Fizyka Statystyczna i Termodynamika
Opracowanie zagadnień do egzaminu

Katarzyna Kosek
Patryk Bojarski

14 czerwca 2017

1 Wykład 1

Literatura:

- *Termodynamika dla chemików i fizyków* R. Hołyst
- *Termodynamika fenomenologiczna* J. Werle
- *Fizyka statystyczna* A. Zagórski
- *Wykłady z mechaniki statystycznej* R. Feynmann

Wielkości ekstensywne: są proporcjonalne do wielkości układu: $S(u) = S(u_1) + S(u_2)$. Przykłady: masa, energia, pęd, moment pędu, liczba cząstek

Wielkości intensywne: są niezależne od wielkości układu, przykłady: prędkość, gęstość, przyśpieszenie, potencjał chemiczny, temperatura

Zmienne:

- układu
- procesu (np. ciepło, praca)

Proces termodynamiczny: quasi-statyczny układ przechodzi przez ciąg stanów równowagi

Proces odwracalny: taki proces, że jeżeli odwrócimy zmianę warunków zewnętrznych to układ wróci do poprzedniego stanu.

Układ termodynamiczny:

- izolowany: $\Delta E = 0, \Delta N = 0$
- zamknięty: $\Delta N = 0$
- otwarty

Zasady termodynamiki

0 Dla każdego układu termodynamicznego w stanie równowagi istnieje intensywna funkcja stanu θ zwana **temperaturą**, taka że jeżeli jest:

- w równowadze z II
- w równowadze z III

to I jest w równowadze z III - przechodniość stanów nierównowagowych termodynamicznych: $\theta_2 > \theta_1$.

1 Dla każdego układu termodynamicznego istnieje ekstensywna wielkość zwana **energią wewnętrzną U** będącą sumą wszystkich typów energii w układzie. Ponadto w układach izolowanych $U = const$.

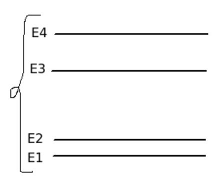
$$\delta E = \sum_i X_i d\tilde{x}_i$$

Gdzie X_i to zmienna intensywna a $\tilde{x}_i$ to zmienna ekstensywna.
U można zmienić poprzez:

- dostarczenie (odebranie) ciepła dQ xt
- $dW > 0$, $dW < 0$ - praca wykonywana przez układ
- dZ - przepływ materii

2 Wykład 2

2 Istnieje intensywna zmienna zwana temperaturą bezwzględną $T > 0$, oraz ekstensywna zmienna S zwana **entropią** $TdS = dQ$. Entropia układu izolowanego nigdy nie maleje i w stanie równowagi osiąga maksimum zależne od warunków brzegowych



Rysunek 1: Poziomy energetyczne

$$p\ exp[-\beta\varepsilon_k]$$

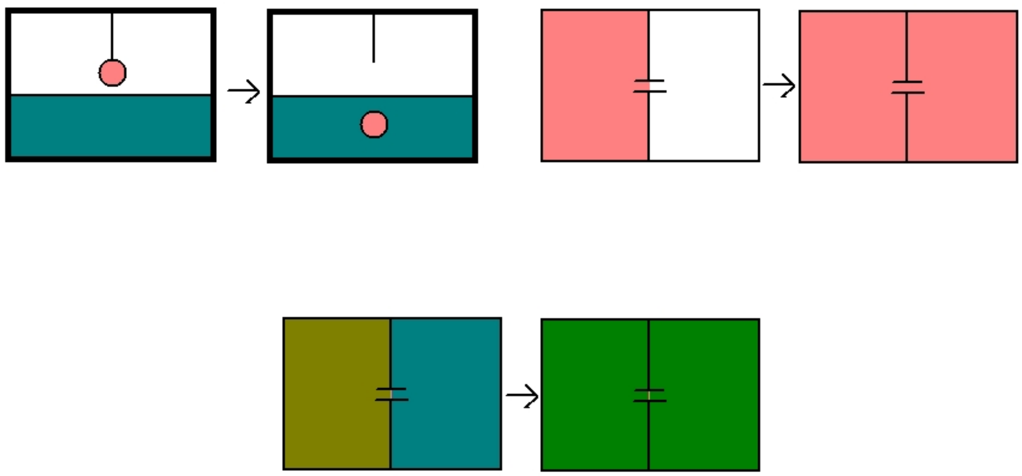
To jest prawdopodobieństwo a

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

to czynnik Boltzmanowski.

$$dS = dS_e + dS_i$$

To znaczy entropia jest równa $dS_e = \frac{dQ}{T}$ i dS_i - entropii tworzenia w układzie (i - internal, e - external). Dla powyższych procesów nieodwracalnych $dS_i > 0$.
$dS_i = 0$



Rysunek 2: Entropia mieszania

Entropia dla dwóch układów wymieniających ciepło ale nie temperaturę:

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1}$$

$$dS_2 = \frac{dQ_2}{T_2}$$

$$0 < dQ_1 = -dQ_2$$

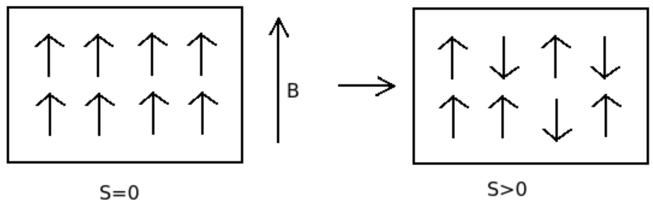
$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = dQ_2(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})$$

Wiele nieodwracalnych procesów odpowiada za dojście do stanu równowagi.

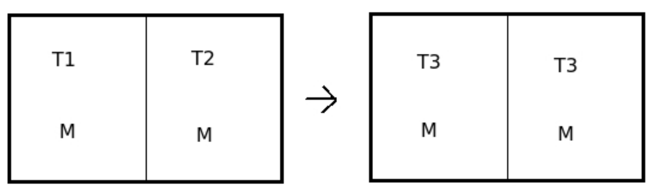
$$dS = dS_e + dS_i$$

$$S = k_b ln(\Omega)$$

Ω - liczba mikrostanów



Rysunek 3: Chłodzenie magnetyczne



Rysunek 4: Entropia w układzie bez mieszania materii

Transformacja Legendre'a

$$g(f'(x)) = f(f'(x)) - xf'(x)$$

$$U = U(S, V, N)$$

$$dU = TdS - pdV$$

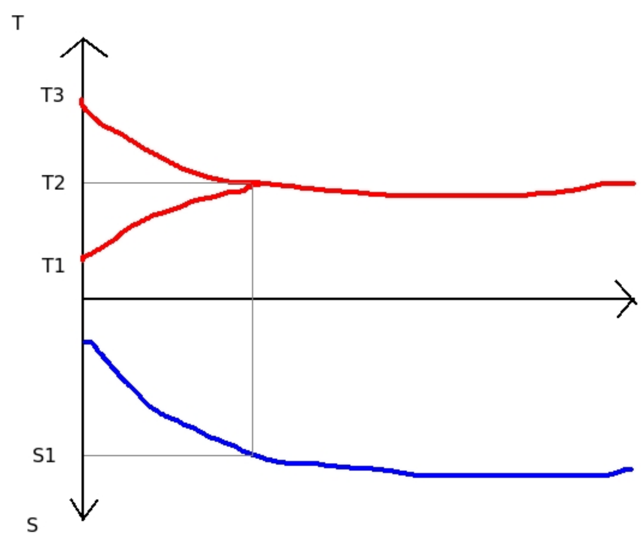
$$T = (\frac{\partial U}{\partial S})_{V,N}$$

$$p = (\frac{\partial U}{\partial V})_{S,N}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial U \partial S} = (\frac{\partial T}{\partial V})_{S,N}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = (\frac{\partial p}{\partial S})_{V.N}$$

$$F(T, V, N) = U(S(T), V, N) - S(\frac{\partial U}{\partial S})_{V,N}$$



Rysunek 5: Dojście do stanu równowagi

F - energia swobodna Helmholtza

$$dF = d(U - S\frac{\partial U}{\partial S}) = d(U - ST) = TdS - pdV + \mu dN - (TdS + SdT) = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$(\frac{dF}{dT})_{V,N} = -S$$

