

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΝ

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ὡς εἶδομεν εἰς τὴν "Κινητικὴν θεωρίαν" ὑπάρχουν δύο τρόποι περιγραφῆς ἑνὸς συστήματος. Ἡ μακροσκοπικὴ (θερμοδυναμικὴ) περιγραφή καὶ ἡ μικροσκοπικὴ τοιαύτη.

Ἡ θερμοδυναμικὴ ἀναφέρεται εἰς τὰς μακροσκοπικὰς ἰδιότητες συστημάτων ἐν ἰσορροπία. Βασίζεται ἐπὶ ὀρισμένων νόμων καὶ ἐξ αὐτῶν καὶ μερικῶν ἄλλων προσθέτων παραδοχῶν καὶ πειραματικῶν δεδομένων διατυπώνει τὰς σχέσεις μεταξὺ τῶν μακροσκοπικῶν ἰδιοτήτων τῆς ὕλης. Ἡ ἀξία τῆς θερμοδυναμικῆς ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός ὅτι δέν συνδέεται μὲ τὴν δομὴν τῆς ὕλης, καὶ εἰς τὸ γεγονός ὅτι οὐδέποτε ἀδυνατεῖ νὰ δώσῃ ἀπάντησιν εἰς προβλήματα ἀναφερόμενα εἰς μακροσκοπικὰ συστήματα. Ὁ χρόνος εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν δέν ἀποτελεῖ μεταβλητὴν. Ἡ θερμοδυναμικὴ δέν δύναται νὰ δώσῃ πληροφορίας εἰς τὸ πρόβλημα τῆς ἐρμηνείας τῶν θερμοδυναμικῶν νόμων.

Ἡ στατιστικὴ μηχανικὴ ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν γεφύρωσιν τῆς μικροσκοπικῆς εἰκόνας μὲ τὴν μακροσκοπικὴν τοιαύτην, ἥτοι τοῦ μικροσκόσμου τῶν μορίων, ἀτόμων κλπ. μὲ τὴν θερμοδυναμικὴν. Ἐκ δεδομένης μικροσκοπικῆς εἰκόνας ἡ στατιστικὴ μηχανικὴ δύναται νὰ δώσῃ ἀπάντησιν εἰς τὸ ἐρώτημα ποῖα μακροσκοπικὴ συμπεριφορὰ ἀναμένεται ἐξ αὐτῆς καὶ συνεπῶς ἐπιτρέπει τὸν θεωρητικὸν ὑπολογισμὸν μακροσκοπικῶν ἰδιοτήτων ἐκ τῆς δεδομένης μικροσκοπικῆς εἰκόνας. Δι' ἀπλᾶ συστήματα ὡς π.χ. διὰ ἰδανικὰ ἀέρια ἢ τελείους κρυστάλλους, οἱ ὑπολογισμοὶ δέν παρουσιάζουν δυσκολίας. Σημαντικαὶ δυσκολίαι παρουσιάζονται εἰς τὴν περίπτωσιν ἀλληλεπιδρώντων μορίων καὶ εἰς

συμπεπυκνωμένας φάσεις. Ἡ ἀξιολόγησις τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς, ἐπὶ μακροσκοπικῆς κλίμακος, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀκριβείας τῆς χρησιμοποιηθείσης μικροσκοπικῆς εἰκό-
νος.

Διὰ τὴν μικροσκοπικὴν περιγραφὴν ὁ ἀπαιτούμενος ἀριθμὸς τῶν μεταβλητῶν εἶναι τῆς τάξεως τῶν 10^{23} κατὰ γραμμομόριον. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐάν ἔχωμεν ἐντὸς δοχείου ἀέριον εὐρισκόμενον εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, δέν δυνάμεθα νά γνωρίζωμεν πόσα μόρια κινουῦνται κατὰ τὴν μίαν φοράν καί μέ ποίαν ταχύτητα. Ἀλλά ἡ ταχύτης καί ἡ θέσις τῶν μορίων (λόγω τῶν συγκρούσεων) συνεχῶς μεταβάλλονται. Ἐπομένως ἡ μικροσκοπικὴ κατάστασις μιᾶς δεδομένης καταστάσεως ἑνὸς μακροσκοπικοῦ συστήματος ἐν ἰσορροπία συνεχῶς μεταβάλλεται. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ὑπάρχουν πολλαί μικροσκοπικαὶ καταστάσεις, (μικροκαταστάσεις), ἀντιστοιχοῦσαι εἰς δεδομένην μακροσκοπικὴν κατάσταση. Μέ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου πραγματοποιεῖται πᾶσα δυνατὴ μικροκατάστασις, ἐκ τῶν ὁποίων ἄλλαι θά ἀνήκουν εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, καί ἄλλαι εἰς κατάστασιν μὴ ἰσορροπίας. Ἐπειδὴ ὅμως ὁ ἀριθμὸς τῶν μικροκαταστάσεων αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας εἶναι ἀσυγκρίτως μεγαλύτερος ὅλων τῶν ἄλλων μικροκαταστάσεων (ὡς θά ἴδωμεν περαιτέρω), τό ἐν ἰσορροπία ἀέριον θά περιγράφεται σχεδόν διαρκῶς διὰ τῶν μικροκαταστάσεων αἱ ὁποῖαι ἀνήκουν εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας.

I. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ MAXWELL - BOLTZMANN

I.1. Έντροπία και πιθανότητα

Γνωρίζομεν ότι οιαδήποτε μή αντιστρεπτή διεργασία οδηγεί προς μίαν μόνον κατεύθυνσιν, δηλαδή προς τήν κατάστασιν ίσορροπίας του συστήματος. Ἡ αὐθόρμητος διεργασία οδηγεί τό σύστημα προς μίαν κατάστασιν πλέον πιθανήν καί εἰς τήν ίσορροπίαν ἡ πιθανότης γίνεται μεγίστη. Ἡ αὐθόρμητος μεταβολή του συστήματος θεωρεῖται καί ὡς μεταβολή προς τήν κατάστασιν τῆς μεγαλυτέρας ἀταξίας. Κατά τήν ἀμοιβαίαν διάχυσιν δύο ἀερίων, ὁ ἀριθμός τῶν μικροκαταστάσεων του συστήματος αὐξάνει, ἀλλά αὐξάνει ταυτοχρόνως καί ἡ ἀταξία του συστήματος (ἀνάμιξις ἀερίων). Τό αὐτό δύναται νά λεχθῆ καί διά τήν ἐλευθέραν ἐκτόνωσιν ἀερίου. Κατά τήν τῆξιν ἑνός στερεοῦ ἔχομεν ἐπίσης αὐξησιν τῆς ἀταξίας. Τό κρυσταλλικόν πλέγμα ἔχει ὠρισμένην διάταξιν ἐνῶ κατά τήν τῆξιν αὐτοῦ ἡ ἀταξία αὐξάνει. Ἡ ἀταξία συνεπάγεται τήν ἔλλειψιν πληροφοριῶν αἱ ὁποῖαι ἀφοροῦν εἰς τό σύστημα διότι ἔχομεν περισσοτέρας μικροκαταστάσεις εἰς τήν δεδομένην κατάστασιν του συστήματος.

Μέτρον του ἀριθμοῦ τῶν μικροκαταστάσεων αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς δεδομένην μακροσκοπικήν κατάστασιν εἶναι ἡ ἐντροπία. Ἐφ' ὅσον ὑπάρχουν περισσότεραι μικροκαταστάσεις εἰς τήν κατάστασιν τῆς ἀταξίας (ἡ ὁποία συνεπάγεται καί ἡύ-

Ξημένην πιθανότητα) έπεται ότι ή κατάστασης τής άταξίας άντιστοιχεί είς μεγαλύτεραν έντροπίαν από εκείνην είς τήν κατάστασην τής πλήρους τάξεως. Δηλαδή ή έντροπία αύξάνεται καθ' όσον άντιστοιχεί είς τήν μετάβασιν του συστήματος εκ καταστάσεως μικράς πιθανότητος είς τήν κατάστασην μεγαλύτερας πιθανότητος.

1. 2. 'Η πλέον πιθανή κατανομή

Γνωρίζομεν ήδη τήν κατανομήν τής κινητικής ένεργείας κατά Maxwell. 'Ο Boltzmann έπιλαμβάνεται του γενικωτέρου προβλήματος τής κατανομής των σωματίων μεταξύ των διαφόρων ένεργειακών καταστάσεων.

Κατά τήν έν συνεχεία μελέτην διαφόρων περιπτώσεων θεωρούμεν ότι έχομεν σύστημα άνεξαρτήτων σωματίων. Λέγοντες άνεξάρτητα σωματία έννοοϋμεν ότι ή δυναμική ένεργεια άλληλεπιδράσεως αύτων είναι μικρά. Μέ άλλους λόγους θεωρούμεν ότι, είς μίαν χρονικήν στιγμήν, ή κατάστασης ενός τυχόντος σωματίου δέν έπηρεάζεται από τήν κατάστασην των υπολοίπων σωματίων του συστήματος. 'Η ένεργεια εκάστου σωματίου είναι κβαντισμένη, λαμβάνει δέ τιμάς $\epsilon_i = 0, 1, 2, \dots$ (είς άθαιρέτους μονάδας). 'Επίσης ύποθέτομεν ότι είς εκάστην ένεργειακήν στάθμην δύναται νά άντιστοιχοϋν περισσότεραι τής μιās κβαντικά καταστάσεις, δηλαδή ότι δύναται νά ύπάρχη εκφυλισμός τής ένεργειακής στάθμης. 'Εφ' όσον ή στατιστική μηχανική σχετίζεται μέ τήν πιθανότητα μιās καταστάσεως καί όχι μέ τήν βεβαιότητα, άπαιτείται κατ' άρχήν ή έκφρασις τής πιθανότητος καί μετά ταϋτα ή έκφρασις διά τήν μεγίστην πιθανότητα τής καταστάσεως, διότι, ως θά ίδωμεν, ή πλέον πιθανή κατανομή άντιστοιχεί είς τήν κατάστασην ίσορροπίας του συστήματος.

Θεωρήσωμεν N μή άλληλεπιδρώντα διακρίσιμα σωματία μέ όλικήν ένεργειαν ή όποία κεΐται έντός τής περιοχής E καί $E + \delta E$. 'Εκαστον σωματίον έχει τās αύτάς έπιτρεπομένας ένεργειακάς καταστάσεις $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$. 'Ο αριθμός N_j των μορίων είς εκάστην έπιτρεπομένην ένεργειακήν κατάστασην καλεΐται αριθμός καταλήψεως. Τά σωματία είς εκάστην κυψελίδα του φα-

σικοῦ χώρου ἔχουν ὠρισμένην ἐνέργειαν εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἐνεργειῶν μεταξὺ ϵ_j καὶ $\epsilon_j + d\epsilon_j$. Ἄς ὑποθέσωμεν ὅτι τοποθετοῦμεν τὰ N αὐτὰ σωματῖα εἰς στάθμης κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε νὰ ἔχωμεν N_0 σωματῖα εἰς τὴν ἐνεργειακὴν στάθμην ϵ_0 , N_1 σωματῖα εἰς τὴν στάθμην ϵ_1 καὶ γενικῶς N_i σωματῖα εἰς τὴν ἐνεργειακὴν στάθμην ϵ_i . Ὑπάρχουν $N!$ τρόποι τοποθετήσεως (μικροκαταστάσεις) τῶν N σωματίων εἰς ἐνεργειακὰς στάθμης μέ N_0, N_1, N_2 κλπ σωματῖα εἰς ἐκάστην στάθμην. Ἐπειδὴ ὅμως μετὰθεσις τῶν N_1 σωματίων ἐντὸς τῆς στάθμης (1) δέν δημιουργεῖ νέαν κατανομήν, ἄρα πρέπει νὰ διαιρέσωμεν διὰ $N_1!$ δηλαδή διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μετὰθέσεων τῶν N_1 σωματίων ἐντὸς τῆς στάθμης αὐτῆς. Ἐάν ἔχωμεν N_2 σωματῖα εἰς τὴν στάθμην (2), πρέπει νὰ διαιρέσωμεν, διὰ τὸν αὐτὸν λόγον, διὰ $N_2!$ κ.ο.κ. Ἐπομένως ὁ ἀριθμὸς τῶν τρόπων τοποθετήσεως (ἀριθμὸς μικροκαταστάσεων) τῶν N σωματίων μεταξὺ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν ὥστε νὰ ἔχωμεν N_0 σωματῖα εἰς τὴν στάθμην 0, N_1 εἰς τὴν στάθμην 1 κ.ο.κ., δηλαδή διὰ νὰ πραγματοποιηθῇ δεδομένη κατανομή (μακροκατάστασις) εἶναι:

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (\text{I.1})$$

Ἐφ' ὅσον δέν ὑπάρχει περιορισμὸς ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν καταλήψεως ἐκάστης στάθμης, ἔπεται ὅτι δι' ἐκάστην ἐνεργειακὴν στάθμην (i) ἡ τοποθέτησις τῶν N_i σωματίων εἰς g_i κβαντικὰς καταστάσεις ἐπιτυγχάνεται κατὰ διαφόρους τρόπους. Θεωρήσωμεν τὰ N_i σωματῖα τῶν g_i κβαντικῶν καταστάσεων τῆς ἐνεργειακῆς στάθμης ϵ_i . Ἐκαστὸν σωματίον ἔχει g_i δυνατότητας καταλήψεως τῶν g_i διαφόρων καταστάσεων τῆς στάθμης αὐτῆς. Ἐν δεύτερον σωματίον ἔχει τὰς αὐτὰς g_i δυνατότητας καταλήψεως τῶν g_i διαφόρων καταστάσεων τῆς αὐτῆς στάθμης κ.ο.κ. Ὡς ἐκ τούτου ὁ ἀριθμὸς τῶν τρόπων κατὰ τοὺς ὁποίους N_i διακρίσιμα σωματῖα δύνανται νὰ κατανεμηθοῦν μεταξὺ τῶν g_i διαφόρων κβαντικῶν καταστάσεων τῆς ἰδίας ἐνεργειακῆς στάθμης θὰ εἶναι $g_i^{N_i}$. Ἐπομένως ἡ ἐξ. (I.1) γράφεται:

$$W = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (\text{I.2})$$

θεωρήσωμεν διά τήν απλότητα έν σύστημα έξ 7 σωματίων όλικῆς ένεργείας (δηλ. έσωτερικῆς ένεργείας) 7ε καί ότι εκαστον έξ αύτῶν δύναται νά έχη ένεργειαν 0, 1ε, 2ε, 3ε, 4ε, 5ε, 6ε, 7ε. θεωροῦμεν τά σωματία ως "έντοπισμένα" υπό τήν έννοιαν ότι έχουν καθωρισμένην θέσιν εἰς τόν χῶρον, π.χ. θεωροῦμεν αύτά ως άρμονικούς ταλαντωτάς έντοπισμένους εἰς τό κρυσταλλικόν πλέγμα. Μολονότι τά ὅμοια αύτά σωματία εἶναι βασικῶς μή διακρίσιμα, δυνάμεθα νά τά θεωρήσωμεν ως διακρίσιμα, λόγω τῆς μονίμου θέσεως εἰς διαφόρους θέσεις τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Τά άέρια πρέπει νά θεωρηθοῦν ως μή διακρίσιμα. Ὁ νόμος κατανομῆς Maxwell - Boltzmann πρέπει νά τροποποιηθῆ εἰς τήν περίπτωσιν αύτήν, καθ' ὅσον ὁ άριθμός τῶν μικροκαταστάσεων, υπό τάς αύτάς συνθήκας, εἶναι πολύ μικρότερος, (κατά N!). Συνεπῶς ἡ έξ. (I.2) πρέπει διά τά άέρια νά γραφῆ ως έξῆς:

$$W = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (I.3)$$

Ἐάν τό άέριον έχη περιστροφικούς καί δονητικούς βαθμούς έλευθερίας, τότε δεχόμεθα ότι έχομεν διακρίσιμα σωματία. Ἐπομένως εἴτε τά σωματία εἶναι έντοπισμένα εἴτε ὄχι, πρέπει νά τά θεωρήσωμεν ως διακρίσιμα όταν καταστρώνομεν, ως θά ἴδωμεν περαιτέρω, τήν συνάρτησιν καταμερισμοῦ διά τούς έσωτερικούς βαθμούς έλευθερίας. Βασική άρχή τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς εἶναι ότι εκάστη μικροκατάστασις δεδομένης μακροκαταστάσεως εἶναι έξ ἴσου πιθανή. Ὑπάρχουν διάφοροι τρόποι τοποθετήσεως (μικροκαταστάσεις), τῆς αύτῆς πιθανότητος, τῶν 7 σωματίων εἰς τάς 8 ένεργειακάς στάθμας διά νά έχωμεν σύστημα όλικῆς ένεργείας 7ε. Αἱ κατανομαί αύταί δίδονται εἰς τόν κατωτέρω πίνακα.

Κατανομή	Αριθμός μορίων ενέργειας								Αριθμός μικροκαταστάσεων δι'έκάστην κατανομήν
	0	1ε	2ε	3ε	4ε	5ε	6ε	7ε	
1	-	7	-	-	-	-	-	-	1
2	6	-	-	-	-	-	-	1	7
3	5	1	-	-	-	-	1	-	42
4	5	-	1	-	-	1	-	-	42
5	5	-	-	1	1	-	-	-	42
6	4	1	1	-	1	-	-	-	210
7	4	1	-	2	-	-	-	-	105
8	4	2	-	-	-	1	-	-	105
9	4	-	2	1	-	-	-	-	105
10	3	1	3	-	-	-	-	-	140
11	3	2	1	1	-	-	-	-	420
12	3	3	-	-	1	-	-	-	140
13	2	3	2	-	-	-	-	-	210
14	2	4	-	1	-	-	-	-	105
15	1	5	1	-	-	-	-	-	42

Ἡ πιθανότητα νά εὑρεθῇ τό σύστημα εἰς οἰανδήποτε μικροκατάστασιν εἶναι ἡ αὐτή ἀλλά ἐκάστη κατανομή ἐπειδή ἔχει διάφορον ἀριθμόν μικροκαταστάσεων δέν εἶναι ἐξ ἴσου πιθανή. Ὑπό τὰς ἐπιβεβλημένας συνθήκας $E, V, N = \text{σταθ}$, ἡ πλέον πιθανή κατάσταση τοῦ συστήματος ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν κατανομήν μέ τόν μεγαλύτερον ἀριθμόν τῶν μικροκαταστάσεων, W_{\max} . Εἰς τό προηγούμενον παράδειγμα ἡ μακροκατάστασις ἡ ὁποία εἶναι πιθανωτέρα εἶναι ἡ 11, καθ'ὅσον ἀντιστοιχεῖ εἰς τόν μεγαλύτερον ἀριθμόν τῶν μικροκαταστάσεων, $W_{\max} = 420$. Ὅσον ὁ ἀριθμός τῶν σωματίων αὐξάνει τόσοσιν ἡ συνεισφορά τοῦ W_{\max} γίνεται μεγαλυτέρα. Δι' ἕν γραμμομόριον ($6 \cdot 10^{23}$ σωματῖα) ἡ συνεισφορά τοῦ W_{\max} εἶναι πρακτικῶς ἴση πρός $W_{\text{ολ}}$ (Ω) καί συνεπῶς ἡ συνεισφορά τῶν ὑπολοίπων εἶναι ἀμελητέα.

Πρῶτος ὁ Boltzmann διετύπωσε τήν σχέσιν μεταξύ πιθανότητος καί ἐντροπίας. Ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς γνωρίζομεν ὅτι ἡ ἐντροπία ἐνός ἀπομονωμένου συνθέτου συστήματος (μετά τήν ἀφαίρεσιν ἐσωτερικῶν διαχωρισμάτων) αὐξάνεται ὅταν τό σύ-

στημα υφίσταται αὐθόρμητον, μὴ ἀντιστρεπτήν, μεταβολήν καί εἰς τήν ἰσορροπίαν λαμβάνει τήν μεγίστην τιμήν. Δηλαδή αἱ τιμαὶ τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν εἶναι τοιαῦται ὥστε νά καθίστοῦν τήν ἐντροπίαν μεγίστην. Ὅμοίως, ἡ W αὐξάνεται καί λαμβάνει τήν μεγίστην τιμήν κατὰ τήν ἰσορροπίαν. Διά νά εὐρωμεν τήν σχέσιν μεταξὺ πιθανότητος καί ἐντροπίας θεωρήσωμεν δύο ὁμοια συστήματα A καί B ἐν διαθερμικῇ ἐπαφῇ μεταξὺ τῶν μέ ἐντροπίαν καί πιθανότητα S_A, W_A, S_B, W_B ἀντιστοίχως. Ἡ ἐντροπία τοῦ συνθέτου συστήματος, ὡς προσθετικὴ ἰδιότης, εἶναι $S_A + S_B = S$. Ἡ πιθανότης εἶναι πολλαπλασιαστικὴ ἰδιότης καί ἄρα $W_A \cdot W_B = W$. Ἔστω ὅτι

$$S = f(W)$$

Ἄρα

$$f(W_A) + f(W_B) = f(W_A \cdot W_B)$$

Παραγωγίζοντες ὡς W_B λαμβάνομεν

$$f'(W_B) = W_A f'(W_A \cdot W_B)$$

καί παραγωγίζοντες ὡς πρὸς W_A θά ἔχωμεν

$$W_A W_B f''(W_A \cdot W_B) + f'(W_A \cdot W_B) = 0$$

Ἄρα

$$W f''(W) + f'(W) = 0$$

$$f(W) = k \ln W + C$$

Ἐπειδὴ $S = f(W)$ ἔπεται

$$S = k \ln W + S_0$$

ὑποθέτοντες, κατὰ Planck, ὅτι $S_0 = 0$, δηλαδή ὅτι ἡ ἐντροπία ὅλων τῶν τελείων κρυστάλλων εἰς $T = 0$ εἶναι μηδέν, δυνάμεθα νά γράψωμεν

$$S = k \ln W$$

$W = 1$ σημαίνει ὅτι ὑπάρχει μία μικροκατάστασις εἰς τὸ σύστημα.

Εἰς τήν ἰσορροπίαν ἡ πιθανότης εἶναι μεγίστη

$$S = k \ln W_{\max}$$

εἴτε

$$S = k \ln \Omega(E, V, N)$$

(I.4)

Είς τό προηγούμενον παράδειγμα έχομεν δύο περιοριστικὰς συνθήκας

$$N = \sum_i N_i = \text{σταθ.} \quad (\text{I.5})$$

καί

$$\sum_i \epsilon_i N_i = E = \text{σταθ.} \quad (\text{I.6})$$

Διά τήν εὑρεσιν τῶν N_i τά ὁποῖα μεγιστοποιοῦν τήν W , ἢ ὁποῖα παρέχεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$W = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

θά ὑπολογίσωμεν τά N_i διά τά ὁποῖα λαμβάνει τήν μέγιστην τιμήν ὁ $\ln W$, καθ' ὅσον τοῦτο εἶναι εὐκολώτερον (τό W_{\max} ἀντιστοιχεῖ εἰς τό $\ln W_{\max}$, καί ἐπί πλέον δύναται νά χρησιμοποιηθῆ διά τόν ὑπολογισμόν τῆς ἐντροπίας).

Διά λογαριθμίσσεως τῆς προηγουμένης σχέσεως έχομεν:

$$\ln W = \ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - \ln N_i!) \quad (\text{I.7})$$

Χρησιμοποιοῦντες τήν προσεγγιστικὴν σχέσιν Stirling λαμβάνομεν

$$\ln W = N \ln N - N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i) \quad (\text{I.8})$$

Ἄλλὰ $\sum_i N_i = N$

καί ἄρα $\ln W = N \ln N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i) \quad (\text{I.9})$

Εἰς τήν ἰσορροπίαν θά έχωμεν

$$d \ln W_{\max} = \sum_i (\ln g_i dN_i - \ln N_i dN_i - dN_i) = 0 \quad (\text{I.10})$$

Ἄλλὰ $\sum_i dN_i = dN = 0 \quad (\text{I.11})$

καί $dE = \sum_i \epsilon_i dN_i = 0 \quad (\text{I.12})$

Ἄρα $d \ln W_{\max} = \sum_i \ln \left(\frac{g_i}{N_i} \right) dN_i = 0 \quad (\text{I.13})$

ἢ ὁποῖα ἀποτελεῖ τήν συνθήκην διά τήν μεγιστοποίησιν τοῦ $\ln W$. Εἰς τό σύστημα τοῦτο έχομεν τὰς δύο περιοριστικὰς συνθήκας (I.11) καί (I.12). Διά νά εὑρωμεν τόν ἀριθμόν τῶν σωματίων N_i (πληθυσμόν) κάθε ἐνεργειακῆς στάθμης εἰς τήν κατάστασιν

ίσορροπίας, ήτοι τήν πιθανωτέραν κατανομήν διά τας διαφόρους ένεργειακάς στάθμας πρέπει νά λάβωμεν όπ' όψιν τας τρεις άνωτέρω σχέσεις. Πρός τούτο χρησιμοποιούμεν τήν μέθοδον Lagrange και εύρίσκομεν

$$\sum_i \left(\ln \frac{N_i}{g_i} + \alpha + \beta \epsilon_i \right) dN_i = 0$$

όπου α και β αύθαίρετοι σταθεραί.

Δίδοντες είς τας σταθεράς α και β τιμάς ώστε οι συντελεσταί τών dN_0 και dN_1 νά μηδενίζωνται, καταλήγομεν, κατά τά γνωστά, είς τήν γενικήν σχέσηιν

$$\ln \frac{N_i}{g_i} + \alpha + \beta \epsilon_i = 0, \quad (\text{I.14})$$

Έκ τής (I.14) έχομεν

$$N_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (\text{I.15})$$

Ή έξίσωσις αύτή δίδει τήν πλέον πιθανήν κατανομήν τών σωματιών διά τας διαφόρους ένεργειακάς στάθμας, δηλαδή δίδει τόν πληθυσμόν κάθε ένεργειακής στάθμης είς τήν κατάστασιν ίσορροπίας.

Προσδιορισμός τών α και β

Ή τιμή τής σταθεράς α εύρίσκεται έκ τής συνθήκης

$$\sum_i N_i = N. \quad \text{Άρα ή έξ. (I.15) γράφεται:}$$

$$N = \sum_i N_i = \sum_i g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Έξ αύτής έχομεν

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}} \quad (\text{I.16})$$

τό άθροισμα $\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$ παίζει σπουδαϊόν ρόλον είς τήν στατιστικήν μηχανικήν και καλεϊται μοριακόν άθροισμα καταστάσεων ή μοριακή συνάρτησις καταμερισμού και παρίσταται διά τοϋ f , ήτοι:

$$f \equiv \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (\text{I.17})$$

Εφ' ὅσον $S = k \ln W$, βάσει τῆς ἐξ. (I.9) ἔχομεν

$$S = kN \ln N - k \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i}$$

Ἀλλά ἐκ τῆς (I.16) καὶ (I.17) προκύπτει

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{N e^{-\beta \epsilon_i}}{f} \quad (\text{I.18})$$

εἶτε

$$\ln \frac{N_i}{g_i} = \ln N - \beta \epsilon_i - \ln f$$

Ἄρα

$$\begin{aligned} S &= kN \ln N - k \sum_i N_i \ln N + k \sum_i N_i \beta \epsilon_i + k \sum_i N_i \ln f \\ &= kN \ln N - kN \ln N + k\beta E + kN \ln f \\ &= kN \ln f + k\beta E \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

Ἐπειδὴ

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$$

ἄρα ἐκ τῆς (I.19) λαμβάνομεν

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{kN}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_V \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_V + k\beta + kE \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_V \quad (\text{I.20})$$

Εφ' ὅσον $E = \sum_i \epsilon_i N_i$, $N = \sum_i N_i$ ἔπεται ὅτι

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_V = - \sum_i \epsilon_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} = - \frac{E}{N} f$$

Ἐπομένως ἡ ἐξ. (I.20) γράφεται:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V &= -kE \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_V + k\beta + kE \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_V \\ &= k\beta = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT} \end{aligned}$$

Οὕτω προσδιορίζεται καὶ ἡ σταθερά β . Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (I.18) γράφεται

$$f \equiv \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (\text{I.21})$$

Ἡ μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ f ἀποτελεῖ τὴν καρδίαν τῶν στατιστικῶν πληροφοριῶν. Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ὅταν θε-

ωροῦμεν ἐνεργειακὰς στάθμας, ἡ ἐκάστοτε g_i -ἐκφυλισμένη στάθμη ἐνεργείας ϵ_i θά παρίσταται εἰς τὴν συνάρτησιν καταμερισμοῦ $\left(\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \right)$ ὡς τὸ γινόμενον $g_i e^{-\epsilon_i/kT}$.

Ἐάν θεωροῦμεν κβαντικὰς καταστάσεις, αἱ g_i διάφοροι κβαντικαὶ καταστάσεις μὲ ἐνέργειαν ϵ_i θά παρίστανται εἰς τὴν συνάρτησιν καταμερισμοῦ $\left(\sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \right)$ ὡς ἄθροισμα g_i ὁμοίων $e^{-\epsilon_i/kT}$ ὄρων.

Ἄρα θά ἔχωμεν:

$$\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = f = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (\text{I.22})$$

(δι' ἐνεργειακὰς στάθμας) (διὰ κβαντικὰς καταστάσεις)

Ἐπομένως ἡ ἐξ. (I.18) γράφεται

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{f} \quad (\text{I.23})$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ δίδει τὸ ποσοστὸν τῶν μορίων εἰς τὴν πλέον πιθανὴν κατανομήν, δηλαδὴ τὴν κατανομήν Maxwell-Boltzmann. Ὁ λόγος τῶν πληθυσμῶν τῶν δύο ἐνεργειακῶν σταθμῶν, π.χ. 1, 0, μὲ $g=1$, εἶναι:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{e^{-\epsilon_1/kT}}{e^{-\epsilon_0/kT}} = e^{-(\epsilon_1 - \epsilon_0)/kT} = e^{-\Delta\epsilon/kT}$$

Ἐάν θέσωμεν διὰ τὴν κατωτάτην στάθμην $\epsilon_0=0$ θά ἔχωμεν

$$N_1 = N_0 e^{-\epsilon_1/kT}$$

Ὁ πληθυσμὸς τῆς στάθμης 1 αὐξάνεται μὲ αὐξησιν τῆς T.

Ἡ f περατοῦται πρακτικῶς ὅταν $\epsilon_1 \gg kT$. Ὅταν ἡ πρώτη, ἀνωθεν τῆς βασικῆς, στάθμη ἀπέχει πολὺ ἀπὸ ἐνεργειακῆς πλευρᾶς, τότε $f \approx 1$. Ἐάν $\epsilon_i \ll kT$ τότε $f \gg 1$ καὶ ἔχομεν πολλοὺς ὄρους. Ἄρα ἡ τιμὴ τῆς f ἀποτελεῖ μέτρον τῆς ἐκτάσεως τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν, διότι τὰ μόρια κατανέμονται μεταξὺ τῶν διαφόρων ἐνεργειακῶν καταστάσεων ἀναλόγως πρὸς τὸ μέγεθος τοῦ ὄρου $e^{-\epsilon_i/kT}$ τῆς καταστάσεως αὐτῆς. Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι τὸ W_{\max} ὑπελογίσθη ὑπὸ τὰς περιοριστικὰς συνθήκας

E=σταθ., N=σταθ, V=σταθ, ήτοι τό σύστημα ύπετέθη άπομο-
νωμένον.

Είς τά προηγούμενα είδομεν ότι είς τήν ίσορροπίαν δέν
συνεισφέρουν πρακτικώς άλλαι τιμαί W_i έκτός του W_{max} . Τοῦτο
καταφαίνεται από τό έξής παράδειγμα:

θεωρήσωμεν ότι έχομεν έν σύστημα σωματίων τά όποϊα κατανέ-
μονται είς στάθμας, ώς άπαιτεί ή πλέον πιθανή κατανομή. Έ-
στω ήδη ότι έν μόριον, κατά εκατομμύριον μορίων, μεταπίπτει
έκ τής πρώτης στάθμης είς τήν άμέσως άνωτέραν, καί διά νά
διατηρηθῆ ή ένέργεια σταθερά έν μόριον, κατά εκατομμύριον
μορίων, μεταπίπτει έκ τής αύτῆς πρώτης στάθμης είς τήν βα-
σιικήν στάθμην. Ό πληθυσμός τών τριών ένεργειακῶν σταθμῶν
πρό καί μετά τήν μετάπτωσην παρίσταται υπό του σχήματος

Στάθμη	Άρχικῶς	Τελικῶς
2	c	c+γb
1	b	b-2γb
0	a	a+γb

όπου $\gamma=10^{-6}$.

Ή νέα κατανομή μέ δύο μόνον μετατοπισθέντα μόρια, κατά εκα-
τομμύριον, θεωρεῖται άσφαλῶς ώς παραπλησία κατανομή. Άλλά
πόσον όλιγώτερον πιθανή εἶναι τής πρώτης;

Έχομεν:

$$R = \frac{W_{\text{αρχ}(\text{max})}}{W_{\text{τελ}(\text{max})}} = \frac{(a+\gamma b)!(b-2\gamma b)!(c+\gamma b)!}{a!b!c!}$$

Έπειδή

$$\frac{(n+x)!}{n!} \approx \left(n + \frac{x}{2}\right)^x$$

έπεται

$$R = \left[\frac{(a+\gamma b/2)(c+\gamma b/2)}{(b-\gamma b)^2} \right]^{\gamma b}$$

Έάν αι ένεργειακαί στάθμαι θεωρηθοῦν, διά τήν απλότητα, ί-
σαπέχουσαι ή κατανομή Boltzmann δίδει:

$$\frac{c}{b} = \frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-D}, \quad \text{όπου} \quad D = \frac{\Delta E}{kT}$$

$$\frac{b}{\alpha} = \frac{n_1}{n_0} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-D}$$

$$c = be^{-D}, \quad \alpha = be^D$$

Εισάγοντες τās σχέσεις αυτές εις τήν προηγουμένην σχέσιν, δια τó R, λαμβάνομεν

$$R = \left[\frac{(e^D + \gamma/2)(e^{-D} + \gamma/2)}{(1-\gamma)^2} \right]^{\gamma b} \approx \left(1 + \frac{\gamma}{2} e^D + \frac{\gamma}{2} e^{-D} \right)^{\gamma b}$$

Ἐς ἐξειδικεύσωμεν ἀκόμη τó παράδειγμά μας καί ἄς ἐφαρμόσωμεν τήν σχέσιν αὐτήν εις τās δονητικὰς ἐνεργειακὰς στάθμας $HCl_{(g)}$ εις $300^\circ K$:

$$D_{HCl} = \frac{h\nu_0}{kT} = 14, \quad e^D = 1,2 \cdot 10^6, \quad e^{-D} = 0,83 \cdot 10^{-6}$$

$$R_{HCl} \approx \left[1 + \frac{1}{2} \cdot 10^{-6} (1,2 \cdot 10^6) \right]^{\gamma b} = (1,6)^{\gamma b}$$

Ἄλλά b εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, κατὰ γραμμομόριον, εις τήν πρώτην διηγετημένην ἐνεργειακὴν στάθμην, $N_1 e^{-D} \approx 5 \cdot 10^{17}$ μόρια. Ἄρα $\gamma b \approx 5 \cdot 10^{11}$. Συνεπῶς ἔχομεν

$$R_{HCl} \approx \frac{W_{\text{αρχ(max)}}}{W_{\text{τελ(max)}}} \approx 1,6^{5 \cdot 10^{11}} \approx (10^{10})^{11}$$

Δηλαδή ὁ λόγος τῆς πλέον πιθανῆς κατανομῆς πρὸς τήν κατανομήν ἡ ὁποία διαφέρει αὐτῆς μόνον ὡς πρὸς δύο μόρια, κατὰ ἑκατομμύριον μορίων, εἶναι τῆς τάξεως $(10^{10})^{11}$. Τοῦτο σημαίνει ὅτι πρέπει νά λάβωμεν ὑπ' ὄψιν μόνον τήν πλέον πιθανήν κατανομήν.

Ἡ μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ εἶναι πολὺ χρήσιμος ὅταν ἔχωμεν ἀνεξάρτητα μὴ ἀλληλεπιδρῶντα σωματῖα, ὡς ἰδανικόν ἀέριον μορίων μὲ διαμοριακὴν ἐνέργειαν ἀμελητέαν, ἐν σχέσει πρὸς τήν κινητικὴν τῶν ἐνέργειαν, καθ' ὅσον ἄλλως ἢ περιγραφὴ τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος ἀπαιτεῖ τήν μορφήν τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως $V(r)$. Εἰς ἰδανικά πολυατομικά μόρια θεωροῦμεν ὅτι δέν ὑπάρχει πρακτικῶς ἀλληλεπίδρασις μετὰξὺ τῶν διαφόρων βαθμῶν ἐλευθερίας. Ἡ δευτέρα περίπτωσις μὴ ἀλληλεπιδράσεως εἶναι μετὰξὺ τῶν σωματίων τελείου κρυστάλλου.

Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ παίζει κεντρικόν ρόλον εἰς τοὺς ὑπολογισμοὺς τῶν θερμοδυναμικῶν παραμέτρων. Π.χ. διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας μακροσκοπικοῦ συστήματος λαμβάνομεν τὰς σχέσεις

$$E = \sum_i N_i \varepsilon_i \quad \text{καὶ} \quad N_i = \frac{N e^{-\varepsilon_i/kT}}{f}$$

Ἄρα

$$\bar{E} = N \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

καὶ

$$E \equiv \bar{E} = N \frac{kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (f)_V}{f} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V \quad (I.24)$$

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν θερμοχωρητικοτήτων ἐκ τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ χρησιμοποιοῦμεν τὴν ἐξίσωσιν

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(RT^2 \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right) \right]_V$$

$$\text{καὶ τὰ σχέσεις } f' = \frac{\partial f}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \quad \text{καὶ} \quad f'' = \frac{\partial^2 f}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)^2}$$

Ἄρα

$$\begin{aligned} c_v &= - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(R \frac{\partial \ln f}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \right]_V \\ &= \frac{R}{T^2} \left[\frac{f''}{f} - \left(\frac{f'}{f} \right)^2 \right]_V \end{aligned} \quad (I.25)$$

1.3. Ἀνεξάρτητα μὴ ἐντοπισμένα σωμάτια (ἰδανικὸν ἀέριον)

Διὰ τὰ ἰδανικὰ ἀέρια εἶδομεν ὅτι ἰσχύει:

$$W = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

καὶ ἄρα, λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν προσεγγιστικὴν σχέσιν Stirling, ἔχομεν

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i \ln N_i! = \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \\ &= \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N \end{aligned} \quad (I.26)$$

Αντιμετωπίζομεν πάλιν τό αυτό πρόβλημα, δηλαδή τῆς μεγιστοποιήσεως τοῦ $\ln W$ ὑπό τάς δύο περιοριστικὰς συνθήκας (11) καί (12). Ἀκολουθοῦντες τήν αὐτήν, ὡς προηγουμένως, διαδικασίαν καταλήγομεν εἰς τήν γνωστήν ἤδη σχέσιν

$$N_i = \frac{Ng_i e^{-\epsilon_i/kT}}{f} \quad \text{εἴτε} \quad \frac{N_i}{g_i} = \frac{Ne^{-\epsilon_i/kT}}{f}$$

Ἐφ' ὅσον $S = k \ln W$ ἔπεται ὅτι

$$S = -k \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i} + kN \quad (\text{I.27})$$

Βάσει δέ τῆς προηγουμένης σχέσεως λαμβάνομεν

$$S = -k \sum N_i \left(\ln \frac{N}{f} - \frac{\epsilon_i}{kT} \right) + kN \quad (\text{I.28})$$

καί ἄρα

$$S = Nk \ln \frac{f}{N} + \frac{E}{T} + kN \quad \text{εἴτε} \quad S = kN \left(\ln \frac{f}{N} + 1 \right) + \frac{E}{T} \quad (\text{I.29})$$

Ἡ σχέσηis αὐτή ἐπιτρέπει τόν ὑπολογισμόν τῆς ἐντροπίας ἰδανικοῦ μονατομικοῦ ἀερίου ἐκ τῆς μοριακῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ f . Ὁμοίως δυνάμεθα νά εἰρωμεν τήν σχέσιν μεταξύ πιέσεως καί μοριακῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ.

Ἐφ' ὅσον ἰσχύει

$$dE = TdS - PdV$$

εἴτε

$$P = - \frac{dE}{dV} + T \frac{dS}{dV}$$

ἄρα

$$P = - \left[\frac{\partial}{\partial V} (E - TS) \right]_T$$

Γνωρίζομεν ὅμως ἤδη τήν σχέσιν μεταξύ S καί f . Ἄρα

$$E - TS = -NkT \ln \frac{f}{N} - NkT$$

καί ἐπομένως

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial V} \right)_T \quad (\text{I.30})$$

1.4. Συνάρτησις καταμερισμοῦ μονατομικοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου

Ἡ μεταφορικῆ ἐνέργεια μορίου μάζης m κινουμένου ἐντός δοχείου διαστάσεων a, b, c δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left[\left(\frac{n_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{c} \right)^2 \right]$$

Άρα η μοριακή συνάρτησις καταμερισμού είναι:

$$f = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left[\left(\frac{n_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{c} \right)^2 \right]} \quad (\text{I. 31})$$

Αλλά αι στάθμαι της μεταφορικής ενέργειας κείνται λίαν πλησίον μεταξύ των, ὥστε ἄνευ σημαντικοῦ σφάλματος τὸ ἄθροισμα δύναται νά ἀντικατασταθῇ ὑπὸ ὁλοκληρώματος, καί θά ἔχωμεν:

$$f = \left[\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_x}{a} \right)^2} dn_x \right] \cdot \left[\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_y}{b} \right)^2} dn_y \right] \cdot \left[\int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_z}{c} \right)^2} dn_z \right]$$

Τὸ ὁλοκλήρωμα, ὡς δίδεται ἐκ τῆς κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων ὑπὸ τοῦ πίνακος (4.1), εἶναι:

$$\int_0^\infty e^{-av^2} dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Ἐπομένως

$$f = \left[\frac{a}{2} \frac{(8\pi mkT)^{1/2}}{h} \right] \cdot \left[\frac{b}{2} \frac{(8\pi mkT)^{1/2}}{h} \right] \cdot \left[\frac{c}{2} \frac{(8\pi mkT)^{1/2}}{h} \right]$$

καί ἐφ' ὅσον $a \cdot b \cdot c = V$ προκύπτει:

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \quad (\text{I. 32})$$

Κατωτέρω ὑπολογίζονται ἡ πίεσις, ἐνέργεια καί ἡ ἐντροπία ἰδανικοῦ ἀερίου.

1) Πίεσις ἰδανικοῦ μονατομικοῦ ἀερίου

Γνωρίζομεν ἤδη ὅτι (I. 30):

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial V} \right)_T$$

Ἀλλά διὰ δεδομένην n καί T , ἡ f ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τοῦ V καί θά ἔχωμεν:

$$P = NkT \left(\frac{1}{V} \right) = \frac{NkT}{V}$$

καί κατὰ γραμμομόριον

$$P = \frac{RT}{V}$$

2) Ενέργεια ιδανικού μονατομικού αερίου

Γνωρίζομεν ήδη ότι (I.24):

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V$$

Άρα

$$E = NkT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2} NkT \quad (I.33)$$

καί κατά γραμμομόριον

$$E = \frac{3}{2} RT \Rightarrow c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

δηλ. τό c_v είναι ανεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας.

3) Εντροπία ιδανικού μονατομικού αερίου

Γνωρίζομεν ήδη ότι:

$$S = Nk \ln \frac{f}{N} + \frac{E}{T} + Nk$$

καί

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V$$

άρα

$$S = Nk \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln V + \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{Nh^3} + \frac{5}{2} \right] \quad (I.34)$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν ἐξίσωσιν Sackur - Tetrode.
θέτοντες

$$V = NkT/P$$

λαμβάνομεν

$$S = Nk \left[\frac{5}{2} \ln T + \ln \left[\frac{k^{5/2} (2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right] + \frac{5}{2} - \ln P \right] \quad (I.35)$$

Ἡ ἐξ. (I.34), δι' ἓνα γραμμομόριον ιδανικού μονατομικού μορίου, γράφεται

$$S = \frac{3}{2} R \ln T + R \ln V + \frac{3}{2} R \ln M + k' \quad (I.36)$$

ὅπου αἱ σταθεραὶ περιελήφθησαν εἰς τὴν k' .

Εἰς τὴν ἐξ. (I.36) παρατηροῦμεν ὅτι μέ ἀύξησην τοῦ ὀγκου, ὅταν οἱ ἄλλοι ὄροι τηροῦνται σταθεροί, ἔχομεν ἀύξησην τῆς S . τοῦτο δικαιολογεῖται διότι ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ διαθέσιμος ὀγκος τόσοσιν περισσότεραι διατάξεις εἶναι δυναταί. Ἀπό

κβαντομηχανικής πλευράς, με την αύξηση του όγκου, οι ενεργειακοί στάθμοι προσεγγίζουν μεταξύ των, ο λόγος f/N αύξάνει (ως θα δειχθῆ εἰς τὰ ἐπόμενα) καί κατά συνέπειαν ἔχομεν περισσότερας ενεργειακῆς στάθμης διὰ τὰ σωματῖα. Διὰ τόν αὐτόν λόγον αὐξάνει καί ἡ W . Ἡ S αὐξάνει ἐπίσης μέ αύξησης τῆς θερμοκρασίας καί τοῦτο εἶναι βεβαίως λογικόν. Ἐπίσης μέ αύξησης τῆς μάζης ἔχομεν αύξησης τῆς S . Τοῦτο ἐπίσης δικαιολογεῖται διότι μέ αύξησης τῆς μάζης ἔχομεν πλησιεστέρας μεταξύ των ενεργειακῆς στάθμης καί ἄρα αὐξάνει ὁ λόγος f/N . Ἡ S τῆς ἐξ. (I.34) τείνει πρός τό ἀπειρον διὰ $T \rightarrow 0$ ἐν ἀντιθέσει πρός τόν τρίτον θερμοδυναμικόν νόμον. Ἡ δυσκολία αὐτή προκύπτει ἀπό τήν ἀντικατάστασιν τοῦ ἀθροίσματος τῆς ἐξ. (I.31) μέ ὀλοκλήρωμα, ἡ ὁποία δέν δικαιολογεῖται διὰ θερμοκρασίας πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Εἰς τό κανονικόν σημεῖον ζέσεως ὁ κεκορεσμένος ἀτμός ικανοποιεῖ μέ καλήν προσέγγισιν τούς νόμους τῶν ἰδανικῶν ἀερίων. Ἴσχύει

$$\Delta H_{εξ} = T\Delta S$$

εἴτε

$$S_g - S_l = \frac{\Delta H_{εξ}}{T}$$

Ἀπό τήν προηγουμένην σχέσιν καί τήν ἐξ. (I.35) ἔχομεν

$$\ln P = -\frac{S_l}{R} - \frac{\Delta H_{εξ}}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[k^{5/2} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (I.37)$$

Ἡ σχέση αὐτή ἀποτελεῖ τήν ἐξίσωσιν Sackur-Tetrode διὰ τήν τάσιν ἀτμῶν εἰς θερμοκρασίαν T . Εἰς ἐπαρκῶς χαμηλάς θερμοκρασίας ἡ S_l εἶναι ἀμελητέα ἔναντι τοῦ ὅρου $\Delta H_{εξ}/T$. Ἐπομένως γνωρίζοντες τό $\Delta H_{εξ}$ ὑπολογίζομεν τήν τάσιν ἀτμῶν P . Ἐάν ἡ S_l δέν εἶναι ἀμελητέα ὑπολογίζεται ἀπό μετρήσεις τῆς θερμοχωρητικότητος.

1. 5. Συνάρτησις καταμερισμοῦ συστήματος N μορίων

Ἡ μοριακή συνάρτησις καταμερισμοῦ $f = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$ ἐκφράζεται συναρτήσιν τῶν ενεργειακῶν σταθμῶν ϵ_i τοῦ μορίου τῶν

οποίων ο έκφυλισμός είναι g_i . Δυνάμεθα όμως νά λάβωμεν καί τήν συνάρτησιν καταμερισμοῦ Q συστήματος N ὁμοίων μορίων. Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ Q τοῦ συστήματος τούτου παρέχεται ὑπό παρομοίας σχέσεως, ἦτοι

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT} \quad (I.38)$$

ὅπου οἱ ὅροι E_i παριστοῦν τὰς ἐνεργείας αἱ ὁποῖαι σχετίζονται μέ κάθε δυνατήν κβαντικήν κατάστασιν τοῦ συστήματος τούτου. Διά νά εἰρωμεν τήν σχέσιν μεταξύ Q καί f θεωρήσωμεν ἕν σύστημα ἐκ δύο μόνον ἀνεξαρτήτων ἁρμονικῶν ταλαντωτῶν τοῦ αὐτοῦ εἴδους, (ὑποσυστημάτων), ἐντοπισμένων εἰς τὰς θέσεις α καί β . Ἄς ὑποθέσωμεν περαιτέρω ὅτι εἶναι ἐπιτρεπταί μόνον τρεῖς κβαντικά καταστάσεις τῶν σωματίων εἰς ἐκάστην θέσιν καί ἔστω ψ_1, ψ_2, ψ_3 αἱ ἰδιοσυναρτήσεις καί $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ αἱ ἰδιοτιμαί τῆς ἐνεργείας. Πρέπει νά λάβωμεν ὑπ'ὄψιν κάθε συνδυασμόν τῶν κβαντικῶν καταστάσεων τῶν δύο ὁμοίων σωματίων τοῦ συστήματος.

Κατάστασις συστήματος	θέσις (α)	(β)	Ἰδιοσυνάρτησις συστήματος	Ἰδιοτιμαί ἐνεργείας συστήματος
1	ψ_1	ψ_1	$\psi_1(\alpha)\psi_1(\beta)$	$2\epsilon_1 = E_1$
2	ψ_1	ψ_2	$\psi_1(\alpha)\psi_2(\beta)$	$\epsilon_1 + \epsilon_2 = E_2$
3	ψ_1	ψ_3	$\psi_1(\alpha)\psi_3(\beta)$	$\epsilon_1 + \epsilon_3 = E_3$
4	ψ_2	ψ_1	$\psi_2(\alpha)\psi_1(\beta)$	$\epsilon_2 + \epsilon_1 = E_4$
5	ψ_2	ψ_2	$\psi_2(\alpha)\psi_2(\beta)$	$2\epsilon_2 = E_5$
6	ψ_2	ψ_3	$\psi_2(\alpha)\psi_3(\beta)$	$\epsilon_2 + \epsilon_3 = E_6$
7	ψ_3	ψ_1	$\psi_3(\alpha)\psi_1(\beta)$	$\epsilon_3 + \epsilon_1 = E_7$
8	ψ_3	ψ_2	$\psi_3(\alpha)\psi_2(\beta)$	$\epsilon_3 + \epsilon_2 = E_8$
9	ψ_3	ψ_3	$\psi_3(\alpha)\psi_3(\beta)$	$2\epsilon_3 = E_9$

Διά τό σύστημα τοῦτο αἱ ἐνεργειακαί στάθμαι $2\epsilon_1, 2\epsilon_2, 2\epsilon_3$ δέν εἶναι ἐκφυλισμένα, ἐνῶ αἱ ἐνεργειακαί στάθμαι $\epsilon_1 + \epsilon_2, \epsilon_2 + \epsilon_3$, καί $\epsilon_3 + \epsilon_1$ εἶναι διπλῶς ἐκφυλισμένα.

Ἡ μοριακή συνάρτησις καταμερισμοῦ f ἐκάστου σωματίου εἶναι

$$f = e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + e^{-\epsilon_3/kT}$$

καί ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ Q τοῦ συστήματος, ἡ ὁποία πρέπει νά περιέχη ἕνα ὄρον δι' ἑκάστην κβαντικήν κατάστασιν τοῦ συστήματος εἶναι:

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_{\substack{\text{καταστάσεις} \\ 1-9}} e^{-\epsilon_i/kT} \\
 &= e^{-2\epsilon_1/kT} + e^{-2\epsilon_2/kT} + e^{-2\epsilon_3/kT} + 2e^{-(\epsilon_1+\epsilon_2)/kT} + 2e^{-(\epsilon_2+\epsilon_3)/kT} + 2e^{-(\epsilon_3+\epsilon_1)/kT} \\
 &= (e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + e^{-\epsilon_3/kT})^2 = \left(\sum_1 e^{-\beta\epsilon_i} \right)^2 = f^2 \quad (\text{I.39})
 \end{aligned}$$

Εἶναι σαφές ὅτι ἡ αὐξησις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐπιτρεπομένων κβαντικῶν καταστάσεων δέν ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ τελικοῦ ἀποτελέσματος $Q=f^2$. Ἐάν αὐξηθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν σωματίων τοῦ συστήματος, τότε θά ἔχωμεν γενικῶς διὰ διακρίσιμα ἐντοπισμένα σωματῖα

$$Q = f^N \quad (\text{I.40})$$

Ἐπομένως, ἐφ' ὅσον ἤδη γνωρίζομεν τὴν σχέσιν μεταξὺ τῶν Q καί f δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν ὅλας τὰς μακροσκοπικὰς ἰδιότητες ἐκ τῆς μοριακῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ. Βεβαίως προϋπόθεσις εἶναι ἡ μὴ ἀλληλεπίδρασις μεταξὺ τῶν σωματίων, ἐπὶ τῆς ὁποίας ἐγένετο διευκρίνησις προηγουμένως.

Εἰς τὰ ἰδανικὰ μονατομικὰ ἀέρια τὰ σωματῖα εἶναι μὴ διακρίσιμα καί ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ Q τοῦ συστήματος τῶν N σωματίων πρέπει νά διαιρεθῇ διὰ $N!$. Ἄρα

$$Q = \frac{1}{N!} f_1^N \quad (\text{I.41})$$

Διὰ τὰ ἰδανικὰ πολυατομικὰ ἀέρια τὰ ὁποῖα ἔχουν καί ἐσωτερικούς βαθμοὺς ἐλευθερίας θά ἔχωμεν:

$$Q = f^N \quad (\text{δι' ἐσωτερικούς βαθμούς ἐλευθερίας})$$

1.6. Ὀλική μοριακή συνάρτησις καταμερισμοῦ

Ἡ ὀλική ἐνέργεια ἐνός μορίου ἀερίου συνίσταται ἐκ τῆς μεταφορικῆς, περιστροφικῆς, δονητικῆς καί ἠλεκτρονιακῆς ἐνέργειας.

Εάν θεωρήσωμεν ότι δέν υπάρχει άλληλεπίδρασις μεταξύ τών διαφόρων βαθμών έλευθερίας, θά έχωμεν:

$$\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e \quad (\text{I.42})$$

Εφ' όσον όμως ή μοριακή συνάρτησις καταμερισμού δίδεται υπό τής σχέσεως

προκύπτει

$$f = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

$$f = f_t f_r f_v f_e \quad (\text{I.43})$$

Επομένως

$$Q_{ολ} = Q_t Q_r Q_v Q_e$$

$$= \frac{f^N}{N!} \cdot f_r^N \cdot f_v^N \cdot f_e^N \quad (\text{Ιδανικά πολυ-} \quad (\text{I.44})$$

ατομικά άέρια)

καί

$$Q = f^N \quad (\text{άνεξάρτητα έντοπισμένα σωματία}) \quad (\text{I.45})$$

π.χ. αι κάτωθι θερμοδυναμικαί ιδιότητες συναρτήσει τής Q γράφονται:

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V, \quad S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V, \quad F = -kT \ln Q \quad (\text{I.46})$$

Διά Ιδανικόν άέριον έχομεν

$$F = -kT \ln Q = -kT \ln \frac{f^N}{N!} = kT \ln N! - NkT \ln f$$

$$= -NkT - NkT \ln \frac{f}{N}$$

καί

$$G = F + PV = F + RT = -RT \ln \frac{f}{N}$$

Αλλά

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{f}$$

Άρα

$$\alpha = -\frac{G}{NkT} = -\frac{\mu}{kT} \quad (\text{I.47})$$

όπου μ τό χημικόν δυναμικόν κατά μόριον.

Επομένως λαμβάνοντες υπ' όψιν τás έξισώσεις (I.29), (I.32) εδρίσκομεν

$$\alpha = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = - \frac{\mu}{kT} = \ln \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad (\text{I.48})$$

$$G = -NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad (\text{I.49})$$

1.7. Στατιστική έρμηνεία του Α^{ov} θερμοδυναμικού νόμου

Κατά τον Α^{ov} νόμον έχουμε

$$dE = dq - dW \quad (\text{I.50})$$

και δι'αντιστρεπτήν μεταβολήν, όταν τό έργον είναι έργον έντονώσεως,

$$dE = dq - PdV \quad (\text{I.51})$$

Η μεταφορική ενέργεια ιδανικού αερίου δίδεται, ως είδομεν είς τήν Κινητικήν θεωρίαν, υπό τής σχέσεως

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{I.52})$$

Διά δεδομένον $B_i \equiv n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ τής ένεργειακής στάθμης i , η αντιστοιχοῦσα ενέργεια ϵ_i δέν εξαρτάται από τήν θερμοκρασίαν αλλά μόνον από τάς έξωτερικάς παραμέτρους, δηλαδή τόν όγκον.

Τήν έξ. (I.52) δυνάμεθα νά γράψωμεν

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8m} B_i V^{-2/3} \quad (\text{I.53})$$

είτε

$$\ln \epsilon_i = \ln \frac{h^2}{8m} + \ln B_i - \frac{2}{3} \ln V$$

και

$$\frac{d\epsilon_i}{\epsilon_i} = - \frac{2}{3} \frac{dV}{V}$$

είτε

$$d\epsilon_i = - \frac{2}{3} \frac{\epsilon_i}{V} dV$$

Άρα

$$N_i d\epsilon_i = - \frac{2}{3} N_i \epsilon_i \frac{dV}{V}$$

και

$$\sum_i N_i d\epsilon_i = - \frac{2}{3} \frac{E}{V} dV \quad (\text{I.54})$$

Άλλά ήδη γνωρίζομεν ότι δι'ιδανικών μονατομικών αέριον ισχύουν:

$$P = \frac{NkT}{V} \quad \text{καί} \quad E = \frac{3}{2}RT$$

καί επομένως

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (I.55)$$

Αντικαθιστώντες τήν σχέσιν αὐτήν εἰς τήν (I.54) λαμβάνομεν:

$$\sum_i N_i d\epsilon_i = -PdV = -dW_{\text{αντ}} \quad (I.56)$$

Τό ἀντιστρεπτόν ἔργον, τό ἐκτελούμενον ὑπό τοῦ συστήματος ἢ εἰς τό σύστημα, προκαλεῖ μεταβολάς εἰς τάς τιμάς ἐνεργείας τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν, χωρίς νά προκαλῆ μεταβολήν εἰς τόν πληθυσμόν τῶν σταθμῶν ἐνεργείας. Δηλαδή, κατά τήν μεταβολήν τοῦ ὄγκου αἱ ἀποστάσεις τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν μεταβάλλονται ἀλλά ἡ κατανομή μεταξύ τῶν νέων ἐνεργειακῶν σταθμῶν μένει ἀμετάβλητος σχ. (I.1).

Ἐφ' ὅσον ἰσχύει

$$E = \sum_i N_i \epsilon_i \quad \text{ἔπεται ὅτι}$$

$$dE = \sum_i N_i d\epsilon_i + \sum_i \epsilon_i dN_i \quad (I.57)$$

Ἄλλ' εἶδομεν ὅτι $\sum_i N_i d\epsilon_i = -PdV$. Ἐπομένως

$$dE = \sum_i \epsilon_i dN_i - PdV$$

$$\text{εἴτε } \sum_i \epsilon_i dN_i = dE + PdV = dq \quad (\text{βάσει τοῦ } A_{\text{ου}} \text{ νόμου}) \quad (I.58)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι δυνάμεθα νά συσχετίσωμεν τήν προσφερομένην ἀντιστρεπτῶς εἰς τό σύστημα θερμότητα μέ μεταβολάς εἰς τοὺς πληθυσμούς τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν, χωρίς ὅμως νά λαμβάνη χώραν μεταβολή εἰς τάς ἐνεργειακὰς στάθμας.

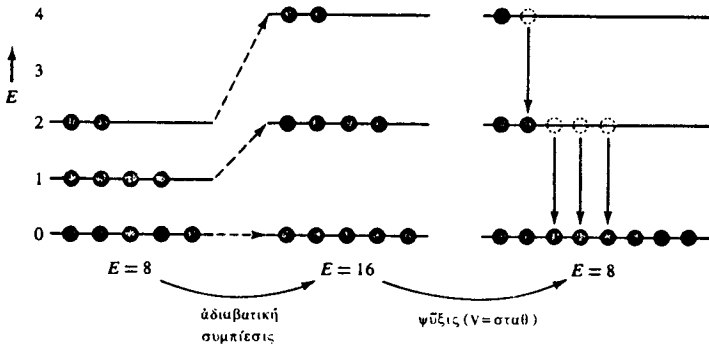
Ἄρα ἡ ἐξίσωσις

$$dE = \sum_i N_i d\epsilon_i + \sum_i \epsilon_i dN_i \quad (I.59)$$

ἀποτελεῖ τήν στατιστικὴν ἔκφρασιν τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ νόμου μέ

$$\sum_i \epsilon_i dN_i = dq \quad \text{καί} \quad \sum_i N_i d\epsilon_i = -dW_{\text{αντ}}$$

Διὰ μὴ ἀντιστρεπτήν διεργασίαν αἱ τιμαὶ τῶν N_i δέν δύνανται νά προσδιορισθοῦν, καθ' ὅσον αἱ κατανομαὶ ὑπολογίζονται διὰ τήν κατάστασιν ἰσορροπίας.



Σχῆμα I.1

1. 8. Ἐκφρασις ἔργου καὶ θερμότητος διὰ τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ

Ἐστώσαν $x_1, x_2 \dots x_t$ αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ συστήματος ἢ μεταβολὴ τῶν ὁποίων μεταβάλλει τὸν ὄγκον τοῦ συστήματος καὶ συνεπῶς τὴν ἀπόστασιν μεταξύ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν.

Ὁ ὄγκος ὡς συνάρτησις τῶν παραμέτρων αὐτῶν γράφεται:

$$V = V(x_i) \tag{I.60}$$

Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐνεργείας μορίου τῆς ἐνεργειακῆς στάθμης j ὅταν ἡ παράμετρος x_i μεταβάλλεται κατὰ dx_i εἶναι

$$d\varepsilon_{ji} = \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i} dx_i \tag{I.61}$$

Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὸν γενικὸν ὀρισμὸν τῆς δυνάμεως θὰ ἔχωμεν:

$$F_{ji} = - \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i} \tag{I.62}$$

καὶ

$$dW_{ji} = F_{ji} dx_i = - \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i} dx_i = -d\varepsilon_{ji} \tag{I.63}$$

Ἀλλὰ

$$\bar{F}_i = \frac{- \sum \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i} g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}{f} \tag{I.64}$$

Ἐφ' ὅσον

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_T = - \frac{1}{kT} \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT} \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i}$$

διά συνδυασμού μετά της προηγούμενης εξίσωσης λαμβάνομεν

$$\bar{F}_i = kT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_T \quad (\text{I.65})$$

καί διά Ν μόρια

$$N\bar{F}_i = NkT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_T \quad (\text{I.66})$$

Άρα

$$\begin{aligned} dW &= N\bar{F}_i dx_i \\ &= NkT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_T dx_i \end{aligned} \quad (\text{I.67})$$

Τό όλικόν αντίστροπτόν έργον προκύπτει δι'άθροίσεως έφ'όλων τών παραμέτρων καί άρα

$$\begin{aligned} dW_{avT} &= NkT \sum_i \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_T dx_i \\ \text{είτε} \\ &\sum_i \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_\beta dx_i \end{aligned} \quad (\text{I.68})$$

Η σχέσης αύτή αποτελεί τήν έκφρασιν τοϋ έργου διά της συν-αρτήσεως καταμερισμοϋ.

Διά τήν στατιστικήν έκφρασιν της άνταλλασσομένης θερμότητος χρησιμοποιούμεν τόν πρώτον νόμον της θερμοδυναμικής:

$$\begin{aligned} dq_{avT} &= dE + dW_{avT} \\ &= \sum_i \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_\beta dx_i - Nd \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V \end{aligned} \quad (\text{I.69})$$

Έπειδή διά τό ιδανικόν μονατομικόν άέριον ίσχύει ότι

$$Q = \frac{1}{N!} f^N$$

καί η συνάρτησις καταμερισμοϋ αύτοϋ είναι συνάρτησις της θερμοκρασίας καί τών x_i συντεταγμένων τοϋ συστήματος θά έχωμεν

$$d \ln Q = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V d\beta + \sum_i \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial x_i} \right)_\beta dx_i \quad (\text{I.70})$$

καί

$$\frac{1}{\beta} d \ln Q = \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V d\beta + \sum_i \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)_\beta dx_i$$

Άρα

καί
$$dW_{\text{αντ}} = -\frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V d\beta + \frac{1}{\beta} d \ln Q \quad (\text{I.71})$$

$$\begin{aligned} dq_{\text{αντ}} &= dE + dW_{\text{αντ}} \\ &= -d \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right) d\beta + \frac{1}{\beta} d \ln Q \\ &= \frac{1}{\beta} d \ln Q - \frac{1}{\beta} d \left[\beta \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V \right] \\ &= \frac{1}{\beta} d \left[\ln Q - \beta \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V \right] \end{aligned} \quad (\text{I.72})$$

Ἡ ἀνωτέρω σχέσηις ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἀνταλλασσομένης θερμότητος $dq_{\text{αντ}}$ ἐκ τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ. Ἐπειδὴ

$$E = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V$$

ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις γράφεται

$$dq_{\text{αντ}} = T d \left(k \ln Q + \frac{E}{T} \right)$$

Ἀλλὰ ἤδη γνωρίζομεν ὅτι

$$S = k \ln Q + \frac{E}{T}$$

καί ἐπομένως καταλήγομεν εἰς τὴν γνωστὴν σχέσιν

$$dS = \frac{dq_{\text{αντ}}}{T} \quad (\text{I.73})$$

Τὸ dS εἶναι τέλειον διαφορικόν, δηλαδή ἡ S εἶναι καταστατικὴ συνάρτησις καί γράφεται βάσει τῆς ἐξ. (I.72)

$$dS = k d \left[\ln Q - \beta N \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V \right]$$

Δι' ὀλοκληρώσεως δίδει

$$S - S_0 = k \left[\ln Q - \beta N \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V \right] \quad (\text{I.74})$$

Ἐνθυμούμενοι ὅτι $Q = \frac{1}{N!} f^N$ ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις γράφεται

$$S - S_0 = R \left[\left(\ln \frac{f}{N} + 1 \right) - \beta \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V \right] \quad (\text{I.75})$$

Ἡ ἐξ. (I.75) εἶναι ὁμοία μέ τήν ἐξ. (I.29) ἐάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ ἀπόλυτος τιμή τῆς ἐντροπίας, ὡς ἐκφράζεται εἰς τήν ἀνωτέρω σχέσιν, περιλαμβάνει τόν τρίτον νόμον τῆς θερμοδυναμικῆς, δηλαδή τήν τιμή S_0 .

* * *

II. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ

II. 1. Συνάρτησις καταμερισμού διά μονοδιάστατον αρμονικόν ταλαντωτήν

Ἐκ τῆς κβαντομηχανικῆς γνωρίζομεν ὅτι αἱ ἰδιοτιμαὶ ἐνεργείας αὐτοῦ δίδονται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$\epsilon_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (\text{II.1})$$

Θεωροῦμεν ὅτι τὸ στατιστικόν βᾶρος εἶναι μονάς, ἦτοι $g_i = 1$.

Ἄρα ἡ μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ αὐτοῦ εἶναι

$$f = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu/kT} = e^{-h\nu/2kT} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} \quad (\text{II.2})$$

Ἄλλὰ

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} = e^{-0/kT} + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \dots \quad (\text{II.3})$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ ἀποτελεῖ φθίνουσαν γεωμετρικὴν πρόοδον μὲ ἀπείρους ὅρους καὶ λόγον $e^{-h\nu/kT}$. Τὸ ἄθροισμα αὐτῆς εἶναι ἴσον πρὸς $\frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}}$. Ἄρα

$$f = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}} \rightarrow Q = \left(\frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}\right)^N \quad (\text{II.4})$$

Ἐκ τῆς γνωστῆς σχέσεως $E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_V$ λαμβάνομεν διὰ τὸν μονοδιάστατον αρμονικόν ταλαντωτήν

$$E = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} - \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right]$$

$$= N \left(\frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \rightarrow \begin{cases} N\varepsilon_0 + N\hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT}, & kT \ll \hbar\omega \\ N\varepsilon_0 + NkT, & kT \gg \hbar\omega \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

Ἡ ἔντροπία αὐτοῦ εἶναι:

$$S_v = Nk \ln f + \frac{E}{T} = Nk \left[\frac{h\nu}{kT} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} - \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right] \quad (\text{II.6})$$

Ἄρα ἡ θερμοχωρητικότητα C_v διὰ γραμμικὸν ἀρμονικὸν ταλαντωτὴν δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{N h\nu}{2} + Nk \left(\frac{h\nu}{k} \right) \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right]$$

$$= Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (\text{II.7})$$

Ἐάν θέσωμεν $\Theta = h\nu/k$ ὅπου Θ ἡ καλουμένη χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία δονήσεως, ἡ προηγουμένη σχέσηις γράφεται:

$$C_v = Nk \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} \quad (\text{II.8})$$

Ἡ ἐξ. (II.8) ἀποτελεῖ τὴν βάσιν διὰ τὸ ὑπόδειγμα τοῦ στερεοῦ τοῦ Einstein.

II. 2. Σχέσις Einstein διὰ τὴν θερμοχωρητικότητα στερεῶν

Εἰς τὸν τέλειον κρυσταλλὸν ἔχομεν

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_i \quad (\text{II.9})$$

ὅπου ἐτέθη $3N$ ἀντὶ $3N-6$ καθ' ὅσον τὸ 6 εἶναι ἀμελητέον ἕναντι τοῦ $3N$.

Ἄρα

$$Q = \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta(n_1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta(n_2 + \frac{1}{2})\hbar\omega_2} \right) \dots$$

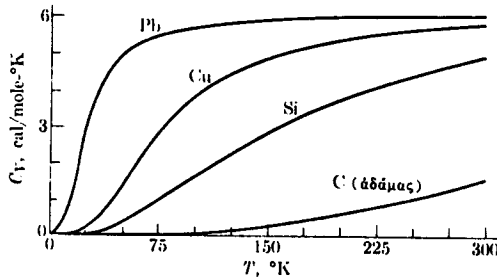
$$= e^{-\beta\hbar(\omega_1 + \omega_2 + \dots)/2} \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-n_1\beta\hbar\omega_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-n_2\beta\hbar\omega_2} \right) \dots$$

$$c_v = 3R = 6 \frac{\text{cal}}{\text{mole}^\circ\text{K}} \quad (\text{νόμος Dulong - Petit})$$

Διά $T \rightarrow 0$ η θερμοχωρητικότητα πέφτει πολύ ταχέως προς το μηδέν, ήτοι

$$c_v \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 0$$

θέτοντες εις διάγραμμα $c_v = f(T)$ λαμβάνομεν τό σχ. (II.1).



Σχήμα II.1

Ἡ σύμπτωσης ὅμως, ἰδιαιτέρως εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, δέν εἶναι καλή. Ἡ πειραματική καμπύλη ἀκολουθεῖ τήν σχέσηιν $C_v \sim T^3$ (νόμος Debye). Ἡ διαφορά ὀφείλεται εἰς τό ὅτι ἐδέχθημεν τοὺς δονητάς ὡς ἀνεξαρτήτους καί παλλομένους μέ τήν αὐτήν συχνότητα (μονοχρωματική ταλάντωση). Εἰς τήν πραγματικότητα ὅμως οἱ ταλαντωταί οὔτε ἀνεξάρτητοι εἶναι, οὔτε πάλονται μέ τήν αὐτήν συχνότητα. Τήν ἀλληλεπίδρασιν ταύτην λαμβάνει ὑπόψιν ἡ θεωρία Debye καί ἡ ὁποία ἀποδίδει καλύτερον τά πειραματικά δεδομένα εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Ποιοτικῶς προκύπτει ὅτι, ἐφ' ὅσον

$$\theta_E = \hbar \omega_E / k \quad \text{καί} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m}}$$

ὅπου D ἡ σταθερά δυνάμεως καί m ἡ μάζα, ἡ θ_E εἶναι διάφορος διά τά διάφορα στερεά. Ἡ διάφορος τιμή θ_E ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς σταθερᾶς δυνάμεως καί τῆς γραμμομοριακῆς μάζης αὐτοῦ. Ἡ συχνότης Einstein τοῦ στερεοῦ συνδέεται μέ ὠρισμένας ἐλαστικᾶς σταθερᾶς αὐτοῦ διά τῆς προσεγγιστικῆς σχέσεως

$$\omega_E \approx k \left(\frac{\alpha E}{m} \right)^{1/2} = k N_L^{1/3} \frac{E^{1/2}}{\rho^{1/6} M^{1/3}} \quad (\text{II.16})$$

όπου E τό μέτρον Young τοῦ στερεοῦ, a ἡ ἔνδοατομική ἀπόστασις, k σταθερά ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς δομῆς τοῦ στερεοῦ κλπ, ρ ἡ πυκνότης καί M ἡ γραμμομοριακή μάζα. Παρατηροῦμεν π.χ. ὅτι ἀδάμας, ὁ ὁποῖος εἶναι σκληρός, ἔχει μικράν πυκνότητα καί μικράν γραμμομοριακήν μάζαν καί ὡς ἐκ τούτου ἔχει μεγάλην συχνότητα καί μεγάλην χαρακτηριστικήν θερμοκρασίαν. Ἄρα διὰ τόν ἀδάμαντα ἔχομεν $c_v/3R < 1$ εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν. Τό ἀντίθετον ἰσχύει διὰ τόν Pb.

II. 3. Θεωρία Debye

Ὁ Debye δέχεται ὅτι αἱ ταλαντώσεις ἐντός τοῦ στερεοῦ δέν εἶναι τῆς αὐτῆς συχνότητος, ἀλλά ὅτι ὑπάρχει μία συνεχῆς κατανομή συχνότητων. Δηλαδή θεωρεῖ τὰς ταλαντώσεις ὡς συνεχεζευγμένας οὕτως ὥστε αὐταί νά διαδίδωνται ἐντός τοῦ στερεοῦ ὡς ἐλαστικά κύματα νά ἀνακλῶνται εἰς τὰ ὅρια τοῦ κρυστάλλου καί κατὰ τήν ἐπιστροφήν, λόγῳ συμβολῆς μέ τὰς προχωρούσας, νά σχηματίζουν στάσιμα κύματα. Δεσμούς κινήσεως ἔχομεν εἰς τὰ ὅρια τοῦ κρυστάλλου. Ἡ συνθήκη αὐτή περιορίζει τόν ἀριθμόν τῶν στασίμων κυμάτων.

Ὁ ἀριθμός τῶν ἰδιοταλαντώσεων συχνότητος μέ τιμήν μεταξὺ ν καί $\nu+d\nu$ ἐξαρτᾶται ἀπό τό εὖρος τῆς περιοχῆς $d\nu$ καί εἶναι συνάρτησις τοῦ ν . Ἄρα $dN=f(\nu)d\nu$. Ὁ ὀλικός ἀριθμός τῶν στασίμων κυμάτων πρέπει νά ἰσοῦται πρὸς τόν ἀριθμόν τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας τοῦ στερεοῦ, δηλ. $3N$, καί εὐρίσκεται δι' ὀλοκληρώσεως ἐφ' ὅλων τῶν δυνατῶν τιμῶν αἱ ὁποῖαι παρουσιάζονται εἰς τό στερεόν. Διὰ τοῦτο ἡ ὀλοκλήρωσις δέν γίνεται διὰ τὰ ὅρια συχνότητων ἀπό 0 ἕως ∞ . Αἱ συχνότητες περιλαμβάνονται μεταξὺ τῆς τιμῆς 0 καί μιᾶς μεγίστης συχνότητος ν_m ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς τό μήκος κύματος $\lambda_{\min} = 2a$ δηλ. τῆς τάξεως τῶν ἔνδοατομικῶν ἀποστάσεων.

Ἐπομένως ἔχομεν

$$\int_0^{\nu_m} f(\nu) d\nu = 3N = \int_0^{\nu_m} dN \quad (\text{II. 17})$$

Διὰ κύβον ἀκμῆς l ἡ κυματοσυνάρτησις εἶναι

$$\Psi_{k_x, k_y, k_z}(x, y, z) = C \sin\left(k_x \pi \frac{x}{\ell}\right) \sin\left(k_y \pi \frac{y}{\ell}\right) \sin\left(k_z \pi \frac{z}{\ell}\right) \quad (\text{II.18})$$

$$k_x, k_y, k_z = 0, 1, 2 \dots$$

Ἡ περιοριστική συνθήκη εἶναι:

$$\lambda_x = 2\ell/k_x, \quad \lambda_y = 2\ell/k_y, \quad \lambda_z = 2\ell/k_z$$

$$\text{ἦτοι} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\ell} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2} \equiv \frac{k}{2\ell}$$

$$\text{καί} \quad k = 2\ell\nu/c$$

Εἰς τὸν χῶρον τῶν k_x, k_y, k_z ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰδιοταλαντώσεων μέ συχνότητος μεταξὺ ν καὶ $\nu+d\nu$ εἶναι τὸ $1/8$ τοῦ ὄγκου ἀραιοῦ φλοιοῦ ἀκτίνου k καὶ πάχους dk , ἦτοι $\frac{1}{8} (4\pi k^2 dk)$.

Ἄρα

$$f(\nu) d\nu = \frac{1}{8} 4\pi (2\ell\nu/c)^2 (2\ell/c) d\nu = \frac{4\pi\ell^3 \nu^2 d\nu}{c^3}$$

$$f(\nu) d\nu = \frac{4\pi V \nu^2 d\nu}{c^3} \quad (\text{II.19})$$

ὅπου ν εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ συνεχοῦς μέσου.

Ἄλλ' ἔν ἐλαστικόν κῦμα συνίσταται ἀπὸ διαμήκη κύματα ταχύτητος c_δ καὶ ἀπὸ ἐγκάρσια ταχύτητος c_ϵ

Ἄρα

$$f(\nu) d\nu = \left(\frac{1}{c_\delta^3} + \frac{2}{c_\epsilon^3} \right) 4\pi V \nu^2 d\nu \quad (\text{II.20})$$

ὅπου ὁ παράγων 2 προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ ἐγκάρσιον κῦμα ἀνάγεται εἰς δύο κύματα ἐπὶ δύο καθέτων ἐπ' ἀλληλα ἐπιπέδων πολώσεως.

Θέτοντες

$$\frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{2}{c_\epsilon^3} + \frac{1}{c_\delta^3} \quad (\text{II.21})$$

λαμβάνομεν

$$f(\nu) d\nu = \frac{12\pi V \nu^2 d\nu}{\bar{c}^3} \quad (\text{II.22})$$

Ἡ τιμὴ ν_{\max} καθορίζεται ἀπὸ τὴν συνθήκη

$$3N = \int_0^{\nu_{\max}} f(\nu) d\nu = \int_0^{\nu_{\max}} \frac{12\pi V}{\bar{c}^3} \nu^2 d\nu = \frac{12\pi V \nu_{\max}^3}{3\bar{c}^3} \quad (\text{II.23})$$

από την οποία προκύπτει ότι

$$v_{\max}^3 = \frac{3N\bar{c}^3}{4\pi V} \quad (\text{II.24})$$

και άρα

$$f(v) dv = \frac{9N}{v_{\max}^3} v^2 dv \quad (\text{II.25})$$

Η έξ. (II.24) δίδει

$$v_{\max} = \bar{c} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (\text{II.26})$$

Δηλαδή η συχνότης Debye (v_{\max}) εξαρτάται από την ταχύτητα του ήχου εντός του στερεού και από τον αριθμόν των ατόμων κατά μονάδα όγκου.

Η έξ. (II.22) δύναται νά γραφή

$$f(\omega) d\omega = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{c}^3} \quad (\text{II.27})$$

Η μέγιστη συχνότης δύναται νά θεωρηθῆ ὡς καθορίζουσα τήν θερμοκρασίαν Debye Θ_D ,

$$k\Theta_D = \hbar\omega_{\max} \quad (\text{II.28})$$

συναρτήσῃ τῆς ὁποίας ὠρισμέναι σχέσεις ἐκφράζονται ἀπλούστερον.

Εἰς τήν θεωρίαν Debye διά νά ἀντικαταστήσωμεν τό ἄθροισμα εἰς τήν έξ. (II.10) δι' ὀλοκληρώματος, πρέπει τήν έξ. (II.10) νά πολλαπλασιάσωμεν ἐπὶ τόν ἀριθμόν τῶν ἰδιοταλαντώσεων μεταξύ ω καί $\omega+d\omega$ ὡς δίδεται ἀπό τήν έξ. (II.27).

Ἄρα

$$\ln Q = - \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \left(\frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{c}^3} \right) - \int_0^{\omega_{\max}} \ln(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{c}^3} \quad (\text{II.29})$$

θέτοντες $x = \hbar\omega/kT$, $x_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}$ θά ἔχωμεν

$$\ln Q = - \frac{3V\hbar\omega_{\max}^4}{16\pi^2 kT \bar{c}^3} - \frac{3Vk^3 T^3}{2\pi^2 \bar{c}^3 h^3} \int_0^{\Theta_D/T} \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx \quad (\text{II.30})$$

εἴτε

$$\ln Q = - \frac{9N\Theta_D}{8T} - 3N \ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) + \frac{3NT^3}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (\text{II.31})$$

Άρα

$$E = \frac{9}{8} Nk\Theta_D + \frac{9NkT}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

και συνεπώς

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left[\frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \right] \quad (\text{II.32})$$

εἴτε κατά γραμμομόριον

$$\frac{c_V}{3R} = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad T \ll \Theta_D \quad (\text{II.33})$$

Διά $T \rightarrow \infty$, $x \ll 1$, $e^x \approx 1+x$ και εἰς τόν ἀριθμητήν τοῦ ολοκληρώματος δυνάμεθα νά θέσωμεν $e^x \approx 1$. Ἐπομένως τό ολοκλήρωμα γράφεται

$$\frac{c_V}{3R} = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \frac{(\Theta_D/T)^3}{3} = 1 \quad (\text{II.34})$$

και ἄρα $c_V = 3R$, συμφώνως πρός τήν κλασσικήν θεωρίαν (νόμος Dulong - Petit).

Ἡ προηγουμένη σχέσηis γράφεται

$$\begin{aligned} \frac{c_V}{3R} &= \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} x^4 d \left(\frac{-1}{e^x - 1} \right) = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \left[\int_0^{\Theta_D/T} \frac{4x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{(\Theta_D/T)^4}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right] \\ &= 4 \cdot \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3(\Theta_D/T)}{e^{\Theta_D/T} - 1} \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

Διά $T \rightarrow 0$

$$\frac{3(\Theta_D/T)}{e^{(\Theta_D/T)} - 1} \rightarrow 0$$

και

$$\int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \rightarrow \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (\text{II.36})$$

διότι τό Θ_D/T εἶναι πολύ μεγάλο και τό ἀνώτερον ὄριον τοῦ ολοκληρώματος δύναται νά τεθῆ ὡς ∞ .

Ἄλλά

$$\begin{aligned} I &\equiv \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^{-x} dx}{1 - e^{-x}} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-nx} x^3 dx = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \int_0^{\infty} e^{-y} y^3 dy \end{aligned}$$

εἶτε

$$I = 3! \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = 3!j(4) \quad (\text{II.37})$$

ὅπου $j(4)$ εἶναι ἡ καλουμένη ζήτα συνάρτησις τοῦ Riemann

$$j(4) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

καί ἄρα

$$I = \frac{\pi^4}{15}$$

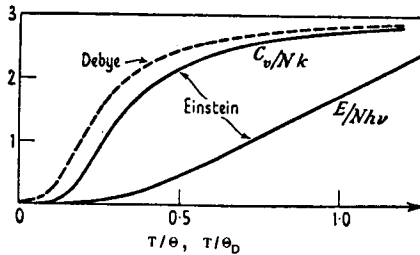
Ἐπομένως

$$\frac{c_v}{3R} = 4 \cdot \frac{3}{(\theta_D/T)^3} \cdot \frac{3! \pi^4}{90} = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad T \ll \theta_D$$

Ἀλλά $\frac{4\pi^4}{5} = 77,9$ καί ἄρα δυνάμεθα νά γράψωμεν

$$\frac{c_v}{3R} = 77,9 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \Rightarrow c_v \sim T^3 \quad (\text{Νόμος Debye}), \quad T \ll \theta_D \quad (\text{II.38})$$

Αἱ δύο προσεγγίσεις ἀποδίδονται εἰς τό σχ. (II.2).



Σχῆμα II.2

Ἀπό τήν ἐξ. (II.38) προκύπτουν τά ἐξῆς: Παρατηροῦμεν κατ'ἀρχήν ὅτι ἡ θερμοχωρητικότητα c_v εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς T/θ_D . Ἄρα διάγραμμα $c_v = f(T/\theta_D)$ πρέπει νά δίδῃ τήν αὐτήν καμπύλην δι' ὅλα τά στερεά. Ἡ πειραματικῶς εὕρισκομένη θερμοχωρητικότητα c_v πολλῶν στοιχείων, ἀλλά καί ἐνώσεων αἱ ὁποῖαι κρυσταλλοῦνται εἰς τό κυβικόν σύστημα, κεῖται ἐπί, ἢ πολύ πλησίον, τῆς θεωρητικῆς καμπύλης. Ἐπειδή ὁ πειραματικός προσδιορισμός τοῦ c_v εἶναι πολύ δύσκολος, μετρεῖται τό c_p καί μετατρέπεται εἰς τιμάς c_v βάσει τῆς γνωστῆς σχέσεως

$$C_p - C_v = \frac{T\nu\alpha^2}{k_T}$$

Έπειδή τό k_T είναι πάντοτε θετικόν έπεται $C_p \geq C_v$, όπου τό ίσον τίθεται όταν $\alpha=0$. Έν πάση όμως περιπτώσει ή θεωρία Debye άποτελεί προσέγγισιν καί άπαιτεί τήν γνώσιν τής χαρακτηριστικής θερμοκρασίας θ_D . Η θ_D προσδιορίζεται από μετρήσεις τής θερμοχωρητικότητας εΐς ώρισμένην θερμοκρασίαν, συνήθως εΐς τό άνερχόμενον τμήμα τής καμπύλης, καί βάσει τής καμπύλης ή τιμή T/θ_D , ή άντιστοιχοϋσα εΐς τήν πειραματικήν τιμήν C_v , δίδει τό θ_D . Η τιμή θ_D πρέπει νά είναι σταθερά διά δεδομένον στοιχείον. Έν τούτοις εδρίσκονται μικραί μεταβολαί εΐς τήν θ_D μέ τήν T , αι όποΐαι πρέπει νά άποδοϋν εΐς τήν γενομένην προσέγγισιν ότι τό κρυσταλλικόν στερεόν άποτελεί συνεχές μέσον.

Έφ' όσον έχομεν $\theta_D = h\nu_{\max} / k$ έπεται ότι ή θ_D σχετίζεται μέ τάς ταχύτητας c_δ καί c_ϵ , έξ. (II.23). Άλλά κατά τήν θεωρίαν τής έλαστικότητας αι ταχύτητες c_δ , c_ϵ συνδέονται μέ τόν συντελεστήν συμπιεστότητας k_T , τόν λόγον Poisson σ καί τήν πυκνότητα του κρυστάλλου διά τής σχέσεως

$$c_\delta^2 = \frac{3(1-\sigma)}{(1+\sigma)k_T\rho} \quad \text{καί} \quad c_\epsilon^2 = \frac{3(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)k_T\rho} \quad (\text{II.39})$$

Συνεπώς εάν είναι γνωσταί αι έλαστικά σταθεραί του στερεού είναι δυνατός ό ύπολογισμός τής θ_D . Τούτο άποδίδεται εΐς τόν πίνακα (II.1). Η συμφωνία είναι λίαν ικανοποιητική.

Στοιχείον	ρ	k_T	σ	θ (ύπολ)	θ (άπό c_v)
Al	2,71	1,36	0,337	398	402
Cu	8,96	0,74	0,334	315	332
Ag	10,53	0,92	0,379	215	214
Pb	11,32	2,0	0,446	88	73

Η έξ. (II.38) ίσχύει καλώς διά θερμοκρασίας μικροτέρας τής $\theta_D/10$. Τούτο σημαίνει ότι διά τάς πλείστας ούσιας αι θερμοκρασίαι του πειράματος πρέπει νά είναι κάτωθεν περίπου των 20°K. Η σχέση $C_v \sim T^3$ έχει σημασίαν διά τήν προέκτασιν των C_v εΐς τό άπόλυτον μηδέν, έν συσχετισμῶ μέ τόν πειραματικόν προσδιορισμόν τής έντροπίας από θερμοδομετρικά δεδομένα.

III. ΣΥΝΘΗΚΑΙ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ MAXWELL - BOLTZMANN

III. 1. Ίδανικόν μονατομικόν άέριον

Γνωρίζομεν ότι δι' άραιά συστήματα έχομεν $g_j > N_j$ ήτοι ο λόγος άραιώσεως g_j / N_j είναι μεγάλος. Άλλά

$$\frac{g_j}{N_j} = \frac{f}{N} e^{\epsilon_j/kT} \geq \frac{f}{N}$$

Επομένως δυνάμεθα νά γράψωμεν

$$\frac{f}{N} = \frac{g_0}{N_0} < \frac{g_1}{N_1} < \frac{g_2}{N_2} < \dots \quad (\text{III.1})$$

Εάν ο λόγος άραιώσεως της θεμελιώδους καταστάσεως είναι αρκετά μεγάλος ώστε νά χρησιμοποιηθή η στατιστική MB, τότε τό αυτό θά ίσχύη καί διά τάς άνωτέρας ένεργειακάς στάθμας.

Διά νά ίσχύη η στατιστική MB πρέπει $f/N \gg 1$.

Είδομεν ότι διά μονατομικόν ίδανικόν άέριον

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V$$

Εκ τής σχέσεως αύτης προκύπτει

$$\frac{f}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V}{N} = \frac{\text{άθροισμα καταστάσεων}}{\text{άθροισμα μορίων}} \quad (\text{III.2})$$

Εκφράζοντας τήν σχέσιν αὐτήν συναρτήσῃ τῆς πίεσεως, εἰς atm., θά ἔχωμεν

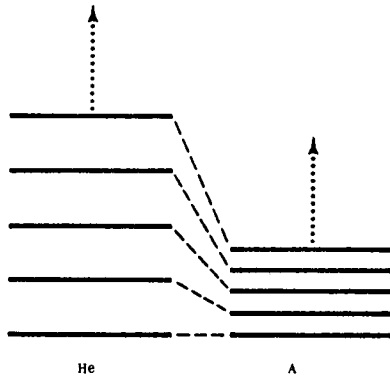
$$\frac{f}{N} = 0,0257 \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{P} \quad (\text{III.3})$$

Διά τό He καί A εἰς πίεσιν 1 atm καί θερμοκρασίαν 300°K ἔχομεν

$$(\text{He}) \frac{f}{N} = 0,0257 \frac{4^{3/2} 300^{5/2}}{1} \approx 3,2 \cdot 10^5$$

$$(\text{A}) \frac{f}{N} = 0,0257 \frac{18^{3/2} 300^{5/2}}{1} \approx 10^6$$

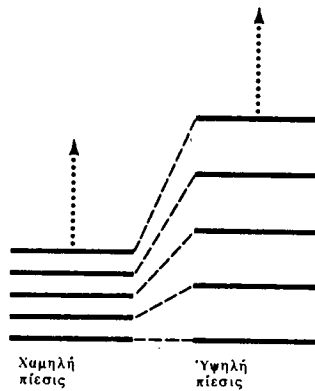
Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν κβαντικῶν καταστάσεων εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις εἶναι πολύ μεγαλύτερος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων N τοῦ ἀερίου. Γενικῶς $f/N \approx 10^5 - 10^6$, ἤτοι ἔχομεν ἀραιόν σύστημα. Τό A ἔχει περισσοτέρας καταστάσεις τοῦ He διότι αἱ ἐνεργειακαί ἀποστάσεις τοῦ A εἶναι μικρότεραι τῶν τοῦ He λόγω τῆς ἐξαρτήσεως των ἐκ τῆς μάζης, σχῆμα (III.1).



Σχῆμα III.1

Δι' ἐλαττώσεως τῆς θερμοκρασίας ὁ λόγος f/N ἐλαττοῦται. Διά νά ἔχωμεν π.χ. λόγον $f/N=10$ ἀπαιτεῖται διά τό He θερμοκρασία 4,75°K. Τό σημεῖον ζέσεως τοῦ He εἶναι περίπου 4°K. Εἰς τό σημεῖον ζέσεως ὁ λόγος $f/N=5$. Διά νά ἔχωμεν εἰς τό ἀργόν λόγον $f/N=10$ ἀπαιτεῖται θερμοκρασία 1,2°K. Ἀλλά τό σημεῖον ζέσεως τούτου εἶναι 87°K. Παρατηροῦμεν δηλαδή ὅτι προ-

του παύσει νά ισχύη η στατιστική Maxwell-Boltzmann, τό Α ύγροποιείται καί συνεπώς η φύσις του προβλήματος μεταβάλλεται. Είς τό ήλιον εἶναι δυνατόν νά ἐλαττωθῆ ὁ λόγος ἀραιώσεως εἰς τοιαύτας τιμάς ὥστε νά παύσῃ νά ισχύη η στατιστική MB εἰς περιοχὴν θερμοκρασιῶν εἰς τὴν ὁποίαν τό ήλιον "συμπυκνῶνται". Δι' αὐξήσεως τῆς πιέσεως, ὑπό σταθεράν ὀλικήν ἐνέργειαν (ἐπομένως ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν) ἔχομεν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου, μέ συνέπειαν τὴν αὐξήσιν τῆς ἀποστάσεως μεταξύ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν. Τά μόρια, ὑπό τὰς συνθήκας αὐτάς, πίπτουν εἰς κατωτέρας κβαντικὰς καταστάσεις. Δηλαδή ἐάν ἓν μόριον ὑπό δεδομένην ἐνέργειαν εὐρίσκετο εἰς τὴν $\nu_{\sigma\tau\eta\nu}$ στάθμην, ἤδη μέ τὴν αὐτὴν ἐνέργειαν δύναται νά καταλαμβάνῃ τὴν $(\nu-k)_{\sigma\tau\eta\nu}$ στάθμην. Ἀποτέλεσμα τῆς μεταβολῆς αὐτῆς εἶναι νά ἐλαττοῦται ὁ λόγος ἀραιώσεως τῶν σταθμῶν αὐτῶν. Εἰς ἐπαρκῶς ὕψηλās πιέσεις εἶναι δυνατόν νά αὐξήσωμεν τὰς ἀποστάσεις τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν εἰς τοιαύτας τιμάς ὥστε η στατιστικὴ MB νά μὴν ισχύη, (σχ. III.2).



Σχῆμα III.2

Διὰ τό He διὰ νά ἔχωμεν λόγον $f/N=10$ ἀπαιτεῖται πίεσις $32 \cdot 10^3$ ἀτμ. ἐνῶ διὰ τό A, 10^5 ἀτμ. Εἰς τὰς περιπτώσεις ὅμως αὐτάς ἔχομεν ἤδη συμπύκνωσιν τοῦ ἀερίου καί η φύσις τοῦ προβλήματος ἀλλάσσει.

Ἐάν θεωρήσωμεν μίαν τυπικὴν ἀπόστασιν s μεταξύ τῶν μορίων καί μίαν τυπικὴν ὀρμὴν $p=(2m\epsilon)^{1/2}$, ὅπου $\epsilon=\frac{3}{2}kT$, ἡ κλασσικὴ περιγραφή ισχύει ἐάν

$$sp \gg h \quad (\text{III.4})$$

Εάν λ είναι τό μήκος κύματος de Broglie, τό όποϊον άντι-στοιχεϊ είς τήν όρμήν p του μόριου, τότε, βάσει τής σχέσεως

$$\lambda_{dB} \equiv \frac{h}{p} = \frac{h}{(3mkT)^{1/2}} \quad (\text{III.5})$$

εϋρίσκομεν ότι ή προηγουμένη σχέσηισ ικανοποιεϊται εάν

$$s \gg \lambda_{dB} \quad (\text{III.6})$$

Διά νά έκτιμήσωμεν τήν τυπικήν απόστασιν μεταξύ δύο πλησιε-στέρων μορίων θεωρούμεν ότι έκαστον μόριον εϋρίσκεται είς τό κέντρον ενός μικροϋ κύβου άκμής s . Τό άθροισμα τών κύβων τούτων δίδει τόν όγκον V τών N μορίων, ήτοι

$$s^3 N = V \Rightarrow s = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

Άρα πρέπει νά ίσχύη

$$\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \frac{h}{(3mkT)^{1/2}} \ll 1$$

$$\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2} \ll 1$$

εϊτε

$$\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V}{N} = \frac{f_t}{N} \gg 1 \quad (\text{III.7})$$

όπου παρελήφθη ό παράγων $\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2}$.

Γενικώς όταν ό λόγος άραιώσεως είναι $f_t/N \gg 1$ ύπάρχουν δια-θέσιμοι έπαρκεϊς μεταφορικαί καταστάσεις ώστε νά ίσχύη ή στατιστική Maxwell-Boltzmann.

III. 2. Άέριον έλευθέρων ήλεκτρονίων τών μετάλλων

Μία ένδιαφέρουσα περίπτωσης κατά τήν όποϊαν ό λόγος f/N δύναται νά είναι μικρότερος τής μονάδος είναι ή περίπτωσης του άερίου τών έλευθέρων ήλεκτρονίων τών μετάλλων. Άς έξε-τάσωμεν λεπτομερέστερον τήν περίπτωσησιν αύτήν. Είς τά μέταλ-λα ό άριθμός τών έλευθέρων ήλεκτρονίων είναι ίσος (καί σπα-

νώτερον διπλάσιος) του αριθμού των ατόμων. Έξ αυτού προκύπτει ότι ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων (ανά μονάδα όγκου) είναι πολύ μεγαλύτερος του αντίστοιχου αριθμού μορίων εις ένα αέριον. Επί παραδείγματι τό νάτριον, τό οποϊον έχει ένα ελεύθερον ηλεκτρόνιον κατ'άτομον, κρυσταλλούται εις τό κυβικόν σύστημα και η στοιχειώδης κυψελίς όγκου $76,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ περιέχει δύο άτομα. Άρα ο όγκος κατá ηλεκτρόνιον εις τό νάτριον είναι $38 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Εις τούς 300°K ο λόγος άραιώσεως f/N είναι

$$\frac{f}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} 38 \cdot 10^{-24} \approx 5 \cdot 10^{-4}$$

Ποία είναι η αίτια η οποία προκαλεί τήν μεγάλην διαφοράν εις τόν λόγον άραιώσεως μεταξύ των ελεύθερων ηλεκτρονίων και των ατόμων ηλίου εις 1 άτμ και 300°K , και η οποία διαφέρει κατá παράγοντα 10^9 ;

$$\text{He: } \frac{f}{N} \approx 3 \cdot 10^5, \quad e^- : \frac{f}{N} \approx 5 \cdot 10^{-4}$$

Η μεγάλη πυκνότης των ελεύθερων ηλεκτρονίων άποτελει τήν μίαν αίτιαν.

Διότι

$$\frac{(V/N)_{\text{He}}}{(V/N)_{e^-}} \approx \frac{4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 / \text{άτομ.}}{4 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 / \text{άτομ.}} \approx 10^3$$

Επίσης λόγω τής μικράς μάζης των ελεύθερων ηλεκτρονίων έχομεν

$$\left(\frac{m_{\text{He}}}{m_{e^-}} \right)^{3/2} \approx \left(\frac{8000}{1} \right)^{3/2} \approx 10^6$$

Επομένως, διά δεδομένην ενέργειαν, ο αριθμός των κβαντικων καταστάσεων του αερίου των ελεύθερων ηλεκτρονίων θα είναι μικρότερος (10^{-6}) από τας αντίστοιχους ενός συνήθους αερίου. Τά άνωτέρω έξηγούν τόν διάφορον λόγον άραιώσεως.

Εις τό ως άνω παράδειγμα έχομεν $s \approx 3,4 \text{ \AA}$ και

$$\lambda_{dB} \approx (0,14) \cdot (\sqrt{8000}) \approx 12,5 \text{ \AA}$$

Άρα η συνθήκη (III.6) δεν ικανοποιείται. Συνεπώς δια την περιγραφή των ελεύθερων ηλεκτρονίων εις τα μέταλλα είναι απαραίτητος η κβαντική στατιστική.

Εις την κινητική θεωρία των αερίων δια τον γραμμικόν αρμονικόν ταλαντωτήν ειχομεν κατά βαθμόν ελευθερίας

$$\frac{1}{2m} \overline{p_x^2} = \frac{1}{2} kT \quad \text{καί} \quad \frac{1}{2} D \overline{x^2} = \frac{1}{2} kT$$

Άρα

$$\sqrt{\overline{p_x^2}} = \sqrt{mkT} \approx p_0 \quad \text{καί} \quad \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{kT}{D}} \approx s_0$$

Η συνθήκη (III.4) απαιτεί όπως

$$p_0 s_0 \approx kT \sqrt{\frac{m}{D}} \gg \hbar \Rightarrow kT \gg \hbar \omega \quad (\text{III.8})$$

Δηλαδή δια την κλασσικήν συμπεριφοράν του ταλαντωτού πρέπει να ισχύη

$$T \gg \theta, \quad \theta = \frac{\hbar \omega}{k} \quad (\text{III.9})$$

* * *

IV. ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

IV. 1. Διαμοριακά δυνάμεις και καταστατική εξίσωση Virial

Ο υπολογισμός της καταστατικής εξίσωσης αερίου εκ των διαμοριακών δυνάμεων αποτελεί έν πρόβλημα λίαν πολύπλοκον. Λύσεις υπάρχουν μόνον εις λίαν απλᾶς περιπτώσεις, δηλαδή εις αέρια μέ μικράς αποκλίσεις από την ιδανικήν συμπεριφοράν.

Θεωρήσωμεν διά την απλότητα μονατομικόν αέριον μικράς πυκνότητος. Ἡ ἐνέργεια αὐτοῦ ἐκφράζεται ὑπό την Χαμιλτωνειον μορφήν, δηλαδή ὡς συνάρτησις $H_{(p,q)}$ τῶν συντεταγμένων θέσεως καί τῶν ὀρμῶν:

$$H_{(p,q)} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U_{(q_1, \dots, q_{3N})} \quad (IV.1)$$

ὅπου $U_{(q)}$ ἡ δυναμική ἐνέργεια τοῦ συστήματος τῶν N μορίων καί ἡ ὁποία εἶναι συνάρτησις τῶν $3N$ συντεταγμένων. Ἡ κλασσική συνάρτησις καταμερισμοῦ διά μή διακρίσιμα μόρια εἶναι:

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-H(q,p)/kT} \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \quad (IV.2)$$

Ἡ ὀλοκλήρωσις τῆς εξίσωσης (IV.2) ὡς πρός τὰς συντεταγμένας τῆς ὀρμῆς εἶναι δυνατόν νά γίνη, διότι εἶναι ἀνεξάρτητοι, ἀλλά ὄχι ὡς πρός τὰς συντεταγμένας θέσεως καθ' ὅσον δέν εἶναι γνωστή ἡ συνάρτησις $U_{(q)}$.

Κατά συνέπειαν έχομεν:

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\sum p_i^2 / 2mkT} \prod_i^{3N} dp_i \int \dots \int e^{-U(q)/kT} \prod_i^{3N} dq_i$$

$$= \frac{1}{N!} \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right]^N \int \dots \int e^{-U(q)/kT} \prod_i^{3N} dq_i = f_p f_q \quad (IV.3)$$

Ἡ ποσότης εἰς τὴν ἀγκύλην εἶναι ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῆς μεταφορικῆς κινήσεως ἀπὸ τὴν ὁποίαν ἐλλεῖπει ὁ παράγων ὄγκος. Δι' ἰδανικά ἀέρια $U_{(q)}$ εἶναι μηδέν καὶ τὸ πολλαπλοῦν ὁλοκλήρωμα εἶναι ἴσον πρὸς V^N καὶ συνεπῶς δίδει τὸν ἐλλείποντα παράγοντα. Διὰ πραγματικά ἀέρια τὸ $U_{(q)}$ δέν εἶναι μηδέν. Οἱ δύο παράγοντες τῆς ἐξισώσεως ὀφείλονται εἰς τὴν κινητικὴν καὶ δυναμικὴν ἐνέργειαν ἀντιστοιχῶς διότι ἐθεωρήσαμε τοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας ὡς ἀνεξαρτήτους. Τὸ ὁλοκλήρωμα συνεπῶς εἰς τὴν ἐξίσωσιν ἀποτελεῖ τὴν συνεισφορὰν εἰς τὴν συνάρτησιν καταμερισμοῦ Q τῆς ἐνεργείας ἀλληλεπιδράσεως μεταξὺ τῶν N μορίων.

Ὁ ὅρος τῆς κινητικῆς ἐνεργείας εἶναι ὁ αὐτός καὶ διὰ τὸ ἰδανικὸν καὶ διὰ τὸ μὴ ἰδανικὸν ἀέριον. Ἄρα ἡ συνάρτησις τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας F (συνάρτησις Helmholtz) δύναται νὰ γραφῆ

$$F = -kT \ln Q = F_{i\delta} - kT \ln \frac{1}{V^N} \int \dots \int e^{-U/kT} dV_1 \dots dV_N \quad (IV.4)$$

ὅπου $F_{i\delta}$ ἡ συνάρτησις τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας δι' ἰδανικὸν ἀέριον.

Προσθέτοντες καὶ ἀφαιροῦντες τὴν μονάδα ἢ προηγουμένη σχέσις γράφεται

$$F = F_{i\delta} - kT \ln \left[\frac{1}{V^N} \int \dots \int (e^{-U/kT} - 1) dV_1 \dots dV_N + 1 \right] \quad (IV.5)$$

Ἐπειδὴ ὑπεθέσαμεν ὅτι τὸ ἀέριον εἶναι μικρᾶς πυκνότητος δυνάμεθα νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν μόνον ἀλληλεπιδράσεις ζευγῶν μορίων (καὶ ὄχι τριπλῶν κλπ.). Ὁ ἀριθμὸς τῶν ζευγῶν τῶν μορίων εἶναι $\frac{1}{2} N(N-1)$. Ὄταν ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν μορίων 1 καὶ 2 εἶναι σχετικῶς μικρά, ἡ ἐνέργεια ἀλληλεπιδράσεως τοῦ ζεύγους U_{12} εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός καὶ τὸ ὁλοκλήρωμα εἰς

τήν έξ. (IV.5) καθίσταται

$$\frac{1}{2} N(N-1) \int \dots \int (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 \dots dV_N$$

Έφ' όσον τό U_{12} είναι συνάρτησις μόνον τών συντεταγμένων τών δύο μορίων δι' όλοκληρώσεως ώς πρός τά υπόλοιπα λαμβάνομεν V^{N-2} .

Άλλά $N \gg 1$ καί άρα $\frac{1}{2} N(N-1) \approx \frac{1}{2} N^2$.

Συνεπώς ή προηγουμένη έξίσωσις γράφεται

$$\frac{1}{2} N^2 V^{N-2} \iint (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 dV_2 \quad (IV.6)$$

Εισάγοντες τήν έκφρασιν αύτήν είς τήν έξίσωσιν (IV.5) εύρίσκομεν

$$F = F_{i\delta} - kT \ln \left[\frac{N^2}{2V^2} \iint (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 dV_2 + 1 \right] \quad (IV.7)$$

Άλλά γνωρίζομεν ότι όταν $x \ll 1$, $\ln(1+x) \approx x$ καί έπομένως

$$F = F_{i\delta} - \frac{kTN^2}{2V^2} \iint (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV_1 dV_2 \quad (IV.8)$$

Άντί τών συντεταγμένων τών δύο μορίων εισάγομεν τάς συντεταγμένας του κέντρου μάζης καί τάς σχετικές συντεταγμένας. Η U_{12} έξαρτάται έκ τών σχετικών συντεταγμένων. Όλοκληρώσεις ώς πρός τό κέντρον μάζης δίδει τόν όγκον V καί άρα ή έξίσωσις (IV.8) άπλοποιείται είς

$$F = F_{i\delta} - \frac{kTN^2}{2V} \int (e^{-U_{12}/kT} - 1) dV \quad (IV.9)$$

θέτοντες

$$B(T) = \frac{N_L}{2} \int (1 - e^{-U_{12}/kT}) dV$$

δυνάμεθα νά γράψωμεν τήν προηγουμένην έξίσωσιν ώς έξής:

$$F = F_{i\delta} + \frac{N^2 kT}{N_L V} B(T) \quad (IV.10)$$

Δεδομένου ότι ή πίεσις δίδεται υπό τής σχέσεως

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (IV.11)$$

έπεται ότι

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{NB(T)}{N_L V} \right] \quad (IV.12)$$

ή οποία καί αποτελεί τήν γνωστήν καταστατικήν έξίσωσιν Virial, έξ. (2.84).

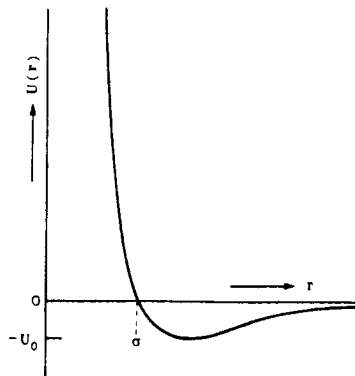
Η παραγωγή τής καταστατικής έξισώσεως Virial έγένητο βάσει τής υποθέσεως ότι τό άέριον άποκλίνει όλίγον τής ιδανικότητας. Διά τά ύγρά ό υπολογισμός του όλοκληρώματος άπεικονίσσεως τής έξ. (IV.3) παρουσιάζει τεραστίας δυσκολίας καθ'όσον δέν έχει άναπτυχθή άκόμη ικανοποιητική θεωρία τών διαμοριακών δυνάμεων είς τήν ύγράν φάσιν.

IV. 2. Άέριον Van der Waals

Έκ τής καμπύλης τής ένεργείας άλληλεπιδράσεως τών μορίων άερίου, έν συνδυασμῶ μέ τās προηγουμένας σχέσεις τής έλευθέρης ένεργείας, δυνάμεθα νά λάβωμεν μίαν έξίσωσιν ή όποία είναι ταυτόσημος μέ τήν έξίσωσιν Van der Waals.

Διά νά λάβωμεν μίαν τοιαύτην σχέσηιν πρέπει νά έξετάσωμεν τās άποκλίσεις έκ τής ιδανικής συμπεριφοράς είς ύψηλήν θερμοκρασίαν. θεωρούμεν ότι τό άέριον είναι μονατομικόν. Τά άποτελέσματα βεβαίως δύνανται νά έπεκταθοῦν κατόπιν είς πολυατομικά μόρια.

Η μορφή τής καμπύλης τής ένεργείας άλληλεπιδράσεως παρέχεται είς τό σχ. (IV.1)



Σχ. (IV.1)

Ἐφ' ὅσον ἡ U_{12} ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀποστάσεως r μεταξύ τῶν μορίων θέτομεν εἰς τὸ ὀλοκλήρωμα τῆς ἐξ. (IV.9) $dV = 4\pi r^2 dr$. Διαχωρίζομεν τὴν περιοχὴν ὀλοκληρώσεως εἰς δύο μέρη καὶ θὰ ἔχωμεν:

$$\int (1 - e^{-U_{12}/kT}) dV = 4\pi \int_0^\sigma (1 - e^{-U_{12}/kT}) r^2 dr + 4\pi \int_\sigma^\infty (1 - e^{-U_{12}/kT}) r^2 dr \quad (IV.13)$$

Διὰ τιμὰς τοῦ r μεταξύ 0 καὶ σ ἡ διαμοριακὴ ἐνέργεια U_{12} εἶναι γενικῶς πολὺ μεγάλη καὶ ὡς ἐκ τούτου δυνάμεθα νὰ παραμελήσωμεν τὸ $\exp(-U_{12}/kT)$ ἔναντι τῆς μονάδος. Τὸ πρῶτον ὀλοκλήρωμα δίδει 2β , ὅπου $\beta = \frac{2}{3}\pi\sigma^3$. Ἐάν θεωρήσωμεν τὸ $\sigma/2$ ὡς τὴν "ἀκτῖνα" τοῦ μορίου, τὸ β ἰσοῦται πρὸς τὸ τετραπλάσιον ὄγκου αὐτοῦ (διὰ πολυατομικὰ μόρια ἢ σταθερὰ β δέν εἶναι ἴση πρὸς τὸ τετραπλάσιον τοῦ ὄγκου τοῦ μορίου).

Εἰς τὸ δεῦτερον ὀλοκλήρωμα θεωροῦμεν ὅτι τὸ $U_{12}/kT \ll 1$ διότι καὶ ὅταν ἀκόμη $U_{12} = -U_0$, ἔχομεν $-U_{12}/kT = U_0/kT \ll 1$. Δυνάμεθα συνεπῶς νὰ ἀναπτύξωμεν τὸ $\exp(-U_{12}/kT)$ εἰς δυναμοσειρὰν τοῦ U_{12}/kT καὶ νὰ λάβωμεν μόνον τοὺς δύο πρώτους ὅρους. Ἐπομένως τὸ δεῦτερον ὀλοκλήρωμα καθίσταται

$$\frac{1}{kT} \int_0^\infty 4\pi U_{12} r^2 dr$$

Ἐφ' ὅσον τὸ U_{12} εἶναι ἀρνητικὸν εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν τῆς ὀλοκληρώσεως, τὸ ὀλοκλήρωμα εἶναι ἀρνητικὸν καὶ γράφομεν αὐτὸ ὡς $-2a/kT$, ὅπου a εἶναι θετικὴ σταθερὰ. Λόγω τοῦ ἀρνητικοῦ σημείου τῆς U_{12} ἡ ποσότης a ἀποτελεῖ μέτρον τῶν ἐλκτικῶν δυνάμεων.

Ἀντικατάστασις εἰς τὴν ἐξ. (IV.9) δίδει διὰ τὴν ἐλευθέραν ἐνέργειαν τοῦ ἀερίου

$$F = F_{i\delta} + N^2 \frac{(kT\beta - a)}{V} \quad (IV.14)$$

Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ διὰ τὰ ἰδανικὰ ἀέρια εἶναι:

$$Q = \frac{Q_1^N}{N!} Q_i^N \quad (IV.15)$$

ὅπου Q_1 ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ διὰ τὴν μεταφορικὴν ἐνέργειαν καὶ $Q_i = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$ ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ διὰ τοὺς ἐσωτερικοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας.

Επειδή (I.32)

$$\frac{Q_t^N}{N!} = \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} \right]^N \quad (\text{IV.16})$$

έπεται

$$\begin{aligned} F_{i\delta} &= -kT \ln Q \\ &= -NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.17})$$

Διά διαχωρισμού τῶν ὄρων τῶν ἐξαρτωμένων ἀπὸ τὴν V ἢ προηγουμένη σχέσις λαμβάνει τὴν μορφήν

$$F_{i\delta} = -NkT \ln \left(\frac{eV}{N} \right) + Nkf(T) \quad (\text{IV.18})$$

ὅπου $f(T)$ εἶναι μία συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας. Εἰς τὰ ἰδανικὰ μονατομικὰ ἀέρια δέν ἔχομεν ἐσωτερικούς βαθμούς ἐλευθερίας.

Ἡ ἐξίσωσις (IV.14) κατὰ ταῦτα μετασχηματίζεται εἰς τὴν

$$F = Nkf(T) - NkT \ln \left(\frac{e}{N} \right) - NkT \left(\ln V - \frac{N\beta}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V} \quad (\text{IV.19})$$

θεωροῦντες ὅτι ὁ ὄγκος V τοῦ ἀερίου εἶναι πολὺ μεγαλύτερος τοῦ $N\beta$, ἤτοι $N\beta/V \ll 1$, εὐρίσκομεν

$$\ln(V - N\beta) = \ln V - \frac{N\beta}{V}$$

Ἄρα ἡ ἐξ. (IV.19) γράφεται

$$\begin{aligned} F &= Nkf(T) - NkT \ln [e(V - N\beta)/N] - \frac{N^2 a}{V} \\ &= F_{i\delta} - NkT \ln \left(1 - \frac{N\beta}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V} \end{aligned} \quad (\text{IV.20})$$

Διά V πολὺ μεγάλο λαμβάνομεν τὴν σχέσιν τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας διὰ τὰ ἰδανικὰ ἀέρια. Ἐάν V εἶναι μικρόν, ἡ σχέσις δεικνύει ὅτι τὸ ἀέριον δέν δύναται νὰ συμπιεσθῇ ἐπ' ἀπειρον καθ' ὅσον τότε ἔχομεν $V < N\beta$.

Ἐκ τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως ὑπολογίζομεν τὴν πίεσιν τοῦ ἀερίου

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V - N\beta} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (\text{IV.21})$$

καί ἐξ αὐτῆς λαμβάνομεν τήν σχέσιν (διὰ $N_L \beta = b$ καί $a = \frac{\alpha}{N_L^2}$)

$$\left(P + \frac{n^2 \alpha}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

ἡ ὁποία εἶναι ἡ ἐξίσωσις Van der Waals

Ἐκ τῆς ἐξ. (IV.20) καί τῆς σχέσεως $S = -(\partial F / \partial T)_V$ εὐρίσκομεν

$$S = S_{i,\delta} + Nk \ln \left(1 - \frac{nb}{V} \right) \quad (\text{IV.22})$$

καί ἄρα ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια $E = F + TS$ τοῦ ἀερίου Van der Waals εἶναι:

$$E = E_{i,\delta} - \frac{n^2 \alpha}{V} \quad (\text{IV.23})$$

Ὁ δεῦτερος ὅρος ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν ἐνέργειαν ἀλληλεπιδράσεως τῶν μορίων τοῦ ἀερίου Van der Waals καί εἶναι, βεβαίως, ἀρνητικός διότι αἱ δυνάμεις μεταξὺ τῶν μορίων ἀερίων, κατὰ μέσον ὄρον, εἶναι ἐλκτικαί.

Διὰ τό ἰδανικόν ἀέριον εὐρίσκομεν

$$E = Nk f(T) - Nk T f'(T) \quad (\text{IV.24})$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας. Τοῦτο εἶναι προφανές a priori. Ἐφ' ὅσον τά μόρια τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου δέν ἀλληλεπιδροῦν, ἡ μεταβολή τῆς μέσης ἀποστάσεως τῶν μορίων, ὅταν ὁ ὄγκος μεταβάλλεται, δέν δύναται νά ἐπηρεάσῃ τήν ἐνέργειαν τοῦ μορίου.

IV. 3. Καμπύλαι Van der Waals - Κρίσιμον σημείον

Ἄς ἐξετάσωμεν ἤδη λεπτομερέστερον τὰς ἰσοθέρμους Van der Waals, σχ. (2.7), τῆς κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων.

Ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς γνωρίζομεν ὅτι ἡ μεταβολή τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας εἰς μίαν ἀπειροστήν μεταβολήν εἶναι

$$dF = -SdT - PdV \quad (\text{IV.25})$$

Εἰς μίαν κυκλικήν μεταβολήν θά ἔχωμεν

$$\Sigma (dF) = - \Sigma (SdT) - \Sigma (PdV) = 0$$

Εάν η μεταβολή είναι ισόθερμος προκύπτει

$$\oint PdV = 0$$

Τό έργον παρίσταται από τό έμβαδόν DCBAD του διαγραφέντος κύκλου. Τά δύο τμήματα του κύκλου διαγράφονται κατ' αντίθετον φοράν. Επομένως τό έργον του ενός τμήματος ίσοῦται μέ τό έργον του άλλου τμήματος καί τά έμβαδά των δύο τμημάτων είναι ίσα (κριτήριο Maxwell). Τό Α αντιστοιχεί εις τήν υγράν κατάστασιν καί D εις τήν αέριον. Πέραν τούτου, κατά τήν μετάβασιν του συστήματος από D εις Α διά τής διαδρομής DCBA, τό PdV πρέπει νά ολοκληρωθῆ από $V=V_g$ εις $V=V_l$, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τής μεταβολῆς τής πιέσεως. Εάν τό σύστημα επιστρέψῃ εις D διά τής διαδρομῆς AD, τό ολοκλήρωμα θά είναι $P_{eq} (V_g - V_l)$. Συνεπῶς διά τόν πλήρη κύκλον θά έχωμεν

$$\int_{V_l}^{V_g} PdV = P_{eq} (V_g - V_l) \quad (IV.26)$$

ὅπου P_{eq} ἡ πίεσις ἰσορροπίας του ἑτερογενοῦς συστήματος ὑγροῦ - αέριου.

Εάν ἡ ἔξιωσις Van der Waals γραφῆ ὑπό τήν μορφήν

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{1}{v-b} \left[RT - a \frac{(v-b)}{v^2} \right] \quad (IV.27)$$

παρατηροῦμεν ὅτι $P=0$ ὅταν $a(v-b)/v^2 = RT$.

Επίσης ὁ λόγος $a(v-b)/v^2$ ἔχει μεγίστην τιμήν $a/4b$, ὅταν $v=2b$, καί είναι μηδέν ὅταν $v=b$.

Κατά ταῦτα $P=0$, ὅταν $a/4b=RT$, ἢ $v=2b$ καί ἡ ἰσόθερμος τέμνει τόν ἄξονα V εις δύο πραγματικά σημεῖα ὅταν $RT < a/4b$.

Εάν $RT=a/4b$ ὁ ἄξων V είναι ἡ ἐφαπτομένη τής καμπύλης.

Αἱ ἰσόθερμοι Van der Waals εις χαμηλάς θερμοκρασίας τέμνουν τόν ἄξονα V καί τό τμήμα κάτωθεν του ἄξωνος V αντιστοιχεί εις ἀρνητικὴν πίεσιν. Μολονότι τοῦτο δέν δύναται νά ἰσχύη διά τά αέρια, παριστᾶ μετασταθῆ κατάστασιν ὑγροῦ εὐρισκομένου εις κατάστασιν τάσεως. Ἡ ἰσόθερμος ὁδεύει πάλιν πρὸς

τά άνω καί τέμνει έκ νέου τόν άξονα V κατά τήν διεύθυνσιν τής αύξανομένης πίεσεως καί έπομένως πρέπει νά έχη μίαν έλαχίστην τιμήν κάτωθεν τής όποίας ή μετασταθής κατάσταση μεταπίπτει είς διφασικόν σύστημα. Διά τό CO₂ ή έλάχιστη τιμή εΐναι -7,8 άτμ. είς -20°C.

Είς τό κρίσιμον σημείον ή κρίσιμος ισόθερμος έχει όριζοντίαν έφαπτομένην. Η κρίσιμος ισόθερμος έχει σημείον καμπής είς τό κρίσιμον σημείον. Συνεπώς είς τό κρίσιμον σημείον έχομεν

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (\text{IV.28})$$

Έάν αι έξιώσεις αύται λυθοϋν ώς πρός τάς κρίσιμους σταθεράς, λαμβάνομεν:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad V_c = 3b, \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (\text{IV.29})$$

Έκ τής προηγούμενης έξιώσεως εύρίσκομεν, δι' όλα τά άέρια

$$P_c V_c = \frac{3}{8} RT_c \quad (\text{IV.30})$$

Η έξιωσις Van der Waals, έκφραζομένη συναρτήσει τών άνηγμένων μεταβλητών P_r, V_r, T_r τής καταστάσεως, γράφεται

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r \quad (\text{IV.31})$$

Συνεπώς ή άνηγμένη καταστατική έξιωσις

$$P_r = f(V_r, T_r)$$

πρέπει νά εΐναι ή αύτή δι' όλα τά άέρια. Δηλαδή είς δεδομένον άνηγμένον όγκον καί άνηγμένην θερμοκρασίαν, όλα τά άέρια καί υγρά πρέπει νά έχουσι τήν αύτήν άνηγμένην πίεσιν. Η έξ. (IV.31) εΐναι γνωστή ώς νόμος τών άντιστοιχών καταστάσεων.

Διά τό κρίσιμον σημείον πρέπει νά τονισθοϋν τά έξής: Είς τό κρίσιμον σημείον αι τρεΐς φυσικάί ποσότητες

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{και} \quad k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{IV.32})$$

όπου α ο συντελεστής θερμικής διαστολής και k_T ο ισόθερμος συντελεστής συμπιεστότητας καθίστανται ∞ . Τό C_V είναι πεπερασμένο και $\gamma = C_p / C_V = \infty$.

Είς τό κρίσιμον σημείον έφ' όσον ή συμπιεστότης είναι άπειρος, τό πεδίον βαρύτητος τής γής προκαλεί μεγάλην πτώσιν τής πυκνότητας έκ τών άνω πρός τά κάτω. Έφ' όσον ή θερμοχωρητικότητα είναι άπειρος, ή θερμική ίσορροπία δυσκόλως έπιτυγχάνεται. Έπειδή ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι άπειρος, μικράι μεταβολαί είς τήν θερμοκρασίαν προκαλούν μεγάλας άποκλίσεις είς τήν πυκνότητα, ή όποία αύξάνει τήν σκέδασιν του φωτός ώστε νά έμφανίζεται ο καλούμενος κρίσιμος ίριδισμός.

Είς τό έρώτημα εάν ύπάρχη κρίσιμον σημείον και είς τήν καμπύλην τήξεως, αί πειραματικά ένδείξεις όδηγούν είς τήν υπόθεσιν ότι δέν ύπάρχει τοιοϋτον κρίσιμον σημείον. Τό συμπέρασμα τοϋτο προκύπτει από τήν άποψιν (μή παραδεκτήν ύφ' όλων) ότι τά υγρά και τά κρυσταλλικά στερεά διαφέρουν βασικώς είς τήν δομήν. Τό κρυσταλλικόν στερεόν έχει γεωμετρικήν δομήν μέ προτιμητέας διευθύνσεις. Τά υγρά άντιθέτως είναι ισότροπα. Έν σύστημα είτε έχει γεωμετρικάς συμμετριάς είτε δέν έχει. Συνεπώς δέν είναι δυνατή μετάβασις κατά τρόπον συνεχή. Από τήν άλλην πλευράν ή ύπαρξις κρισίμου σημείου συνεπάγεται τήν ύπαρξιν συνεχούς μεταβάσεως. Κατά τήν προσέγγισιν είς τό κρίσιμον σημείον, κατά μήκος τής καμπύλης ίσορροπίας, αί ιδιότητες τών δύο φάσεων βαθμηδόν προσεγγίζουν άλλήλας και είς τό κρίσιμον σημείον ταυτίζονται. Έφ' όσον διά τάς συμμετριάς του συστήματος τοιαύτη συνεχής μετάβασις δέν είναι δυνατή, συμπεραίνεται ότι δέν δύναται νά ύπάρχη κρίσιμον σημείον διά τό σύστημα στερεόν - υγρόν.

* * *

V. ΣΥΝΟΛΑ GIBBS

V. 1. Μέσαι τιμαί - Είδη συστημάτων

Είς τό βασικόν πρόβλημα τοῦ ὑπολογισμοῦ τῶν μέσων τιμῶν πρέπει νά λάβωμεν ὑπ' ὄψιν, ἐάν τό ὑπό μελέτην μακροσκοπικόν σύστημα θεωρῆται :

(α) ὡς ἔχον δεδομένην τιμήν ἐνεργείας, ὄγκου καί συνθέσεως (ἀπομονωμένον σύστημα)

(β) ὡς ἔχον δεδομένην τιμήν ὄγκου καί συνθέσεως καί εὐρισκόμενον εἰς θερμικήν ἰσορροπίαν μέ ἀποθήκην θερμότητος (κλειστόν σύστημα)

(γ) ὡς ἔχον δεδομένην τιμήν ὄγκου καί ὡς εὐρισκόμενον ἐν ἰσορροπία μέ ἀποθήκην θερμότητος καί ὅτι ἐπιτρέπει ἀνταλλαγὴν ὕλης (ἀνοικτόν σύστημα).

Ἡ μέση τιμή μιᾶς ἰδιότητος x ἐνός μακροσκοπικοῦ συστήματος εὐρισκομένου ἐν ἰσορροπία δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\bar{x} = \sum_i P_i x_i, \quad \sum_i P_i = 1 \quad (V.1)$$

P_i εἶναι ἡ πιθανότης τοῦ συστήματος νά εὐρεθῆ εἰς τήν κατάστασιν i . Τό ἐπόμενον βῆμα εἶναι νά ἴδωμεν ποῖαι τιμαί πρέπει νά ἀποδοθοῦν εἰς τό P_i διὰ τά διάφορα συστήματα. Εἰς τό σύστημα (α) ἡ ἰσορροπία ἀντιστοιχεῖ εἰς τό W_{\max} . Τό πρόβλημα τῆς εὐρέσεως μέσης τιμῆς ἐνός μακροσκοπικοῦ συστήματος

ανάγεται κατά Boltzmann εις τό πρόβλημα τῆς εὐρέσεως τῆς πλέον πιθανῆς τιμῆς.

Ἰδιαιτέρως ὁμως χρήσιμος εἶναι ἡ μέθοδος τοῦ "συνόλου" (Ensemble) τοῦ Gibbs, ἡ ἔννοια τοῦ ὁποίου δίδεται κατωτέρω.

θεωρήσωμεν ἕνα ἀριθμόν \mathcal{N} ὁμοίων συστημάτων, ἕκαστον τῶν ὁποίων ἀποτελεῖ ἕν ἀντίγραφον ἑνός πραγματικοῦ συστήματος. Ὅλα τὰ συστήματα εὐρίσκονται εἰς τήν αὐτήν μακροσκοπικήν (θερμοδυναμικήν) κατάστασιν ἀλλά ἕκαστον ἐξ αὐτῶν εἰς διαφόρους μικροκαταστάσεις. Ἡ συλλογή αὐτῶν τῶν συστημάτων καλεῖται "σύνολον". Ἐν σύνολον ἐξ ἀπομονωμένων συστημάτων μέ τήν αὐτήν ἐνέργειαν E εἰς τήν περιοχὴν μεταξύ E καί $E+\delta E$, ὄγκον V καί ἀριθμόν σωματίων N καλεῖται μικροκανονικόν σύνολον (microcanonical ensemble), σχ. (V.1).

N	N	N	N	N	N
V	V	V	V	V	V
E	E	E	E	E	E
N	N	N	N	N	N
V	V	V	V	V	V
E	E	E	E	E	E
N	N	N	N	N	N
V	V	V	V	V	V
E	E	E	E	E	E
N	N	N	N	N	N
V	V	V	V	V	V
E	E	E	E	E	E

σταθερά
ἀδιαβατικά
τοιχώματα

Σχ. (V.1)

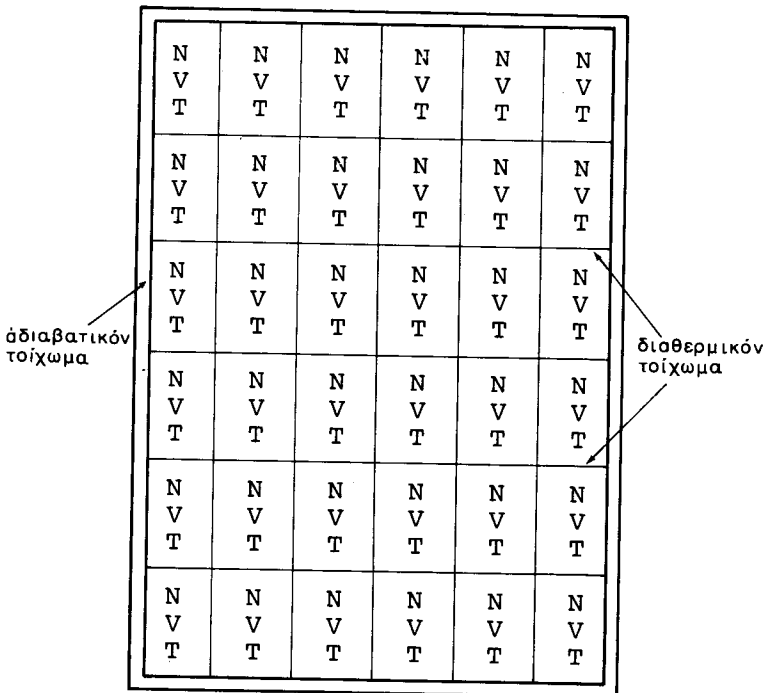
Ἡ κατάσταση ἰσορροπίας ἀντιστοιχεῖ εἰς τόν μέγιστον ἀριθμόν τῶν μικροκαταστάσεων $\Omega_{\max}(E, V, N)$. Δεχόμεθα τήν θεμελιώδη ἀρχήν ὅτι εἰς τήν ἰσορροπίαν ὄλαι αἱ κβαντικαί κατα-

στάσεις με την αúτην ενέργειαν, όγκον και άριθμόν σωματίων εúλει έξ ίσου πιθαναί. Η άρχή αúτη καλεúται άρχή τής a priori ίσης πιθανότητος. Έπομένως ή κατανομή πιθανότητος (μικροκανονική κατανομή) P_r , δηλαδή ή πιθανότης νά εúρεθῆ έν σύστημα τοú συνόλου είς τήν κατάστασιν r εúλει

$$P_r = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N)}, & \text{έάν } E_r = E_{\text{συστ}} \\ 0 & \text{έάν } E_r \neq E_{\text{συστ}} \end{cases} \quad (\text{V.2})$$

V. 2. Κανονικόν σύνολον

θεωρήσωμεν, ώς και προηγουμένως, έν σύνολον \mathcal{N} όμοίων συστημάτων τά όποια χωρίζονται διά διαθερμικών τοιχωμάτων, τά όποια έπιτρέπουν τήν άγωγήν θερμότητος αλλά όχι ύλης. Έκαστον σύστημα έχει τόν αúτόν σταθερόν όγκον V τόν αúτόν άριθμόν μορίων N και εúρίσκεται έντός άποθήκης θερμότητος είς θερμοκρασίαν T , σχ. (V.2). Τό σύνολον τοúτο τών συστημάτων



Σχ. (V.2)

καλεῖται "κανονικόν σύνολον" (canonical ensemble). Ἐφ' ὅσον ἕκαστον σύστημα τοῦ συνόλου εὐρίσκεται ἐντός ἀποθήκης θερμότητος εἰς θερμοκρασίαν T , τὰ ὑπόλοιπα $N-1$ συστήματα χρησιμεύουν ὡς ἀποθήκη θερμότητος δι' οἴονδήποτε σύστημα τοῦ συνόλου.

Ἐάν μετὰ τήν ἀποκατάστασιν τῆς θερμικῆς ἰσορροπίας τό κανονικόν σύνολον ἀπομονωθῆ θερμικῶς ἀποτελεῖ οὐσιαστικῶς ἓν ἀπομονωμένον σύνολον.

Πρέπει νά γίνῃ σαφῆς διάκρισις μεταξὺ τοῦ μακροσκοπικοῦ συστήματος καί τῶν συστημάτων τοῦ συνόλου. Τό μακροσκοπικόν σύστημα εἶναι τό φυσικόν ἀντικείμενον διὰ τό ὁποῖον ἐνδιαφερόμεθα. Συστήματα συνόλου εἶναι νοητόν δημιούργημα διὰ τήν χρησιμοποίησιν τῆς θεωρίας τῶν πιθανοτήτων. Μολονότι ὅλα τὰ συστήματα τοῦ συνόλου εἶναι ὅμοια ἀπό μακροσκοπικῆς πλευρᾶς, ἐν τούτοις δέν εἶναι ὅμοια ἐπί μοριακοῦ ἐπιπέδου, ὑπό τήν ἔννοιαν ὅτι ὑπάρχει ἓνας μέγας ἀριθμός μικροκαταστάσεων αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς δεδομένην μακροκατάστασιν. Τοῦτο ἄλλωστε ἀναμένεται διότι τρεῖς τιμαί N , V , T δέν ἐπαρκοῦν διὰ τήν "μικροσκοπικήν περιγραφὴν" τοῦ μακροσκοπικοῦ συστήματος.

Εἰς τήν ἰσορροπίαν ὅλα τὰ συστήματα τοῦ συνόλου ἔχουν τήν αὐτήν T ἀλλά ὄχι καί τήν αὐτήν ἐνέργειαν E , λόγω διακυμάνσεων περί μίαν μέσσην τιμήν \bar{E} . Τό πρόβλημα εἶναι ποῖαι τιμαί πιθανότητος P_i πρέπει νά ἀποδοθοῦν εἰς ἓν σύστημα τοῦ συνόλου. Εἰσάγομεν πρὸς τοῦτο τήν ἀρχήν: "Ἡ μέση χρονική τιμὴ μιᾶς ἰδιότητος ἐνός μακροσκοπικοῦ συστήματος εἶναι ἴση πρὸς τήν μέσσην τιμήν τῆς αὐτῆς ἰδιότητος τοῦ συνόλου". Τοῦτο ἰσχύει διὰ $N \rightarrow \infty$. Ἡ ἀρχὴ αὐτὴ μᾶς λέγει ὅτι δυνάμεθα νά ἀντικαταστήσωμεν τήν μέσσην χρονικήν τιμήν μιᾶς ἰδιότητος ἐνός μακροσκοπικοῦ συστήματος μέ τήν μέσσην τιμήν ἢ ὁποῖα προκύπτει ἐάν μετρήσωμεν ταυτοχρόνως τὰς τιμὰς τῆς αὐτῆς ἰδιότητος τῶν συστημάτων τοῦ συνόλου. Τό πλεονέκτημα τῆς μεθόδου Gibbs εἶναι ὅτι σχετίζεται μέ τήν κατανομήν πιθανότητος κατὰ τρόπον ἀμεσον.

Ἐκαστον σύστημα τοῦ συνόλου ἔχει ὠρισμένας ἐνεργειακάς καταστάσεις E_1, E_2, \dots, E_i . Ἡ πιθανότης P_i νά εὑρωμεν ἓν

σύστημα του συνόλου με ενέργειαν E_i εξαρτάται από την ενέργειαν της καταστάσεως αυτού

$$P_i = f(E_i) \quad (V.3)$$

θεωρήσωμεν ἓν δεύτερον σύστημα του συνόλου ἐντός του αυτού θερμοστάτου. Διὰ τό δεύτερον τοῦτο σύστημα θά ἔχωμεν, κατ' ἀναλογίαν,

$$P_k = f(E_k) \quad (V.4)$$

Ἐστω P_{ik} ἡ πιθανότης ὅτι τό πρῶτον σύστημα εὐρίσκεται εἰς τήν κατάστασιν i καί ὅτι τό δεύτερον (ταυτοχρόνως) εἰς τήν κατάστασιν k . Ἄρα ἡ σύνθετος πιθανότης P_{ik} εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς ὀλικῆς ἐνεργείας $E_i + E_k$ τῶν δύο συστημάτων:

$$P_{ik} = f(E_i + E_k) \quad (V.5)$$

Ἡ πιθανότης P_i νά εὐρίσκεται τό σύστημα i εἰς τήν κατάστασιν i εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιθανότητος νά εὐρίσκεται τό δεύτερον σύστημα εἰς τήν κατάστασιν k . Ἄρα

$$P_{ik} = P_i P_k \quad (V.6)$$

Ἐκ τῶν τριῶν προηγουμένων ἐξισώσεων ἔχομεν

$$f(E_i + E_k) = f(E_i) f(E_k) \quad (V.7)$$

Ἡ σχέσηις αὐτή καθορίζει τήν μορφήν τῆς κανονικῆς κατανομῆς:

$$f(E_i) f'(E_k) = f'(E_i + E_k)$$

καί

$$f(E_k) f'(E_i) = f'(E_i + E_k)$$

Ἄλλ' ἔφ' ὅσον αἱ E_i καί E_k εἶναι ἀνεξάρτητοι μεταβληταί, ἔχομεν

$$\frac{f'(E_i)}{f(E_i)} = \frac{f'(E_k)}{f(E_k)} = -\beta \quad (V.8)$$

Ἡ σταθερά β εἶναι κοινή διὰ τά δύο συστήματα.

Συνεπώς η κανονική κατανομή γράφεται

$$P_i = f(E_i) = Ae^{-\beta E_i} \quad (V.9)$$

Η ιδιότης η οποία είναι κοινή διά τά δύο συστήματα, λόγω της διαθερμικής έπαφης, είναι η θερμοκρασία, $\beta=1/kT$. Εάν δέν υπάρχει όριον είς τας τιμάς E_i τό β πρέπει νά περιορίζεται είς θετικές τιμάς καθ'όσον διά $E_i \rightarrow \infty$, $P_i \rightarrow 0$. Εάν E_{max} είναι πεπερασμένον, δέν υπάρχει λόγος διά νά περιορίζεται τό β είς θετικές τιμάς. Τοῦτο δίδει τήν δυνατότητα δι'άρνητικás θερμοκρασίας".

Έκ τής έξ. (V.9) καί τής συνθήκης κανονικοποιήσεως, $\sum P_i = 1$, έχομεν

$$A \sum_i e^{-\beta E_i} = 1 \quad (V.10)$$

Τό άθροισμα είς τήν έξ. (V.10) καλεΐται "κανονικόν" άθροισμα καταστάσεων ή συνάρτησις καταμερισμοῦ Q

$$Q(T, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (V.11)$$

Έπομένως

$$A = 1/Q$$

καί

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \quad (V.12)$$

Η συνάρτησις καταμερισμοῦ Q γράφεται καί

$$Q = \sum_i \Omega(E_i) e^{-\beta E_i} \quad (V.13)$$

όπου $\Omega(E_i)$ δ αριθμός τών κβαντικῶν καταστάσεων τής ιδιοτιμής E_i .

Η έξ. (V.12) άποτελεΐ τήν κανονικήν κατανομήν ή κατανομήν Boltzmann.

Συμπεραίνομεν συνεπώς ότι, δι'έν σύστημα έν θερμοκή ίσορροπία μέ άποθήκην θερμότητος, ή πιθανότης νά εύρεθῆ τοῦτο είς μίαν τών δυνατῶν καταστάσεων αὔτου είναι έκθετική συνάρτησις τής ένεργείας αὔτης τής καταστάσεως.

Άπό τήν συνάρτησιν καταμερισμοῦ Q δύνανται νά ύπολογισθοῦν όλαι αἱ θερμοδυναμικαί συναρτήσεις. Τό γεγονός ότι ή \bar{E} καί τό έργον $dW = \bar{p}dV$ έκφράζονται συναρτήσει τής συν-

επάγεται τήν σύνδεσιν μέ τόν δεύτερον θερμοδυναμικόν νόμον. Έργαζόμενοι καθ' όμοιον τρόπον ώς και είς τήν στατιστικήν Maxwell - Boltzmann (MB), διά ήμιστατικήν μεταβολήν, έχομεν

$$\begin{aligned} d \ln Q &= \sum_i \frac{\partial \ln Q}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} d\beta \\ &= \beta dW_{avT} - \bar{E} d\beta = \beta dW_{avT} - d(\beta \bar{E}) + \beta d\bar{E} \end{aligned}$$

και

$$d(\ln Q + \beta \bar{E}) = \beta (dW_{avT} + d\bar{E}) \equiv \beta dq_{avT}$$

Άρα

$$S \equiv k(\ln Q + \beta \bar{E}) \quad (V.14)$$

Έπειδή

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum P_i E_i, \quad \text{επειτα} \\ S &= k[\ln Q + \beta \sum_i P_i E_i] \\ &= k[\ln Q - \sum_i P_i \ln(P_i/Q)] \\ &= k[\ln Q - \ln Q(\sum_i P_i) - \sum_i P_i \ln P_i] \\ &= -k \sum_i P_i \ln P_i, \quad \sum_i P_i = 1 \quad (V.15) \end{aligned}$$

Ή έξ. (V.15) αποτελεί τόν γενικόν όρισμόν τής έντροπίας.

Ό ύπολογισμός τής έντροπίας άπαιτεί τήν γνώσιν τής συναρτήσεως καταμερισμού Q (άντί τοϋ $\ln \Omega$, έξ. V.33). Ό ύπολογισμός τής Q είναι σχετικώς εύκολος.

Ή συνάρτησις τής έλευθέρας ένεργείας $F = E - TS$ γράφεται

$$F = -kT \ln Q(T, V, N)$$

Έάν ή ένέργεια δύναται νά γραφή ώς άθροισμα όρων, έκαστος τών όποιών έξαρτάται άπό διακεκριμένον σύνολον κβαντικών άριθμών, τότε ή Q δύναται νά γραφή ώς γινόμενον παραγόντων. θεωρήσωμεν δύο συστήματα A και A' τά όποια άλληλεπιδροϋν άσθενώς. Ή ένέργεια τοϋ συνθέτου συστήματος έστω E_{rs}

$$E_{rs} = E_r + E_s' \quad (V.16)$$

Ή συνάρτησις καταμερισμού τοϋ συνθέτου συστήματος είναι

$$\begin{aligned}
 Q^{(\sigma)} &= \sum_{r,s} e^{-\beta E_{rs}} \\
 &= \sum_{r,s} e^{-\beta(E_r + E'_s)} = \sum_{r,s} e^{-\beta E_r} e^{-\beta E'_s} \\
 &= \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \right) \left(\sum_s e^{-\beta E'_s} \right) \\
 &= QQ' \quad (V.17)
 \end{aligned}$$

και

$$F^{(\sigma)} = F + F' \quad (V.18)$$

$$S^{(\sigma)} = S + S' \quad (V.19)$$

Αι έξ. (V.18), (V.19) αποδίδουν τό γεγονός ότι αι έκτατικά θερμοδυναμικά συναρτήσεις είναι προσθετικά.

Η διαδικασία εύρεσης της μέσης τιμής της ιδιότητας x , βάσει της σχέσεως $\bar{x} = \sum_i P_i x_i$, είναι νά χρησιμοποιήσωμεν τας τιμάς της P_i ότε θά έχωμεν:

1) Μέση τιμή ένεργείας \bar{E} :

$$\bar{E} = \sum_i P_i E_i = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (V.20)$$

Έπειδή

$$-\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{x,N} = -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_{x,N} = \frac{1}{Q} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

έπεται

$$\bar{E} \equiv E = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{x,N} \quad (V.21)$$

2) Μέση τιμή της γενικευμένης δυνάμεως \bar{X} :

Γνωρίζομεν έκ της κλασσικής θερμοδυναμικής ότι η θεμελιώδης έξίσωσις είς ένεργειακήν άπεικόνισιν είναι:

$$E = E(S, x_1, x_2, \dots)$$

Έπειδή

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i$$

όρα ισχύει

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}, \quad x_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i}$$

ήτοι

$$dE = TdS - \sum_i X_i dx_i$$

όπου X_i ή γενικευμένη δύναμις και x_i ή έκτατική μεταβλητή. Κατά ταύτα

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i e^{-\beta E_i}}{\sum e^{-\beta E_i}} = \frac{\sum_i \left(-\frac{\partial E_i}{\partial x} \right) e^{-\beta E_i}}{Q} \quad (V.22)$$

Άλλά

$$\begin{aligned} \sum_i e^{-\beta E_i} \left(-\frac{\partial E_i}{\partial x} \right) &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial Q}{\partial x} \end{aligned}$$

Άρα

$$\bar{X} = \frac{\sum \left(-\frac{\partial E_i}{\partial x} \right) e^{-\beta E_i}}{Q} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial x} \right)_{\beta, N} \quad (V.23)$$

Εάν ή γενικευμένη δύναμις είναι ή πίεσις P , τότε ή έκτατική μεταβλητή είναι ο όγκος V και ή προηγουμένη σχέση γράφεται:

$$\bar{P} \equiv P = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{\beta, N} \quad (V.24)$$

V. 3. Διακυμάνσεις εις τήν ενέργειαν

Είς τά μακροσκοπικά συστήματα σημασίαν έχει μόνον ή μέση τιμή μιᾶς ιδιότητος αὐτῶν. Ἐν σύστημα ἐν διαθερμικῇ ἐπαφῇ μέ ἀποθήκην θερμότητος ἔχει ὠρισμένην πιθανότητα νά εὐρεθῇ εἰς μίαν ἐνεργειακὴν κατάστασιν E_r , μολονότι ή μέση τιμή τῆς ἐνεργείας εἶναι \bar{E} .

Ἐάν κάποια ιδιότης τοῦ συστήματος ἀποκλίνη ἀπό τήν μέσην τιμήν λέγομεν ὅτι ἔχομεν διακυμάνσιν, τό μέγεθος τῆς ὁποίας ἀποτελεῖ μέτρον τῆς σταθερότητος τῶν θερμοδυναμικῶν ιδιοτήτων τοῦ ἐν ἰσορροπία συστήματος. Τό ἐρώτημα ἤδη εἶναι: ποία ή κατανομή τῆς πιθανότητος $P(E_r)$ περί τήν μέσην τιμήν \bar{E} ;

Εἰς μακροσκοπικά συστήματα αἱ ἐνεργειακαί στάθμαι E_r κεῖνται λίαν πλησίον μεταξύ των. Ἐπομένως ὁ ἀριθμός τῶν καταστάσεων $\Omega(E)dE$ εἰς τό διάστημα μεταξύ E καί $E+dE$ εἶναι

μεγάλος και δύναται νά θεωρηθῆ ὡς συνεχῆς συνάρτησις τῆς E . Ἐπομένως τὸ ἄθροισμα εἰς τὴν συνάρτησιν καταμερισμοῦ δύναται νά ἀντικατασταθῆ ἀπὸ ὀλοκλήρωμα καὶ θά ἔχωμεν

$$Q = \sum_r \Omega(E_r) e^{-\beta E_r} = \int e^{-\beta E} \Omega(E) dE \quad (V.25)$$

Ἄρα ἡ πιθανότης ὅτι τὸ σύστημα θά ἔχη ἐνέργειαν εἰς αὐτὴν τὴν περιοχὴν εἶναι

$$P(E) dE = \frac{1}{Q} \Omega(E) e^{-\beta E} dE \quad (V.26)$$

Δι' ἰδανικὸν μονατομικὸν ἀέριον ἔχομεν

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Ἐπομένως αἱ καταστάσεις μὲ ἐνέργειαν ἴσῃ ἢ μικροτέραν τῆς E πρέπει νά ἰκανοποιοῦν τὴν συνθήκην

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \geq R^2 \quad (V.27)$$

Ὁ ἀριθμὸς τῶν καταστάσεων αὐτῶν εἶναι, κατὰ τὰ γνωστὰ, ἴσος πρὸς τὸ $1/8$ τοῦ ὄγκου σφαίρας ἀκτῖνος R :

$$\frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{L}{\pi \hbar} \right)^3 (2mE)^{3/2} \quad (V.28)$$

Διὰ N μόρια μονατομικοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ὁ ἀριθμὸς τῶν καταστάσεων $\Phi(E)$ μὲ ἐνέργειαν ἴσῃ ἢ μικροτέραν τῆς E εἶναι

$$\Phi(E) = CE^{\frac{3}{2}N} \quad (V.29)$$

ὅπου τὸ C ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰ V καὶ N .

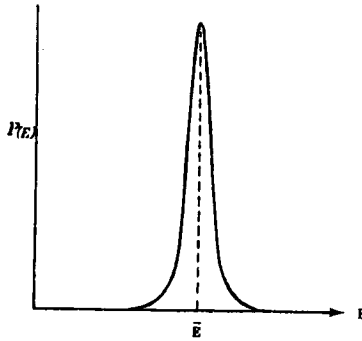
Ἐπομένως

$$\begin{aligned} \Omega(E) dE &= \Phi(E+dE) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE} dE \\ &= BE^{\frac{3}{2}N-1} dE \end{aligned} \quad (V.30)$$

Κατὰ ταῦτα ἡ ἐξ. (V.26) γράφεται

$$P(E) dE = B e^{-\beta E} E^{\frac{3}{2}N-1} dE \quad (V.31)$$

Ἡ $\Omega(E)$ εἶναι ταχέως ἀξανομένη συνάρτησις τοῦ E . Ὁ παράγων Boltzmann ἐλαττοῦται ἐκθετικῶς μέ ἀύξησιν τῆς ἐνεργείας. Τό γινόμενον τῶν δύο παραγόντων ἔχει ὄξύ μέγιστον εἰς \bar{E} ὡς δεικνύεται εἰς τό σχ. (V.3).



Σχ. (V.3)

Ἡ διακύμανσις τῆς E χαρακτηρίζεται ἀπό τήν τυπικὴν ἀπόκλι-
σιν

$$\sqrt{\overline{\delta E^2}} = \left[\overline{(E - \bar{E})^2} \right]^{1/2}$$

Ἡ $\overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2 - 2E\bar{E} + (\bar{E})^2} = \overline{E^2} - (\bar{E})^2$ εἶναι θετικὴ ποσότης.

Ἐάν παραγωγίσωμεν τήν σχέσιν

$$\bar{E} \sum_i e^{-E_i/kT} = \sum_i E_i e^{-E_i/kT}$$

ὡς πρὸς T καὶ διαιρέσωμεν διὰ τῆς Ω εὐρίσκομεν

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{N,V} + \frac{\bar{E}}{QkT^2} \sum_i E_i e^{-E_i/kT} = \frac{1}{QkT^2} \sum_i E_i^2 e^{-E_i/kT}$$

εἴτε

$$\overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{\delta E^2} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = kT^2 C_V$$

Ἐκ τῆς ἀρχῆς τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας γνωρίζομεν ὅτι

$$C_V = \nu(kN) \quad \text{καὶ} \quad \bar{E} = \nu(NkT)$$

Ἄρα

$$\frac{\sqrt{\overline{\delta E^2}}}{\bar{E}} = \frac{(kT^2 C_V)^{1/2}}{\bar{E}} = (\nu N)^{-1/2}$$

Εἰς τήν περίπτωσιν ἰδανικοῦ μονατομικοῦ ἀερίου ἔχομεν $C_V = \frac{3}{2} Nk$ καὶ

$$\frac{\sqrt{\delta E^2}}{\bar{E}} = \left(\frac{2}{3N} \right)^{1/2} \quad (\text{V.32})$$

Ευρίσκομεν συνεπώς ότι η σχετική διακύμανσις τῆς ἐνεργείας μακροσκοπικοῦ συστήματος ἐν διαθερμικῇ ἐπαφῇ μὲ ἀποθήκην θερμότητος εἶναι πολὺ μικρά. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν δὲν λαμβάνονται ἄλλαι τιμαὶ ἐκτός τῆς \bar{E} . Τοῦτο ἰσχύει καὶ διὰ τὰς ἄλλας ἰδιότητας.

Εἰς τὸ μικροκανονικὸν σύνολον ἔχομεν $P_i = 1/\Omega(E, V, N)$ καὶ ἄρα βάσει τῆς ἐξ. (V.15)

$$S(E, V, N) = -k \sum \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \ln \frac{1}{\Omega(E, V, N)} = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (\text{V.33})$$

Καταλήγομεν ἐπομένως εἰς τὸν στατιστικὸν ὀρισμὸν τῆς ἐντροπίας κατὰ Boltzmann.

Ἐφ' ὅσον ἡ ἐντροπία ἀπομονωμένου συστήματος ὠρισμένης ἐνεργείας E εἶναι $S = k \ln \Omega(E, V, N)$, ἡ συνάρτησις τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας γράφεται

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln \Omega(E, V, N) + E \\ &= -kT \ln [\Omega(E, V, N) e^{-E/kT}] \end{aligned} \quad (\text{V.34})$$

ὅπου ἡ θερμοκρασία $T = (\partial S / \partial E)_V^{-1}$ καθορίζεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν

$$\frac{1}{T} = k \frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial E} \quad (\text{V.35})$$

Ἡ συνάρτησις τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας F διὰ σύστημα ἐν ἐπαφῇ μὲ ἀποθήκην θερμότητος εἰς θερμοκρασίαν T εἶναι

$$F = -kT \ln Q(T, V, N)$$

Εἰς μακροσκοπικὰ συστήματα τὸ ἄθροισμα εἰς τὴν ἐξ. (V.25) δύναται νὰ ἀντικατασταθῇ ἀπὸ ὀλοκλήρωμα ὅτε θὰ ἔχωμεν

$$F = -kT \ln \left[\int_0^\infty \Omega(E) e^{-E/kT} dE \right] \quad (\text{V.36})$$

Ἡ συνάρτησις $\Omega(E) e^{-E/kT}$ ἐντὸς τοῦ ὀλοκληρώματος ἔχει μεγί-

στην τιμήν όταν

$$\frac{\partial}{\partial E} [\Omega(E) e^{-E/kT}] = 0 \quad (V.37)$$

Αι έξ. (V.34) και (V.36) διαφέρουν κατά τουτο, ότι δηλαδή η έξ. (V.36) δίδει την F ως -kT επί τον λογάριθμον του ολοκληρώματος και η έξ. (V.34) δίδει την F ως -kT επί τον λογάριθμον της μεγίστης τιμής της ολοκληρωτέας συναρτήσεως. Η έξ. (V.36) δίδει την τιμήν της F συστήματος έν διαθερμική έπαφή μέ αποθήκην θερμότητας, η θερμοκρασία της οποίας είναι τοιαύτη ώστε η μέση τιμή της ένεργείας του συστήματος \bar{E} είναι η αύτή μέ εκείνην η οποία έχρησιμοποιήθη εις την έξ. (V.34). Είς μακροσκοπικά συστήματα η τιμή του λογαρίθμου του ολοκληρώματος και η μέγιστη τιμή της συναρτήσεως $\Omega(E) e^{-E/kT}$ αυτού είναι πρακτικώς ίσαι.

*Έν μακροσκοπικόν σύστημα μέ σταθεράν $C_V = nk$, $n \equiv vN$ έχει ένεργειαν

$$E = nkT \quad (V.38)$$

$$S = \int_0^T C_V d \ln T = nk \ln T$$

*Από την σχέσιν $S = k \ln \Omega$ έχομεν $\Omega = e^{S/k}$ και άρα βάσει της έξ. (V.38)

$$\Omega(E) = \alpha E^n \quad (V.39)$$

όπου α σταθερά.

*Επομένως

$$Q(N, V, T) = \int_0^\infty \alpha E^n e^{-E/kT} dE = \alpha (kT)^{n+1} n! \quad (V.40)$$

και η F, διά χρησιμοποίησεως της προσεγγιστικής σχέσεως Stirling διά τό $n!$, καθίσταται

$$F = -kT(n \ln nkT - n + \ln \alpha + \ln kT) \quad (V.41)$$

*Η έξ. (V.34) έξ άλλου δίδει

$$F = -kT [n \ln nkT - n + \ln \alpha] \quad (V.42)$$

Ἡ διαφορά μεταξύ τῶν ἐξ. (V.41) καί (V.42) εἶναι μόνον ὁ ὅρος $\ln kT$ ἀλλά διὰ σύστημα τό ὁποῖον περιέχει ἕν γραμμομόριον μορίων ὁ ἀριθμός n εἶναι τῆς τάξεως 10^{23} . Εἰς τήν περίπτωση αὐτήν εἶναι σαφές ὅτι αἱ ἐξ. (V.41) καί (V.42) ἐλάχιστα διαφέρουν ἀριθμητικῶς.

Τά ἀποτελέσματα τοῦ κεφαλαίου τούτου δυνάμεθα νά συνοψίσωμεν ὡς ἐξῆς:

α) Ἡ ἔντροπία συστήματος ἐν διαθερμικῇ ἐπαφῇ μέ ἀποθήκην θερμότητος εἰς θερμοκρασίαν T ὁρίζεται ὡς συνάρτησις τῶν T, V, N

$$S(T, V, N) = k \ln Q(T, V, N) + \frac{\bar{E}}{T} \quad (V.43)$$

καί ἡ S ἀπομονωμένου συστήματος ὁρίζεται ὡς συνάρτησις τῶν E, V, N

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N)$$

β) Ἐπειδή ἡ E συστήματος ἐν διαθερμικῇ ἐπαφῇ μέ ἀποθήκην θερμότητος εἰς θερμοκρασίαν T ἰσοῦται πρός τήν \bar{E} , ἔπεται ὅτι ἡ ἔντροπία τοῦ συστήματος αὐτοῦ ἰσοῦται πρός τήν ἔντροπιαν ἀπομονωμένου συστήματος μέ ἐνέργειαν ἴσην πρός τήν μέσην τιμήν ἐνεργείας \bar{E} τοῦ συστήματος εἰς θερμοκρασίαν T :

$$S(T, V, N) = k \ln \Omega(\bar{E}, V, N) \quad (V.44)$$

γ) Εἰς ἀπομονωμένον σύστημα διὰ τήν στατιστικὴν περιγραφὴν τοῦ συστήματος χρησιμοποιεῖται τό στατιστικόν βᾶρος $\Omega(E, V, N)$, καί διὰ τήν θερμοδυναμικὴν περιγραφὴν ἡ ἔντροπία τῆ βοηθεία τῆς ἐξισώσεως Boltzmann

$$S = k \ln \Omega(E, V, N)$$

Εἰς σύστημα ἐν διαθερμικῇ ἐπαφῇ μέ ἀποθήκην θερμότητος διὰ τήν στατιστικὴν περιγραφὴν χρησιμοποιεῖται ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ $Q(T, V, N)$, καί ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς αὐτήν θερμοδυναμικὴ συνάρτησις εἶναι ἡ ἐλευθέρη ἐνέργεια F ,

$$F(T, V, N) = -kT \ln Q(T, V, N)$$

Όλοι δέ αι θερμοδυναμικαί καταστατικαί ιδιότητες είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας. Έν πάση περιπτώσει ή επιλογή των ανεξαρτήτων μεταβλητών ενός συστήματος εξαρτάται εκ των επιβαλλομένων συνθηκών.

δ) Από την συνάρτησιν καταμερισμού $Q = \sum_i \Omega(E_i) e^{-\beta E_i}$ προκύπτει ότι διά $\beta \rightarrow \infty$, ήτοι διά $T \rightarrow 0$, σημασίαν έχουν μόνον οι όροι μέ την μικροτέραν τιμήν ενέργειας, δηλαδή αι καταστάσεις Ω_0 αι οποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς την θεμελιώδη ἐνέργειαν E_0 .

Άρα ἔχομεν

$$Q \rightarrow \Omega_0 e^{-\beta E_0} \quad \text{διά} \quad T \rightarrow 0$$

Εἰς τό ὄριον τοῦτο $\bar{E} \rightarrow E_0$ καί

$$S \rightarrow k[(\ln \Omega_0 - \beta E_0) + \beta E_0] = k \ln \Omega_0, \quad T \rightarrow 0 \quad (\text{V.45})$$

Ἐπομένως καταλήγομεν εἰς την στατιστικὴν ἔκφρασιν τοῦ τρίτου θερμοδυναμικοῦ νόμου.

V. 4. Ἀρνητικὴ θερμοκρασία

Γνωρίζομεν ἤδη ὅτι εἰς ἓν σύστημα ἔχομεν τούς δονητικούς κλπ βαθμούς ἐλευθερίας μέ την ἀντίστοιχον $E_{\delta\sigma\nu}$, $S_{\delta\sigma\nu}$ κλπ. Δεχόμεθα ὅτι μεταξύ των διαφόρων βαθμῶν ἐλευθερίας ὑπάρχει ἀσθενής ἀλληλεπίδρασις ὥστε νά εἶναι δυνατή ή ἀποκατάστασις τῆς ἰσορροπίας.

Ἀπό την σχέσιν

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (\text{V.46})$$

προκύπτει ὅτι ἐφ' ὅσον ή $\Omega(E)$ εἶναι αὔξουσα συνάρτησις τῆς E θά ἔχωμεν $\beta > 0$ ή $T > 0$. Θεωρήσωμεν σύστημα μαγνητικῶν διπόλων μέ μαγνητικὴν ροπήν μ ἐντός μαγνητικοῦ πεδίου. Ἐάν τό σπῖν τοῦ διπόλου εἶναι $I = \frac{1}{2}$, ἐντός τοῦ πεδίου \mathcal{B} ἔχομεν $2I+1=2$ καταστάσεις μέ ἐνέργειαν $\pm \mu \mathcal{B}$. Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ τοῦ διπόλου εἶναι

$$f(T, \mathcal{B}) = e^x + e^{-x} = 2 \cosh x, \quad x \equiv \beta \mu \mathcal{B}$$

Εάν έχωμεν N δίπολα καί έξ αúτων n εἶναι παράλληλα πρὸς τήν διεύθυνσιν τοῦ \mathcal{B} , τά $N-n$ θά έχουν αντίθετον κατεύθυνσιν καί έπομένως

$$E = -n\mu\mathcal{B} + (N-n)\mu\mathcal{B} = \mu\mathcal{B} (N-2n)$$

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (V.47)$$

$$S = k [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]$$

ὅπου έχρησιμοποιήθη ἡ σχέσηις Stirling.

Ἡ θερμοκρασία δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\mathcal{B}, N}$$

Ἄρα

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E} = \left[k \ln \frac{N-n}{n} \right] \cdot \left[\frac{-1}{2\mu\mathcal{B}} \right]$$

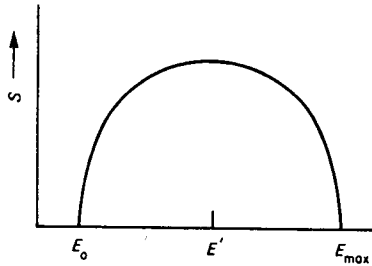
εἶτε

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} = \frac{1}{2\mu\mathcal{B}} \ln \frac{n}{N-n} \quad (V.48)$$

Ἐκ τῆς έξ. (V.48) προκύπτει ὅτι $T \geq 0$ διά $n \geq \frac{1}{2}N$, καί $T = \infty$ διά $n = N/2$.

Ἄλλά εἰς τήν έξ. (V.47) παρατηροῦμεν ὅτι καταστάσεις ἀρνητικῆς θερμοκρασίας ($n < N/2$) έχουν μεγαλύτεραν ἐνέργειαν ἀπό καταστάσεις θετικῆς θερμοκρασίας. Ἐπομένως ἡ ἀρνητικῆ θερμοκρασία εἶναι θερμοτέρα ἀπό τήν $T = \infty$. Εἶναι προφανές ὅτι μία κατάστασις ἀρνητικῆς θερμοκρασίας δέν δύναται νά ἐπιτευχθῆ κατά τόν συνήθη τρόπον, δηλαδή διά τῆς τοποθετήσεως τοῦ συστήματος ἐντός λουτροῦ θερμότητος. Ἐξετάζοντες τήν έξ. (V.46) παρατηροῦμεν ὅτι διά νά έχωμεν $T < 0$ πρέπει τό $\Omega(E)$ νά εἶναι φθίνουσα συνάρτησις τῆς E . Τοῦτο δύναται νά συμβῆ εἰάν τό φάσμα τῶν σταθμῶν ἐνεργείας εἶναι πεπερασμένον Ἡ περίπτωσις αúτῆ ἐμφανίζεται ὅταν λαμβάνομεν ὑπ' ὄψιν μόνον τούς βαθμούς ἐλευθερίας σπίν ἐνός συστήματος. Ἐν σύστημα σπίν εἰς τό ὁποῖον ἡ ἰσορροπία μεταξú αúτου καί τοῦ πλέγματος ἀποκαθίσταται βραδέως καί ὑπόκειται εἰς ἀσθενῆ ἀλληλεπίδρασιν σπίν-σπίν, ὁδεύει πρὸς τήν κατάστασιν ἐσωτερικῆς ἰσορροπίας κατά τρόπον ἀποδιδόμενον ἀπό τήν κατανομήν

Boltzmann ή οποία ορίζει την θερμοκρασίαν σπίν του συστήματος. Αύξεις της ενέργειας τείνει να προσανατολίση τά σπίν αντίθετως προς τό πεδίου και τό σύστημα οδηγείται προς κατάστασιν μεγαλυτέρας τάξεως και ή έντροπία έλαττοῦται, σχ. (V.4).



Σχ. (V.4)

Διά $E_0 < E < E'$ ή $T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1}$ είναι θετική και διά $E' < E < E_{\max}$ ή T είναι αρνητική.

Διά να έπιτευχθή $T < 0$ πρέπει να έχωμεν σύστημα με πεπερασμένον αριθμόν σταθμών ενέργειας ώστε να είναι δυνατόν να υπάρξουν περισσότερα σωματία εις τάς ανωτέρας στάθμας από τάς κατωτέρας. Πειράματα nmr επί κρυστάλλων LiF έδειξαν ότι δυνάμεθα να έχωμεν καταστάσεις σπίν των πυρήνων αι οποϊαι συμπεριφέρονται ως εάν ήσαν εις αρνητικές θερμοκρασίας. Έάν τό μαγνητικόν πεδίου αντιστραφῆ εις χρόνον μικρόν έν σχέσει προς την συχνότητα μεταπτώσεως Lamor ($\sim 0,2\mu\text{s}$ εις 10kG), τά σπίν δέν δύναται να παρακολουθήσουν τό πεδίου και τά περισσότερα, ως αντιπαράλληλα, έχουν μεγαλυτέραν ενέργειαν και ή κατανομή της ενέργειας, ή οποία χαρακτηρίζεται από αρνητικήν θερμοκρασίαν σπίν, αποκαθίσταται με χρόνον αποκαταστάσεως ~ 15 sec.

V. 5. Μεγάλο κανονικόν σύνολον

Εις τό μικροκανονικόν σύνολον είδομεν ότι έχομεν ώρισμένην ενέργειαν E , ώρισμένον όγκον V και ώρισμένον αριθμόν σωματιών. Η κατάσταση εις ισορροπία αντιστοιχεί εις την μεγίστην τιμήν του στατιστικού βάρους (αριθμού κβαντικών καταστάσεων) $\Omega(E, V, N)$.

Ἡ στατιστικὴ περιγραφή τοῦ συστήματος γίνεται συναρτήσῃ τῆς $\Omega(E, V, N)$ ἢ ὁποῖα ὀδηγεῖ εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν περιγραφὴν αὐτοῦ συναρτήσῃ τῆς ἔντροπίας διὰ τῆς ἐξισώσεως Boltzmann

$$S = k \ln \Omega(E, V, N)$$

Ἀλλὰ ἡ χρησιμοποίησις ἀπομονωμένου συστήματος, μολονότι παρέχει τὴν δυνατότητα τῆς ἀποκαταστάσεως τῆς ἰσορροπίας, εἶναι περιωρισμένης ἀξίας διὰ διαφόρους λόγους. Κατ'ἀρχὴν ἔχομεν τὴν δυσκολίαν τοῦ ὑπολογισμοῦ τῆς τιμῆς $\Omega(E, V, N)$. Δεύτερον ἡ μελέτη ἑνὸς συστήματος ἀπαιτεῖ τὴν δυνατότητα μεταβολῆς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν αὐτοῦ καὶ τρίτον ὁ δεύτερος νόμος τῆς θερμοδυναμικῆς συνδέεται μὲ συνθήκας μεταφορᾶς ἑνεργείας καὶ τοῦτο ἀπαιτεῖ τουλάχιστον τὴν ὑπαρξιν δύο σωματίων.

Εἰς κλειστὸν σύστημα ὀρισμένου ὄγκου V , καὶ ἀριθμοῦ σωματίων N ἐν ἰσορροπία μὲ ἀποθήκην θερμότητος θερμοκρασίας T , ἡ στατιστικὴ καὶ θερμοδυναμικὴ περιγραφή δίδεται, ὡς εἶδομεν, ὑπὸ τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ $Q(T, V, N)$ διὰ τῆς ὁποίας δύνανται νὰ ἀποδοθοῦν ὅλαι αἱ καταστατικαὶ συναρτήσεις. Οὕτως ἀναφέρεται ἡ εὐκόλος εἰς ἀπομνημόνευσιν σχέσις μεταξὺ τῆς ἐλευθέρως ἑνεργείας F καὶ Q

$$F = -kT \ln Q(T, V, N) \quad (V.49)$$

Εἶδομεν ὅτι εἰς ἕν τοιοῦτον σύστημα ἡ ἑνέργεια δέν εἶναι σταθερά ἀλλὰ ἔχομεν διακυμάνσεις αὐτῆς. Εἰς ἕν μακροσκοπικὸν σύστημα αἱ διακυμάνσεις αὐταὶ εἶναι ἐξαιρετικῶς μικραὶ ὥστε ἡ ἑνέργεια τοῦ συστήματος νὰ ἔχη ὀρισμένην τιμὴν. Συνεπῶς, ἀναφερόμενοι εἰς τὰς ιδιότητες τοῦ συστήματος, δέν ἔχει σημασίαν ἐάν θεωρήσωμεν τὸ σύστημα ὡς ἔχον ὀρισμένην ἑνέργειαν, δηλαδὴ ἀπομονωμένον, ἢ ὡς ἔχον ὀρισμένην θερμοκρασίαν (ἐν ἰσορροπία μὲ ἀποθήκην θερμότητος).

Εἰς ἀνοικτὸν σύστημα δεδομένου ὄγκου V καὶ ἐν ἰσορροπία μὲ ἀποθήκην θερμότητος καὶ ὕλης (π.χ. μέσω ἡμιπερατῆς μεμβράνης) ὁ ἀριθμὸς τῶν σωματίων N τοῦ συστήματος δέν εἶ-

ναι σταθερός. Έν ίσορροπία τόσο η ενέργεια E όσο και ο αριθμός των σωματιών N υφίστανται διακυμάνσεις αλλά, ως θα ίδωμεν, αι διακυμάνσεις του N είναι άμελητέαι. Τά αναφερόμενα τρία είδη συστημάτων επιτρέπουν τρεις διαφόρους περιγραφές. Διά τό άπομονωμένον σύστημα έχομεν τάς ανεξαρτήτους μεταβλητάς E, V, N , διά τό κλειστόν σύστημα (έν ίσορροπία μέ άποθήκην θερμότητας) τάς ανεξαρτήτους μεταβλητάς T, V, N και διά τό άνοικτόν σύστημα τάς ανεξαρτήτους μεταβλητάς T, V, μ .

Η στατιστική και θερμοδυναμική περιγραφή του άνοικτου συστήματος γίνεται διά της μεγάλης συναρτήσεως καταμερισμού $Z(T, V, \mu)$ και του μεγάλου δυναμικού Ω τά όποια συνδέονται διά της σχέσεως

$$\Omega = -kT \ln Z(T, V, \mu) \quad (V.50)$$

V. 6. Μεγάλη συνάρτησις καταμερισμού

Θεωρήσωμεν σύστημα A έν έπαφή μέ άποθήκην θερμότητας και ύλης A' μετά των όποιων δύναται νά άνταλλάσση όχι μόνον ενέργειαν αλλά και ύλην. Τό σύνθετον σύστημα είναι άπομονωμένον.

Τό σύστημα A δέν έχει ώρισμένην ενέργειαν, όγκον και αριθμόν σωματιών. Σταθερά είναι η όλική ενέργεια του συνθέτου συστήματος E_0 , ο όγκος αυτού V_0 και ο αριθμός των σωματιών N_0 . Διά δεδομένην τιμήν N και V τό σύστημα A δύναται νά έχη διαφόρους καταστάσεις τάς όποιας διατάσσομεν κατ'αύξουσαν σειράν ενεργείας

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_j \leq \dots$$

Τό έρώτημα είναι: ποία η πιθανότης νά εϋρωμεν τό σύστημα των N σωματιών εις την κατάστασιν j η όποία χαρακτηρίζεται από την ενέργειαν E_j ; Όταν τό σύστημα A ευρίσκεται εις την κατάσταση j η άποθήκη (σύστημα A') έχει ενέργειαν $E_0 - E_j$, συνίσταται από $N_0 - N$ σωματια και κατέχει όγκον $V_0 - V$. Έστω $\Omega'(E_0 - E_j, V_0 - V, N_0 - N)$ τό στατιστικόν βάρος του συστήματος A' .

Ἡ πιθανότης νά εὑρωμεν τό σύστημα A εἰς τήν κατάστασιν j εἶναι ἀνάλογος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μικροκαταστάσεων τοῦ συστήματος A' αἱ ὁποῖαι εἶναι συμβιβασταί πρός τήν j , ἥτοι

$$P(N, E_j, V) = \text{const } \Omega'(E_0 - E_j, V_0 - V, N_0 - N) \quad (\text{V.51})$$

Ἐφ' ὅσον τό σύστημα A εἶναι πολύ μικρόν ἐν σχέσει πρός τό A' , $N \ll N_0$, $E_j \ll E_0$, $V \ll V_0$, ἀναπτύσσομεν κατά Taylor τήν συνάρτησιν $\ln \Omega'(E_0 - E_j, V_0 - V, N_0 - N)$ περί τήν E_0, N_0, V_0 καί λαμβάνομεν

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(E_0 - E_j, V_0 - V, N_0 - N) &= \ln \Omega'(E_0, N_0, V_0) - \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E_0} \right) E_j \\ &- \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N_0} \right) N - \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial V_0} \right) V \\ &+ \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial N_0^2} (-N)^2 + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \ln \Omega'}{\partial N_0 \partial E_j} (-N) (-E_j) + \dots \quad (\text{V.52}) \end{aligned}$$

Ἐπειδή $E_j \ll E_0$, $V \ll V_0$, $N \ll N_0$, οἱ ἀνωτέρας τάξεως ὅροι παραλείπονται.

Αἱ πρώται παράγωγοι τοῦ $\ln \Omega'$ εἶναι ὁμογενεῖς συναρτήσεις μηδενικῆς τάξεως

$$\alpha \equiv \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N_0}, \quad \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E_0}, \quad \gamma \equiv \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial V_0} \quad (\text{V.53})$$

Αἱ τρεῖς παράμετροι α, β, γ περιγράφουν ἐντατικῶς μεταβλητάς τῆς ἀποθήκης A' , ἥτοι β εἶναι ἡ σταθερά παράμετρος τῆς θερμοκρασίας τῆς ἀποθήκης, $\beta = 1/kT$, $\mu = -\alpha kT$ τό χημικόν δυναμικόν καί $P = kT\gamma$ ἡ πίεσις αὐτῆς. Ἐφ' ὅσον τό σύνθετον σύστημα εἶναι ἐν ἰσορροπία, αἱ προηγούμεναι σχέσεις δίδουν τήν θερμοκρασίαν, τό χημικόν δυναμικόν καί τήν πίεσιν τοῦ συστήματος A.

Ἄρα ἡ ἐξ. (V.52) γράφεται

$$\Omega'(E_0 - E_j, N_0 - N, V_0 - V) = \Omega'(E_0, N_0, V_0) e^{-\beta E_j - \alpha N - \gamma V} \quad (\text{V.54})$$

καί

$$P(N, E_j, V) = C' e^{-\beta E_j - \alpha N - \gamma V} \quad (\text{V.55})$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή ἀποτελεῖ τήν βασικήν σχέσιν τῆς πιθανότητος.

Ἐάν τὸ σύστημα ἔχη σταθερόν ὄγκον V , σταθερόν ἀριθμόν σωματίων N καί μεταβάλλεται, λόγω τῆς διαθερμικῆς ἐπαφῆς, μόνον ἡ E_j καταλήγομεν εἰς τήν κανονικὴν κατανομήν, ἥτοι τήν κατανομήν Boltzmann, ἐξ. (V.12). Ἐάν διατηρηθῆται ὁ ὄγκος V σταθερός ἀλλὰ ἐπιτρέπεται ἡ ἀνταλλαγὴ ὕλης καί ἐνεργείας μετὰ τῆς ἀποθήκης καταλήγομεν εἰς τήν μεγάλην κανονικὴν κατανομήν. Εἰς τήν δευτέραν περίπτωσιν, ἡ ἐξ. (V.55) γράφεται

$$P(N, E_j) = C e^{\beta(\mu N - E_j)} \quad (V.56)$$

καί ἄρα

$$P(N, E_j) = \frac{e^{\beta(\mu N - E_j)}}{Z} \quad (V.57)$$

ὅπου

$$Z \equiv Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_j e^{\beta(\mu N - E_j)}$$

εἶτε

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N, j} e^{\beta(\mu N - E_j)} \quad (V.58)$$

ἡ μεγάλη συνάρτησις καταμερισμοῦ τοῦ συστήματος.

Ἡ ἐξ. (V.57) καλεῖται μεγάλη κανονικὴ κατανομή. Ἐν σύνολον συστημάτων κατανεμημένων συμφώνως πρὸς αὐτήν τήν κατανομήν καλεῖται μεγάλο κανονικόν σύνολον. Εἰς τὸ σύνολον τοῦτο ὄχι μόνον ἕκαστον σύστημα διαφέρει ὡς πρὸς τήν ἐνέργειαν ἀλλὰ καί ὡς πρὸς τὸν ἀριθμόν τῶν σωματίων. Διὰ τοῦτο μόνον αἱ μέσαι τιμαί δύνανται νά καθορισθοῦν. Μία μικροκατάστασις εἰς τὸ μεγάλο κανονικόν σύνολον καθορίζεται ἀπὸ τὸν ἀριθμόν τῶν σωματίων N τοῦ συστήματος καί τῶν κβαντικῶν καταστάσεων αὐτοῦ $1, 2, \dots, j$ καί αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἐνέργειαν $E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_j$. Συνεπῶς εἰς τήν ἰσορροπίαν ἡ κατανομή πιθανότητος πρέπει νά ικανοποιῆ τὰς ἀκολουθούσας ἀπαιτήσεις:

$$\left. \begin{aligned} S &= -k \sum_{N, j} P(N, E_j) \ln P(N, E_j) \\ \sum_{N, j} P(N, E_j) &= 1, \quad \sum_{N, j} P(N, E_j) E_j = \bar{E}, \quad \sum_{N, j} P(N, E_j) N = \bar{N} \end{aligned} \right\} \quad (V.59)$$

ὅπου \bar{E}, \bar{N} καί S συνδέονται μέ τὰς συνήθεις θερμοδυναμικὰς συναρτήσεις.

Ἡ μεγάλη συνάρτησις καταμερισμοῦ εἶναι τὸ ἄθροισμα πᾶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ $Q(T, V, N)$ διὰ σύνολα μὲ μεταβλητὸν ἀριθμὸν σωματίων.

Συνεπῶς τὴν ἐξ. (V.58) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q(T, V, N) e^{\beta \mu N} \quad (V.60)$$

ὅπου

$$Q(T, V, N) = \sum_j e^{-E_j/kT}$$

Ἡ ἐξ. (V.59) δύναται νὰ γραφῆ

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{N, j} P(N, E_j) \ln P(N, E_j) \\ &= -k \sum_{N, j} P(N, E_j) [\beta \mu N - \beta E_j - \ln Z] \\ &= k \ln Z - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{\bar{E}}{T} \end{aligned} \quad (V.61)$$

Τὸ μεγάλο δυναμικὸν Ω ὁρίζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$\Omega \equiv \Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z(T, V, \mu) = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} \quad (V.62)$$

Συγκρίνοντας μὲ τὴν σχέσηιν

$$F = -kT \ln Q(T, V, N) = \bar{E} - TS$$

παρατηροῦμεν ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν συστημάτων μὲ μεταβλητὸν ἀριθμὸν σωματίων ἢ συνάρτησις καταμερισμοῦ ἀντικαθίσταται ἀπὸ τὴν μεγάλην συνάρτησιν καταμερισμοῦ, καί ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια F ἀπὸ τὸ μεγάλο δυναμικὸν Ω .

Ὡς γνωστὸν διὰ μίαν φάσιν καί μὲ μίαν γεωμετρικὴν παράμετρον x ἔχομεν

$$dF = -SdT - Xdx + \sum \mu_i dN_i$$

καί βάσει τοῦ θεωρήματος Euler διὰ δεδομένην T

$$F = x \frac{\partial F}{\partial x} + \sum_i N_i \frac{\partial F}{\partial N_i} = -Xx + \sum_i N_i \mu_i$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει

$$Xx = \sum_i N_i \mu_i - F$$

Άρα

$$d(Xx) = \sum_i N_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dN_i - dF = SdT + Xdx + \sum_i N_i d\mu_i$$

Άρα η συνάρτησις (Xx) ≡ -Ω είναι τό μεγάλο δυναμικόν μέ άνεξαρτήτους μεταβλητός T, x, μ. Δι' έν συστατικόν διά x=V, X=P, έχομεν

$$\Omega(T, V, \mu) = E - TS - \mu N = E - TS - G = -PV \quad (V.63)$$

$$F = \Omega + \mu N \quad (V.64)$$

καί $d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (V.65)$

Συνεπώς

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad \bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (V.66)$$

Όλοι αι θερμοδυναμικαί συναρτήσεις του συστήματος δύνανται νά προσδιορισθοϋν άπό τό Ω διά μερικης παραγωγίσεως.

Θεωρήσωμεν ιδανικόν άέριον N μορίων μέ συνάρτησιν καταμερισμού

$$\Omega(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\ell^3} \right)^N, \quad \ell^3 = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \quad (V.67)$$

Έπομένως ή έξ. (V.60) γράφεται

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} [(V/\ell^3) e^{\mu/kT}]^N = \exp [(V/\ell^3) e^{\mu/kT}] \quad (V.68)$$

όπου έχρησιμοποιήσαμεν την σχέσιν

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

Από την έξ. (V.62) έχομεν

$$\left. \begin{aligned} \Omega &= -kTV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} = -PV \\ \bar{N} &= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} = -(\Omega/kT) = PV/kT \\ S &= kV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) = \bar{N}k \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) \\ E &= \Omega + ST + \mu \bar{N} = -\bar{N}kT + \bar{N}kT \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) + \mu \bar{N} = \frac{3}{2} \bar{N}kT \\ F &= \bar{N}(\mu - kT), \quad \mu = -kT \ln \left[(V/\bar{N}) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (V.69)$$

αί οποῖαι ἀποδίδουν τὰς θερμοδυναμικὰς συναρτήσεις, ὡς ἐγένετο καί διὰ τὰ ἄλλα σύνολα. Τό μ εἶναι τό χημικόν δυναμικόν ἰδανικοῦ ἀερίου κατὰ σωματίον. Εἰς ἕν μακροσκοπικόν σύστημα ἐν ἐπαφῇ μέ ἀποθήκην θερμότητος καί ὕλης ἡ σχετική διακύμανσις περί τόν μέσον ἀριθμόν σωματίων \bar{N} εἶναι ἀμελητέα ὡς δεικνύεται κατωτέρω.

V. 7. Διακυμάνσεις εἰς τήν πυκνότητα

Αἱ διακυμάνσεις εἰς τόν ἀριθμόν σωματίων N , εὐρίσκονται κατὰ τόν αὐτόν τρόπον ὡς καί διὰ τήν ἐνέργειαν, διὰ παραγωγίσεως τῆς σχέσεως

$$\bar{N}Z = \sum_{N,r} N e^{\beta(N\mu - E_{Nr})} \quad (V.70)$$

ὡς πρός μ :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} Z + \bar{N} \sum_{N,r} \beta N e^{\beta(N\mu - E_{Nr})} \\ = \sum_{N,r} \beta N^2 e^{\beta(N\mu - E_{Nr})} \end{aligned} \quad (V.71)$$

Ἄρα

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} + \beta \bar{N}^2 = \overline{\beta N^2}$$

καί

$$(\delta N)^2 = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (V.72)$$

Διὰ τό ἰδανικόν ἀέριον ἀπό τήν ἐξ. (V.69) ἔχομεν

$$\mu = -kT \ln \left[\left(\frac{V}{\bar{N}}\right) \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] = kT \ln \frac{\bar{N}}{f}$$

καί

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{\bar{N}}{kT} \quad (V.73)$$

Ἐπομένως ἡ ἐξ. (V.72) γράφεται

$$\delta N^2 = \bar{N} \quad (V.74)$$

καί ἡ σχετική διακύμανσις διὰ τό ἰδανικόν ἀέριον εἶναι

$$\frac{\sqrt{(\delta N)^2}}{\bar{N}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \quad (V.75)$$

Προφανῶς ἡ ἴδια σχέσηισ ἰσχύει καί διὰ τήν διακύμανσιν εἰς τήν πυκνότητα τῶν μορίων, ρ , καθ' ὅσον $\bar{\rho}$ εἶναι ἀπλῶς \bar{N}/V .

Όσον μικρότερος είναι ο όγκος τόσο μεγαλύτερα θα είναι η διακύμανσις. Ο αριθμός των σωματίων N εις τὰ συστήματα του μεγάλου κανονικοῦ συνόλου δύναται νά μεταβάλλεται εις εύρεια ὄρια. Διά τὰ συνήθη μακροσκοπικά συστήματα ο αριθμός των σωματίων N είναι μέγας καί ἡ διακύμανσις ὡς πρός τόν ἀριθμόν σωματίων (ἢ πυκνότητα) είναι ἀμελητέα.

Συνεπῶς διά τόν ὑπολογισμόν τῶν μέσων τιμῶν φυσικῶν ποσοτήτων δέν ἔχει σημασίαν ἐάν τό σύστημα είναι ἀπομονωμένον ἢ ἐν ἐπαφῇ μέ ἀποθήκην θερμότητος ἢ ἐν ἐπαφῇ καί μέ ἀποθήκην ὕλης μετά τῶν ὁποίων δύναται νά ἀνταλλάσση ἐνέργειαν καί σωματῖα, εἴτε δηλαδή ἔχομεν μικροκανονικήν εἴτε κανονικήν εἴτε μεγάλην κανονικήν κατανομήν. Ἐπειδή ὁμως εἰς πολλάς περιπτώσεις χημικοῦ ἐνδιαφέροντος δέν ἔχομεν ὠρισμένον ἀριθμόν σωματίων, είναι λίαν χρήσιμος ἡ μεγάλη κανονική κατανομή. Ἐφ' ὅσον αἱ διακυμάνσεις είναι μικραί, αἱ μέσαι τιμαί τῶν φυσικῶν μεγεθῶν ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς τιμάς τῶν θερμοδυναμικῶν ποσοτήτων, ἦτοι γράφομεν E ἀντί \bar{E} κλπ.

V. 8. Στατιστική καί σπίν

Όλα τὰ σωματῖα εἰς τήν φύσιν ἔχουν ἰδιοσυναρτήσεις αἱ ὁποῖαι είναι συμμετρικαί ἢ ἀντισυμμετρικαί ὡς πρός τήν ἐναλλαγὴν δύο ὁμοίων σωματίων.

Θεωρήσωμεν δύο ὁμοια μή ἀλληλεπιδρῶντα σωματῖα.

Ἄρα

$$\hat{H}(1) + \hat{H}(2) = \hat{H}(1,2) = \hat{H}(2,1) \quad (V.76)$$

Ἐάν

$$\begin{aligned} &u_1(1), u_2(1), u_3(1) \dots \\ &u_1(2), u_2(2), u_3(2) \dots \end{aligned}$$

είναι αἱ ἰδιοσυναρτήσεις τῶν $\hat{H}(1)$, $\hat{H}(2)$, ἀντιστοιχοῦσαι εἰς τὰς ἰδιοτιμάς $E_1, E_2, E_3 \dots$, τότε ἡ ἰδιοσυνάρτησις τοῦ $\hat{H}(1,2)$, ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὰς ἰδιοτιμάς $E_n + E_m$ είναι ἐκφυλισμένη,

$$u_{nm}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_n(1)u_m(2) \pm u_m(1)u_n(2)] \quad (V.77)$$

ὅπου πρέπει νά λάβωμεν τό σύμβολον + ἐάν αἱ ἰδιοσυναρτήσεις

είναι συμμετρικά και τό σύμβολον - εάν είναι αντισυμμετρικά. Δι' αντισυμμετρικά συναρτήσεις διά $n=p$, $u(1,2)=0$. Συνεπώς δέν είναι δυνατόν δύο όμοια αντισυμμετρικά σωμάτια νά εύρισκωνται είς τήν αύτήν κατάστασιν. Τοϋτο άποτελεϊ τήν άπαγορευτικήν άρχήν τοϋ Pauli. Είς τήν στατιστικήν μηχανικήν σωμάτια μέ αντισυμμετρικά ίδιοσυναρτήσεις άκολουθοϋν τήν στατιστικήν Fermi - Dirac και σωμάτια μέ συμμετρικά συναρτήσεις άκολουθοϋν τήν στατιστικήν Bose - Einstein. Τό εάν έν σωμάτιον είναι μποζόνιον ή φερμιόνιον έξαρτάται άπό τό σπίν αύτοϋ.

Κατά ταϋτα, όλα τά σωμάτια είς τήν φύσιν άνήκουν είς μίαν άπό τάς δύο μεγάλας κατηγορίας τήν κατηγορίαν τών φερμιονίων και τήν κατηγορίαν τών μποζονίων. Τά φερμιόνια χαρακτηρίζονται άπό τήν ιδιότητα ότι δέν δύνανται νά συνυπάρχουν είς τήν αύτήν κβαντικήν κατάστασιν. Διά τά μποζόνια δέν ύπάρχει τοιοϋτος περιορισμός. Άπό τήν κβαντικήν θεωρίαν πεδίου προκύπτει ότι τά φερμιόνια έχουν ήμισακέραιον σπίν ($1/2, 3/2, \dots$) ένώ τά μποζόνια έχουν άκέραιον σπίν ($0, 1, 2, \dots$). Δηλαδή ύπάρχει στενή σχέση μεταξύ σπίν τοϋ σωματίου και τής στατιστικής τήν όποίαν άκολουθεϊ. Έν μποζόνιον δέν δύναται νά καταστή φερμιόνιον και άντιστρόφως, καθ' όσον διατηρείται ή συμμετρία ή αντισυμμετρία.

V. 9. Ίδανικόν κβαντικόν άέριον

Άπό τήν μεγάλην συνάρτησιν καταμερισμοϋ δυνάμεθα νά λάβωμεν εύκόλως διαφόρους σχέσεις.

Θεωρήσωμεν ίδανικόν κβαντικόν άέριον N σωματίων ή κατάστασις τοϋ όποίου καθορίζεται άπό τούς αριθμούς καταλήψεως n_1, n_2, \dots, n_i τών κβαντικών καταστάσεων έκάστου σωματίου μέ ένέργειαν $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_i \dots$

Είς δεδομένην κατάστασιν j τοϋ συστήματος έχομεν

$$N = \sum_i n_i, \quad E_j = \sum_i n_i \epsilon_i \quad (V.78)$$

όπου E_j είναι ή ένέργεια τής καταστάσεως j τοϋ άερίου.

Η μεγάλη συνάρτησις καταμερισμοϋ γράφεται

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp \left[\beta \left[\mu (n_1 + n_2 + \dots) - (n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots) \right] \right] \quad (\text{V.79})$$

Δυνάμεθα τήν προηγουμένην ἐξίσωσιν νά γράψωμεν

$$Z = \prod_{i=1}^{\infty} Z_i \quad (\text{V.80})$$

ὅπου

$$Z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - \epsilon_i)n_i} \quad (\text{V.81})$$

καθ' ὅσον τά σωματῖα δέν ἀλληλεπιδροῦν καί οἱ ἀριθμοί καταλήψεως δέν ὑπόκεινται εἰς τόν περιορισμόν τοῦ ὠρισμένου ἀριθμοῦ σωματῖων. Συνεπῶς ἡ στατιστική κατανομή τῆς καταστάσεως ἐκάστου σωματίου εἶναι ἀνεξάρτητος τῶν ἄλλων καταστάσεων. Ἡ πιθανότης $P_i(n_i)$ νά εὑρωμεν n_i σωματῖα εἰς τήν μβαντικήν κατάστασιν i εἶναι

$$P_i(n_i) = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_i)n_i}}{Z_i} \quad (\text{V.82})$$

καί

$$P(N, E_j) = P(n_1, n_2, \dots) = \prod_i P_i(n_i) \quad (\text{V.83})$$

Διά σωματῖα τά ὁποῖα ἀκολουθοῦν τήν στατιστικήν Fermi-Dirac, ὡς τό ἀέριον ἠλεκτρονίων, ἰσχύει $n_i = 0, 1, \forall i$ καί διά τά σωματῖα τά ὁποῖα ἀκολουθοῦν τήν στατιστικήν Bose-Einstein ἰσχύει $n_i = 0, 1, 2, \dots \forall i$.

Ἄρα ἔχομεν

$$Z_i = [1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}]^{\pm 1} \quad \begin{cases} \text{FD} \\ \text{BE} \end{cases} \quad (\text{V.84})$$

ὅπου τό $+1$ ἰσχύει διά τήν στατιστικήν FD καί τό -1 διά τήν στατιστικήν BE.

Διά τόν μέσον ἀριθμόν καταλήψεως τῆς καταστάσεως i ἔχομεν

$$\begin{aligned} \bar{n}_i &= \sum_{n_i} n_i P_i(n_i) = kT \left(\frac{\partial \ln Z_i}{\partial \mu} \right)_{T, V} \\ &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} \quad \begin{cases} \text{FD} \\ \text{BE} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{V.85})$$

Δι' ἀέριον BE, $\bar{n}_i \geq 0$ καί ἄρα $\epsilon_i \geq \mu$. Ἀλλά $0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \dots$

Επομένως τό χημικόν δυναμικόν αερίου BE εἶναι πάντοτε $\mu \leq 0$.

Διά τό αέριον FD, διά $T=0$, $\epsilon_{F_0} \equiv \mu(0)$. Διά $T \rightarrow 0$, δηλαδή διά $\beta \rightarrow \infty$ ἔχομεν $e^{\beta(\epsilon_i - \epsilon_F)} \rightarrow e^{\mp \infty}$ ἥτοι

$$\bar{n}_i = 1 \quad \text{διά} \quad \epsilon_i \leq \epsilon_F \quad (\text{V.86})$$

$$\bar{n}_i = 0 \quad \text{διά} \quad \epsilon_i > \epsilon_F \quad (\text{V.87})$$

Ἡ σχέση $n_i = 0, 1$, $\forall i$ ἀποδίδει τήν ἀπαίτησιν τῆς ἀπαγορευτικῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli.

Διά $\epsilon_i - \mu \gg kT$ παραλείπεται ἡ μονάς καί καταλήγομεν εἰς τήν στατιστικήν Boltzmann - Maxwell. Διά τά μολτσόνια ἰσχύει

$$n_i \ll 1 \quad \forall i \quad (\text{V.88})$$

V. 10. Ὑπολογισμός τῆς θερμοχωρητικότητος αερίου ἠλεκτρονίων

Εἶδομεν ὅτι ὁ μέσος ἀριθμός καταλήψεως \bar{n}_s εἰς τήν κατάστασιν s εἰς τήν στατιστικήν FD εἶναι

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} \quad (\text{V.89})$$

ὅπου

$$\mu \equiv -\frac{\alpha}{\beta} = -kT\alpha \quad (\text{V.90})$$

Ἄρα

$$\sum_s \bar{n}_s = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} = N \quad (\text{V.91})$$

ὅπου N ὁ ὀλικός ἀριθμός τῶν σωματίων εἰς τόν ὄγκον V .

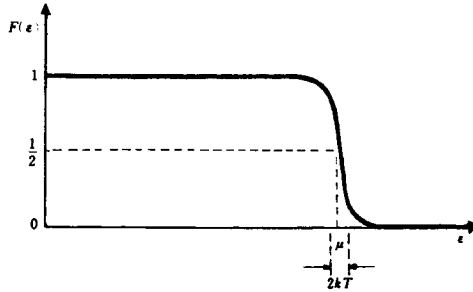
Ἡ "συνάρτησις Fermi" τῆς ἐξ. (7.50) γράφεται

$$F(\epsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (\text{V.92})$$

Ἐάν τό μ ἔχει τοιαύτην τιμήν ὥστε $\beta\mu \ll 0$, τότε $e^{\beta(\epsilon - \mu)} \gg 1$ καί ἡ $F(\epsilon)$ μεταπίπτει εἰς τήν κατανομήν Boltzmann. Εἰς τήν παροῦσαν περίπτωσιν

$$\beta\mu = \frac{\mu}{kT} \gg 1$$

Ὡς ἤδη ἀνεπτύχθη εἰς τό κεφάλαιον (7.5), ἐάν $\epsilon \ll \mu$, τότε $F(\epsilon)=1$, καί ἐάν $\epsilon=\mu$, τότε $F(\epsilon)=\frac{1}{2}$. Ἡ περιοχή μεταπτώσεως τῆς συναρτήσεως $F(\epsilon)$ ἀπό τήν τιμὴν πλησίον τοῦ 1 εἰς τήν τιμὴν πλησίον τοῦ μηδενός ἀντιστοιχεῖ εἰς ἐνεργειακὸν διάστημα τῆς τάξεως kT , περί τήν $\epsilon=\mu$, σχ. (V.5).



Σχ. (V.5)

Ἡ κλασσικὴ κατανομὴ προκύπτει ἐάν παραληφθῇ εἰς τὸν παρονομαστήν τῆς ἐξ. (V.89) ἡ μονάδα. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ὁ προσδιορισμὸς τῆς ποσότητος $-\mu/kT$ δίδει ὅτι ἡ κλασσικὴ ἐξίσωσις ἰσχύει διὰ θερμοκρασίας ἀνωθεν τῶν $5 \cdot 10^4$ βαθμῶν, δηλαδή εἰς θερμοκρασίας εἰς τὰς ὁποίας οὐδέν μέταλλον εἶναι στερεόν. Εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ἡ κλασσικὴ κατανομὴ δέν εἶναι κατάλληλος ὡς σημεῖον ἐκκινήσεως ἀκόμη καί διὰ προσεγγιστικoύς ὑπολογισμοῦς.

Ἡ μικροτέρα ἐνέργεια κλασσικοῦ ἢ BE ἀερίου εἰς $T=0$ εἶναι $E_0=0$. Εἰς $T=0$ ὅλα τὰ σωματῖα συσσωρεύονται εἰς τήν κατωτάτην κβαντικὴν ἐνεργειακὴν κατάστασιν καί στεροῦνται κινητικῆς ἐνεργείας. Ἀλλὰ διὰ τὸ ἀέριον FD τοῦτο δέν εἶναι δυνατόν λόγω τῆς ἀπαγορευτικῆς ἀρχῆς Pauli. Ἡ κατωτάτη ἐνέργεια τῶν N σωματίων τοῦ ἀερίου τούτου εἶναι ἐκείνη διὰ τήν ὁποίαν ἔχομεν ἕν σωματῖον εἰς ἐκάστην κβαντικὴν κατάστασιν. Ἄρα ἡ E_0 τοῦ ἀερίου τούτου εἰς $T=0$ εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ ἀερίου ἠλεκτρονίων ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῆς μέσης ἐνεργείας τοῦ ἀερίου τούτου, ἡ ὁποία δίδεται ἀπὸ τήν σχέσιν

$$\bar{E} = \sum_s \frac{\epsilon_s}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1}$$

Ἐφ' ὅσον αἱ ἐνεργειακαὶ ἀποστάσεις εἶναι λίαν μικραὶ, τὸ ἀ-
θροισμα δύναται νὰ ἀντικατασταθῇ ἀπὸ ὀλοκληρώμα.

Ἄρα

$$\bar{E} = 2 \int F(\epsilon) \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^{\infty} \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \rho(\epsilon) d\epsilon \quad (V.93)$$

ὅπου $\rho(\epsilon) d\epsilon$ ὁ ἀριθμὸς τῶν καταστάσεων εἰς τὴν περιοχὴν ἐν-
εργείας μεταξὺ ϵ καὶ $\epsilon + d\epsilon$. Ὁ ἀριθμὸς 2 προκύπτει ἀπὸ τὰς
δύο δυνατὰς καταστάσεις, λόγῳ σπίν, δι' ἐκάστην μεταφορικὴν
κατάστασιν.

Ἐχομεν ἐπίσης

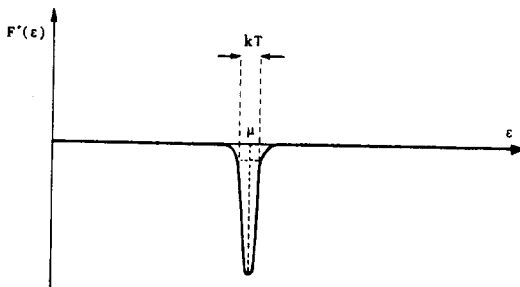
$$2 \int F(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \rho(\epsilon) d\epsilon = N \quad (V.94)$$

Τὰ προηγούμενα ὀλοκληρώματα εἶναι τῆς μορφῆς

$$\int_0^{\infty} F(\epsilon) \varphi(\epsilon) d\epsilon \quad (V.95)$$

ὅπου $\varphi(\epsilon)$ μία συνεχὴς συνάρτησις τοῦ ϵ , καὶ $F(\epsilon)$ ἡ συνάρ-
τησις Fermi.

Ἡ πρώτη παράγωγος $F'(\epsilon)$ εἶναι μηδέν μὲ ἐξαιρέσιν μίαν
περιοχὴν τῆς τάξεως kT πλησίον τῆς $\epsilon = \mu$, ὅτε καθίσταται μεγί-
στη καὶ ἀρνητικὴ, σχ. (V.6).



Σχ. (V.6)

Θέτοντες

$$\Psi(\epsilon) \equiv \int_0^{\epsilon} \varphi(\epsilon') d\epsilon' \quad (V.96)$$

δι' ολοκληρώσεως λαμβάνομεν

$$\int_0^{\infty} F(\epsilon)\varphi(\epsilon) d\epsilon = [F(\epsilon)\psi(\epsilon)]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} F'(\epsilon)\psi(\epsilon) d\epsilon \quad (V.97)$$

·Αλλ' ἐφ' ὅσον $F(\infty)=0$ καί $\psi(0)=0$, ἔπεται ὅτι

$$\int_0^{\infty} F(\epsilon)\varphi(\epsilon) d\epsilon = - \int_0^{\infty} F'(\epsilon)\psi(\epsilon) d\epsilon \quad (V.98)$$

·Αναπτύσσομεν τήν συνάρτησιν $\psi(\epsilon)$ εἰς δυναμοσειράν

$$\begin{aligned} \psi(\epsilon) &= \psi(\mu) + \left[\frac{d\psi}{d\epsilon} \right]_{\mu} (\epsilon-\mu) + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2\psi}{d\epsilon^2} \right]_{\mu} (\epsilon-\mu)^2 + \dots \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\frac{d^m\psi}{d\epsilon^m} \right]_{\mu} (\epsilon-\mu)^m \end{aligned} \quad (V.99)$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\frac{d^{m-1}\varphi}{d\epsilon^{m-1}} \right]_{\mu} (\epsilon-\mu)^m \quad (V.100)$$

ὅπου αἱ παράγωγοι προσδιορίζονται διὰ $\epsilon=\mu$. Ἄρα ἡ ἔξ. (V.98) καθίσταται

$$\int_0^{\infty} F(\epsilon)\varphi(\epsilon) d\epsilon = - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\frac{d^m\psi}{d\epsilon^m} \right]_{\mu} \int_0^{\infty} F'(\epsilon) (\epsilon-\mu)^m d\epsilon \quad (V.101)$$

·Αλλά

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} F'(\epsilon) (\epsilon-\mu)^m d\epsilon &= - \int_0^{\infty} \frac{\beta e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1)^2} (\epsilon-\mu)^m d\epsilon \\ &= -\beta^{-m} \int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x+1)^2} x^m dx \end{aligned} \quad (V.102)$$

ὅπου $x \equiv \beta(\epsilon-\mu)$.

·Ἐφ' ὅσον $\beta\mu \gg 1$ καί ἡ ολοκληρωτέα συνάρτησις ἔχει ὀξύ μέγιστον διὰ $\epsilon=\mu$, δέν εἰσάγεται σοβαρόν σφάλμα ἐάν ἀντικαταστήσωμεν τό κάτω ὄριον μέ $-\infty$. Ἄρα δυνάμεθα νά γράψωμεν

$$\int_0^{\infty} F'(\epsilon) (\epsilon-\mu)^m d\epsilon = -(kT)^m I_m \quad (V.103)$$

ὅπου

$$I_m \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x+1)^2} x^m dx \quad (V.104)$$

·Αλλά

$$\frac{e^x}{(e^x+1)^2} = \frac{1}{(e^x+1)(e^{-x}+1)}$$

καί τό ολοκλήρωμα γράφεται

$$I_m = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^m}{(e^x+1)(e^{-x}+1)} dx \quad (V.105)$$

Παρατηρούμεν ότι, εάν m είναι περιττόν, ή ολοκληρωτέα συνάρτησις είναι περιττή συνάρτησις του x και άρα τό ολοκλήρωμα είναι μηδέν. Έπομένως

$$I_m = 0, \quad m = \text{περιττόν} \quad (V.106)$$

και

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x+1)^2} dx = - \left[\frac{1}{e^x+1} \right]_{-\infty}^{+\infty} = 1 \quad (V.107)$$

Συνεπώς ή έξ. (V.101), βάσει τής (V.103), δύναται νά γραφή υπό τήν μορφήν

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} F(\epsilon)\varphi(\epsilon) d\epsilon &= \sum_{m=0}^{\infty} I_m \frac{(kT)^m}{m!} \left[\frac{d^m \psi}{d\epsilon^m} \right]_{\mu} \\ &= \psi(\mu) + I_2 \frac{(kT)^2}{2} \left[\frac{d^2 \psi}{d\epsilon^2} \right]_{\mu} + \dots \quad (V.108) \end{aligned}$$

Άλλά

$$I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{(e^x+1)(e^{-x}+1)} dx = -4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = \frac{4\pi^2}{12} = \frac{\pi^2}{3}$$

Ή έξ. (V.108) κατά ταύτα βάσει τής (V.96) γράφεται

$$\int_0^{\infty} F(\epsilon)\varphi(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\mu} \varphi(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[\frac{d\varphi}{d\epsilon} \right]_{\mu} + \dots \quad (V.109)$$

όπου ό δεύτερος όρος παριστά τήν διόρθωσιν λόγω του εύρους ($\approx kT$) εις τήν περιοχήν μεταβολής τής $F(\epsilon)$ από $1 \rightarrow 0$.

Τήν γενικήν αύτήν σχέσιν χρησιμοποιούμεν ήδη διά τόν ύπολογισμόν του χημικού δυναμικού μ ως και τής μέσης ένεργείας αυτού, έξ. (V.93). Ή έξ. (V.94) γράφεται ήδη

$$N = 2 \int_0^{\mu} \rho(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \rho'(\mu) \quad (V.110)$$

όπου ή παράγωγος εις τόν δεύτερον όρον ύπολογίζεται μέ άμελητέον σφάλμα εις τό μ_0 .

Άλλά

$$2 \int_0^{\mu} \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^{\mu_0} \rho(\epsilon) d\epsilon + 2 \int_{\mu_0}^{\mu} \rho(\epsilon) d\epsilon = N + 2\rho(\mu_0)(\mu - \mu_0)$$

Άρα η έξ. (V.110) καθίσταται

$$2\rho(\mu_0)(\mu-\mu_0) + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \rho'(\mu_0) = 0$$

είτε

$$\mu = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\rho'(\mu_0)}{\rho(\mu_0)} \quad (V.111)$$

Ο αριθμός των καταστάσεων εις την περιοχὴν ἐνεργειῶν μεταξύ ϵ καὶ $\epsilon+d\epsilon$, ὡς δίδεται ὑπὸ τῆς έξ. (7.44), εἶναι

$$\rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

καὶ

$$\rho(\mu_0) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \mu_0^{1/2}$$

Άρα η έξ. (V.111) καθίσταται

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad T \ll T_F \quad (V.112)$$

Διὰ $T=0^{\circ}K$, ἀπὸ τὴν έξ. (V.110) ἔχομεν

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu_0} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \mu_0^{3/2}$$

Συνεπῶς

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (V.113)$$

καὶ

$$\rho(\mu_0) = \frac{3}{4} \frac{N}{\mu_0} \quad (V.114)$$

Ἡ έξ. (V.93), βάσει τῆς (V.109) γράφεται

$$\bar{E} = 2 \int_0^{\mu} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left[\frac{d}{d\epsilon} (\epsilon \rho) \right]_{\mu} \quad (V.115)$$

Ἐφ' ὅσον εις τὴν περίπτωσιν μας, ὅπου $kT/\mu \ll 1$, ἡ μ διαφέρει ἐλάχιστα τῆς τιμῆς μ_0 εις $T=0$, ἡ παράγωγος εις τὸν δεύτερον ὄρον δύναται νά ὑπολογισθῇ εις $\mu=\mu_0$ μέ ἀμελητέον σφάλμα.

Δυνάμεθα ἐπίσης νά γράψωμεν

$$\begin{aligned} 2 \int_0^{\mu} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon &= 2 \int_0^{\mu_0} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon + 2 \int_{\mu_0}^{\mu} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon \\ &= \bar{E}_0 + 2\mu_0 \rho(\mu_0) (\mu - \mu_0) \end{aligned} \quad (V.116)$$

Άλλά

$$\frac{d}{d\varepsilon} (\varepsilon\rho) = \rho + \varepsilon\rho', \quad \rho' \equiv \frac{d\rho}{d\varepsilon}$$

Άρα η έξ. (V.115) καθίσταται

$$\bar{E} = \bar{E}_0 + 2\mu_0\rho(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 [\rho(\mu_0) + \mu_0\rho'(\mu_0)] \quad (V.117)$$

Άπό την έξ. (V.111) έχομεν

$$\mu - \mu_0 = -\frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\rho'(\mu_0)}{\rho(\mu_0)}$$

Συνεπώς η έξ. (V.117) γράφεται

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \bar{E}_0 - \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \mu_0 \rho'(\mu_0) + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 [\rho(\mu_0) + \mu_0 \rho'(\mu_0)] \\ &= \bar{E}_0 + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \rho(\mu_0) \end{aligned} \quad (V.118)$$

Άλλά από την έξ. (7.51) έχομεν

$$\bar{E}_0 = N\bar{\varepsilon}_0 = \frac{3}{5} N\mu_0$$

καί άρα η (V.118) καθίσταται

$$\bar{E} = N\mu_0 \left[\frac{3}{5} + \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (V.119)$$

ή όποία εΐναι η έξ. (7.54).

Η θερμοχωρητικότητα C_V του άερίου ήλεκτρονίων προκύπτει έκ της προηγούμενης σχέσεως

$$C_{V_e} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} kN \frac{kT}{\mu_0} \quad (V.120)$$

καί έπομένως η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του άερίου ήλεκτρονίων εΐναι

$$c_{V_e} = \frac{3}{2} R \left(\frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{\mu_0} \right) \quad (V.121)$$

Έπί της θερμοχωρητικότητας του άερίου ήλεκτρονίων ΐδε καί Κεφ. (7.6).

Έκ της έξ. (V.120) προκύπτει

$$S = \int_0^T C_{V_e} \frac{dT}{T} = \frac{N\mu_0}{T} \left[\frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (\text{V.122})$$

Από την έξ. (V.119) έχουμε

$$\begin{aligned} F = E - TS &= N\mu_0 \left[\frac{3}{5} + \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] - N\mu_0 \left[\frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \\ &= N\mu_0 \left[\frac{3}{5} - \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{V.123})$$

και

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{N\mu_0}{V} \left[\frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \\ &= \frac{2}{3} \frac{E}{V} \end{aligned} \quad (\text{V.124})$$

Παρατηρούμεν ότι η σχέση $P = \frac{2}{3} E$ είναι η αΐτη με την του κλασσικου αερίου, με την διαφοράν ότι εις $T=0$, ουτε τό P_0 ουτε τό E_0 είναι μηδέν.

Έχοντες υπ'όψιν την έξ. (V.113) δυνάμεθα γενικώς νά γράψωμεν

$$\mu_0 = \begin{cases} 0,625 \cdot 10^{-17} \rho^{2/3} \text{ joule} & \text{ή } 39 \rho^{2/3} \text{ ev} & \text{διά } e^- \\ 0,227 \cdot 10^{-22} \rho^{2/3} \text{ joule} & \text{ή } 1,42 \cdot 10^{-4} \rho^{2/3} \text{ ev} & \text{διά } p \end{cases}$$

$$T_F = \frac{\mu_0}{k} = \begin{cases} 4,52 \cdot 10^5 \rho^{2/3} \text{ }^\circ\text{K} & \text{διά } e^- \\ 1,64 \rho^{2/3} \text{ }^\circ\text{K} & \text{διά } p \text{ ή } n \end{cases}$$

$$P_0 = \frac{2}{5} \mu_0 \frac{N}{V} = \begin{cases} 2,71 \cdot 10^7 \rho \text{ } \acute{\alpha}\text{τμ} & \text{διά } e^- \\ 5,36 \cdot 10^{-2} \rho \text{ } \acute{\alpha}\text{τμ} & \text{διά } p \end{cases}$$

Είς όλας τάς περιπτώσεις η πυκνότης ρ του αερίου είναι εις kg/m^3 .

Λόγω τής ισχυράς αλληλεπιδράσεως μεταξύ των ηλεκτρονίων και των θετικων ιόντων του μετάλλου, η δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων έντός του μετάλλου είναι μικροτέρα τής αντιστοιχου έντός του μετάλλου και διά τουτο τά ηλεκτρόνια παραμένουν έντός αυτού. Η πίεσις των ηλεκτρονίων αντισταθμί-

ζεται από τās έλκτικās δυνάμεις μεταξύ ήλεκτρονίων και ίόντων του μετάλλου.

V. 11. Έφαρμογή τής στατιστικής BE

Είδομεν ότι ο άριθμός τών κβαντικών καταστάσεων με ένέργειαν εις τό διάστημα ϵ και $\epsilon+d\epsilon$ δίδεται από τήν έξ.(7.44)

$$f(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi mV}{h^3} (2m\epsilon)^{1/2} d\epsilon$$

Ο άριθμός τών μποζονίων με ένέργειαν ϵ και $\epsilon+d\epsilon$ είναι:

$$dN(\epsilon) = \frac{4\pi mV}{h^3} g(2m\epsilon)^{1/2} \frac{d\epsilon}{Be^{\epsilon/kT} - 1} \quad (V.125)$$

όπου $g=(2s+1)$ ο έκφυλισμός λόγω σπίν και $B=e^a$.

Εισάγοντες τήν μεταβλητήν $x=\epsilon/kT$ λαμβάνομεν

$$\begin{aligned} dN &= \frac{2g}{\pi^{1/2}} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \frac{x^{1/2} dx}{Be^x - 1} \\ &= \frac{2gf}{\pi^{1/2}} \frac{x^{1/2} dx}{Be^x - 1} = \frac{2\eta}{\pi^{1/2}} \frac{x^{1/2} dx}{Be^x - 1} \end{aligned} \quad (V.126)$$

όπου $gf=\eta$.

Δι'όλοκληρώσεως έχομεν

$$N = \frac{2\eta}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{Be^x - 1} \quad (V.127)$$

Η όλική ένέργεια E τών N σωματίων του συστήματος είναι

$$E = \int_0^\infty \epsilon dN = \frac{2kT\eta}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{Be^x - 1} \quad (V.128)$$

Τό B είναι θετικόν εις τήν περίπτωσίν μας, ήτοι $a > 0$ καθ'όσον τό χημικόν δυναμικόν άερίου BE είναι πάντοτε $\mu < 0$.

Έχομεν

$$(Be^x - 1)^{-1} \approx \frac{e^{-x}}{B} \left(1 + \frac{e^{-x}}{B} + \frac{e^{-2x}}{B^2} + \dots \right)$$

Άρα

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{Be^x - 1} = \frac{1}{B} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{1/2} dx + \frac{1}{B^2} \int_0^{\infty} e^{-2x} x^{1/2} dx + \dots$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{2B} \left(1 + \frac{1}{2^{3/2} B} + \frac{1}{3^{3/2} B^2} + \dots \right) \quad (\text{V.129})$$

βάσει τῶν ἐξ. (4.78), (4.80).

Κατά συνέπειαν ἀπὸ τὴν ἐξ. (V.127) λαμβάνομεν

$$B = \frac{\eta}{N} \left(1 + \frac{1}{2^{3/2} B} + \frac{1}{3^{3/2} B^2} + \dots \right) \quad (\text{V.130})$$

Τὸ ὁλοκλήρωμα εἰς τὴν ἐξ. (V.128) γράφεται

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{Be^x - 1} = \frac{1}{B} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{3/2} dx + \frac{1}{B^2} \int_0^{\infty} e^{-2x} x^{3/2} dx + \dots$$

$$= \frac{3\pi^{1/2}}{4B} \left(1 + \frac{1}{2^{5/2} B} + \frac{1}{3^{5/2} B^2} + \dots \right) \quad (\text{V.131})$$

καί συνεπῶς

$$E = \frac{3kT\eta}{2B} \left(1 + \frac{1}{2^{5/2} B} + \frac{1}{3^{5/2} B^2} + \dots \right) \quad (\text{V.132})$$

Βάσει τῆς ἐξ. (V.130) θὰ ἔχωμεν

$$E = \frac{3}{2} NkT \left[1 - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{1}{B} - \dots \right] \quad (\text{V.133})$$

καί κατὰ γραμμομόριον

$$E = \frac{3}{2} RT \left[1 - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{1}{B} - \dots \right] \quad (\text{V.134})$$

Ἐφ' ὅσον $P = \frac{2E}{3V}$ ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις καθίσταται

$$P = \frac{RT}{V} \left[1 - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{1}{B} - \dots \right] \quad (\text{V.135})$$

Εἶναι προφανές ὅτι ἡ ἀπόκλισις εἰς τὰς ἐξ. (V.134), (V.135) ἀπὸ τὴν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν ἀερίου BE ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ποσότητα $1/B$.

Ἐάν θέσωμεν

$$\frac{1}{B} \approx \frac{N}{\eta} = \frac{Nh^3}{g(2\pi mkT)^{3/2} Vg} \quad (\text{V.136})$$

απόκλισης από την ιδανική συμπεριφοράν ενός αερίου αναμένεται διά σωματία μικρᾶς μάζης, χαμηλῆς θερμοκρασίας καί μεγάλης πυκνότητος (μεγάλης P). Τό ἐλαφρότερον αέριον τό ὁποῖον ὑπακούει εἰς τήν στατιστικήν BE εἶναι τό ὑδρογόνον, καί μολονότι εἶναι διατομικόν, εἶναι ἐνδιαφέρον νά ἴδωμεν ποία ἀπόκλισις ἀπό τήν ιδανικήν συμπεριφοράν ἀναμένεται συμφώνως πρὸς τήν ἔξ. (V.136).

Τό σημεῖον ζέσεως τοῦ ὑγροῦ H₂ εἶναι 20,38°K (εἰς 1ἀτμ) καί διά τόν λόγον αὐτόν τό N/η ὑπολογίζεται εἰς τήν θερμοκρασίαν αὐτήν. Δεδομένου ὅτι $m=3,34 \cdot 10^{-24}$ gr καί $V=1400$ cc (ὁ γραμμομοριακός ὄγκος τοῦ αερίου H₂), διά $g=1$, λαμβάνομεν

$$\frac{1}{B} = 0,84 \cdot 10^{-2}$$

καί ἄρα

$$P = \frac{RT}{V} (1-1,49 \cdot 10^{-3})$$

Ἡ ἀπόκλισις ἀπό τήν ιδανικήν συμπεριφοράν εἶναι μικρά, μικροτέρα καί ἀπό τήν συνήθη ἀπόκλισιν λόγω τῶν διαμοριακῶν δυνάμεων.

Εἰς χαμηλοτέρας ἐνεργειακᾶς καταστάσεις ἢ παρουσία τοῦ ὄρου -1 εἰς τήν ἔξ. (V.125) δεικνύει ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν μορίων αερίου BE εἶναι μεγαλύτερος τοῦ ἀντιστοίχου τοῦ κλασσικοῦ αερίου. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ ἐπίδρασις τῆς στατιστικῆς BE εἶναι νά αὐξάνη ὁ ἀριθμός τῶν μορίων εἰς τὰς χαμηλοτέρας ἐνεργειακᾶς στάθμας. Ἡ ἐλάττωσις συνεπῶς τῆς E καί P, ἐν σχέσει πρὸς τήν κλασσικήν συμπεριφοράν, δύναται νά γίνη κατανοητή. Ἡ τάσις τῶν μποζονίων νά "συμπυκνοῦνται" εἰς τὰς χαμηλοτέρας ἐνεργειακᾶς στάθμας γίνεται λίαν σαφῆς εἰς πολύ χαμηλᾶς θερμοκρασίας καί ὑψηλᾶς πυκνότητος.

V. 12. "Συμπύκνωσις" Bose - Einstein

Ἐάν τὰ μποζόνια εἶναι ὑλικά σωματία καί ὄχι φωτόνια, τό χημικόν δυναμικόν μ εἶναι διάφορον τοῦ μηδενός ἀλλά καθορίζεται ἀπό τόν μέσον ἀριθμόν καταλήψεως \bar{n}_s

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1} \quad (V.137)$$

$$\sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1} = N$$

ισχύει $\mu \leq 0$.

Ο αριθμός των καταστάσεων με ενέργειαν εις την περιοχὴν ἐνεργειῶν μεταξύ ϵ καὶ $\epsilon + d\epsilon$ εἶναι κατὰ τὰ γνωστά

$$f(\epsilon) d\epsilon = 2\pi V g \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

Ἀντιστοίχως τὴν ἐξ. (V.137) γράφομεν

$$\bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} \quad (V.138)$$

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ μ ἀναπτύσσομεν τὴν ἐξ. (V.137) εἰς σειρὰν

$$\bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} = \sum_{j=1}^{\infty} e^{j(\mu - \epsilon)\beta} \quad (V.139)$$

$$N = 2\pi V g \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \epsilon^{1/2} e^{-\beta j \epsilon} d\epsilon$$

$$= \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V g \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j j^{-3/2} \quad (V.140)$$

καθ' ὅσον $\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$, καὶ $e^{\beta\mu} = \lambda$.

Ἡ ἐξίσωσις ἢ καθορίζουσα τὸ μ καθίσταται

$$\sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j j^{-3/2} = \frac{N}{Vg} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \quad (V.141)$$

Τὸ ἄθροισμα, εἰς τὴν ἐξ. (V.141) συγκλίνει δι' ὅλας τὰς ἀρνητικὰς τιμὰς τοῦ μ καὶ διὰ $\mu=0$. Ἡ λύσις διὰ $\mu=0$ εἶναι

$$\sum_{j=1}^{\infty} j^{-3/2} = 2,612 = \frac{N}{Vg} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T_B} \right)^{3/2} \quad (V.142)$$

Ἡ ἐξ. (V.142) καθορίζει τὰς τιμὰς T_B τῆς ἐλαχίστης θερμοκρασίας διὰ τὴν ὁποίαν τὸ χημικὸν δυναμικὸν $\mu=0$, δηλαδὴ καθορίζει τὴν θερμοκρασίαν συμπυκνώσεως T_B εἰς δεδομένην πυκνότητα, $N/V = \frac{1}{v}$

$$T_B(u) = \left(\frac{1}{2,612ug} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi mk} = \frac{114,7}{\bar{V}^{2/3} M}$$

$$u_B(T) = \frac{1}{2,612g} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} = \frac{1}{N_0} \frac{1227}{(MT)^{3/2}}$$

όπου M ή γραμμομοριακή μάζα και \bar{V} ό γραμμομοριακόσ όγκοσ εϊσ cm^3 . Εϊσ δεδομένοσ όγκοσ V και θερμοκρασίαν T έχομεν

$$\left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} = \frac{u}{u_B} = 2,612ug \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{V.143})$$

Διά τό ${}^4\text{He}$ μέ $M=4$ και $\bar{V}=27,6\text{cm}^3$ ή έξ. (V.143) δϊδει $T_B=3,14^\circ\text{K}$. Εϊσ $\bar{V}=345\text{cm}^3$ ό όποϊοσ άντιστοιχεί εϊσ τό σημεϊον ζέσεωσ, $4,2^\circ\text{K}$, ή τιμή τήσ T_B εϊναι $0,79^\circ\text{K}$ και $(T/T_B)^{3/2}$ εϊσ τό σημεϊον ζέσεωσ εϊναι $12,3$.

Πρέπει νά τονισθϊ ότι ή άντικατάστασις εϊσ τήν έξ.(V.140) τοϋ άθροϊσματοσ δι'όλοκληρώματοσ δέν περιλαμβάνει τήν κατωτάτην ένεργειακήν κατάστασιν $\epsilon=0$, διότι ή $f(\epsilon)d\epsilon$ δέν δϊδει καταστάσεισ διά $\epsilon=0$. Τό σφάλμα εϊναι άμελητέον διά $T > T_B$ αλλά διά $T < T_B$ τό σύστημα έχει σημαντικόν ποσοστόν εϊσ τήν κατωτάτην ένεργειακήν κατάστασιν μέ $\epsilon=0$ και $P=0$.
 "Αρα έχομεν

$$N = N_0 + N_\emptyset$$

όπου N_\emptyset ό πληθυσμόσ διά $\epsilon \neq 0$.

Ό άριθμόσ τών σωματίων N_\emptyset , τά όποϊα δύνανται νά παραμείνουν εϊσ καταστάσεισ $\epsilon \neq 0$ εϊναι εκείνοσ ό όποϊοσ ικανοποιεί τήν έξ. (V.140) μέ $\mu=0$.

$$N_\emptyset = 2,612gV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$= N \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (\text{V.144})$$

Τό υπόλοιπον

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right] \quad (\text{V.145})$$

έχει "συμπυκνωθϊ" εϊσ τήν κατωτάτην κατάστασιν ($\epsilon=0$, $P=0$). Διά $T=T_B$, $N_0/N=0$ και διά $T/T_B=0$, $N_0/N=1$.

Έφ'όσον εϊσ τήν κατάστασιν $\epsilon=0$ τά σωματϊα δέν έχουν

ὀρμήν δέν συνεισφέρουν εἰς τήν πίεσιν, στεροῦνται δέ καί ἱ-
ξῶδους διότι τό ἱξῶδες συνδέεται μέ μεταφοράν ὀρμῆς, (κεφ.
7.1).

Διά δεδομένον N/V ἔχομεν

$$\sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j j^{-3/2} = \left(\frac{T_B}{T}\right)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} j^{-3/2} \equiv \left(\frac{T_B}{T}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (\text{V.146})$$

ἀπό τήν ὁποίαν προκύπτει ὅτι διά $T \rightarrow T_B$, $\lambda \rightarrow 1$.

Αἱ θερμοδυναμικά συναρτήσεις ἐκφράζονται συναρτήσαι
τῶν T, V, λ :

$$\begin{aligned} \frac{PV}{kT} &= \ln Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} gV \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j j^{-5/2} \\ \frac{E}{kT} &= T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} gV \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j j^{-5/2} \end{aligned} \quad (\text{V.147})$$

Διά $0 < T \leq T_B$ ἔχομεν $\lambda=1$, $\mu=0$, καί ἄρα

$$\begin{aligned} -\frac{F}{kT} &= \frac{PV}{kT} = \frac{E}{\frac{3}{2} kT} = \frac{S}{\frac{5}{2} k} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} Vg \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \\ &= N_{\phi} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \end{aligned} \quad (\text{V.148})$$

$$C_V = k \frac{15}{4} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} gV \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \quad (\text{V.149})$$

Διά $T \rightarrow T_B$

$$\begin{aligned} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} gV \zeta\left(\frac{5}{2}\right) &\rightarrow \left(\frac{2\pi mkT_B}{h^2}\right)^{3/2} Vg \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \\ &= \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} = 0,5134 \end{aligned}$$

Αἱ ἐξ. (V.148) καί (V.149) βάσει καί τῆς ἐξ. (V.144) γράφον-
ται

$$E = \frac{3}{2} 0,5134 NkT \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}$$

$$C_V = \frac{15}{4} 0,5134kN \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} = 1,92Nk \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (T < T_B)$$

$$S = \frac{5E}{3T} = 1,28Nk \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} = \frac{2}{3} C_V$$

Διά $T > T_B$ ισχύουν αι έξ. (V.134) και (V.135).

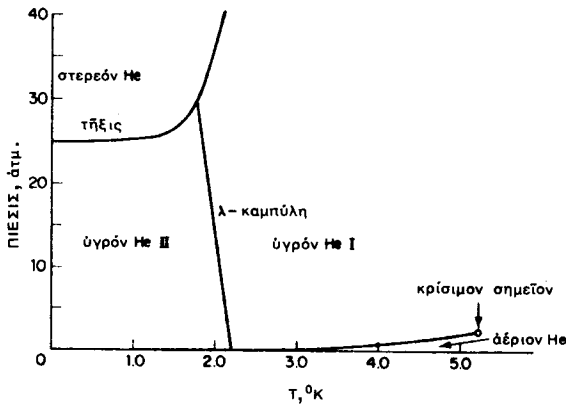
Ἡ φυσική σημασία τῆς έξιώσεως

$$\frac{E}{kT} = \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) gV \zeta \left(\frac{5}{2} \right), \quad 0 < T \leq T_B$$

Εἶναι ὅτι ἡ ὀλική ἐνέργεια τοῦ συστήματος τῶν N σωματίων εἰς τόν ὄγκον V καί εἰς τήν θερμοκρασίαν $T \leq T_B$ εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ N . Ἐάν ὑπό τάς ἀνωτέρω συνθήκας αὐξήσωμεν τό N , τότε ὄλα τά ἐπιπλέον μόρια μεταβαίνουν (συμπυκνοῦνται) εἰς τήν θεμελιώδη κατάστασιν καί δέν συνεισφέρουν εἰς τήν ἐνέργειαν καί πίεσιν. Ἀπό τήν ἀποψιν αὐτήν ὑπάρχει ἀναλογία μέ τόν κεκορεσμένον ἀτμόν ἐν ἰσορροπία μέ τήν ὑγρὰν φάσιν. Ἐάν ὑπό σταθερά T , V προστεθοῦν ἐπί πλέον μόρια, αὐξάνουν αὐτά τήν ποσότητα τῆς ὑγρᾶς φάσεως χωρίς νά ἐπηρεάσουν τήν τάσιν τῶν ἀτμῶν. Δόγω τῆς ἀναλογίας αὐτῆς τό φαινόμενον τῆς "συμπύκνωσεως" τοῦ ἀερίου BE , ὅταν $T \leq T_B$, καλεῖται "συμπύκνωσις Einstein (ἢ BE)" καθ' ὅσον τήν περίπτωσιν αὐτήν περιέγραψε πρῶτος ὁ Einstein. Ἡ συμπύκνωσις αὐτή διαφέρει τῆς συμπύκνωσεως τοῦ ἀτμοῦ εἰς ὑγρόν κατά τοῦτο, ὅτι δηλαδή δέν ἔχομεν ἐμφάνισιν νέας φάσεως. Ἀέριον BE διά $T < T_B$ καλεῖται ἐκφυλισμένον. Ἡ πίεσις εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου. Περαιτέρω ἐλάττωσις τοῦ ὄγκου συμπυκνώνει περισσότερα σωματῖα εἰς τήν θεμελιώδη κατάστασιν.

Ἡ θερμοχωρητικότητα τοῦ ἀερίου συναρτῆσει τῆς T παρουσιάζει ἀσυνέχειαν εἰς τήν κλίσιν εἰς $T=T_B$. Εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας τό ἀέριον μποζονίων εἶναι ὁμοιον μέ τό ἀέριον μπολτσονίων (MB) μέ $C_V = \frac{3}{2} Nk$. Μέ ἐλάττωσιν τοῦ T τό C_V αὐξάνει καί εἰς $T=T_B$ ἔχει τήν μεγίστην αὐτοῦ τιμήν $C_V = 1,92Nk$. Εἰς ἀκόμη μικροτέρας θερμοκρασίας τό C_V ἐλαττοῦται ταχέως καί καθίσταται μηδέν εἰς $T=0$.

Ένδιαφέροντα είναι η περίπτωση του ${}^4\text{He}$ το οποίο ακολουθεί την στατιστική BE. Όλοι οι άλλοι ουσίες υπό την τάση των ατόμων των καθίστανται στερεά εις έπαρκώς χαμηλάς θερμοκρασίας. Είς την περίπτωση του ${}^4\text{He}$ ακόμη και διά $T \rightarrow 0$ η στερεά φάσις δέν σχηματίζεται εκτός εάν εφαρμοσθή μεγαλύτερα πιέσεις. Το He υπάρχει υπό μορφήν δύο ισοτόπων ${}^4\text{He}$ και ${}^3\text{He}$. Η σχέση των δύο μορφών εις την ατμόσφαιραν είναι $\sim 10^6:1$. Το διάγραμμα φάσεων του ${}^4\text{He}$ δίδεται εις το σχ. (V.7).



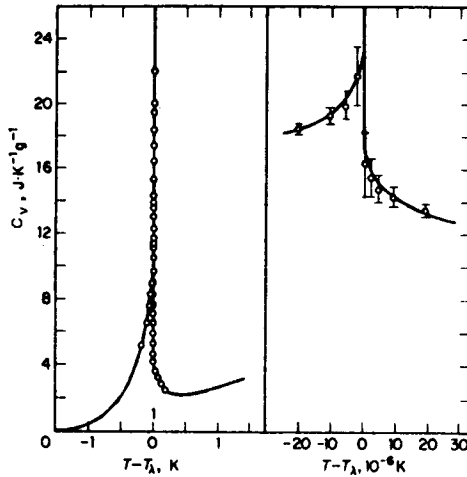
Σχ. (V.7)

Διά $T \rightarrow 0$, έχουμε $\Delta S_{g-s} \rightarrow 0$. Μέ ελάττωσιν τῆς T λαμβάνει χώραν, εις θερμοκρασίαν $\sim 2,17^\circ\text{K}$, μετάπτωσις από το σύνηθες υγρόν ${}^4\text{HeI}$ εις το υγρόν ${}^4\text{HeII}$. Η καμπύλη μετατροπῆς καλεῖται λ-καμπύλη. Ἀνωθεν τῆς θερμοκρασίας αὐτῆς συμπεριφέρεται ὡς κανονικόν υγρόν καί χαρακτηρίζεται ὡς ${}^4\text{HeI}$. Κάτωθεν τῆς θερμοκρασίας αὐτῆς συμπεριφέρεται ὡς εάν μέρος αὐτοῦ εἶναι ὑπερρευστόν ἀνευ ἰξώδους (${}^4\text{HeII}$) το ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εις τήν συμπύκνωσιν BE. Τοῦτο ἐνισχύεται ἀπό το γεγονός ὅτι εάν ὑπολογισθῇ διά το υγρόν ${}^4\text{He}$ πικνότης 145kg/m^3 εὐρίσκεται $T_B = 3,1^\circ\text{K}$, καί ακόμη ἀπό το γεγονός ὅτι το υγρόν ${}^3\text{He}$ (το ὁποῖον δέν ακολουθεῖ τήν στατιστικήν BE) δέν ἐμφανίζει φαινόμενα ἀνάλογα πρὸς το ${}^4\text{He}$.

Βεβαίως οἱ προηγούμενοι ὑπολογισμοί ἐγένοντο ἐπὶ τῆ βάσει ὑποδείγματος αερίου σημειακῶν μποζονίων, ἐνῶ το He εις αὐτάς τὰς θερμοκρασίας εἶναι υγρόν καί ὡς ἐκ τούτου δέν εἰ-

ναι περίεργον ότι η $T_B = 3,1^{\circ}\text{K}$ δέν συμπίπτει μέ τήν πειραματικήν τιμήν $2,17^{\circ}\text{K}$. Έφ'όσον όμως τό υγρόν ${}^4\text{HeII}$ συνίσταται από συνήθη άτομα ${}^4\text{He}$, δέν δυνάμεθα νά δεχθώμεν ότι περιέχει δύο φυσικώς διάφορα υγρά, αλλά αι ιδιότητες αού παρίστανται δι'ένός τοιούτου υποδείγματος.

Η μετάπτωσης υγρού ${}^4\text{HeII} \rightleftharpoons$ υγρόν ${}^4\text{HeI}$ δέν συμπεριφέρεται ως συνήθης πρώτης τάξεως μετάπτωσης. Θέτοντες εις διάγραμμα $C_V = f(T)$ εις άμφοτέρας τάς πλευράς τής μεταπτώσεως εύρίσκομεν, ως δεικνύεται εις τό σχ. (V.8), ότι εις τό λ-σημείον, $C_V \rightarrow \infty$.



Σχ. (V.8)

Η μετρουμένη θερμοχωρητικότητα έχει σχήμα ως τό ελληνικόν γράμμα λ έξ'ού και η όνομασία λ-σημείον.

V. 13. Άκτινοβολία μέλανος σώματος - Άέριον φωτονίων

Άκτινοβολία μέλανος σώματος καλεϊται η ηλεκτρομαγνητική άκτινοβολία η όποια εύρίσκεται έν θερμική ίσορροπία μετά τών τοιχωμάτων κοιλότητας όγκου V και θερμοκρασίας T . Εις τήν ίσορροπίαν άνταλλάσσονται ίσα ποσά ένεργείας μεταξύ τών τοιχωμάτων τής κοιλότητας και του πεδίου τής άκτινοβολίας δι'έκπομπής και άπορροφήσεως, συνεχώς, φωτονίων έν τών τοιχωμάτων. Η κατάστασης ίσορροπίας χαρακτηρίζεται από

τήν σταθεράν θερμοκρασίαν καί σταθεράν πυκνότητα ένεργείας $u=E/V$. Συνίσταται από ακτινοβολίαν όλων τών συχνοτήτων καί άποτελεῖ λόγω τών ιδιοτήτων αὐτῆς ἕν ιδιαίτερον σύστημα:

α) Ἡ ὀλική πυκνότης ένεργείας u έξαρτάται μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας καί συνεπῶς ἡ ὀλική ἠλεκτρομαγνητική ένεργεια E εἶναι ανάλογος τοῦ ὀγκου καί τῆς θερμοκρασίας. Τοῦτο εὐρίσκειται εἰς ἀντίθεσιν μέ τό ἰδανικόν αέριον τοῦ ὀποίου ἡ έσωτερική ένεργεια εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὀγκου. Ἐάν ὁ ὀγκος αύξηθῆ παράγεται περισσοτέρα ακτινοβολία ὑπό τών τοιχωμάτων ὥστε ἡ πυκνότης ένεργείας νά μείνη σταθερά. Ἡ ἀντίστοιχος κβαντική εἰκὼν τῆς ακτινοβολίας εἶναι τό αέριον φωτονίων, ἕκαστον μέ τήν ἰδίαν αὐτοῦ ένεργειαν ὡς εἰς τό κλασσικόν ἰδανικόν αέριον, μέ τήν διαφοράν ὀμως ὅτι τά φωτόνια κινουῦνται μέ τήν αὐτήν ταχύτητα c , τήν ταχύτητα τοῦ φωτός.

β) Ἡ πίεσις τῆς ακτινοβολίας εἶναι ανάλογος τῆς πυκνότητος ένεργείας, ὡς καί διά τό ἰδανικόν αέριον, ἀλλά ἡ σταθερά ἀναλογίας εἶναι διάφορος. Διά τό ἰδανικόν αέριον γνωρίζομεν ἤδη ὅτι $P = \frac{2}{3} [N\epsilon_k / V] = \frac{2}{3} u$. Διά τήν ακτινοβολίαν εἶναι $P = \frac{1}{3} u$. Ἡ διαφορά προέρχεται ἀπό τό γεγονός ὅτι ἡ ϵ_k τών μορίων, $\frac{1}{2} m v^2$, εἶναι τό 1/2 τοῦ γινομένου τῆς ὀρμῆς ἐπί τήν ταχύτητα. Εἰς τά φωτόνια ἔχομεν ἕν ρελατιβιστικόν σύστημα μέ ένεργειαν $\epsilon = c p = h \nu$.

γ) Ἡ μάζα ἠρεμίας τών φωτονίων εἶναι μηδενική.

δ) Ὁ ὀλικός ἀριθμός τών φωτονίων, ὀλων τών συχνοτήτων δέν εἶναι σταθερός, μολονότι ἡ ὀλική ένεργεια E αὐτῶν παραμένει σταθερά. Ἀηλαδή εἶναι δυνατόν νά ἔχωμεν ἀπορρόφησιν δύο φωτονίων, ἕκαστον ένεργείας E_j , καί ἐκπομπήν ἐνός φωτονίου ένεργείας $2E_j$, ἀλλά νέα μόρια εἰς ἕν αέριον δέν δύνανται νά δημιουργηθοῦν.

Ἐάν θεωρήσωμεν τήν ἠλεκτρομαγνητικήν ακτινοβολίαν ὡς ἀπλοῦν θερμοδυναμικόν σύστημα, διά νά ὑπολογίσωμεν τά $U \equiv E$, S , P ὡς συναρτήσεις τών T , V λαμβάνομεν τήν γνωστήν σχέσηιν

$$dE = TdS - PdV$$

καί θέτομεν

$$E = uV \quad \text{καί} \quad P = \frac{u}{3}$$

Άρα

$$\begin{aligned} TdS &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ &= V \frac{du}{dT} dT + \frac{4}{3} u dV \end{aligned} \quad (V.151)$$

εἴτε

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{V}{T} \frac{du}{dT}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{3}{4} \frac{u}{T} \quad (V.152)$$

Βάσει τοῦ κριτηρίου Euler ἔχομεν

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{du}{dT} \right) = \frac{4}{3} \frac{1}{T} \frac{du}{dT} - \frac{4}{3} \frac{u}{T^2}$$

εἴτε

$$\frac{du}{dT} = 4 \frac{u}{T}$$

μέ λύσιν

$$u = \alpha T^4, \quad \alpha = \text{σταθ.} \quad (V.153)$$

$$\text{καί ἄρα} \quad E = \alpha VT^4, \quad P = \frac{1}{3} \alpha T^4, \quad S = \frac{4}{3} \alpha VT^3 \quad (V.154)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἐνέργεια τῆς ἀκτινοβολίας μέλανος σώματος αὐξάνει πολύ ταχέως μέ ἀξησησιν τῆς θερμοκρασίας.

Ἡ πίεσις ἀκτινοβολίας διά τὰς συνήθεις θερμοκρασίας εἶναι πολύ μικρά ἐν σχέσει πρὸς τὰς συνήθεις πιέσεις ἐνός ἀερίου. Ἐάν ὑπολογίσωμεν τὴν σταθεράν α θά ἔχωμεν

$$P = 2,4 \cdot 10^{-21} T^4 \text{ ἄτμ.}$$

Εἰς $10^5 K^0$ ἡ πίεσις ἀκτινοβολίας εἶναι μόνον $P \approx 0,25$ ἄτμ.

Τό χημικόν δυναμικόν τῶν φωτονίων εἶναι μηδέν, $\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V} \equiv \mu = 0$. Τοῦτο εἶναι ἀμεσος συνέπεια τοῦ γεγονότος ὅτι τὰ φωτόνια δημιουργοῦνται ἢ καταστρέφονται εἰς τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου.

Ἐκ τῆς ἐξ. (V.151)

$$\begin{aligned} TdS &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ &= 4\alpha VT^3 dT + \frac{4}{3} \alpha T^4 dV \end{aligned}$$

προκύπτει ότι κατά την άδιαβατική και αντιστρεπτή μεταβολήν του πεδίου ακτινοβολίας θα έχωμεν

$$VT^3 = \text{σταθερόν} \quad (\text{V.155})$$

Δηλαδή εις αντιστρεπτήν και άδιαβατικήν αύξησιν του πεδίου ακτινοβολίας κατά παράγοντα θ , ή ακτινοβολία θα εύρισκεται έν ίσορροπία εις θερμοκρασίαν ή όποία είναι τό ήμισυ της άρχικης.

Ἡ έξίσωσις Helmholtz του φωτονίου

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 \nu^2}{c^2} \psi = -\frac{\omega^2}{c^2} \psi \quad (\text{V.156})$$

είναι αντίστοιχος της έξισώσεως

$$\nabla^2 \psi = -\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \psi \quad (\text{V.157})$$

σωματίου έντός τρισδιαστάτου δοχείου.

Συνεπώς

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{V.158})$$

$$\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} = \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Είς τόν χώρον των κβαντικών αριθμών έχομεν:

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{\pi^2}{L^2} n^2 \quad \frac{\omega}{c} = \frac{\pi}{L} n \quad (\text{V.159})$$

$$\frac{d\omega}{c} = \frac{\pi}{L} dn \quad (\text{V.160})$$

Ὁ όγκος εις τόν χώρον των κβαντικών αριθμών μεταξύ των ακτίνων n και $n+dn$ είναι, κατά τά γνωστά, τό 1/8 του όγκου σφαιρικού φλοιου ακτίνας n και πάχους dn

$$\frac{1}{8} \cdot 4\pi n^2 dn \quad (V.161)$$

Είς ἕκαστον στοιχειώδη ὄγκον εἰς τόν χώρον τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν ἀντιστοιχεῖ μία κβαντική κατάσταση. Ὁ ἀριθμός τῶν κβαντικῶν καταστάσεων τῶν φωτονίων εἰς δοχεῖον ὄγκου V μέ συχνότητα μεταξύ ω καί $\omega+d\omega$ εἶναι κατά ταῦτα

$$f(\omega) d\omega = \frac{1}{8} \cdot 4\pi \left(\frac{L^2 \omega^2}{\pi^2 c^2} \right) \left(\frac{L d\omega}{\pi c} \right) = \frac{V \omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} \quad (V.162)$$

Τό ἀποτέλεσμα τοῦτο ἰσχύει ὄχι μόνον διὰ τὰ ἠλεκτρομαγνητικά κύματα ἀλλά καί τὰ ἔλαστικά κύματα ἐντός κρυστάλλων. Λόγω τῆς συσχέτισεως αὐτῆς τὰ κβαντωμένα στάσιμα κύματα εἰς τόν κρύσταλλον θεωροῦνται ὅτι σχηματίζουν ἕν ἀέριον "φωτονίων" ἀνάλογον πρὸς τό ἀέριον φωτονίων. Εἰς τήν περίπτωσιν τῶν φωτονίων ὑπάρχουν διπλάσιαι καταστάσεις ἀπό τὰς παρεχόμενας ὑπό τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως καθ' ὅσον ἔχομεν δύο ἐπίπεδα πολώσεως κάθετα πρὸς τήν διεύθυνσιν τῆς διαδόσεως τοῦ κύματος. Ἄρα

$$f(\omega) d\omega = \frac{V \omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \quad (V.163)$$

Τό φωτόνιον ἔχει σπίν 1 καί εἶναι μποζόνιον μέ $\epsilon = \hbar\omega$ καί $\mu = 0$.

Ἐφ' ὅσον ἐκάστη κατάσταση ἔχει πληθυσμόν ὁ ὁποῖος δίδεται ὑπό τῆς ἐξ. (V.85), ἔπεται ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν φωτονίων μέ συχνότητα μεταξύ ω καί $\omega+d\omega$ θά εἶναι

$$N(\omega) d\omega = \frac{V \omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)} \quad (V.164)$$

Ἡ ἐνέργεια $E(\omega) d\omega$ τῆς ἀκτινοβολίας εἰς τήν περιοχὴν συχνοτήτων μεταξύ ω καί $\omega+d\omega$ εἶναι:

$$E(\omega) d\omega = \frac{V \hbar \omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)} \quad (V.165)$$

Ἡ ἐξίσωσις (V.165) ἀποτελεῖ τόν νόμον τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ Planck.

Ἐκ τῆς ἐξ. (V.165) ἔχομεν

$$u(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \begin{cases} \left(\frac{\omega^2 kT}{\pi^2 c^3} \right) d\omega, & kT \gg \hbar\omega & (V.166) \\ \left(\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \right) e^{-\hbar\omega/kT} d\omega, & kT \ll \hbar\omega & (V.167) \end{cases}$$

Ἡ ἐξ. (V.166) ἀποτελεῖ τὸν νόμον Rayleigh - Jeans καὶ ἡ ἐξ. (V.167) τὸν νόμον τοῦ Wien. Ἡ $\left(\frac{\partial u}{\partial \omega} \right)_T$ αὐξάνει ἀναλόγως τῆς ω^2 εἰς χαμηλὰς συχνότητες, ἐμφανίζει μάλιστα $[\partial u / \partial \omega]_T = 0$ εἰς $\omega_{\max} = 2,82 (kT/\hbar)$, ὅπου $x = 2,82 \equiv \beta \hbar \omega_{\max}$ εἶναι ἡ λύσις τῆς ἐξισώσεως $[(3-x)e^x = 3]$, καὶ πίπτει ἐκθετικῶς πρὸς τὸ μηδέν με αὐξησιν τῆς ω μετὰ τὸ μέγιστον.

Ἡ σχέσις $\omega_{\max}/T = \text{σταθ.}$ ἀποτελεῖ τὸν νόμον μετατοπίσεως τοῦ Wien.

Ἡ ὀλικὴ πυκνότης ἐνεργείας εἶναι

$$u(T) = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{(kT)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Ἐπειδὴ

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

ἔπεται ὅτι

$$u(T) = \alpha T^4, \quad \alpha = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} \quad (V.168)$$

Τὸ μεγάλο δυναμικὸν Ω (τὸ ὁποῖον ἰσοῦται πρὸς F , ἐφ' ὅσον $\mu=0$) εἶναι

$$\begin{aligned} \Omega &= -kT \ln Z_\varphi(T, V) = \frac{VkT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \omega^2 d\omega \\ &= -\frac{k^4 T^4}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -\frac{1}{3} \alpha VT^4 = -\frac{1}{3} Vu(T) = F \quad (V.169) \end{aligned}$$

Αἱ ἄλλαι θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις λαμβάνονται διὰ παραγωγίσεως

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} \alpha VT^3, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{3} \alpha T^4, \quad E = \alpha VT^4$$

αἱ ὁποῖαι συμφωνοῦν μετὰ τὰς ἐξ. (V.153), (V.154).

$$\begin{aligned} N &= \int N(\omega) d\omega = \frac{Vk^3 T^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{2,404}{\pi^2} \left(\frac{kT}{c\hbar} \right)^3 V \\ &= \left(\frac{0,625k}{c\hbar} \right)^3 VT^3 \quad (V.170) \end{aligned}$$

Ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας J εἶναι:

$$J = \frac{u}{4\pi} \int_0^{\pi/2} c \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{cu}{4} = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} T^4 = \sigma T^4 \quad (\text{V.171})$$

ὅπου $\sigma = \frac{c\alpha}{4} = 5,71 \cdot 10^{-5} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$.

Ἡ σ καλεῖται σταθερά Stefan - Boltzmann.

* * *

VI. ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΣ ΚΑΤΑΜΕΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΝ ΚΑΙ ΣΠΙΝ ΠΥΡΗΝΟΣ

VI. 1. Μοριακή συνάρτησις καταμερισμοῦ περιστροφικῆς ἐνεργείας

Εἶδομεν ὅτι ἡ ἰδιοτιμὴ τῆς περιστροφικῆς ἐνεργείας δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$E_r = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

ὅπου J ὁ κβαντικός ἀριθμὸς τῆς περιστροφῆς μετὰ τιμὰς $0, 1, 2, 3, \dots$ καὶ I ἡ ροπή ἀδρανείας τοῦ μορίου.

Τὸ στατιστικὸν βάρος εἶναι $2J+1$ καὶ συνεπῶς ἡ μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῆς περιστροφικῆς ἐνεργείας εἶναι:

$$f_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-E_r/kT} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I kT} J(J+1)\right] \quad (\text{VI.1})$$

Μολονότι αἱ ἀποστάσεις μεταξὺ τῶν διαδοχικῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν εἶναι πολὺ μεγαλύτεραι τῶν ἀντιστοίχων τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας, ἐάν $kT \gg \hbar^2/8\pi^2 I$ δύναμεθα νὰ θεωρήσωμεν ταύτας ὡς λίαν πλησίον, μεταξὺ των, κειμένας καὶ τὸ ἄθροισμα νὰ ἀντικαταστήσωμεν μετὰ ὀλοκλήρωμα.

Ἐάν θέσωμεν εἰς τὴν ἐξ. (VI.1) $J(J+1)=z$, $B=\hbar^2/8\pi^2 I kT$ καὶ ὀλοκληρώσωμεν λαμβάνομεν

$$f_r = \int_0^{\infty} e^{-Bz} dz = \frac{1}{B}$$

Ἐπομένως

$$f_r = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \quad (\text{VI.2})$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ ἰσχύει δι' ἑτεροπυρηνικά διατομικά μόρια (π.χ. CO, HCl, HD κ.λ.π.) ἢ διὰ μὴ συμμετρικά εὐθύγραμμα πολυατομικά μόρια τὰ ὁποῖα συμπεριφέρονται ὡς ἐλεύθεροι περιστροφεῖς. Διὰ διατομικά ὁμοιοπυρηνικά μόρια (ὡς H₂, N₂, O₂) εὐρίσκομεν διπλασίαν τιμὴν. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον εἰσάγεται ὁ ἀριθμὸς συμμετρίας σ ὁ ὁποῖος εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰσοδυνάμων θέσεων κατὰ τὴν περιστροφὴν τοῦ μορίου κατὰ 360°.

Διὰ ὁμοιοπυρηνικά διατομικά μόρια σ=2 καὶ δι' ἑτεροπυρηνικά μόρια σ=1.

Ἐπομένως ἔχομεν

$$f_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \quad (\text{VI.3})$$

$$E_r = RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_r}{\partial T} \right)_V = RT^2 \frac{d}{dT} \left[\ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right] = RT \quad (\text{VI.4})$$

καὶ

$$c_V(r) = \left(\frac{\partial E_r}{\partial T} \right)_V = R \quad (\text{VI.5})$$

Ἀπὸ κυματομηχανικῆς πλευρᾶς εἰς ὁμοιοπυρηνικά μόρια ἔχομεν καταστάσεις εἴτε μὲ ἀρτίας τιμὰς J εἴτε μὲ περιττὰς τιμὰς J ἀλλ' ὄχι ἀμφοτέρας, καὶ τοῦτο εἶναι ἰσοδύναμον μὲ τὴν εἰσαγωγὴν τοῦ ἀριθμοῦ συμμετρίας. Διὰ τὰ ἑτεροπυρηνικά μόρια ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς περιστροφῆς J δύναται νὰ λάβῃ τὰς τιμὰς J=0,1,2,3... ἐνῶ διὰ τὰ ὁμοιοπυρηνικά μόρια εἴτε τὰς τιμὰς J=0,2,4... (†† π-μορφὴ) εἴτε τὰς τιμὰς J=1,3,5... (†† ο-μορφὴ).

Γενικῶς ἐάν τὸ σπῖν τοῦ πυρῆνος ἐνός ὁμοιοπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου, ὡς π.χ. τοῦ H₂, εἶναι I θὰ ἔχωμεν ὀρθο-καταστάσεις (††) μὲ στατιστικὸν βάρος

$$(I+1)(2I+1) = \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \left(2 \frac{1}{2} + 1 \right) = 3$$

καὶ παρα-καταστάσεις (†) μὲ στατιστικὸν βάρος

$$I(2I+1) = \frac{1}{2} \left(2 \frac{1}{2} + 1 \right) = 1$$

Ἄρα ὁ λόγος εἶναι

$$\frac{o-H_2}{\pi-H_2} = \frac{3}{1}$$

Δηλαδή τό κανονικόν H_2 εἶναι μίγμα 3 μερῶν $o-H_2$ καί 1 μέρους $\pi-H_2$. Κατά συνέπειαν

$$f_r(o-H_2) = (I+1)(2I+1) \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}} \quad (VI.6)$$

καί

$$f_r(\pi-H_2) = I(2I+1) \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}} \quad (VI.7)$$

$$f_r(H_2) = 1 \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}} + 3 \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}} \quad (VI.8)$$

Εἰς τήν περιοχὴν τῶν $50^\circ K$ (ἦτοι κάτωθεν τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας περιστροφῆς τοῦ μορίου H_2), τά μόρια τοῦ H_2 εὐρίσκονται πρακτικῶς εἰς τήν θεμελιώδη περιστροφικὴν στάθμην καί ἄρα $C_v(r)(o-H_2)$ καί $C_v(r)(\pi-H_2)$ θά εἶναι μηδέν, ἦτοι ἡ γραμμομοριακὴ θερμοχωρητικότης περιστροφῆς τοῦ κανονικοῦ ὑδρογόνου θά εἶναι μηδέν εἰς θερμοκρασίας κάτωθεν τῶν $50^\circ K$.

Μολονότι τό σύνθηες ὑδρογόνον εἶναι μίγμα 75% μορίων $o-H_2$ καί 25% μορίων $\pi-H_2$, δηλαδή ἀποτελεῖ τήν σύνθεσιν ἰσορροπίας τοῦ H_2 εἰς θερμοκρασίαν δωματίου καί ἀνωθεν αὐτῆς, ἐκ τῆς σχέσεως

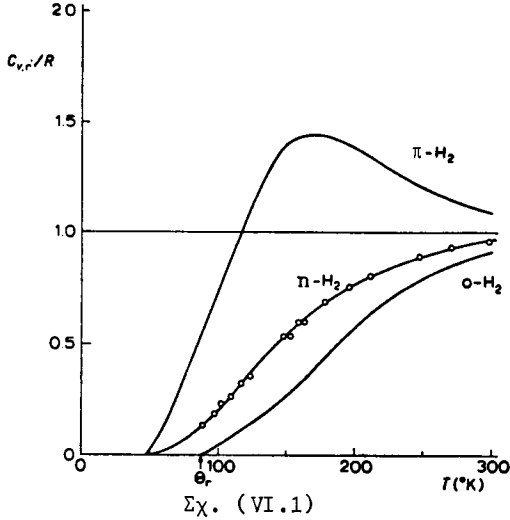
$$\frac{N(o-H_2)}{N(\pi-H_2)} = \frac{3 \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)}}{1 \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)}} \quad (VI.9)$$

προκύπτει ὅτι μέ ἐλάττωσιν τῆς θερμοκρασίας ἡ σύνθεσις ἰσορροπίας συνεχῶς ἐλαττοῦται ὡς πρὸς τό $o-H_2$ ἐν σχέσει πρὸς τήν σύνθεσιν εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν. Ὅσον ἡ θερμοκρασία προσεγγίζει τό ἀπόλυτον μηδέν, θά ἔχωμεν:

$$\frac{N(o-H_2)}{N(\pi-H_2)} \rightarrow 0 \quad (VI.10)$$

καθ' ὅσον ὅλα σχεδόν τά μόρια εὐρίσκονται εἰς τήν κατωτάτην περιστροφικὴν στάθμην ($J=0$) ἡ ὁποία ὡς ἐκ τούτου εἶναι παρακατάστασις. Ἄρα τό ἐν ἰσορροπία H_2 εἰς λίαν χαμηλᾶς θερμοκρασίας συνίσταται σχεδόν μόνον ἐκ μορίων $\pi-H_2$. Ἡ παρουσία καταλύτου, ὡς π.χ. ἐνεργοῦ ἀνθρακος, ἐπιταχύνει τήν μετατροπὴν. Ἐάν, μετὰ ταῦτα, ἀπομακρύνομεν τὸν καταλύτην καί

μετρήσωμεν τήν θερμοχωρητικότητα, θά λάβωμεν τήν θερμοχωρητικότητα τοῦ π-H₂ ὡς ἐμφαίνεται εἰς το σχ.(VI.1). Ἐκ τῆς ἐξ. (VI.9) προκύπτει ὅτι εἰς 20,4⁰K τό ἐν ἰσορροπία H₂ ἀποτελεῖται ἀπό 0,208% ο-H₂ καί 99,792% π-H₂.

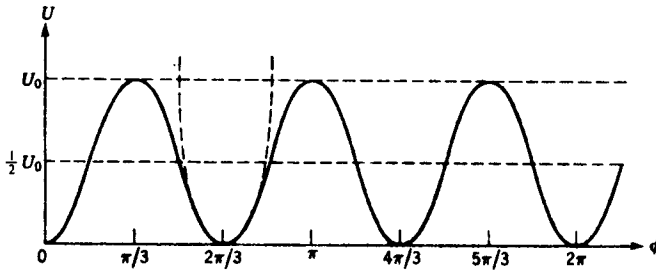


VI. 2. Ἐσωτερική περιστροφή

Ὡς ἐτονίσθη εἰς τήν δόνησιν τῶν μορίων, ἡ ἀνάλυσις τῶν 3N-5 ἢ 3N-6 δονητικῶν βαθμῶν ἐλευθερίας πολυατομικῶν μορίων εἶναι συχνά πολύπλοκος. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις μία τῶν κινήσεων ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν σχετικήν περιστροφὴν δύο τμημάτων τοῦ μορίου περί τόν ἀπλοῦν δεσμόν ὃ ὁποῖος ἐνώνει τά τμήματα. Κλασσικόν παράδειγμα εἶναι τό αἰθάνιον τοῦ ὁποίου αἱ δύο μεθυλομάδες δύνανται νά περιστρέφωται περί τόν δεσμόν CH₃-CH₃. Ἡ εἰσαγωγή τοῦ ἀριθμοῦ συμμετρίας καί ἡ σύγκρισις μέ τά πειραματικά δεδομένα ὁδήγησαν εἰς τήν διατύπωσιν τῆς ἀπόψεως ὅτι ἡ ἐσωτερική περιστροφή παρεμποδίζεται ἀπό τήν ἀπώσιν τῶν περιστρεφόμενων ὁμάδων. Ἡ δυναμική ἐνέργεια μεταβάλλεται μέ τήν σχετικήν γωνίαν περιστροφῆς κατά τό σχῆμα (VI.2).

Ἡ δυναμική συνάρτησις διὰ τό αἰθάνιον ἀποδίδεται ἀπό τήν ἐξίσωσιν

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos 3\varphi) \quad (\text{VI.11})$$



Σχ. (VI.2)

Τό μέγιστον ὕψος τοῦ φράγματος U_0 δυσκόλως ὑπολογίζεται. Ἐφ' ὅσον μεταπτώσεις περιλαμβάνουσαι ἑσωτερικήν περιστροφήν σπανίως εἶναι ἐνεργοί εἰς τήν περιοχὴν Raman ἢ τήν ὑπέρυθρον, ἡ τιμὴ U_0 εὐρίσκεται μέ τήν φασματοσκοπίαν μικροκυμάτων. Ἡ κυματική ἐξίσωσις περιστροφῆς περί ὠρισμένον ἄξονα εἶναι

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I_{red}}{h^2} (E-U) \psi = 0 \quad (VI.12)$$

ὅπου I_{red} ἡ ἀνηγμένη ροπή ἀδρανείας τῶν δύο ομάδων περί τόν ἄξονα περιστροφῆς. Ἡ δυναμική συνάρτησις διὰ τήν περιορισμένην ἑσωτερικήν περιστροφήν εἶναι γενικῶς

$$U = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos n\varphi) \quad (VI.13)$$

ὅπου n ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλαχίστων εἰς τήν δυναμικήν συνάρτησις.
Ἄρα ἡ κυματική ἐξίσωσις τοῦ περιστροφῆς μέ τό ὡς ἄνω δυναμικόν εἶναι

$$\frac{\partial^2 \psi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I_{red}}{h^2} \left[E - \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos n\varphi) \right] \psi = 0 \quad (VI.14)$$

θέτοντες $\frac{2x}{n} = \varphi$, $M(x) = \psi(\varphi)$
λαμβάνομεν

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + \frac{32\pi^2 I_{red}}{n^2 h^2} \left[E - \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos n\varphi) \right] M = 0 \quad (VI.15)$$

Ὅριζοντες τὰς ποσότητας

$$\alpha = \frac{32\pi^2 I_{red}}{n^2 h^2} \left(E - \frac{1}{2} U_0 \right) \quad (VI.15a)$$

καί

$$q = \frac{8\pi^2 I_{red} U_0}{n^2 h^2} \quad (VI.15a)$$

θά ἔχωμεν

$$\frac{\partial^2 M(x)}{\partial x^2} + (\alpha + 2q \cos 2x) M(x) = 0 \quad (VI.16)$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τήν διαφορικήν ἐξίσωσιν Mathieu. Ἡ ἐξίσωσις ἔχει λύσεις μόνον δι' ὠρισμένας τιμάς τῆς συναρτήσεως $M(x)$. Αὐταί μέ τās ἀντιστοίχους τιμάς $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ δίδουν τās τιμάς E βάσει τῆς ἐξισώσεως (VI.15a).

Ἐάν θεωρήσωμεν τās ἐνεργειακάς στάθμας διὰ τās ὁποίας $E \ll U_0$, αἱ "περιστρεφόμεναι" ὁμάδες δέν περιστρέφονται ἀλλά ταλαντοῦνται περί τήν θέσιν ἐλαχίστης ἐνεργείας. Ἀπό τήν ἐξ. (VI.13) προκύπτει ὅτι ἡ δύναμις $F(\varphi)$ ἡ δρῶσα ἐπί τοῦ περιστροφέως εἰς γωνίαν φ ἀπό τήν θέσιν ἰσορροπίας εἶναι:

$$F(\varphi) = -\frac{\partial U}{\partial \varphi} = -\frac{nU_0 \sin n\varphi}{2} \quad (VI.17)$$

Διὰ μικράν ἀπομάκρυνσιν ἀπό τήν θέσιν ἰσορροπίας

$$\sin n\varphi \approx n\varphi$$

καί

$$F(\varphi) = -\frac{n^2 U_0 \varphi}{2} \quad (VI.18)$$

Ἀπό τήν γενικήν σχέσιν ζεύγους σωμάτων τό ὁποῖον ἐκτελεῖ ἄρμονικήν ταλάντωσιν περί ἄξονα μέ ροπάς I_1 καί I_2 ἔχωμεν

$$F(\varphi) = -k(\varphi)\varphi \quad (VI.19)$$

καί ἀντίστοιχον συχνότητα ταλαντώσεως

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(\varphi)}{I_{red}}} \quad (VI.20)$$

ὅπου

$$\frac{1}{I_{red}} = \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} \quad (VI.21)$$

Ἄρα ἡ ἐξ. (VI.18) παριστᾶ ἄρμονικήν ταλάντωσιν μέ σταθεράν δυνάμεως

$$k(\varphi) = \frac{n^2 U_0}{2} \quad (VI.22)$$

καί συχνότητα

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n^2 U_0}{2I_{red}}} = \frac{n}{2\pi} \sqrt{\frac{U_0}{2I_{red}}} \quad (\text{VI.23})$$

Από τήν ἄλλην πλευράν, εἰς τήν περιοχὴν τῶν ὑψηλῶν ἐνεργειῶν εἶναι δυνατόν νά παραλείψωμεν τήν δυναμικὴν ἐνέργειαν U καί ἡ ἐξ. (VI.12) γράφεται

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I_{red} E}{h^2} \psi = 0 \quad (\text{VI.24})$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ ἐξίσωσιν ἐλευθέρου περιστροφέως ἀνευ φράγματος δυναμικοῦ.

Εἰς θερμοκρασίας ἐπαρκῶς χαμηλάς, ὅτε $U_0 \gg kT$, τὸ δυναμικὸν τῆς μορφῆς τοῦ σχ. (VI.2) δίδει τυπικὴν ἁρμονικὴν ταλάντωσιν, ὡς φαίνεται διὰ τῆς ἐστιγμένης παραβολῆς. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐσωτερικὴ περιστροφή εἶναι ἀπλῶς μία ἄλλη ἰδιοταλάντωσις.

Εἰς ἐνδιαμέσους θερμοκρασίας αἱ ἐνεργειακαὶ στάθμαι κάτωθεν τῆς U_0 ὁμοιάζουν πρὸς τὰς δονητικὰς, ἀνωθεν δέ τῆς U_0 ὁμοιάζουν πρὸς τὰς περιστροφικὰς στάθμας.

VI. 3. Ἡλεκτρονιακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ

Ἡ ἠλεκτρονιακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ f_e τῶν διατομικῶν μορίων δίδεται ὑπὸ τῆς ἰδίας σχέσεως

$$f_e = g_0 e^{-\epsilon_0/kT} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + \dots = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (\text{VI.25})$$

Ἀλλὰ αἱ ἀποστάσεις τῶν ἠλεκτρονιακῶν σταθμῶν ἐνεργείας εἶναι συνήθως τόσοσιν μεγάλαι ἐναντι τοῦ kT , ὥστε εἰς συνήθη θερμοκρασίαν μόνον ἡ θεμελιώδης στάθμη εἶναι κατειλημμένη. Ὡς ἐκ τούτου παραλείπονται ὅλοι οἱ ὅροι, ἐκτός τοῦ πρώτου, καί συνεπῶς

$$f_e = g_0 \quad (\text{VI.26})$$

Συνήθως $g_0=1$. Διὰ τὸ O_2 ἔχομεν $g_0=3$ (τριπλῆ κατάστασις), $f_e=3$, καί διὰ τὸ NO , $g_0=2, f_e=2$. Ἀλλὰ τοῦτο δέν ἔχει σημασίαν εἰς τήν θερμοχωρητικότητα διότι αἱ ἐνεργειακαὶ ἀποστά-

σεις είναι πολύ μεγάλοι εν σχέσει προς τό kT . Συνεπώς εις θερμοκρασίας κάτωθεν περίπου τών $2000^{\circ}K$ ή ήλεκτρονιακή συνεισφορά εις τήν θερμοχωρητικότητα είναι άμελητέα δι' όλα τά σταθερά διατομικά μόρια.

Εις τήν περίπτωσιν ατόμων καί μονατομικών αερίων ή δολική στροφορμή, ή όποία καθορίζεται από κβαντικόν αριθμόν J , έμφανίζει έκφυλισμόν $2J+1$ καί ή ήλεκτρονιακή συνάρτησις καταμερισμού γράφεται

$$f_e = \sum_i (2J+1) e^{-\epsilon_i/kT} \quad (VI.27)$$

Διά τήν θεμελιώδη κατάστασιν $\epsilon_0=0$, καί $f_0=2J+1$. Ός κανών (όχι πολύ άκριβής) εάν $h\bar{v}c/k$ τής πρώτης ήλεκτρονιακής στάθμης άνωθεν τής θεμελιώδους είναι μεγαλύτερον του $5T$, τότε ή συνεισφορά τής στάθμης αύτης εις τήν συνάρτησιν καταμερισμού δύναται νά παραληφθή, διότι $e^{-5}=0,0067$. Διά τό άτομικόν ύδρογόνον $J=\frac{1}{2}$ καί $2J+1=2$. Διά τήν πρώτην διηγευμένην κατάστασιν $h\bar{v}c/k=1,18 \cdot 10^5$ καί συνεπώς άπαιτείται θερμοκρασία μερικών χιλιάδων βαθμών διά νά καταστή έμφανής ή συνεισφορά τής στάθμης αύτης εις τήν συνάρτησιν καταμερισμού. Έπομένως $f_0=2$. Διά τό άτομικόν χλώριον $J=3/2$ καί άρα $2J+1=4$. Διά τήν πρώτην διηγευμένην ήλεκτρονιακήν στάθμην $h\bar{v}c/k=1268$ καί $J=\frac{1}{2}$, άρα $2J+1=2$. Ό σταθμη αύτή συνεισφέρει εις τήν συνάρτησιν καταμερισμού εις θερμοκρασίας $250^{\circ}K$ καί άνω. Ό f_0 συνεπώς γράφεται

$$f_e = 4+2e^{-1268/T}$$

Ό ήλεκτρονιακή συνεισφορά εις τήν θερμοχωρητικότητα είναι $0,128R$ εις $300^{\circ}K$ καί $0,236R$ εις $500^{\circ}K$.

VI. 4. Όλική συμμετρία του μόριου

Διά τόν καθορισμόν τών έπιτρεπομένων σταθμών ενός μόριου μεγάλην σημασίαν έχουν αι συνθήκαι συμμετρίας τής όλικής κυματοσυναρτήσεως τήν όποιαν, ως έβδομεν, παραστήσαμεν κατά προσέγγισιν ως τό γινόμενον τεσσάρων κυματοσυναρτή-

σεων $\Psi_T = \Psi_t \Psi_r \Psi_u \Psi_e \Psi_s$. Ἡ ὀλική κυματοσυνάρτησις πρέπει νά εἶναι συμμετρική ἢ ἀντισυμμετρική ὡς πρὸς τήν ἐναλλαγὴν τῶν συντεταγμένων τῶν ὁμοίων πυρήνων τοῦ μορίου, ἀναλόγως τῆς στατιστικῆς τὴν ὁποίαν ἀκολουθοῦν (BE ἢ FD ἀντιστοίχως).

Δηλαδή ἡ Ψ_T θά εἶναι συμμετρική $(\Psi_T)_s$ ἐάν τὸ σπῖν τοῦ πυρήνος εἶναι μηδέν ἢ ἀκέραιον καὶ ἀντισυμμετρική $(\Psi_T)_a$ ἐάν τὸ σπῖν τοῦ πυρήνος εἶναι ἡμιπεριττόν. Διὰ τὸ H_2 ἔχομεν $I = 1/2$, διὰ τὸ $D_2 = 1$ κλπ.

Ἐστὼ ἓν ὁμοιοπυρηνικὸν διατομικὸν μόριον μέ σπῖν πυρήνος I . Λόγω τῆς κβαντώσεως κατευθύνσεως θά ἔχωμεν δι' ἕνα-στον πυρήνα $2I+1$ τιμάς καὶ ἐπομένως $(2I+1)^2$ καταστάσεις σπῖν διὰ τὸ μόριον. Ἐπί παραδείγματι διὰ τὸ μόριον τοῦ H_2 ἔχομεν 4 συναρτήσεις τοῦ σπῖν,

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \alpha(1)\alpha(2) \\ \psi_2 &= \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ \psi_3 &= \beta(1)\beta(2) \\ \psi_4 &= \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} (s) \\ (a) \end{array} \quad (VI.28)$$

ὅπου τὸ σύμβολον α ἀντιστοιχεῖ εἰς $M_1 = \frac{1}{2}$ καὶ τὸ σύμβολον β εἰς $M_1 = -\frac{1}{2}$. Ἐξ αὐτῶν αἱ 3 συναρτήσεις (s) τῆς ἐξιώσεως εἶναι συμμετρικαί (ο- H_2) ὡς πρὸς τήν ἐναλλαγὴν τῶν πυρήνων (1) καὶ (2), ἐνῶ ἡ συνάρτησις (a) εἶναι ἀντισυμμετρική (π- H_2).

Τὸ ὀλικὸν σπῖν S ὁμοιοπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου δύναται νά λάβῃ γενικῶς τὰς τιμάς

$$S = 2I, 2I-1, 2I-2, \dots, 1 \text{ ἢ } 0$$

Αἱ συναρτήσεις τοῦ σπῖν εἶναι συμμετρικαί ὡς πρὸς τήν ἐναλλαγὴν τῶν πυρήνων ὅταν τὸ ὀλικὸν σπῖν λαμβάνει τιμάς

$$S = 2I, 2I-2, 2I-4, \dots \quad (VI.29)$$

καὶ ἀντισυμμετρικαί εἶναι ἐκεῖναι διὰ τὰς ὁποίας τὸ ὀλικὸν σπῖν λαμβάνει τὰς τιμάς

$$S = 2I-1, 2I-3, 2I-5, \dots \quad (VI.30)$$

Ο λόγος τών δύο είναι

$$R = \frac{[2(2I)+1] + [2(2I-2)+1] + \dots}{[2(2I-1)+1] + [2(2I-3)+1] + \dots}$$

καί ὁ ὁποῖος δι'οιανδήποτε τιμὴν τοῦ I δίδει

$$R = \frac{I+1}{I} \quad (\text{VI.31})$$

Ἐξετάζοντες τὴν $\psi_T = \psi_t \psi_e \psi_r \psi_s$ παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ψ_t δέν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς συντεταγμένας τῶν ὁμοίων μορίων. Ἡ ψ_e διὰ τὰ πλεῖστα διατομικά μόρια, ὡς π.χ. H_2 , D_2 κλπ, μέ ἐξαιρέσιν τό O_2 κλπ, εἰς τὴν βασικὴν κατάστασιν εἶναι ὁμοίως συμμετρικὴ. Ἡ ψ_e εἶναι συμμετρικὴ ἐάν τό μόριον εἶναι εἰς τὴν κατάστασιν Σ_g^+ ἢ Σ_u^- καί ἀντισυμμετρικὴ ἐάν τό μόριον εἶναι εἰς Σ_u^+ ἢ Σ_g^- κατάστασιν. Εἶναι σαφές ὅτι καταστάσεις εἰς τὴν διαμόρφωσιν τῶν ὁποίων συμβάλλουν μόνον σ-ἠλεκτρόνια εἶναι καταστάσεις Σ^+ . Καταστάσεις Σ^- , δηλαδή ἀντισυμμετρικαί ὡς πρὸς τυχόν ἐπίπεδον διερχόμενον δι'ἀμφοτέρων τῶν πυρήνων, δύνανται νά προκύψουν ἐξ ἀπεικονίσεων αἱ ὁποῖαι περιέχουν π ἢ δ ἠλεκτρόνια. Ἡ θεμελιώδης κατάστασις τοῦ N_2 ἢ ὁποία ἀπαρτίζεται ἀπὸ συμπληρωμένα τροχιακά εἶναι εἰς κατάστασιν ${}^1\Sigma_g^+$. Ἡ θεμελιώδης κατάστασις τοῦ O_2 λόγω τῶν δύο ἐπί πλέον ἠλεκτρονίων, ἕκαστον τῶν ὁποίων τοποθετεῖται ἐπὶ τῶν δύο ἐκφυλισμένων τροχιακῶν (κανῶν τοῦ Hund) ὥστε νά λάβουν σπίν παράλληλα ($S=1$), εἶναι ${}^3\Sigma_g^-$ καί ἄρα ψ_e εἶναι ἀντισυμμετρικὴ. Ἡ θεμελιώδης κατάστασις τῶν πλείστων σταθερῶν ὁμοιοπυρηνικῶν καί ἰσοπυρηνικῶν διατομικῶν μορίων εἶναι ἢ ${}^1\Sigma_g^+$, ἥτοι ἡ ψ_e εἶναι συμμετρικὴ. Εἰς τὰ διατομικά μόρια ἡ δονητικὴ κυματοσυνάρτησις ψ_r εἶναι πάντοτε συμμετρικὴ, καθ' ὅσον ἡ μόνη μεταβλητὴ, ἢ ὁποία εἶναι ἡ διαπυρηνικὴ ἀπόστασις $r-r_e$ τοῦ μορίου, δέν ἐπηρεάζεται ἀπὸ οἰανδήποτε συμμετρικὴν διεργασίαν. Δηλαδή ἡ δόνησις τοῦ διατομικοῦ μορίου συνίσταται εἰς κινήσεις τῶν δύο πυρήνων τοῦ μορίου κατὰ μῆκος τοῦ ἄξονος αὐτοῦ, καί ὡς ἐκ τούτου ἡ ψ_r εἶναι πάντοτε συμμετρικὴ, ἀνεξαρτήτως τοῦ δονητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ. Τοῦτο ὁμῶς δέν ἰσχύει κατ'ἀνάγκην διὰ τὰς δονήσεις πολυπλόκων μορίων. Συνεπῶς, εἰς ὁμοιοπυρηνικά καί ἰσοπυρηνικά διατομι-

κά μόρια (είς τήν θεμελιώδη κατάστασιν) μέ συμμετρικήν κυματοσυνάρτησιν ψ_e τό γινόμενον τῶν κυματοσυναρτήσεων $\psi_r \psi_e \psi_s$ εἶναι συμμετρική συνάρτησις καί ἡ συμμετρία τῆς ὀλικῆς κυματοσυναρτήσεως καθορίζεται εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν μόνον ἀπό τούς δύο παράγοντας ψ_r καί ψ_s .

Αἱ κυματοσυναρτήσεις περιστροφῆς ψ_r μέ ἀρτίας τιμάς J , δηλαδή $J=0, 2, 4, \dots$ εἶναι συμμετρικαί καί μέ περιττάς τιμάς $J=1, 3, 5, \dots$ εἶναι ἀντισυμμετρικαί.

Ἐπί παραδείγματι θεωρήσωμεν τό μόριον τοῦ ὕδρογόνου. Τοῦτο εὐρίσκεται εἰς τήν $^1\Sigma_g^+$ θεμελιώδη κατάστασιν. Ἡ ὀλική κυματοσυνάρτησις αὐτοῦ εἶναι ἀντισυμμετρική καθ' ὄσον οἱ πυρῆνες αὐτοῦ ἔχουν σπίν $I = \frac{1}{2}$. Ἐφ' ὅσον ἡ συμμετρία τῆς ψ_r καθορίζεται μόνον ἀπό τούς δύο τελευταίους παράγοντας, ἦτοι τάς ψ_r καί ψ_s , τοῦτο συνεπάγεται ὅτι ἐάν ὁ κβαντικός ἀριθμός περιστροφῆς J τοῦ μορίου H_2 εἶναι ἀρτιος, διά νά εἶναι ἡ ψ_r ἀντισυμμετρική πρέπει ἡ ψ_s νά εἶναι ἀντισυμμετρική,

$$\psi_r^a = \psi_r^s \psi_e^s \psi_r^s \psi_s^a$$

Ἐάν J εἶναι περιττός ἀριθμός, τότε ἡ ψ_s πρέπει νά εἶναι συμμετρική, ἦτοι

$$\psi_r^a = \psi_r^s \psi_e^s \psi_r^a \psi_s^s$$

Συνεπῶς συμπεραίνομεν ὅτι αἱ στάθμαι περιστροφῆς τοῦ μορίου H_2 μέ J =περιττόν (1, 3, 5, ...) συνδέονται μέ συμμετρικάς πυρηνικάς καταστάσεις ἦτοι μέ ὀρθο-καταστάσεις καί ὅτι αἱ στάθμαι περιστροφῆς μέ J =ἀρτιον (0, 2, 4, 6, ...) συνδέονται μέ ἀντισυμμετρικάς πυρηνικάς καταστάσεις ἦτοι μέ παρα-καταστάσεις, πιν. (VI.1).

	Συμμετρία	Στατ. βάρος
$J=5$ — ὀρθο	$\psi_r \times \psi_s$	
	ἀντισυμχ.συσμ	$7 \times 3 = 33$
$J=4$ — παρα	συσμ.χ.αντισυμ	$9 \times 1 = 9$
$J=3$ — ὀρθο	ἀντισυμχ.συσμ	$7 \times 3 = 21$
	παρα	
$J=2$ — παρα	συσμ.χ.αντισυμ	$5 \times 1 = 5$
$J=1$ — ὀρθο	ἀντισυμχ.συσμ	$3 \times 3 = 9$
$J=0$ — παρα	συσμ.χ.αντισυμ	$1 \times 1 = 1$

Τό μόριον D_2 είναι είς τήν ${}^1\Sigma_g^+$ θεμελιώδη κατάστασιν άλλ'έκαστος πυρήν έχει σπίν $I=1$. Έπομένως ή ψ_T είναι συμμετρική. Ή ψ_e είναι συμμετρική.

Άρα

$$\psi_T^s = \psi_U^s \psi_e^s \psi_r^s \psi_s^s$$

καί

$$\psi_T^s = \psi_U^s \psi_e^s \psi_r^a \psi_s^a$$

Διά $J=άρτιον (0,2,4\dots)$ θά έχωμεν τό $o-D_2$. Τό $\pi-D_2$ θά συνδέεται μέ τάς καταστάσεις περιστροφής μέ περιττόν $J=(1,3,5\dots)$. Ή σχέσις μεταξύ $o-D_2$ καί $\pi-D_2$ είναι $2:1$, $R=(I+1)/I=2/1$. Τό αυτό παρατηρούμεν διά τό όμοιοπυρηνικόν μόριον ${}^{14}N_2$.

Τό ${}^{16}O_2$ εύρίσκεται είς τήν θεμελιώδη ήλεκτρονιακήν κατάστασιν ${}^3\Sigma_g^-$ καί τουτο σημαίνει ότι ψ_e είναι άντισυμμετρική. Έφ'όσον τό σπίν του πυρήνος είναι μηδέν, ήτοι $I=S=0$, θά έχωμεν ψ_s^s . Ή ψ_T πρέπει νά είναι συμμετρική καί τουτο δύναται νά γίνη, μόνον εάν ψ_r είναι άντισυμμετρική, ήτοι

$$\psi_T^s = \psi_U^s \psi_e^a \psi_r^a \psi_s^s$$

Άρα όλα τά μόρια του όξυγόνου (${}^{16}O_2$) τής θεμελιώδους καταστάσεως είναι είς περιστροφικάς στάθμας μέ $J=περιττόν$. Είς τό φάσμα περιστροφής του ${}^{16}O_2$ θά έλλείπουν περιστροφικάί στάθμαι μέ άρτίας τιμάς J . Συνεπώς ή f_r του O_2 γράφεται

$$f_r = \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} = \frac{1}{2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T}$$

καί έπομένως ή f_r του ${}^{16}O_2$ καθίσταται

$$f_r = \frac{8\pi^2 I k T}{2h^2}$$

ή όποία συμπίπτει μέ τήν κλασσικήν τιμήν.

VI. 5. Έντροπία καί ό τρίτος θερμοδυναμικός νόμος

Κατά τον τρίτον νόμον ή έντροπία των τελείων κρυστάλλων είς 0^0K είναι μηδέν, ήτοι $S_0=0$. Τουτο εύρίσκεται έν συμφωνία μέ τήν σχέσιν Boltzmann $S=k \ln W_{max}$. Είς 0^0K όλα τά σω-

μάτια τῶν τελείων κρυστάλλων εὐρίσκονται εἰς τὴν κατωτάτην ἐνεργειακὴν στάθμην. Ἐφ' ὅσον ἡ στάθμη αὐτὴ εἶναι ἀπλῆ, θὰ ἔχωμεν

$$W_{\max} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} = \frac{N!}{N!0!\dots0!} = 1$$

καὶ ἄρα

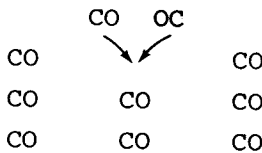
$$S_0 = k \ln W_{\max} = k \ln 1 = 0 \quad (\text{VI.32})$$

Ἐπίσης εἶδομεν, ἐξ. (V. 45), ὅτι διὰ $T \rightarrow 0$ $Q \rightarrow \Omega_0 e^{-\beta E_0}$ καὶ συνεπῶς

$$S \rightarrow k [(\ln \Omega_0 - \beta E_0) + \beta E_0] = k \ln \Omega_0$$

Εἰς τὸν τέλειον κρυστάλλον εἰς 0°K $\Omega_0=1$ καὶ ἐπομένως ἡ S εἰς 0°K καθίσταται μηδενικὴ.

Ἐν τούτοις εὐρέθη ὅτι ἡ ἔντροπία πολλῶν καθαρῶν κρυσταλλικῶν οὐσιῶν, ὡς π.χ. CO , NO , N_2O , H_2 , D_2 , κλπ εἰς 0°K εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός. Μία δυνατὴ ἐξήγησις εἶναι ὅτι ἡ τοποθέτησις τῶν μορίων, π.χ. CO , εἰς τὸ πλέγμα εἶναι τῆς μορφῆς



Ἄντι λοιπόν νὰ ἔχωμεν προσανατολισμὸν εἰς τὸ πλέγμα κατὰ μίαν διεύθυνσιν, ἔχομεν δύο ἐξ ἴσου δυνατοὺς προσανατολισμούς καὶ συνεπῶς ἀντὶ $S_0=0$ (εἰς 0°K) ἔχομεν $R \ln 2 =$

$$= 1,38 \frac{\text{cal}}{\text{mole}^\circ\text{K}}$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν ἔντροπία μίξεως. Διὰ

τὸν ὑπολογισμὸν αὐτῆς θεωροῦμεν, γενικῶς, μίγμα δύο εἰδῶν μορίων A καὶ B . Ἐστω $N_A + N_B = N$.

Ἄρα

$$W = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

καὶ

$$S = k \ln W = k (\ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!)$$

Χρησιμοποιούντες τήν προσεγγιστικήν σχέσιν Stirling θά έχω-
μεν

$$S = -kN(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{VI.33})$$

καί κατά mole $S_m = -R \sum_j x_j \ln x_j$ (VI.34)

Διά δύο είδη μορίων

$$S_m = R \ln 2 = 1,38 \frac{\text{cal}}{\text{mole}^\circ\text{K}}$$

Τό NO είς στερεάν φάσιν ὑπάρχει ὡς διμερές N_2O_2 μέ δύο μορ-
φάς



Συνεπῶς εὐρίσκομεν

$$S_m = k \ln 2^{N/2} = \frac{1}{2} R \ln 2$$

Ἐτέρα πηγή ἔντροπίας μίξεως εἰς 0°K προκύπτει ἀπό τήν ἰσο-
τοπικήν σύνθεσιν τῶν στοιχείων. Ἡ ἐπίδρασις αὐτή δύναται
συνήθως νά παραμεληθῇ ἐφ' ὅσον εἰς μίαν διεργασίαν δέν μετα-
βάλλεται ἡ ἰσοτοπική σύνθεσις.

Ἡ ἀπόκλισις τοῦ H_2 (ὡς καί τοῦ D_2) ὀφείλεται εἰς ἄλ-
λην αἰτίαν. Τό κανονικόν ὑδρογόνον συνίσταται ἀπό τέσσαρα
διακρινόμενα μοριακά "εἶδη". Τρία ἐξ αὐτῶν ἔχουν συμμετρικά κυ-
ματοσυναρτήσεις τοῦ σπίν τοῦ πυρῆνος καί συνιστοῦν τό $o\text{-}H_2$.
Τό τέταρτον εἶδος ἔχει ἀντισυμμετρικήν κυματοσυναρτήσιν τοῦ
σπίν τοῦ πυρῆνος καί ἀποτελεῖ τό $p\text{-}H_2$. Ἐκαστον εἶδος ἔχει
γραμμομοριακόν κλάσμα $x_i = \frac{1}{4}$.

Ἐπομένως ἔχομεν

$$S_r = \frac{3}{4} R \left[\ln f_r^{(o)} + T \left(-\frac{d \ln f_r^{(o)}}{dT} \right) \right] + \frac{1}{4} R \left[\ln f_r^{(n)} + T \left(-\frac{d \ln f_r^{(n)}}{dT} \right) \right] \quad (\text{VI.35})$$

όπου αι συναρτήσεις καταμερισμού $f_r^{(0)}$ και $f_r^{(n)}$ δίδονται υπό τών έξ. (VI.6), (VI.7). Ο προσδιορισμός της S_r εις 298°K και πίεσιν μιᾶς ατμοσφαιρας δίδει 3,13 cal/mole°K. Η μεταφορική και δονητική έντροπία συνεισφέρουν 28,09 cal/mole°K, και άρα η γραμμομοριακή (πρακτική) έντροπία είναι 31,22cal/mole°K. Είς τήν τιμήν αυτήν πρέπει νά προστεθῆ και η έντροπία μίξεως ύπολογιζομένη εκ τῆς έξ. (VI.34).

$$S_m = -R \sum_{i=1}^4 x_i \ln x_i \quad \text{μέ} \quad x_i = \frac{1}{4}$$

εἴτε εκ τῆς $S_m = R \ln(2I_1+1)(2I_2+1)$ μέ $I_1=I_2=\frac{1}{2}$ η οποία δίδει $S_m = R \ln 4 = 2,75$ cal/mole°K. Έπομένως η στατιστική γραμμομοριακή έντροπία υπό τας άνωτέρω συνθήκας είναι $S_r = 31,22 + 2,75 = 33,97$ cal/mole°K. Η πειραματική έντροπία υπό τας αυτές συνθήκας εὑρέθη ότι είναι 29,64 cal/mole°K, ήτοι έχομεν μίαν διαφοράν 4,33 cal/mole°K. Είς θερμοκρασίας κάτωθεν του σημείου πήξεως τό κανονικόν ύδρογόνον συνίσταται από στερεόν διάλυμα π-H₂ και ο-H₂ υπό τήν αναλογίαν 1:3. Έφ' όσον η κατωτάτη τιμή του J του ο-H₂ είναι J=1 έχομεν 2J+1=3 περιστροφικές καταστάσεις τῆς αυτής πρακτικώς ένεργείας. Πέραν αυτού, έφ' όσον έχομεν 3 είδη ο-H₂ και έκαστον είδος δύναται νά εὑρίσκεται εις μίαν τών τριών περιστροφικών καταστάσεων, στατιστικῶς ύπάρχουν έννέα είδη όρθο-μορίων τῆς αυτής πιθανότητος· μέ άλλους λόγους 9 κυματοσυναρτήσεις άντιστοιχοῦν εις τό ο-H₂. Έπειδή όλα αυτά τά είδη συνιστοῦν τά 3/4 του όλικοῦ άριθμοῦ τών μορίων, έκαστον είδος ο-H₂ συνιστᾶ τό 1/12 του όλικοῦ άριθμοῦ αὐτῶν. Έφ' όσον τό π-H₂ τό όποϊον άποτελεῖ τό 1/4 του όλικοῦ έχει J=0, ύπάρχει μία μόνον περιστροφική κατάσταση του π-H₂, δηλαδή έχει μίαν κυματοσυνάρτησιν περιστροφῆς άντιστοιχοῦσαν εις μίαν άντισυμμετρικήν κυματοσυνάρτησιν του σπίν. Έπομένως η γραμμομοριακή έντροπία μίξεως του στερεοῦ H₂ είναι

$$\begin{aligned} S_m &= -R \left[9 \cdot \frac{1}{12} \ln \frac{1}{12} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right] \\ &= R \ln 4 + \frac{3}{4} R \ln 3 = 4,39 \frac{\text{cal}}{\text{mole}^\circ\text{K}} \end{aligned}$$

Άρα αναμένεται ότι η στατιστική γραμμομοριακή έντροπία του κανονικού υδρογόνου εις 298,15°K και πίεσιν 1 άτμ. θα είναι 33,97-4,39=29,58 cal/mole°K. Η τιμή αυτή συγκρινομένη προς την πειραματικήν, υπό τας ώς άνω συνθήκας, 29,64 cal/mole°K ευρίσκεται εις έξαιρετικήν συμφωνίαν.

Εις τό D₂ έχομεν έννέα είδη διακρινόμενα ώς προς τας κυματοσυναρτήσεις σπίν και 6 έξ αύτών, αι όποϊαι έχουν J=0 και συμμετρικήν κυματοσυνάρτησιν άντιστοιχοϋν εις τό ο-D₂. Τά άλλα 3, τά όποϊα έχουν J=1 και άντισυμμετρικήν κυματοσυνάρτησιν, άντιστοιχοϋν εις τό π-D₂.

Άρα η συνάρτησις καταμερισμοϋ του έν ίσορροπία D₂ ει-
ναι

$$f_r = 6f_r^{(0)} + 3f_r^{(n)}$$

$$= 6 \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1)e^{-J(J+1)\theta_r/T} + 3 \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1)e^{-J(J+1)\theta_r/T} \quad (\text{VI.36})$$

Επίσης

$$S_r = \frac{6R}{9} \left[\ln f_r^{(0)} + T \left(-\frac{d \ln f_r^{(0)}}{dT} \right) \right]$$

$$= \frac{3R}{9} \left[\ln f_r^{(n)} + T \left(-\frac{d \ln f_r^{(n)}}{dT} \right) \right] \quad (\text{VI.37})$$

Ο ύπολογισμός δίδει S_r = 4,20 cal/mole°K. Ο ύπολογισμός της μεταφορικης και δονητικης έντροπίας, εις 298,15°K και πίεσιν 1 άτμ., δίδει 30,16 cal/mole°K. Άρα η πρακτική έντροπία ει-
ναι 34,36 cal/mole°K. Η έντροπία μίξεως δίδει Rln9=4,39 cal/mole°K και συνέπώς η γραμμομοριακή έντροπία υπό τας συν-
θήκας αύτας είναι 38,83 cal/mole°K. Η γραμμομοριακή έν-
τροπία μίξεως των διαφόρων ειδών του στερεοϋ D₂ είναι

$$S_m = -R \left[6 \cdot \frac{2}{18} \ln \frac{2}{18} + 9 \cdot \frac{1}{27} \ln \frac{1}{27} \right] = R \left[\ln 9 + \frac{1}{3} \ln 3 \right] = 5,09 \frac{\text{cal}}{\text{mole}^\circ\text{K}}$$

Η πειραματική τιμή της γραμμομοριακης έντροπίας υπό τας ά-
νωτέρω συνθήκας είναι 33,65 cal/mole°K. Επομένως η ύπολο-
γιζομένη γραμμομοριακή έντροπία του κανονικοϋ D₂, 38,83-5,09=
=33,74 cal/mole°K ευρίσκεται εις έξαιρετικήν συμφωνίαν με
την πειραματικήν τοιαύτην.

VII. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

VII. 1. Σταθερά ισορροπίας διά τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ

Μία χημική αντίδρασις ἀποδίδεται γενικῶς ἀπὸ τὴν ἔξ. (1.16)

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

Εἰς τὴν ἰσορροπίαν ἰσχύει

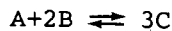
$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

εἴτε

$$\Delta G = 0$$

(VII.1)

Διά τὴν αντίδρασιν εἰς ἰδανικὴν ἀέριον φάσιν



ἡ συνθήκη ἰσορροπίας ἀπαιτεῖ

$$\mu_A + 2\mu_B = 3\mu_C \quad (\text{VII.2})$$

εἴτε

$$\ln \left(\frac{f_A}{N_A} \right) + 2 \ln \left(\frac{f_B}{N_B} \right) = \ln \left(\frac{f_C}{N_C} \right)^3 \quad (\text{VII.3})$$

Ἐξ αὐτῆς λαμβάνομεν

$$K_N(V, T) \equiv \frac{N_C^3}{N_A N_B^2} = \frac{f_C^3}{f_A f_B^2} \quad (\text{VII.4})$$

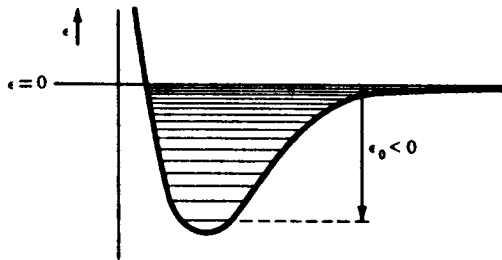
Διαιρούντες αριθμητήν καί παρονομαστήν εις άμφοτέρας τας πλευράς τής έξιώσεως διά V^3 λαμβάνομεν

$$K_c \equiv \frac{C_c^3}{C_A C_B^2} = \frac{(f_c/V)^3}{(f_A/V)(f_B/V)^2} \quad (\text{VII.5})$$

καί γενικῶς

$$K_c(T) = \prod_i c_i^{v_i} = \prod_i (f_i/V)^{v_i} \quad (\text{VII.6})$$

Ἡ σταθερά ίσορροπίας ὑπολογίζεται ἀπό τήν έλευθέραν ένθαλπίαν τῶν συστατικῶν τής αντίδράσεως (άντιδρώντων καί προϊόντων) εις τήν κατάστασιν άναφορᾶς αὐτῶν. Βεβαίως, κατά τόν ὑπολογισμόν τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ, πρέπει νά γίνη μία έπιλογή τοῦ μηδενός τής ένεργείας δι' ὅλα τά συστατικά τοῦ συστήματος. Ἡ συνήθης έπιλογή εἶναι νά θέσωμεν μηδενικήν ένέργειαν εις τά αντίδρώντα καί προϊόντα ὅταν αὐτά ἔχουν διασπασθῇ εις άτομα εις άπειρον μεταξύ των άπόστασιν καί δέν ἔχουν κινητική ένέργειαν (SSA, stationary separated atoms) Σχ. (VII.1)



Σχ. (VII.1)

Εἶναι σαφές ὅτι εις μίαν τοιαύτην έπιλογήν αἱ σταθεραί άπεικονίσεις τῶν ατόμων εις τά μόρια θά ἔχουν άρνητική ένέργειαν έν σχέσει πρὸς τό μηδέν. Ἐφ' ὅσον ὅμως αἱ ένέργειαι τῶν κβαντικῶν καταστάσεων μετροῦνται ἀπό εκείνην τής θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ συστήματος πρέπει νά εἰσαχθῇ εις παράγων διορθώσεως τής ένεργείας.

Δηλαδή ἔχομεν

$$f = f' e^{-\epsilon_0/kT} \quad (\text{VII.7})$$

ὅπου εις τήν συνάρτησιν καταμερισμοῦ f' αἱ ένέργειαι μετροῦν-

ται από την κατωτέρα ενεργειακήν στάθμην. Διά τὸ διατομικόν μόριον τὸ ϵ_0 εἶναι ἡ ἐνέργεια διασπάσεως αὐτοῦ εἰς 0°K . Λόγω τῆς μετατοπίσεως τοῦ μηδενός τῆς ἐνεργείας εἰς τὴν κατάστασιν SSA ἔχομεν ἓνα νέον προσθετικόν ὄρον εἰς τὰς καταστατικὰς συναρτήσεις, ἐκτός τῆς S καὶ θερμοχωρητικότητος αἱ ὁποῖαι εἶναι ἀνεξάρτητοι τοῦ μηδενός τῆς ἐνεργείας.

Ἡ μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ, κατὰ ταῦτα, εἶναι :

$$f = f_t' f_r' f_v' f_e' e^{-\epsilon_0/kT} \quad (\text{VII.8})$$

Παραλείποντες τὸν τόνον διὰ λόγους ἀπλότητος δυνάμεθα νὰ γράψωμεν διὰ ἰδανικόν ἀέριον N ὁμοίων μορίων

$$Q = \frac{1}{N!} (f_t)^N f_r^N f_v^N f_e^N e^{-\beta\epsilon_0} \quad (\text{VII.9})$$

καὶ κατὰ γραμμομόριον

$$\begin{aligned} F &= -RT \ln \left(\frac{fe}{N} \right) \\ F+PV &= G = \mu = -RT \ln \left(\frac{f}{N} \right) \\ S &= R \ln \left(\frac{fe}{N} \right) + \frac{E}{T} \end{aligned} \quad (\text{VII.10})$$

Ἄρα διὰ τὸ ἰδανικόν μονατομικόν ἀέριον ἔχομεν $f=f_t e^{-\beta\epsilon_0}$

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} RT + E_0 \\ S &= \frac{5}{2} R + R \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V}{N} \right] \\ F &= -RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V}{N} \right] - RT + E_0 \\ \mu &= -RT \ln \left(\frac{f}{N} \right) = -RT \ln \left(\frac{f_t}{N} \right) + E_0 \end{aligned} \quad (\text{VII.11})$$

Ἡ σταθερά E_0 ἀπουσιάζουσα εἰς τὴν ἐκφρασιν τῆς ἐντροπίας, ἐπανεμφανίζεται εἰς τὰς συναρτήσεις F , G .

Γνωρίζομεν ἤδη ὅτι ἡ μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας ἰδανικοῦ ἀερίου εἶναι

$$f_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{RT}{P}$$

Είς τήν κατάστασιν αναφορᾶς, $P=1$ ἄτμ.,

$$f^0 \equiv [f_t f_i]_{std} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} RTf_i \quad (\text{VII.12})$$

ὅπου f_i ἀναφέρεται εἰς ἐσωτερικούς βαθμούς ἐλευθερίας. Πρέπει νά σημειωθῆ ὅτι τό k ἐκφράζεται εἰς $\text{erg/mole}^\circ\text{K}$ ἐνῶ τό R εἰς $\text{cm}^3\text{atm/mole}^\circ\text{K}$. Ἐκ τῶν προηγουμένων ἐξισώσεων ἔχομεν

$$\begin{aligned} \mu &= -RT \ln \frac{f}{N} \\ &= -RT \ln \left[\left(\frac{f^0}{N} \right) e^{-\beta \epsilon_0^0} \right] + RT \ln P \end{aligned} \quad (\text{VII.13})$$

εἴτε

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P \quad (\text{VII.14})$$

Καταλήγομεν συνεπῶς εἰς τήν στατιστικὴν ἐκφρασιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ εἰς τήν κατάστασιν αναφορᾶς

$$\mu^0 = -RT \ln \left[\left(\frac{f^0}{N} \right) e^{-\beta \epsilon_0^0} \right] \quad (\text{VII.15})$$

Ἄρα ἔχομεν

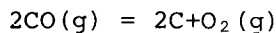
$$\Delta G^0 = \sum_j \nu_j \mu_j^0 = -RT \ln \prod_j \left[\left(\frac{f_j^0}{N} \right)^{\nu_j} e^{-\beta \nu_j \epsilon_{0j}^0} \right] \quad (\text{VII.16})$$

Ἐάν $\sum_j \nu_j N \epsilon_{0j}^0 = \Delta E_0^0$, ἔπεται ὅτι εἰς τήν κατάστασιν αναφορᾶς

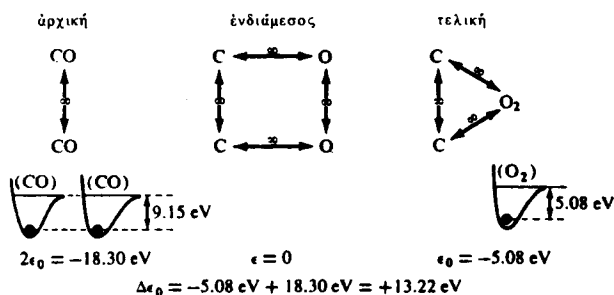
$$\Delta G^0 = -RT \ln \prod_j \left[\left(\frac{f_j^0}{N} \right)^{\nu_j} \right] + \Delta E_0^0 \quad (\text{VII.17})$$

ὅπου ΔE_0^0 εἶναι ἡ γραμμομοριακὴ θερμότης ἀντιδράσεως εἰς τό ἀπόλυτον μηδέν, μέ τήν προϋπόθεσιν ὅτι ὅλα τά μοριακά εἶδη ἐμετρήθησαν ὡς πρὸς κοινήν ἐνεργειακὴν στάθμην αναφορᾶς.

Ἐστω π.χ. ἡ ἀντίδρασις



Ἡ ἐνεργειακὴ κατάστασις εἰς τό ἀπόλυτον μηδέν, πρὸ καί μετὰ τήν ἀντίδρασιν ἐμφαίνεται εἰς τό σχ. (VII.2)



Σχ. (VII.2)

Διά τήν ὀλικήν ἀντίδρασιν ἡ ὁποία περιλαμβάνει τήν διάσπα-
 σιν δύο δεσμῶν C-O καί τόν σχηματισμόν ἑνός δεσμοῦ O-O,
 $\Delta\epsilon_0 = 13,22 \text{ eV}$ καί $\Delta E_0 = N\Delta\epsilon_0 = 304 \text{ kcal /mole}$. Ἐφ' ὅσον ὡς ἐπι-
 λογή τοῦ μηδενός τῆς ἐνεργείας ἐλήφθη ἡ κατάσταση εἰς τήν ὁποίαν τά α-
 τομα εὐρίσκονται εἰς ἀπειρον ἀπόστασιν μεταξύ των, τότε ἡ
 $\Delta\epsilon_0$ τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἡ διαφορά μεταξύ τῆς ἐνεργείας ἡ
 ὁποία πρέπει νά καταναλωθῇ διά τήν διάσπασιν τῶν δύο μορίων
 CO εἰς τήν κατωτάτην ἐνεργειακήν κατάσταση καί τῆς ἐν-
 εργείας ἡ ὁποία ἀποδίδεται κατά τήν συνένωσιν τῶν δύο ἀτό-
 μων ὀξυγόνου εἰς τήν κατωτάτην ἐνεργειακήν κατάσταση.

Ἡ σταθερά ἰσορροπίας διά τήν ὁμογενῆ ἀντίδρασιν εἰς
 ἰδανικήν ἀέριον φάσιν δύναται ἤδη νά γραφῇ

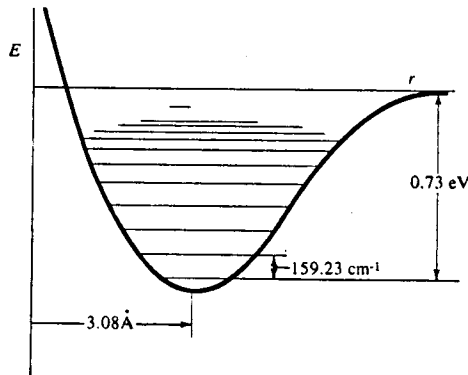
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{f_i^0}{N} \right)^{v_i} e^{-\beta \Delta \epsilon_i^0} \right] \quad (\text{VII.18})$$

$$K_p = \prod_i \left(\frac{f_i^0}{N} \right)^{v_i} e^{-\Delta \epsilon_i^0 / RT}$$

1) Εἰς τήν ἀντίδρασιν



εἰς 1000°K αἱ μοριακαί παράμετροι αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦνται διά
 τόν ὑπολογισμόν τῆς K_p δεικνύονται εἰς τό σχ. (VII.3). Φα-
 σματοσκοπικά μετρήσεις δίδουν $\epsilon_0 = -0,73 \text{ eV}$. Ἡ θεμελιώδης
 συχνότης δονήσεως εἶναι $\bar{\nu} = 159,23 \text{ cm}^{-1}$ καί ἡ διαπυρηνική ἀ-
 πόστασις ἰσορροπίας εἶναι $3,08 \text{ \AA}$.



Σχ. (VII.3)

$$K_p = \underbrace{\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} RT \left(\frac{m_{Na}^2}{m_{Na_2}}\right)^{3/2}}_{K_t} \underbrace{\left(\frac{8\pi^2}{8\pi^2 I_{Na_2} kT}\right)}_{K_r} \underbrace{(1-e^{-x})}_{K_v} \underbrace{e^{-\Delta E_0^0/RT}}_{K_0}$$

Δηλαδή έχουμε:

α) Μεταφορική κίνησης

$$K_t = (2,78 \cdot 10^{60}) \cdot (82,05 \cdot 10^3) \cdot (83,1 \cdot 10^{-36})$$

$$(g^{-3/2} cm^{-3}) \quad (cm^3 atm) \quad (g^{3/2})$$

$$K_t = 1,898 \cdot 10^{31} atm$$

β) Περιστροφή

$$I_{Na_2} = 1,81 \cdot 10^{-38} (gr \cdot cm^2), \quad \frac{8\pi^2 k}{2h^2} = 1,24 \cdot 10^{38} (erg^{-1} K^{-1} sec^{-2})$$

$$K_r = \frac{1}{1,24 \cdot 10^{38} \cdot 10^3 \cdot 1,81 \cdot 10^{-38}} = 4,46 \cdot 10^{-4}$$

γ) Δόνησις

$$x = \frac{h\nu_0}{kT} = \frac{hc\bar{\nu}_0}{kT} = 0,229 \Rightarrow K_v = 1 - e^{-x} = 0,205$$

ήτοι έχουμε μερικήν διέγερσιν.

δ) Ἡ ηλεκτρονιακὴ διέγερσις δύναται νά ἀγνοηθῆ τελείως.

$$\epsilon) K_0 = e^{-\frac{\Delta E_0^0}{RT}} = e^{-\frac{0,73 \cdot 23,053}{1,98 \cdot 10^3}} = 2,10 \cdot 10^{-4}$$

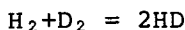
Ἡ σχετικῶς μεγάλη τιμὴ τῆς ἐνεργείας διασπάσεως ὑποδηλοῦ προτίμησιν πρὸς συνένωσιν.

Ἡ ὅλική K_p εἶναι τὸ γινόμενον

$$K_p = K_t K_r K_v K_0 = 3,6410^{23}$$

Ἔναι προφανές ὅτι τὸ νάτριον εἰς ἀέριον φάσιν εἰς 1000^0K εὐρίσκεται κυρίως ὡς μονομερές.

2) Διὰ τὴν ἀντίδρασιν



εἰς 1000^0K ἔχομεν

$$K_c = K_t K_r K_v e^{-\frac{\Delta E_0^0}{kT}}$$

Ἄρα

$$K_t = \left[\frac{(2\pi m_{\text{HD}} kT/h^2)^2}{(2\pi m_{\text{H}_2} kT/h^2)(2\pi m_{\text{D}_2} kT/h^2)} \right]^{3/2} = \left[\frac{M_{\text{HD}}^2}{M_{\text{H}_2} M_{\text{D}_2}} \right]^{3/2}$$

$$K_r = \frac{(8\pi^2 I_{\text{HD}} kT/h^2)^2}{(8\pi^2 I_{\text{H}_2} kT/h^2)(8\pi^2 I_{\text{D}_2} kT/h^2)} \cdot \frac{\sigma_{\text{H}_2} \sigma_{\text{D}_2}}{\sigma_{\text{HD}}^2} = \frac{4I_{\text{HD}}^2}{(I_{\text{H}_2} I_{\text{D}_2})}$$

$$K_v = \frac{[1 - \exp(-\theta_{\text{H}_2}/T)][1 - \exp(-\theta_{\text{D}_2}/T)]}{[1 - \exp(-\theta_{\text{HD}}/T)]^2}$$

$$\Delta E_0^0 = -2D_{0(\text{HD})}^0 + D_{0(\text{H}_2)}^0 + D_{0(\text{D}_2)}^0$$

Ὁ πίναξ (VII.1) παρέχει τὰς σχετικές τιμάς.

Ἰδιότης	H_2	D_2	HD
Διαπυρηνική ἀπόστασις 10^{10} R/m	0,7414	0,7417	0,7413
Μοριακὸν βάρος	2,015	4,028	3,022
Συχνότης δονήσεως ω/cm^{-1}	4405	3119	3817
Ἐνέργεια δονήσεως D_0^0/ev	4,4763	4,5536	4,5112
f_v εἰς 1000^0K	1,000	1,003	1,001

Πίναξ VII.1

$$\begin{aligned} \Delta E_0^0 &= (-2 \cdot 4,5112 + 4,4763 + 4,5536) \cdot 96,48 \text{ kJ mole}^{-1} \\ &= +0,0075 \cdot 96,48 = 723 \text{ J mole}^{-1} \end{aligned}$$

Ἄρα ἡ τελική ἔκφρασις διὰ τὴν K_c εἶναι:

$$\begin{aligned}
 K_c &= \left[\frac{M_{HD}^2}{M_{H_2} M_{D_2}} \right]^{3/2} \cdot \left[\frac{\mu_{HD}}{\mu_{H_2} \mu_{D_2}} \right] \cdot 4 \cdot \left[\frac{R_{HD}}{R_{H_2} R_{D_2}} \right]^2 \cdot K_U \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \\
 &= \left[\frac{3,022^2}{2,015 \cdot 4,028} \right]^{3/2} \left[\frac{1,008^2 \cdot 2,014^2}{3,022^2 \cdot 0,5039 \cdot 1,0070} \right] \cdot 4 \\
 &\quad \cdot \left[\frac{0,7413^2}{0,7414 \cdot 0,7417} \right]^2 \cdot \left[\frac{1,001^2}{1,003 \cdot 1,000} \right] \cdot e^{-\frac{723}{1000 \cdot 8,314}} \\
 &= 1,194 \cdot 3,557 \cdot 0,999 \cdot 0,999 \cdot 0,917 \\
 &= 3,887
 \end{aligned}$$

Ἡ τιμὴ αὐτὴ τῆς K_c εὐρίσκεται εἰς ἐξαιρετικὴν συμφωνίαν μετὰ τὴν πειραματικὴν τιμὴν $3,8 \pm 0,1$. Ἔστιν προφανές ὅτι εἰς τὸ τελικὸν ἀποτέλεσμα σημασίαν ἔχει ὁ ἀριθμὸς συμμετρίας.

Γενικῶς ἐάν εἰς τὴν ἀντίδρασιν ἔχωμεν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μορίων καί, εἰδικῶς, ἐάν τὰ μόρια αὐτὰ ἔχουν τοὺς αὐτοὺς περιστροφικοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας, τότε ὅλαι αἱ σταθεραὶ εἰς τὰς K_t καὶ K_r ἀπαλείφονται καὶ οἱ ὑπολογισμοὶ ἀπλοποιοῦνται.

* * * *

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Θ.ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ: Χημική Θερμοδυναμική, 'Αθήναι 1974.
- 2) Κ.ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ: Μαθήματα Στατιστικής και Κβαντικών Θεμάτων Φυσικής, 'Αθήναι 1958.
- 3) Κ.ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΣ: Στοιχειώδης Κβαντική Χημεία, 'Αθήναι 1971.
- 4) F.SEARS: An Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases and Statistical Mechanics. Addison- Wesley Publication Co. USA 1959.
- 5) E.MOELWYN-HUGHES: Physical Chemistry, Pergamon Press, London 1957.
- 6) J.R.PARTINGTON: An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol I, Longmann, Green and Co, London 1949.
- 7) J.S.ROWLINSON: The Perfect Gas, Pergamon Press, N.Y. 1963.
- 8) J.JEANS: An Introduction to Kinetic Theory of Gases, Cambridge 1940.
- 9) H. TAYLOR AND S. GLASSTONE: Treatise on Physical Chemistry, Vol II, Van Nostrand, N.Y. 1951.
- 10) E.GUGGENHEIM: Elements of the Kinetic Theory of Gases, Pergamon Press 1960.
- 11) E.MASON AND T.SPURLING: The Virial Equation of State, Pergamon Press, Oxford 1969.
- 12) S.BRUSH: Kinetic Theory, Vol I, Pergamon Press 1966.
- 13) G.CASTELLAN: Physical Chemistry, Addison-Wesley Publishing Co 1971.
- 14) M.ZEMANSKY: Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill, 1968.
- 15) F.PILAR: Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill 1968.

- 16) E.KAUFMAN: Advanced Concepts in Physical Chemistry, McGraw-Hill, N.Y. 1966.
- 17) W.JOST: Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung, Verlag von Dr. D.Steinkopff, Darmstadt 1957.
- 18) A.SOMMERFELD: Thermodynamics and Statistical Mechanics: V5, Academic Press N.Y. 1964.
- 19) J.HIRSCHFELDER, CH.CURTIS, R.BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, N.Y. 1964.
- 20) J.E.MAYER AND M.G.MAYER: Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1966.
- 21) F.ANDREWS: Equilibrium Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1963.
- 22) J.H.KNOX: Molecular Thermodynamics, John Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1971.
- 23) L.LANDAU AND E.LIFSHITZ: Statistical Physics, Pergamon Press, London 1959.
- 24) PH.M.MORSE: Thermal Physics, W.Benjamin Inc. N.Y. 1964.
- 25) G.S.RUSHBROOKE: Introduction to Statistical Mechanics, Oxford at the Clarendon Press, 1962.
- 26) A.H. WILSON: Thermodynamics and Statistical Mechanics, Cambridge University Press, 1966.
- 27) T.L.HILL: An Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison-Wesley Publishing Co, Reading, Mass, 1960.
- 28) J.WILKS: The Third Law of Thermodynamics, Oxford University Press, Oxford 1961.
- 29) A.MÜNSTER: Statistische Thermodynamik, Springer-Verlag, Berlin 1956.
- 30) R.H.FOWLER AND E.A.GUGGENHEIM: Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, 1939.
- 31) H.EYRING, D.HENDERSON, W.JOST: Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Volume II, Statistical Mechanics, Academic Press N.Y. 1967.

ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	Σελίς	3
ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟΝ - ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΑΕΡΙΩΝ		
1. ΑΕΡΙΟΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ	"	8
1.1. Άνεξάρτητοι μεταβληταί	"	8
1.2. Έντατικά και έκτατικά ιδιότητες	"	10
1.3. Ίδανικόν αέριον. Καταστατική εξίσωσις	"	11
1.4. Προσδιορισμός μοριακού βάρους	"	12
1.5. Μέση γραμμομοριακή μάζα μίγματος αερίων	"	14
1.6. Άποκλίσεις από την ιδανικήν συμπεριφοράν των αερίων	"	14
1.7. Βαθμός διασπάσεως (ή συζεύξεως) και μεταβλητή προόδου αντίδράσεως	"	15
2. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ	"	25
2.1. Ήξιωσις Van der Waals	"	27
2.2. Δυναμική ενέργεια συναρτήσει των διαμοριακῶν δυνάμεων	"	32
2.3. Δυναμική ενέργεια και ενέργεια διασπάσεως ζεύγους μορίων	"	37
2.4. Άνάπτυξις τῆς ήξιώσεως Van der Waals	"	42
2.5. Καμπύλαι Van der Waals	"	44
2.6. Ήξιώσεις Virial	"	45
2.7. Θεώρημα Virial	"	48
2.8. Δυναμική συνάρτησις και δεύτερος συντελεστής Virial	"	53

3. ