta P_c = 2m \langle v \rangle$$



Zmiana pędu ścianki przy v zderzeniach

$$\Delta P_c v = 2m \langle v \rangle v$$

t.zn. zmiana pędu **jednostkowej powierzchni** ścianki **w jednostce czasu**

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{tot}} / (\Delta S \Delta t) &= \\ &= v 2m \langle v \rangle = (1/6) n \langle v \rangle (2 m \langle v \rangle) = \\ &= 1/3 n m \langle v \rangle^2 \quad (\text{przybliżona}) \end{aligned}$$

$$\Delta P_{\text{tot}} / (\Delta S \Delta t) = 1/3 n m \langle v^2 \rangle \quad (\text{dokładna})$$

Ale $(\Delta P/\Delta t)/\Delta S = F/S$ (*II zasada dynamiki*)

a ciśnienie gazu $p = F/S$

$$\Rightarrow p = (1/3) n m \langle v^2 \rangle$$

lub $p = (2/3) n \{ (1/2) m \langle v^2 \rangle \}$

czyli $p = (2/3) n \langle E_k \rangle$

Równanie stanu gazu $p = N kT/V = n kT$

$$\Rightarrow \boxed{\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT}$$

Zasada ekwipartycji energii (fizyka klasyczna)

Wniosek 1

Średnia energia kinetyczna cząsteczek gazu jest proporcjonalna do temperatury; nie zależy od masy cząsteczek



Temperatura gazu jest miarą średniej energii kinetycznej cząsteczek

$$\langle E_k \rangle = (1/2) m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$$

$$\Rightarrow \langle v^2 \rangle = 3kT/m;$$

Uwaga 1

Ze względu na *założenie 2* żaden z translacyjnych stopni swobody nie jest uprzywilejowany



Twierdzenie (o ekwipartycji energii)

Na każdy stopień swobody cząsteczki przypada jednakowa ilość energii

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \\ \Rightarrow \quad \langle v_x^2 \rangle &= \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = kT/m \\ &\text{(gaz jednoatomowy)} \end{aligned}$$

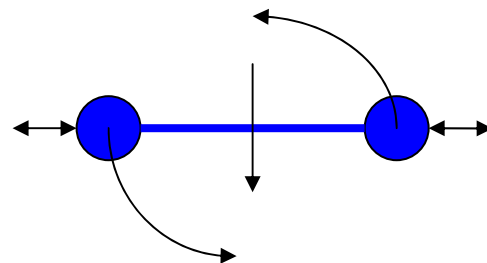


$$\langle E_{kx} \rangle = \langle E_{ky} \rangle = \langle E_{kz} \rangle = (1/2) kT$$

Definicja 1

Liczba stopni swobody układu mechanicznego jest równa liczbie niezależnych wielkości opisujących jednoznacznie położenie układu

- stopnie postępowe
- stopnie rotacyjne
- stopnie oscylacyjne



$$i = n_{\text{post}} + n_{\text{obr}} + 2n_{\text{osc}}$$

Ogólnie:

na każdy stopień swobody $\langle E_{ki} \rangle = (1/2) kT$

Energia cząsteczki $\langle E_k \rangle = (i/2) kT$;