Pochodna jest przy stałych V i N, bo w drugim członie równania na dF jest tak samo.

$$H(S, P, N) = U(S, V(p), N) - U(\frac{\partial U}{\partial V})_{S,N} = U(S, V(p), N) + pV$$

H - entalpia

$$dH = d(U + pV) = TdS - pdV + \mu dN + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN$$

$$(\frac{\partial H}{\partial S})_{p,N} = T$$

$$(\frac{\partial H}{\partial p})_{S,N} = V$$

$$(\frac{\partial T}{\partial p})_{S,N} = (\frac{\partial V}{\partial S})_{p,N}$$

To wyżej to relacja Maxwella.

$$G(T,P,N) = U - S(\frac{\partial U}{\partial S})_{V,N} - V(\frac{\partial U}{\partial V})_{S,N} = U - TS + pV$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = -SdT + Vdp + +\mu dN$$

$$G = \mu N$$

To wyżej - **prawo Gibbsa - Duhlema**
G - entalpia swobodna.

3 Wykład 3

$$U_2(S,V,N) = \lambda U(S,V,N) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \lambda}\Big|_{\lambda=1} = TS - pV + \mu N = U(S,V,N)$$

$$U = TS + pV = \mu N \Rightarrow G = \mu N$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Zasada pracy maksymalnej Układ wykonuje pracę kosztem swojego odpowiedniego potencjału termodynamicznego. Praca jest maksymalna dla procesów odwracalnych (tutaj N=const, dN = 0, układ zamknięty).

$$dY = dQ + dW$$

I zasada termodynamiki

$$dS = dS^e + dS^i = \frac{dQ}{T} + dS^i \geqslant 0$$

Równanie ciągłości entropii

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T}$$

Powyższa równość zachodzi dla $dS^i = 0$, czyli dla procesów odwracalnych.

$$TdS \geqslant dQ$$

Wykorzystując powyższą nierówność i I zasadę termodynamiki:

$$dU \leqslant dW + TdS$$

dW - praca wykonywana nad układem.

$$dU \leqslant d\widetilde{W} + TdS$$

$d\widetilde{W} = -dW$ - praca wykonywana przez układ

$$d\widetilde{W} \leqslant TdS - dU$$

gdy $dS = 0$, to $d\widetilde{W} \leqslant -dU$

Wniosek: przy **S=const** praca wykonywana jest kosztem **energii wewnętrznej**

$$F = U - TS$$

Energia swobodna Helmholtza.

$$dF = dU - TdS - SdT = dQ + dW - TdS - SdT$$

Wykorzystując nierówność $dS \geqslant \frac{dQ}{T}$ i $d\widetilde{W} = -dW$

$$dF \leqslant TdS - d\widetilde{W} - TdS - SdT$$

$$dF \leqslant -d\widetilde{W} - SdT$$

$$d\widetilde{W} \leqslant -dF - SdT$$

gdy $dT = 0$, to $d\widetilde{W} \leqslant -dF$

Wniosek: przy **T=const** (proces izotermiczny) praca wykonywana jest kosztem **energii swobodnej Helmholtza**.

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = dQ + dW + pdV + Vdp$$

Wykorzystując nierówność $dS \geqslant \frac{dQ}{T}$ i $d\widetilde{W} = -dW$

$$dH \leqslant TdS - d\widetilde{W} + pdV + Vdp$$

gdzie pdV to praca objętościowa $d\widetilde{W}_V$

$$(d\widetilde{W} - d\widetilde{W}_V) \leqslant -dH + TdS + Vdp$$

gdy $S = 0$ i $dp = 0$, to $(d\widetilde{W} - d\widetilde{W}_V) \leqslant -dH$

Wniosek: przy **S=const** i **p=const** praca **nieobjętościowa** wykonywana jest kosztem **entalpii**.

$$G = U - TS + pV$$

Powyżej: entalpia swobodna.

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = dQ + dW - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

Wykorzystując nierówność $dS \geqslant \frac{dQ}{T}$ i $d\widetilde{W} = -dW$

$$dG \leqslant TdS - d\widetilde{W} - SdT + pdV + Vdp$$

gdzie pdV to praca objętościowa $d\widetilde{W}_V$

$$(d\widetilde{W} - d\widetilde{W}_V) \leqslant -dG - SdT + Vdp$$

gdy $dT = 0$ i $dp = 0$, to

$$(d\widetilde{W} - d\widetilde{W}_V) \leqslant -dG$$

Zasada równowagi termodynamicznej W odpowiednich warunkach narzuconych przez otoczenie, minimum przyjmuje odpowiedni potencjał termodynamiczny.

$$U = U(S, V, N)$$

$$dU = dQ - pdV + \mu dN$$

Korzystając z $dS \geqslant \frac{dQ}{T}$

$$dU \leqslant TdS - pdV + \mu N$$

Przy $dS = 0$ ($S = const$), $dV = 0$ ($V = const$), $dN = 0$ $N = const$:

$$dU \leqslant 0 \Rightarrow U = U_{min}$$

$$F = F(T, V, N)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = dQ - pdV - TdS - SdT + \mu dN$$

Korzystając z $dS \geqslant \frac{dQ}{T}$

$$dF \leqslant TdS - pdV - TdS - SdT + \mu dN = -pdV - SdT + \mu dN$$

Przy $dV = 0$ **(V=const)**, $dT = 0$ **(T=const)**, $dN = 0$, **(N=const)**:

$$dF \leqslant 0 \Rightarrow F = F_{min}$$

$$F = U - TS$$

gdy $T = 0$ to $F_{min} = U_{min}$

$$H = H(S, p, N)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = dQ - pdV + \mu dN + pdV + Vdp$$

Korzystając z $dS \geqslant \frac{dQ}{T}$

$$dH \leqslant TdS + Vdp + \mu dN$$

Przy $dS = 0$, **(S=const)**, $dp = 0$ **(p=const)**, $dN = 0$ **(N=const)**:

$$dH \leqslant 0 \Rightarrow H = H_{min}$$

$H = U + pV$ gdy $p = 0$ to $H_{min} = U_{min}$

$$G = G(T, p, N)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = dQ - pdV + \mu dN - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

Korzystając z $dS \geqslant \frac{dQ}{T}$

$$dG \leqslant TdS = \mu dN - TdS - SdT + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Przy $dT = 0$, **(T=const)**, $dp = 0$ **(p=const)**, $dN = 0$ **(N=const)**:

$$dG \leqslant 0 \Rightarrow G = G_{min}$$

$G = U - TS + pV$, gdy $T, p = 0$ to $G_{min} = U_{min}$

$$dU = dW + dQ$$

(przy N=const)

$$dU = -pdV + dQ$$
$$dU = dQ$$

(przy V=const - przemiana izochoryczna)

$$(\frac{\Delta U}{\Delta T})_V = (\frac{\Delta Q}{\Delta T}) = C_v$$

$$H = U + pV$$
$$dH = dU + pdV + Vdp = dQ - pdV + pdV + Vdp = dQ + Vdp$$
$$dH = dQ$$

(p=const, przemiana izobaryczna)

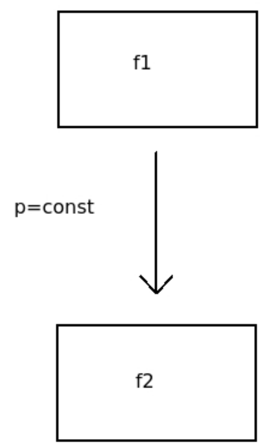
$$(\frac{dH}{dT})_p = C_p \Rightarrow \int_{Q_k}^{Q_p} dQ = \int_{H_p}^{H_k} dH \Rightarrow Q_k - Q_p = H_k - H_p$$

Entalpia jest funkcją stanu więc H_k i H_p nie zależą od drogi $\Rightarrow$ Q_k i Q_p również nie zależą od drogi.

$$C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$$
$$CO + \frac{1}{2}_2 \longrightarrow CO_2$$
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$Q_S^{(1)} + Q_S^{(2)} = Q_S^{(3)}$$

Powyżej: **prawo Hessa**.



Rysunek 6: Prawo Kirchoffa

4 Wykład 4

Prawo Kirchoffa Rozpatrzmy spalanie, topnienie, wrzenie bądź sublimację:

$$Q = H_2 - H_1$$

Powyżej: ciepło przemiany fazowej.

$$(\frac{\partial Q}{\partial T})_p = (\frac{\partial H_2}{\partial T})_p - (\frac{\partial H_1}{\partial T})_p$$

$(\frac{\partial H_2}{\partial T})_p$ - ciepło właściwe w fazie 1
$(\frac{\partial H_1}{\partial T})_p$ - ciepło właściwe w fazie 2

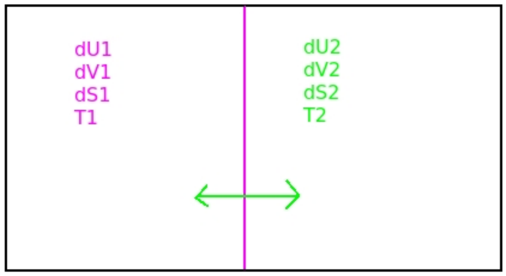
Ciepło parowania wody w temperaturze $100^0 C$, pod ciśnieniem 1013hPa wynosi $Q^p = 2253\frac{J}{g}$, ciepło właściwe pary wynosi $C_p^c = 4,187\frac{J}{gK}$, a ciepło właściwe cieczy wynosi $C_p^c = 4,18\frac{J}{gK}$. Ile będzie wynosiło ciepło parowania w $80^0 C$?

Stabilność układów termodynamicznych

$$dS = dS_1 + dS_2$$

$$V = V_1 + V_2 \Rightarrow dV_1 = -dV_2$$

$$U = U_1 + U_2 \Rightarrow dU_1 = -dU_2$$



Rysunek 7: Stabilność układów termodynamicznych

$$T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = 0$$

Powyższe równanie wynika z $dQ = TdS$

$$T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = 0 \Rightarrow dS_1(T_1 - T_2) = 0 \Rightarrow T_1 = T_2 \tag{1}$$

Rozwijamy dS w szereg Taylora względem zmiennych dV i dU:

$$dS = dS_1 + dS_2 = (\frac{\partial S_1}{\partial U_1})dU_1 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2})dU_1^2 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1}dV_1 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2})(dV_1)^2 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1 \partial V_1})dU_1 dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2})dU_1 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \tag{2}$$

$$dS \leqslant 0 \tag{3}$$

Przyjmujemy ża dla dV_1 i dV_2 jest równe zeru: $V_1, V_2 = const$

$$dS = (\frac{\partial S_1}{\partial U_1})dU_1 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2})dU_1^2 + (\frac{\partial S_2}{\partial U_2})dU_1 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2})dU_2^2 \leqslant 0 \tag{4}$$

$$dS = (\frac{1}{T_1})dU_1 + \frac{1}{2}(\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U_1^2})dU_1^2 + \frac{1}{2}(\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U_2^2})dU_2^2 \tag{5}$$

Tu jest jakieś równianie którego nie mogę rozczytać.
Wykorzystując (1):

$$dS = \frac{1}{2}\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U_1}(dU_1)^2 + \frac{1}{2}\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U_2}(dU_2)^2 \leqslant 0 \tag{6}$$

Dla obu przypadków $(T_1, U_1), (T_2, U_2)$ otrzymujemy:

$$\frac{\partial}{\partial u}(\frac{1}{T}) = \frac{-1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial U} \tag{7}$$

$$\frac{\frac{1}{T}}{\partial U} = \frac{\frac{\partial T}{\partial U}}{T^2} \leqslant 0 | * T^2 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial U} \geqslant 0 \Rightarrow \frac{1}{\frac{\partial T}{\partial U}} \geqslant 0 \tag{8}$$

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_V \geqslant 0 \Rightarrow C_V \geqslant 0 \tag{9}$$

Licząc pierwsze wyrazy szeregu Taylora dla dS ze zmiennymi dV i dU oraz podstawiając poprzednio policzone zależności otrzymano:

$$dS = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})dU_1 + dV_1[(\frac{\partial S_1}{\partial V_1})_{U_1} - (\frac{\partial S_2}{\partial V_1})_{U_2}] \leqslant 0 \tag{10}$$

i

$$(\frac{\partial S}{\partial U})_U = \frac{p}{T} \tag{11}$$

$$dS = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})dU_1 + (\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2})dV_1 \tag{12}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = dU \cdot \frac{1}{T} + dV \cdot \frac{p}{T} \tag{13}$$

Z czego wynika:

$$p_1 = p_2 \tag{14}$$

Przyjmujemy że dU_1 i dU_2 jest równe zeru.

$$dS = (\frac{\partial S_1}{\partial V_1})dV_1 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2})(dV_1)^2 + (\frac{\partial S_2}{\partial V_2})dV_2 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2})(dV_2)^2 \leqslant 0 \tag{15}$$

$$dS = (\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2})dV_1 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2})(dV_1)^2 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2})(dV_2)^2 \leqslant 0 \tag{16}$$

Wykorzystując równania 1 i 14 otrzymano:

$$dS = \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2})(dV_1)^2 + \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2})(dV_2)^2 \tag{17}$$

$$(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})_U = (\frac{\partial(\frac{p}{T})}{\partial V})_E \leqslant 0 \tag{18}$$

$$pV = nRT \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{nR}{V} \tag{19}$$

$$(\frac{\partial}{\partial V}(\frac{nR}{V}))_U = -\frac{nR}{V^2} \leqslant 0 \Rightarrow nR \geqslant 0 \tag{20}$$

Wykorzystajmy teraz sytuację, w której ani dV, ani dU nie jest równe zeru. Do tego wykorzystamy funkcje kwadratową, a za zmienne przyjmujemy dV i dU.

$$(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2})(dU)^2 + (\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})(dV)^2 + (\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V})dUdV \leqslant 0 \tag{21}$$

$$ax^2 + by^2 + cxy \leqslant 0 \tag{22}$$

$$a \leqslant 0 \tag{23}$$

$$b \leqslant 0 \tag{24}$$

$$\Delta_x = c^2y^2 - 4aby^2 < 0 \Rightarrow c^2 - 4ab < 0 \tag{25}$$

$$(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}) - 4 \cdot \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2})_V \cdot \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}) < 0 \tag{26}$$

$$(\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial V})^2 < \frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial U} \cdot \frac{\partial(\frac{p}{T})}{\partial V} \tag{27}$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{vmatrix} \geqslant 0 \tag{28}$$

5 Wykład 5

$$U(S,V,N) = U_{min} \tag{29}$$

$$F(T,V,N) = F_{min} \tag{30}$$

$$H(S,p,N) = H_{min} \tag{31}$$

$$G(T,p,N) = G_{min} \tag{32}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \geqslant 0 \tag{33}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \geqslant 0 \tag{34}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \geqslant 0 \tag{35}$$

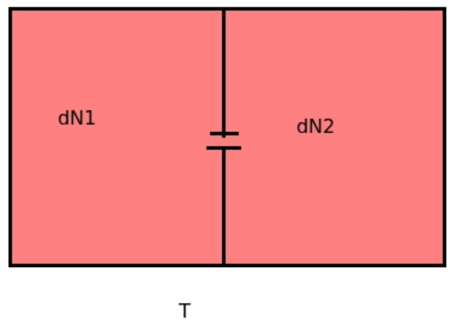
Gdyż druga pochodna dodatnia przy minimum funkcji (analiza matematyczna)

$$dN_1 = -dN_2 \tag{36}$$

$$dF = dF_1 + dF_2 = \frac{\partial F_1}{\partial N_1}dN_1 + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F_1}{\partial N_1^2}(dN_1)^2 + \frac{\partial F_2}{\partial N_2}dN_2 + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F_2}{\partial N_2^2}(dN_2)^2 \tag{37}$$

$$dF \geqslant 0 \tag{38}$$

$$dF = \mu_1 dN_1 - \mu_2 dN_2 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2 \tag{39}$$



Rysunek 8: Energia swobodna a liczba cząstek przy stałej temperaturze

Gdyż pierwszy człon rozwinięcia Taylora musi się zerować

$$\mu = \mu(T, p, \frac{N}{V}) = \mu(T, p, P) \tag{40}$$

$$G = \mu N \tag{41}$$

$$\frac{\partial G}{\partial N} = \mu \tag{42}$$

Reguła Gibbsa Reakcje chemiczne:

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O \tag{43}$$

Stała postępu reakcji (λ - stała ekstensywna) - liczba wszystkich elementów procesów w skali molekularnej

$$dN_{H_2} = -2d\lambda, dN_{O_2} = -d\lambda, dN_{H_2O} = +2d\lambda \tag{44}$$

$$dG = dG_{H_2} + dG_{O_2} + dG_{H_2O} = \mu_{H_2} dN_{H_2} + \mu_{O_2} dN_{O_2} + \mu_{H_2O} dN_{H_2O} = (-2\mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H_2o}) d\lambda \tag{45}$$

$$dG \geqslant 0 \tag{46}$$

jeżeli G jest w stanie równowagi (przyjmuje minimum).
Warunkiem równowagi chemicznej jest:

$$-2\mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H_2O} = 0 \tag{47}$$

Potencjał chemiczny zmienia się podczas reakcji. **R** - liczba reakcji w układzie.

$$\lambda^{(k)}, k = 1, 2, 3..., R \tag{48}$$

$$\partial N_1 = \sum_{k=1}^{R} v_i^{(k)} d\lambda^{(k)} \tag{49}$$

$v_I^{(k)}$ - współczynnik stechiometryczny związku i w czasie reakcji k.

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{I} dN_i \mu_i \tag{50}$$

gdzie I to liczba związków chemicznych

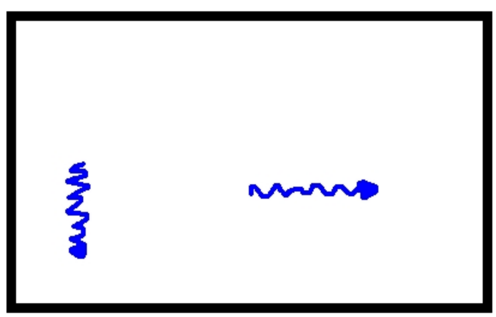
$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{I} (\sum_{k=1}^{R} v_i^{(k)} d\lambda^{(k)}) \mu_i = Vdp - SdT + \sum_{k=1}^{R} d\lambda^{(k)} \sum_{i=1}^{I} \mu_i v_i^{(k)} \geqslant 0 \tag{51}$$

Druga suma na końcu 51 jest równa zeru gdy występuje równowaga chemiczna.

Dla quasi-cząstek, które rozpadają sie bez praw zachowania:

$$\varepsilon_i = \hbar \nu_i, T \tag{52}$$

Przykłady quasi-cząstek: foton, fonon(kwant pola sprężystości), magnenon(kwant uporządkowania magnetycznego).

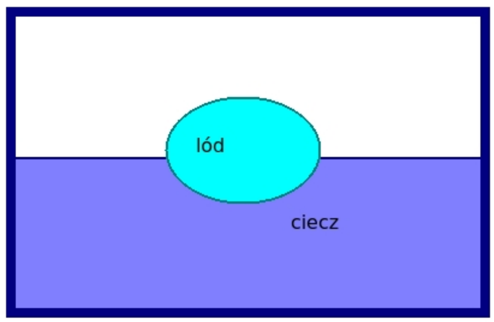


Rysunek 9: Quasi-cząstki

$$0 \leqslant dG = \sum_i dN_i \mu_i \tag{53}$$

Jeżeli dN_i jest dowolne, to $\mu_i = 0$

$$\left\{\begin{matrix} G(T,p,N) = \mu N \\ \frac{\partial G}{\partial N} = \mu \\ G = G_{min} \end{matrix}\right\} \Rightarrow \frac{\partial^2 G}{\partial N^2} = \frac{\partial \mu}{\partial N} \geqslant 0 \tag{54}$$



Rysunek 10: Termodynamika przejść fazowych

Termodynamika przejść fazowych

$$\mu_{lod} = \mu_{ciecz} \tag{55}$$

P różnych faz w równowadze. $P \geqslant 1$
B różnych związków $(H_2O, NaCl)$
$\mu_a^{(b)}$ - potencjał chemiczny związku a w fazie b

$$\left.\begin{matrix} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = ... = \mu_1^{(P)} \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = ... = \mu_2^{(P)} \\ \vdots \\ \mu_B^{(1)} = \mu_B^{(2)} = \mu_B^{(3)} = ... = \mu_B^{(P)} \end{matrix}\right\} \tag{56}$$

$(P-1)\dot{B}$ równań - więzy na potencjały chemiczne Zmienne swobodne(argumenty
$\mu_a^{(b)} = \mu_a^{(b)}(T, p, p_a^{(b)}, p_{a'}^{(b)}, p_{a''}^{(b)}, ...))$
$C_a^{(b)}$ - koncentracja związku a w fazie b

$$\sum_a C_a^{(b)} = 1 \tag{57}$$

$$Z = 2 + (B-1) \cdot P \tag{58}$$

Zmienne swobodne

$$f = 2 + (B-1)P - (P-1)B = 2 + B - P \tag{59}$$

Reguła faz Gibbsa

$$f = 2 + B - P - R \tag{60}$$

dla R reakcji chemicznych.

Klasyfikacja przejść fazowych: Przejście fazowe jest n-tego rzędu jeśli w procesie przejścia fazowego wszystkie pochodne potencjału chemicznego G rzędu n-1 są ciągłe, a przynajmniej jedna pochodna rzędu n jest nieciągła.

6 Wykład 6

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \tag{61}$$

Jeżeli $(\frac{\partial G}{\partial T})_{p,N}$ jest nieciagła to S też jest nieciągłe. Entropia kryształu jest mniejsza (skokowo) niż entropia cieczy.

$$S_{cieczy} = S_{krysztau} + \Delta S = \frac{Q_{topnienia}}{T} \tag{62}$$

Jeżeli ciepło przemiany fazowej jest różne od zera to przejście fazowe jest **pierwszego rzędu**.
Jeżeli $(\frac{\partial G}{\partial p})_{T,N}$ jest nieciągła to V również jest nieciągłe.
Objętość kryształu jest mniejsza (skokowo) niż objętość cieczy.

$$V_{cieczy} = V_{krysztau} + \Delta V \tag{63}$$

Jeżeli różnica objętości podczas przemiany fazowej jest różna od zera to przejście fazowe jest **pierwszego rzędu**. Jeżeli $(\frac{\partial^2 G}{\partial S^2})_{p,N}$ jest nieciągła to $\frac{\partial S}{\partial T}$ też jest nieciągła.

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow \frac{dS}{dT} = \frac{\frac{dQ}{dT}}{T} = \frac{C_p}{T} \tag{64}$$

Jeżeli C_p jest różne dla przejść fazowych, to przejście jest to przejście fazowe **drugiego rzędu**.

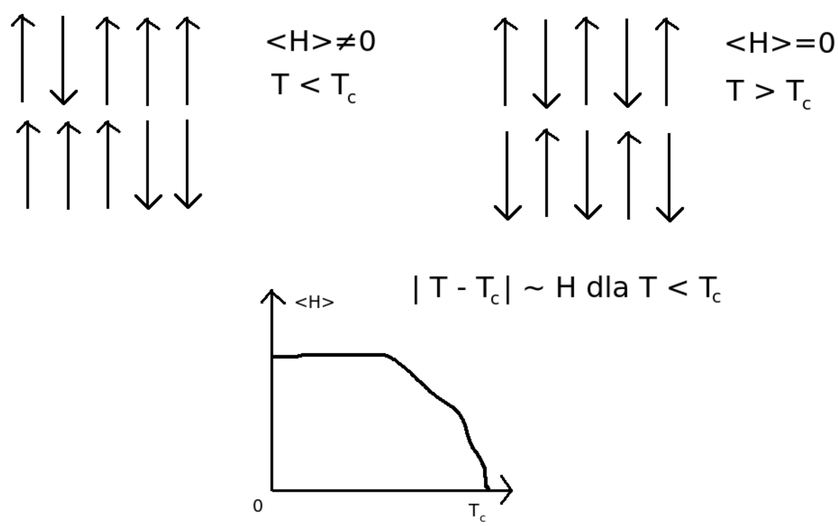
III zasada termodynamiki

$$S(T \to 0K) \approx 0 \tag{65}$$

dokładniej: $S \approx k_B ln(I)$ i I jest bardzo małe

$$S = k_B ln(\Omega) \tag{66}$$

Ω - liczba możliwych mikrostanów. Gdy $T \to 0K$, to $< U > \to < U_m in >$ (minimum globalne). Krotność degeneracji $< U_{min} >$ odpowiada kilku stanom układu.



Rysunek 11: Przykład dla przejść fazowych - ferromagnetyk

Z III zasady termodynamiki wynika ze temperatura $0K$ nie może zostać osiągnięta za pomocą skończonej liczby cyklów termodynamicznych. Ponadto:

$$C_p, C_v \xrightarrow{T_k \to 0K} 0 \tag{67}$$

Prawo Clausius'a-Clapeyron'a (dla przejść fazowych pierwszego rodzaju)

$$d\mu = \frac{-SdT + Vdp}{N} \tag{68}$$

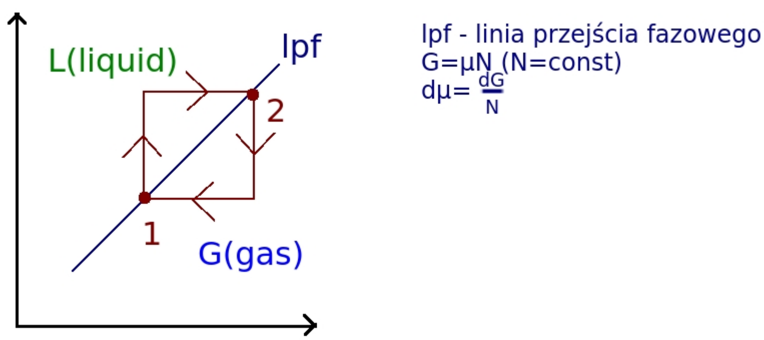
$$\mu_L(T,p) = \mu_G(T,p) \tag{69}$$

$$d\mu_L = d\mu \tag{70}$$

$$-S_L dT + V_L dp = -S_G dT + V_G dp \tag{71}$$

$$\underbrace{(S_G - S_L)dT}_{\frac{Q_p}{T}} = \underbrace{(V_G - V_L)dp}_{\Delta V} \tag{72}$$

$$\frac{Q_p}{T} dT = \Delta V dp \Rightarrow (\frac{dp}{dT})_{cpf} = \frac{Q_p}{\Delta V T} \text{ lpf.} \tag{73}$$



Rysunek 12: Prawo Clausiusa - Clapeyrona

FIZYKA STATYSTYCZNA Przestrzeń fazowa Ω

$$\Omega = \{\lceil \vec{r_1}, \vec{p_1}, ..., \vec{r_N}, \vec{p_N} \rceil\} \tag{74}$$

Zbiór wektorów 6N - wymiarowych.

$$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow \tag{75}$$

Momenty magnetyczne $\Omega = \underbrace{\{\lceil 1, 1, 1, -1-1, 1, -1, -1 \rceil\}}_{N}$, $d\Gamma$ - unormowane elementy przestrzeni fazowej.

$$d\Gamma = \frac{d^3r_1 d^3p_1 ... d^3r_N d^3p_N}{N! \cdot \hbar^{3N}} \tag{76}$$

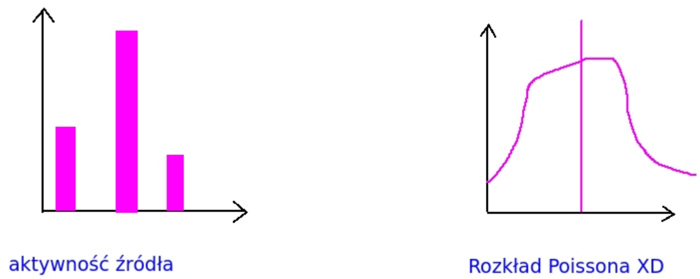
Wielkości makroskopowe są średnimi po czasie (trajektorii) wielkości makroskopowych.

$$< f(t) >_t = < f >_p \tag{77}$$

7 Wykład 7

3 zespoły statystyczne

Zespół statystyczny to zbiór kopii tego samego układu w różnych mikrostanach, a tym samym makrostanem.



Rysunek 13: Prawo Clausiusa - Clapeyrona

Wyróżniamy 3 zespoły statystyczne:

- Układ izolowany: zespół mikrokanoniczny

$$N, E, V = const \tag{78}$$

- Układ zamknięty: zespół kanoniczny

$$N, V = const \tag{79}$$

- Układ otwarty: zespół makrokanoniczny

$$\text{zespół statystyczny} \longleftrightarrow \text{statystyczny rozkład prawdopodobieństwa} \tag{80}$$

Dla zespołu mikrokanonicznego:

$$P(\Omega) = \frac{1}{\Delta\Gamma} \tag{81}$$

Gdzie Ω to przestrzeń fazowa opisująca mikrostany a $\Delta\Gamma$ to objętość dozwolonej przestrzeni fazowejht

$$S = k_B ln(\Delta\Gamma) \tag{82}$$

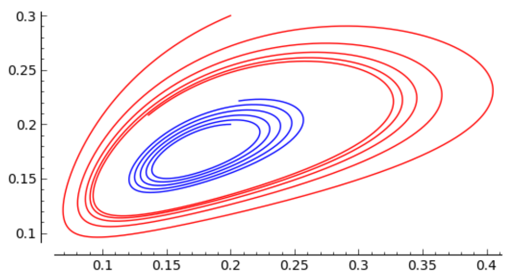
Przykład: oscylator harmoniczny

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \tag{83}$$

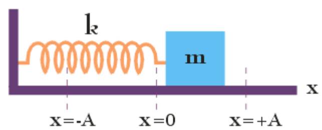
$$x = x_0 sin(\omega t) \tag{84}$$

$$p = p_0 cos(\omega t) \tag{85}$$

$\Delta\Gamma$ to pole tego kształtu.



Rysunek 14: Przestrzeń fazowa oscylatora harmonicznego



Rysunek 15: Oscylator harmoniczny

$$\sum_{elipsy} = \pi x_0 p_0 \tag{86}$$

$$E = \frac{kx_0^2}{2} = \frac{m\omega^2 x^2}{2} \pm \frac{p_0^2}{2m} \tag{87}$$

$$\sum_{elipsy} = \pi \frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{2E}{m}} \cdot \sqrt{2mE} = \frac{2\pi}{\omega}E \tag{88}$$

$$\Delta\Gamma = \Sigma_2 - \Sigma_1 = \frac{2\pi}{\omega}\Delta E \tag{89}$$

$$\Delta\tilde{\Gamma} = \frac{\Delta\Gamma}{h} \tag{90}$$

Znormalizowana objętość przestrzeni fazowej

$$X = X(x,p) \tag{91}$$

gdzie X jest obserwablą

$$< X >_t = \frac{1}{T\Delta E}\int_E^{E+\Delta E}\int_0^T X(t,E)dtdE \tag{92}$$

gdzie

$$x = x(t,E), p = p(t,E) \tag{93}$$

$$x = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} sin(\omega t) \tag{94}$$

$$p = \sqrt{2Em}cos(\omega t) \tag{95}$$

Chcemy wymienić zmienne $(E, t) \longrightarrow (x, p)$

$$y = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial t} & \frac{\partial x}{\partial E} \\ \frac{\partial p}{\partial t} & \frac{\partial p}{\partial E} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}\omega cos(\omega t) & \sqrt{\frac{1}{2Em\omega^2}}sin(\omega t) \\ -\sqrt{2Em}\omega sin(\omega t) & \sqrt{\frac{m}{2E}}cos(\omega t) \end{vmatrix} = 1 \tag{96}$$

$$< X >_t = \frac{\omega}{2\pi} \cdot \frac{1}{\Delta E} \int\int X(x,p) \cdot \underbrace{1}_{Jakobian} \cdot dxdp \tag{97}$$

Całkujemy po "obwarzanku".

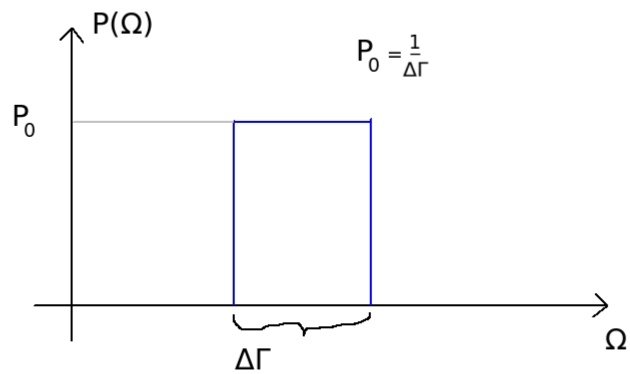
$$\Delta\Gamma = \frac{2\pi}{\omega h}\Delta E \tag{98}$$

Co wynika z poprzednich rozważań.

$$< X >_t = \frac{1}{h\Delta\Gamma}\int\int X(x,p)dxdp = \frac{1}{\Delta\Gamma}\int\int X(x,p)\frac{dxdp}{h} \tag{99}$$

$$P(x,p) = \frac{1}{\Delta\Gamma} = P(\Omega) \tag{100}$$

$$S = k_B ln(\Delta\Gamma) = -k_B ln(P_0) \tag{101}$$

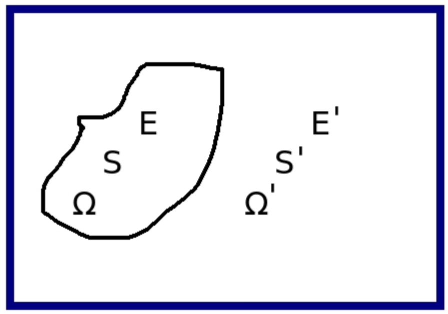


Rysunek 16: Przestrzeń fazowa

Zespół kanoniczny

$$\text{układ} + \text{termostat} = \text{nadukład izolowany} \tag{102}$$

$$E << E' \tag{103}$$



Rysunek 17: Zespół kanoniczny

$$\begin{gathered} E + E' = E_t \\ S + S' = S_t \\ \text{t - total} \end{gathered} \tag{104}$$

$$P(\Omega, \Omega') = \frac{1}{\Delta\Gamma_t} \tag{105}$$

$$\begin{gathered} P(\Omega)\ \Delta\Gamma'(E') = exp(\tfrac{S'}{k_B}) = \\ = exp(\tfrac{S'(E')}{k_B}) = exp(\tfrac{S'(E_t - E)}{k_B}) = \left\langle S'(E_t) + \tfrac{\partial S'}{\partial E'} dE \right\rangle = \\ = exp\lceil \tfrac{1}{k_B}(S'(E_t) - \tfrac{E}{T})\rceil = \tfrac{1}{2} exp\lceil \tfrac{-E}{k_B T}\rceil \end{gathered} \tag{106}$$

8 Wykład 8

$$P(\Omega) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(\Omega} \text{ i } \beta = \frac{1}{k_B T} \tag{107}$$

Gdzie Z to suma stanów (suma statystyczna). Aby obliczyć z należy:

$$\int e^{-\beta E} d\Omega = z \text{ lub } \sum_{\Omega} e^{-\beta E} = z \tag{108}$$

$$z = z(\Omega) \tag{109}$$

$$\begin{gathered} U =< E >= \textstyle\sum_{\Omega} E(\Omega) P(\Omega) = \frac{1}{Z} \sum_{\Omega} E(\Omega) e^{-\beta E(\Omega)} = \\ = \tfrac{-1}{z} \tfrac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\sum_{\Omega} e^{-\beta E(\Omega)}}_{z} = -\tfrac{1}{z} \cdot z' = -\tfrac{\partial}{\partial \beta} \lceil ln(z) \rceil \end{gathered} \tag{110}$$

$$S = k_B ln(\Delta\Gamma) = -k_B ln(P_0) \tag{111}$$

gdzie $P_0 = \frac{1}{\Delta\Gamma}$ **- rozkład mikrokanoniczny**

$$S = -k_B \int P(\Omega) ln\lceil P(\Omega)\rceil d\Omega \tag{112}$$

Postulat: obliczone S w (111) sprawdza się dla każdego rozkładu.

$$S = -k_B < ln\lceil P(\Omega)\rceil > \tag{113}$$

$$S = -k_B < -ln(z) - \beta E(\beta) >= k_B ln(z) + \frac{k_B}{k_B T} < E(\Omega) >= k_B ln(z) + \frac{U}{T} \tag{114}$$

$$F = U - TS = U - T(k_B ln(Z) + \frac{U}{T}) = -k_B T ln(z) \Rightarrow z = e^{-\beta F} \tag{115}$$

Zespół kanoniczny jest w przybliżeniu zespołem mikrokanonicznym.

$$\frac{\partial E}{< E >} \xrightarrow[N \Rightarrow \infty]{} 0 \text{ i } \frac{\partial E}{< E >} \frac{1}{\sqrt{N}} \text{ i } \delta E \text{ to fluktuacje energii} \tag{116}$$

Dowód:

$$\begin{gathered}\sigma_E^2 = \sigma^2 =< (E-U)^2 >=< E^2 > - < E >^2 = \langle < E >= -\tfrac{\partial}{\partial\beta} ln(z)\rangle = \\ = \textstyle\sum_\Omega E^2(\Omega) \cdot \frac{1}{z} e^{-\beta E} - \lceil \frac{\partial}{\partial\beta} ln(z)\rceil^2 = \frac{1}{z}\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\sum_\Omega e^{-\beta E} - \lceil \frac{\partial}{\partial\beta} ln(z)\rceil^2 = \\ = \tfrac{z''}{z} - (\tfrac{z'}{z})^2 = \tfrac{zz'' - (z')^2}{z^2} = (\tfrac{z'}{z})' = -\tfrac{\partial}{\partial\beta} U\end{gathered} \tag{117}$$

$$\sigma^2 = -(\frac{\partial U}{\partial T})_V \cdot \frac{\partial T}{\partial\beta} = C_V \cdot k_B T^2 = (k_B T) \cdot T c_V \sim N \tag{118}$$

$$\sigma^2 \sim N \Rightarrow \sigma \sim \sqrt{N} \tag{119}$$

$$\frac{\sigma}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow[N \to \infty]{} 0 \textbf{ cnd.} \tag{120}$$

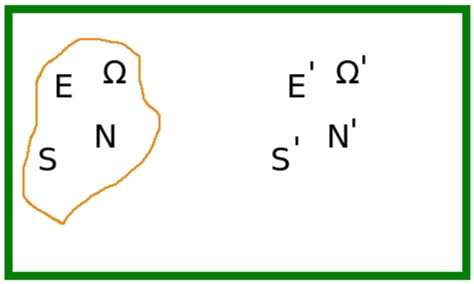
Jeżeli mamy układ nieoddziałujący to:

$$E = E_1 + E_2 + ... + E_N \tag{121}$$

$$e^{-\beta E} = e^{-\beta E_1} \cdot e^{-\beta E_2} \cdot ... \cdot e^{-\beta E_N} \tag{122}$$

$$z = \sum_{\Omega_1}\sum_{\Omega_2} ... \sum_{\Omega_N} e^{-\beta E} = Z_1 \cdot Z_2 \cdot ... Z_N \tag{123}$$

Powyżej: multiplikatywność sumy statystycznej.



Rysunek 18: Wielki rozkład kanoniczny

Wielki rozkład kanoniczny (makrokanoniczny)

$$N + N' = N_t \ , \ S + S' = S_t \ , \ E + E' = E_t \tag{124}$$

$$\begin{aligned} P(\Omega, N) \sim \Delta\Gamma' = exp\lceil \tfrac{S'}{k_B} \rceil = exp\lceil \tfrac{S'(E',N')}{k_B} \rceil = \\ = exp\lceil S'(E',N') \tfrac{1}{k_B} S'(E_t - E, N_t - N) \rceil = \\ = exp\lceil \tfrac{1}{k_B}(S'(E_t, N_t) + (-E)\tfrac{\partial S'}{\partial t'} + (-N)\tfrac{\partial S'}{\partial N'} \rceil = \\ = \langle dS = \tfrac{dU - \mu dN}{T} \rangle = exp\lceil C + \tfrac{1}{k_B}(\tfrac{N\mu}{T} - \tfrac{E}{T}) \end{aligned} \tag{125}$$

$$P(\Omega, N) = \frac{1}{\dot{z}} e^{-\beta(E-\mu N)} \tag{126}$$

Gdzie $\dot{z}$ to wielka suma statystyczna.

$$\dot{z} = \sum_Z \sum_{\Omega_N} e^{-\beta(E-\mu N)} \tag{127}$$

$$\dot{z}_{12} = \dot{z}_1 \cdot \dot{z}_2 \tag{128}$$

$$\begin{aligned} < N >= \textstyle\sum_Z \sum_{\Omega_N} P(\Omega_N, N) \cdot N = \\ = \textstyle\sum_Z \sum_{\Omega_N} \frac{1}{\dot{z}} e^{-\beta(E-\mu N)} = \\ \textstyle\frac{1}{\dot{z}} \sum_Z \sum_{\Omega_N} \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu} e^{-\beta(E_N - \mu N)} = k_B T \frac{\partial}{\partial\mu} \lceil ln(\dot{z}) \rceil \end{aligned} \tag{129}$$

9 Wykład 9

Dla wielkiego rozkładu kanonicznego:

$$S = -k_B < ln(P) > \tag{130}$$

$$P(\Omega_N, N) = \frac{1}{\dot{Z}} e^{-\beta(E(\Omega) - \mu N)} \tag{131}$$

$$S = -k_B \lceil -ln(\dot{z}) - <\beta(E - \mu N)> \rceil = k_B ln(\dot{z}) + \tfrac{1}{T}(<E> - \mu <N>) =$$
$$k_B ln(\dot{z}) + \tfrac{U}{T} - \tfrac{\mu}{T} <N> \tag{132}$$

$$F = U - TS = U - T(k_B ln(\dot{z}) + \frac{U}{T} - \frac{\mu}{T} <N>) = -k_B T ln(\dot{z}) + \mu <N> \tag{133}$$

$$G = \mu <N> \tag{134}$$

(134) wynika z definicji.

$$F = G - k_B T ln(\dot{z}) \tag{135}$$

(135) wynika z przyrównania (134)

$$G = F + pV \tag{136}$$

(136 z definicji)

$$F = F + pV - k_B ln(\dot{z}) \tag{137}$$

$$pV = k_B T ln(\dot{z}) \tag{138}$$

(138) to **równianie stanu**.

Przykład: układ oscylatorów

$$H_i = \frac{k x_i^2}{2} + \frac{p_i^2}{2m} \tag{139}$$

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_i \tag{140}$$

Zakładamy że k i m są takie same.

$$z_N = (z_1)^N \tag{141}$$

$$z_1 = \textstyle\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\frac{kx^2}{2} + \frac{p^2}{2m})} dx dp =$$
$$= \textstyle\int_{-\infty}^{\infty} exp\lceil -\beta \cdot \frac{kx^2}{2} dx \rceil \cdot \int_{-\infty}^{\infty} exp\lceil -\beta \cdot \frac{p^2}{2m} dp \rceil = \tag{142}$$
$$\langle \textstyle\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{\frac{k\beta}{2}}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\frac{\beta}{2m}}} = 2\pi k_B T \sqrt{\frac{m}{k}}$$

$$Z_N = (2\pi k_B T)^N (\frac{m}{k})^{\frac{N}{2}} = A\beta^{-N} \text{ , A = const} \tag{143}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} ln(z) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \lceil ln(A) - N ln(\beta) \rceil = \frac{N}{\beta} = k_B T \cdot N \tag{144}$$

Dla układu trójwymiarowego $U = k_B T \cdot 3N$ ciepło właściwe:

$$C_V = (\frac{dU}{dT})_V = 3N \cdot k_B \tag{145}$$

Rozkład Boltzmanna

$$P(\Omega(E)) \sim e^{-\beta E(\Omega)} = \langle E = \frac{p^2}{2m} + mgz \text{ , } V(\vec{r}) \text{ to potencjał} \Rightarrow P(\vec{r}) \sim e^{-\beta V(\vec{r})} \tag{146}$$

Szczególnym przypadkiem jest rozkład barometryczny.

$$p(z) \sim exp\lceil \frac{-mgz}{k_B T} \rceil \tag{147}$$

$$pV = nRT \Rightarrow p = (\frac{N}{V})^p RT(z) \tag{148}$$

Rozkład Boltzmanna - Maxwella

$$P(\vec{v}) \sim exp\lceil \frac{-m\vec{v}^2}{2k_B T} \tag{149}$$

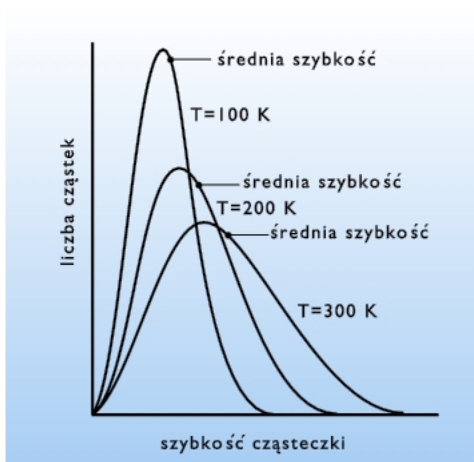
(149) - chcemy uzyskać $P(|v|)$

$$dv_x dv_y dv_z = J \cdot d\Theta d\phi d|\vec{v}| \tag{150}$$

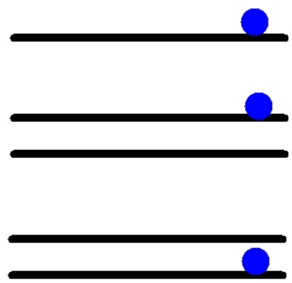
$$J = |\vec{v}|^2 sin(\Theta) \tag{151}$$

$$P(|\vec{v}|) \sim |\vec{v}|^2 exp\lceil \frac{-m|\vec{v}|^2}{2k_B T} \rceil \tag{152}$$

$$\frac{m|\vec{v}|^2}{2} \sim k_B T \tag{153}$$



Rysunek 19: Rozkłady Boltzmanna dla różnych temperatur



Rysunek 20: Fermiony: maksymalnie jeden fermion na danym poziomie

10 Wykład 10

Gazy kwantowe (brak oddziaływań między nimi)

Fermiony, czyli cząstki o spinie połówkowym podlegają rozkładowi **Fermiego-Diraca** oraz zakazowi Pauliego.

$$N_i = 0, 1 \tag{154}$$

Przykłady: elektron, pozyton, neutron, neutrino.

Bozony, czyli cząstki o spinie całkowitym podlegają rozkładowi **Bosego - Einsteina** oraz nie podlegają zakazowi Pauliego.

$$N_i = 1, 2, 3... \tag{155}$$

Przykłady: fotony, fonony, magnony, plazmony.

Przy odpowiedniej temperaturze elektrony, czyli fermiony tworzą bozon - **parę Coopera**.

Rozkład Fermiego-Diraca

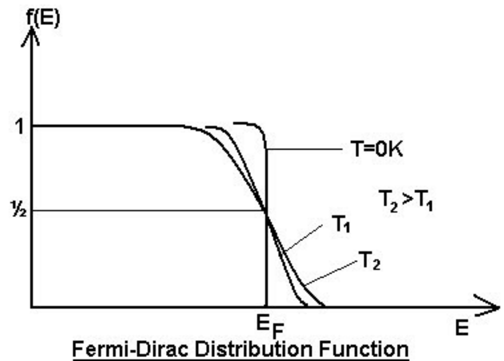
$$< N >= \sum_{\alpha} < N_{\alpha} > \tag{156}$$

Gdzie $< N >$ to średnia liczba cząstek w rozkładzie kanonicznym a poziomy α są niezależne.

$$< N_{\alpha} >= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} ln[\dot{Z}] \tag{157}$$

$$\dot{Z}_\alpha = \sum_{N_\alpha=0}^{1} e^{-\beta(N_\alpha E_\alpha - \mu N_\alpha)} = 1 + e^{-\beta(E_\alpha-\mu)} \tag{158}$$

$$< N_\alpha >= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}(\dot{Z}) \cdot \frac{1}{\dot{Z}} = \frac{1}{\beta}\frac{\beta e^{-\beta(E_\alpha-\mu)}}{1+e^{-\beta(E_\alpha-\mu)}} = \frac{1}{1+e^{\beta(E_\alpha-\mu)}} = f_{FD} \tag{159}$$



Rysunek 21: Rozkład Fermiego-Diraca: energia dla której średnia liczba cząstek to 1/2 to energia fermiego (E_f). $N = 1$ dla $T = 0$. Jest to funkcja symetryczna, tzn. $S_1 = S_2$, w ogólności $\mu = \mu(T, p)$. Gdy $k_B T << \mu$ to mamy do czynienia z obszarem niskich temperatur.

Rozkład Bosego-Einsteina

$$\dot{Z}_\alpha = \sum_{N_alpha=0}^{\infty} e^{-\beta(N_\alpha E_\alpha - \mu N_\alpha)} = \sum_{N_\alpha=0}^{\infty} \lceil e^{-\beta(E_\alpha-\mu)} \rceil^{N_\alpha} = \sum_{N_\alpha=0}^{\infty} q^{N_\alpha} \tag{160}$$

Potencjał chemiczny dla bozonów musi być mniejszy od energii najniższego stanu energetycznego.

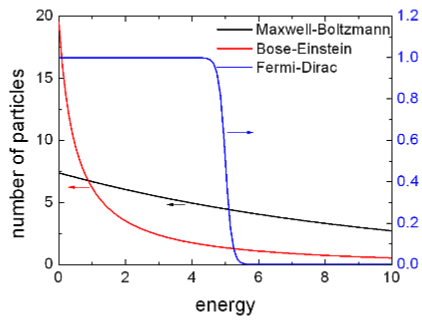
$$q < 1 \text{ , to } E_\alpha > \mu \tag{161}$$

$$\dot{Z}_\alpha = \frac{1}{1-q} = \frac{1}{1-e^{-\beta(E_\alpha-\mu)}} \tag{162}$$

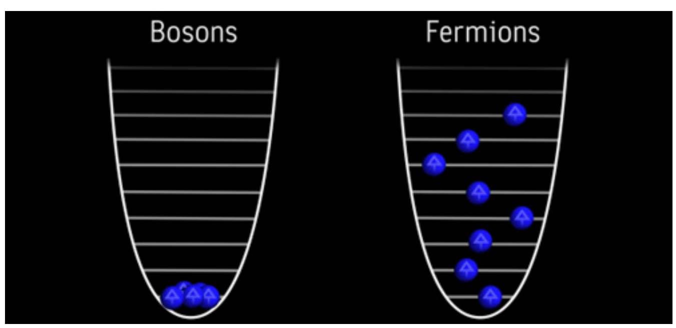
$$< N_\alpha >= \frac{1}{\beta}\frac{1}{\dot{Z}} \cdot \frac{\partial}{\partial\mu}(\dot{Z}) = \frac{1}{e^{-\beta(E_\alpha-\mu)}-1} = f_{BE} \tag{163}$$

Kwantyzacja Borna-Karmana

$$\begin{array}{c} \Psi(x=0) = \Psi(x+L_x) \\ \Psi(y=0) = \Psi(y+L_y) \\ \Psi(z=0) = \Psi(z+L_z) \\ \hat{H} = \frac{\hat{o}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \end{array} \tag{164}$$



Rysunek 22: Rozkład Bose'go-Einsteina



Rysunek 23: Gęstość stanów: bozony a fermiony