Energia mola gazu $U_m = N_A \langle E_k \rangle = (i/2) (N_A k) T = (i/2)(R)T$

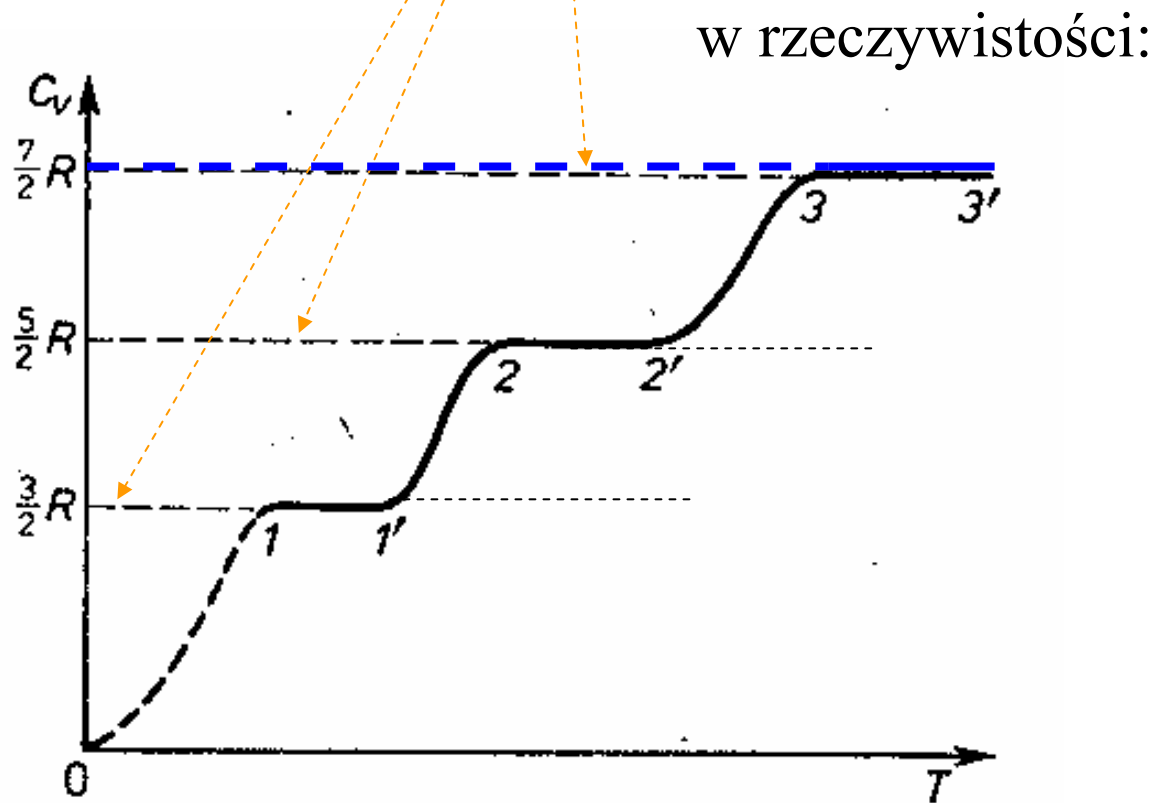
ale $U = C_V T$

$$\Rightarrow C_V = (i/2) R \neq f(T)$$

Dla gazu doskonałego $i = 3 \Rightarrow C_V = 3/2 R$

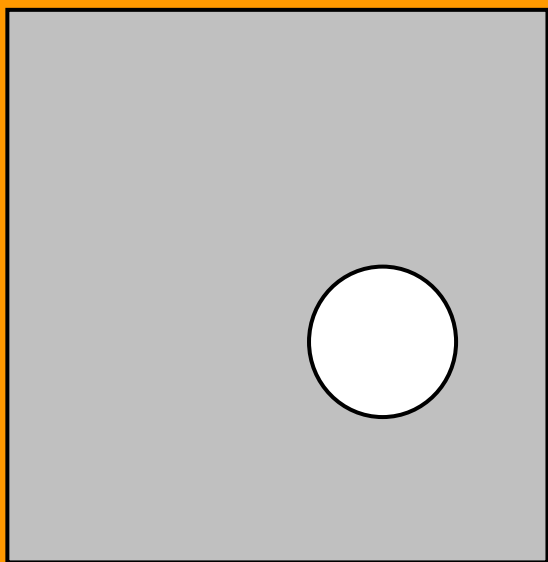
Dla gazu dwuatomowego (sztywne wiązanie): $i = 5 \Rightarrow C_V = 5/2 R$; itd.

W teorii fizyki klasycznej $C_V \neq f(T)$;

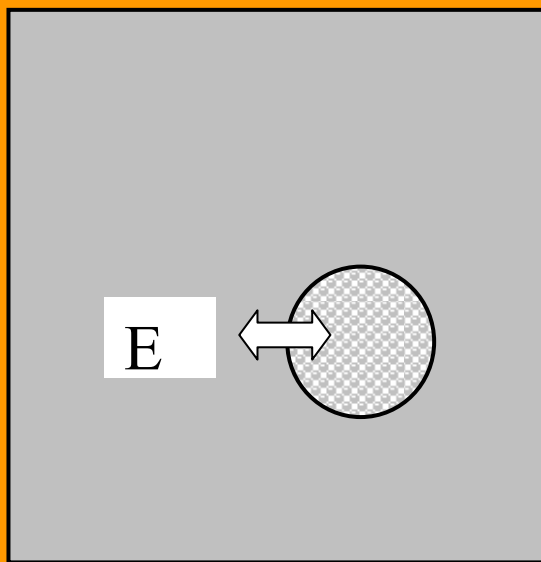


Rozkłady statystyczne

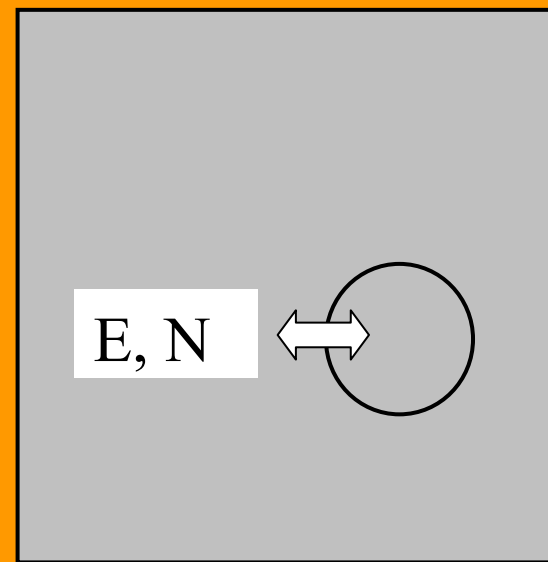
Podstawowe modele układów statystycznych



I. Rozkład mikrokanoniczny
 $N = \text{const}, E = \text{const} = E_1$



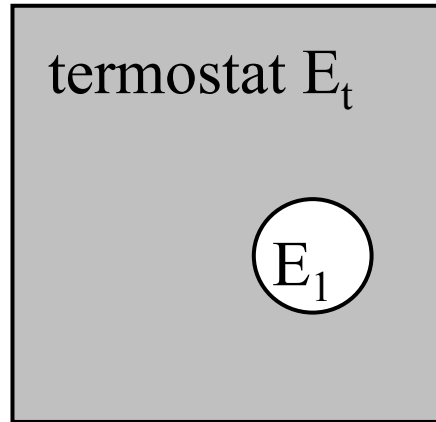
II. Rozkład kanoniczny
 $N = \text{const},$



III. Rozkład wielki kanoniczny

I. Rozkład mikrokanoniczny :

Układ ($N=\text{const}$, $E=\text{const}=E_1$)



I. Rozkład mikrokanoniczny :

Prawdopodobieństwo makrostanu G_i : $dP(G_i) = \text{const}$, (*równowaga*)

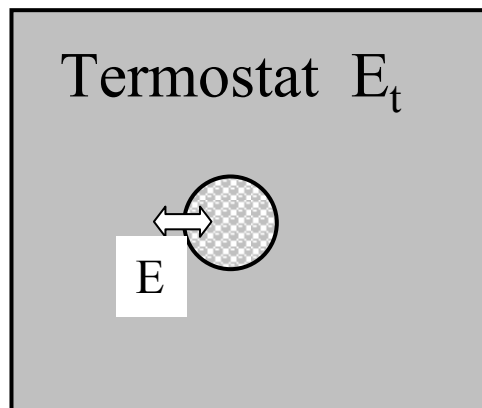
zwykle jest funkcją energii układu: $dP(G_i) = f(E) dE = C \delta(E - E_1) dE$

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x \neq 0 \\ \infty & \text{dla } x = 0 \end{cases}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) dx = 1$$

II. Rozkład kanoniczny:

Układ [$N = \text{const}(E)$], Termostat ($E_t = E_c - E$)



Podobnie,

liczba mikrostanów termostatu jest funkcją jego energii E_t : $g_t(E_t)$;
t.zn $g_t(E_c - E)$ (= *prawdopodobieństwo termodynamiczne*)

Prawdopodobieństwo makrostanu G w układzie zależy od liczby mikrostanów w termostacie:

$$dP(G) = C_1 g_t(E_c - E) dE$$

Z definicji

$$S = k \ln g(x), \quad [g_t(E_c - E)]$$

\Rightarrow

$$S_t = S_t(E_t) = S_t(E_c - E)$$

oraz

$$g_t = \exp[S_t/k]$$

dla $E \ll E_c$:

$$S_t(E_c - E_G) \cong S_t(E_c) - \frac{\partial S_t}{\partial E} E(G) + \dots,$$

$$\text{ale: } \frac{\partial S_t}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

\Rightarrow

$$S_t(E_c - E) \cong \text{const} - (1/T) E(G)$$

czyli

$$g_t = \exp[S_t(E_c - E) / k]$$

oraz

$$dP(G) = C_1 g_t(E_c - E) dE$$

\Rightarrow

$$dP(G, E) = C \exp[-E(G)/kT] dE$$

$$dP(G,E) = C \exp[- E(G)/kT]dG$$



Warunek normalizacyjny:

$$\int P(G,E) dG = 1$$

$$\Rightarrow C = 1 / \int \exp[- E(G)/kT]dG,$$

w układzie fizycznym

makrostan $G = G(p, x, y, z)$ *dla wszystkich elementów,*



$$C = 1 / \int \exp[- E(G)/kT] dpdx dydz,$$

Przykład 1 (Rozkład kanoniczny)

Układ fizyczny = gaz doskonały : N cząstek o masie m

Przypadek : $E = E_{\text{pot}} = U(z)$, $n = dN / dV$

(np.: atmosfera ziemska)

$$dP(G, E) = C \exp[-E(G)/kT] dG$$

Wyprowadzenie statystyczne:

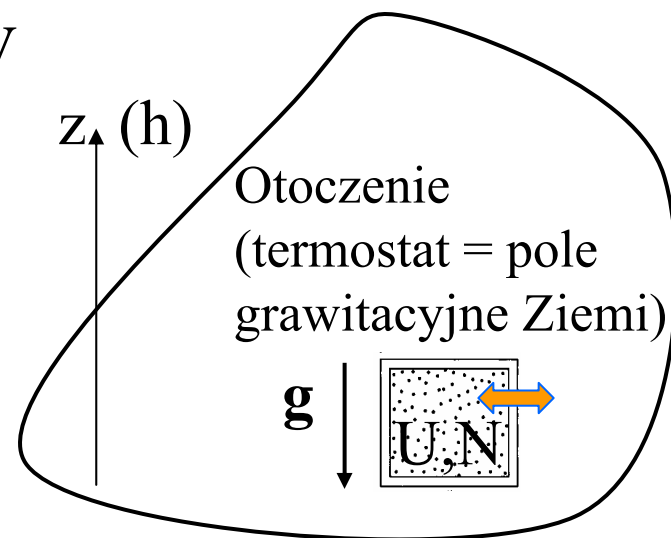
$$dN_i = N dP(G, E) = NC \exp[-E(G)/kT] dG$$

$$n_i = dN_i / dV = n_0 \exp[-E(G)/kT]$$

$$E = E_{\text{pot}} = U(z),$$

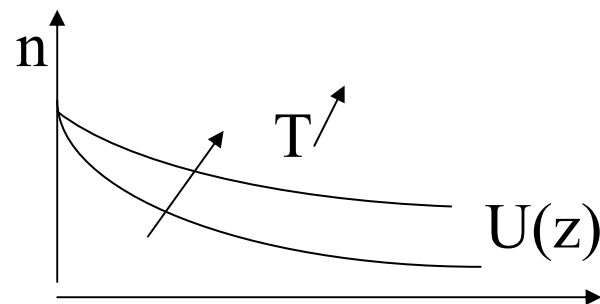
$$n(z) = n_0 \exp[-U(z)/kT]$$

lub $n/N = f(U) = (n_0/N) \exp[-U(z)/kT]$
(rozkład Boltzmannna)



Wymiana energii grawitacyjnej, $N = \text{const}$

$$U(z) = mgz$$



Wyprowadzenie w ramach mechaniki klasycznej:

Siła działająca na jedną cząsteczkę w polu $U(z)$: $dF_i = -dU/dz$

Ciśnienie/1cz
 dN cząsteczek

$$dp_i = \frac{dF_i}{dS} = - \frac{dU}{dS dz}$$

$$\Rightarrow dp = - dN (dU/dV) = - (dN/dV) dU = - n dU$$

ale $p = nkT \Rightarrow dp = kT dn$
 $dn/n = - dU/kT$

↓

$$n(z) = n_0 \exp[-U(z)/kT]$$

lub $n/N = f(U) = (n_0/N) \exp[-U(z)/kT]$ (rozkład Boltzmannna)

ale $U(z) = mgh$ (dla atmosfery ziemskiej)

$$\Rightarrow p(h) = p_0 \exp[-(mgh)/kT] \quad (\text{wzór barometryczny})$$

Przykład 2 (Rozkład kanoniczny)

Przypadek $E = E_{\text{kin}} = \mathbf{P}^2/2m$ (przedział energii ciągły)

$$dP(G) = C_E \exp[-E_k/kT] dE = C \exp[-\mathbf{P}^2/2mkT] d\mathbf{P}$$

lub
$$dP(G)/d\mathbf{P} = f(\mathbf{P}) = C \exp[-\mathbf{P}^2/2mkT],$$

z normalizacji
$$1/C = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\mathbf{P}^2/2mkT] d\mathbf{P} = (2\pi mkT)^{3/2}$$

$$\Rightarrow f(\mathbf{P})d\mathbf{P} = 1/(2\pi mkT)^{3/2} \exp[-(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)/2mkT] dP_x dP_y dP_z$$

Przykład 2 (Rozkład kanoniczny)

$$f(\mathbf{P})d\mathbf{P} = 1/(2\pi mkT)^{3/2} \exp[-(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)/2mkT] dP_x dP_y dP_z$$

Założenie

Makrostan określany jest przez moduł pędu $|\mathbf{P}|$

(t.j. przez energię - nie zależy od kierunku pędu):

$$f(P) = 1/(2\pi mkT)^{3/2} \int_{\text{sfera}} \exp[-(\mathbf{P}_x^2 + \mathbf{P}_y^2 + \mathbf{P}_z^2)/2mkT] dP_x dP_y dP_z$$

\Rightarrow

$$f(P) = \sqrt{2/\pi} P^2/(mkT)^{3/2} \exp[-P^2/2mkT]$$

(rozkład Maxwella-Boltzmannna)

lub ($P=mv$):

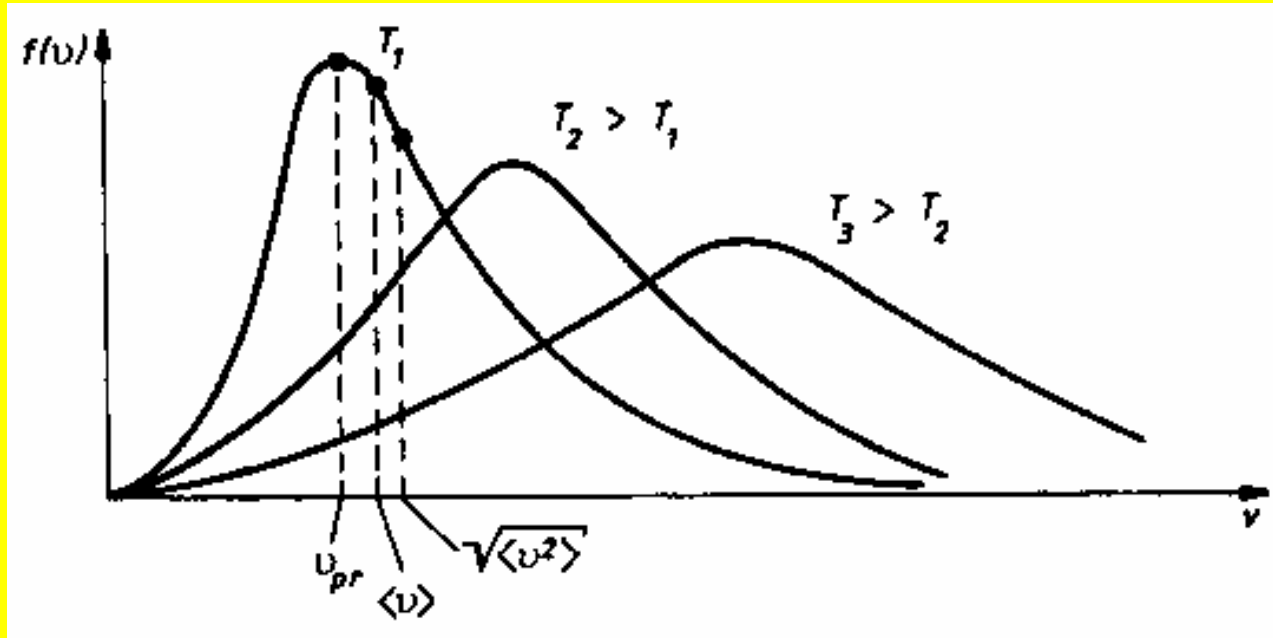
$$f(v) = \sqrt{2/\pi} (m/kT)^{3/2} v \exp[-mv^2/2kT],$$

(rozkład Maxwella)

Rozkład Maxwella

$$f(v) = \sqrt{2/\pi} (m/kT)^{3/2} v \exp[-mv^2/2kT]$$

$$dP(v) = f(v) dv$$



Prędkości charakterystyczne zbioru cząstek

$$v_{pr} = \sqrt{(2kT/m)},$$

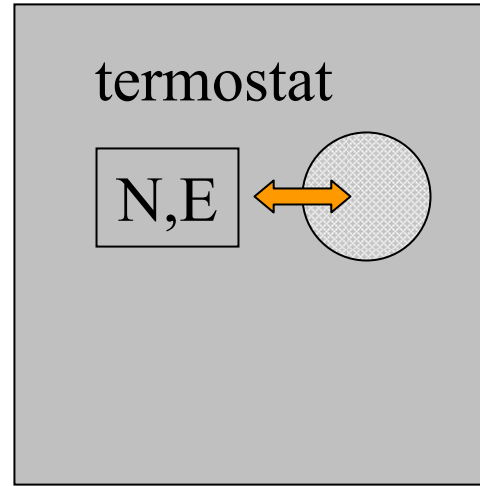
$$\langle v \rangle = \int_v v f(v) dv = \sqrt{(8kT/\pi m)}$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_v v^2 f(v) dv = (3kT/m)$$

III. Wielki rozkład kanoniczny;

Układ wymienia (E,N),

Termostat: $E_t = (E_c - E)$, $N_t = (N_c - N)$



$$dP(G) = C g_t(E_c - E, N_c - N) dG$$

Podobnie, z def. entropii: $g_t(E_t - E, N_t - N) = \exp[S_t(E_t - E, N_t - N)/k]$

Ponieważ $E \ll E_t$, oraz $N \ll N_t$, - w przybliżeniu 2 pierwszych wyrazów szeregu potęgowego otrzymujemy:

$$S_t(E_t - E, N_t - N) \approx S(E_t, N_t) - \frac{\partial S_t}{\partial E} E - \frac{\partial S_t}{\partial N} N$$

podobnie, oznaczenia: $\frac{\partial S_t}{\partial E} = \frac{1}{T}$ $\frac{\partial S_t}{\partial N} = \frac{\mu}{T}$
 μ - potencjał chemiczny

→ entropia: $S_t \approx C_1 - E/T - \mu N/T$

Normalizacja → $dP(G) = C_{E,N} \exp[-(E-\mu N)/kT]$
 $C_{E,N} = 1 / \sum \exp[-(E-\mu N)/kT]$

Definicja:

$\sum \exp[-(E-\mu N)/kT] = \Xi$ nazywa się wielką sumą statystyczną

Średnia wartość to : $\sum_i \frac{N_i x_i}{N} = \sum_i P_i x_i$ →

średnia liczba cząstek $\langle N \rangle = (1/\Xi) \sum N_i \exp[-(E-\mu N_i)/kT] = \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \Xi)$

Statystyka **Bosego - Einsteina**

*Założenia: cząstki są nierozróżnialne i dowolna ich ilość może posiadać jednakową energię = **bozony**;*

Prawdopodobieństwo, że n_k cząstek ma energie e_k

$$P(n_k) = C \exp[n_k(\mu - e_k)/kT]$$

Z warunku normalizacji dla prawdopodobieństwa $P(n_k)$:

$$C = 1 / \sum \exp[n_k(\mu - e_k)/kT] = 1 / \Xi$$



$$\Xi = \sum \exp[n_k(\mu - e_k)/kT]$$

W stanie energetycznym e_k może być dowolna liczba spośród n_k bozonów, tj. $n = 1, 2, 3, \dots, n_k$;

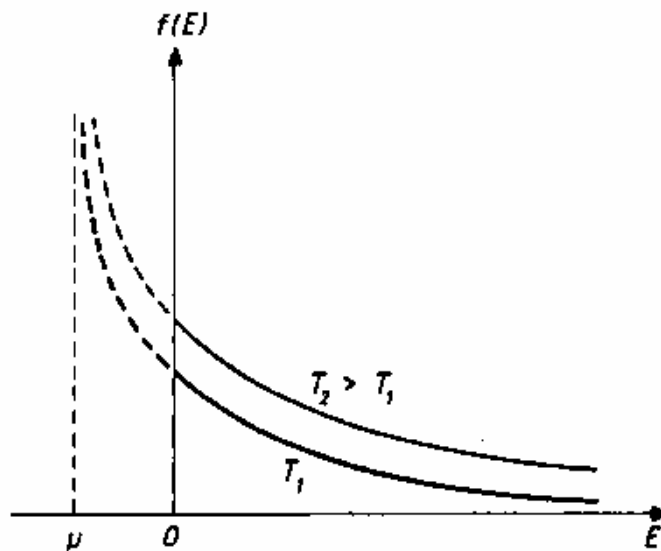
➡ suma statystyczna

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum \exp[n_k(\mu - e_k)/kT] = \\ &= 1 + \exp[1(\mu - e_k)/kT] + \exp[2(\mu - e_k)/kT] + \dots = \\ &= 1/[1 - \exp[(\mu - e_k)/kT]]\end{aligned}$$

Średnia liczba bozonów w k-tym stanie

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \Xi)$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp[(e_k - \mu)/kT] - 1}$$



Dla $e_k \rightarrow \infty$ $\langle n_k \rangle \rightarrow \exp(-e_k/kT)$ (rozkład Boltzmannna)

Przykład: *fotony*

Rozkład **Fermiego-Diraca**

*Założenia: cząstki są rozróżnialne; w układzie tylko jedna cząstka może posiadać daną energię e_k = **fermiony**; t.zn. $n=0,1$*

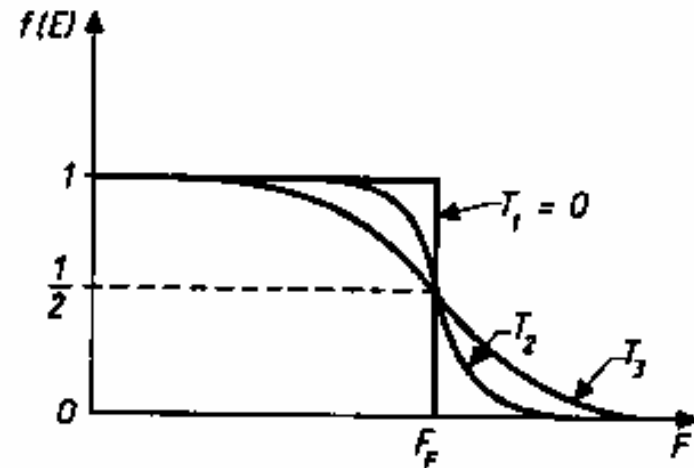
Wielka suma statystyczna w tym przypadku:

$$\Xi = \sum \exp[n_k (\mu - e_k)/kT] = 1 + \exp[(\mu - e_k)/kT]$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \Xi)$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp[(e_k - \mu)/kT] + 1}$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1}$$



Również dla $e_k \rightarrow \infty$ $\langle n_k \rangle \rightarrow \exp(-e_k/kT)$ (rozkład Boltzmann)

*Przykład: **elektrony w metalach***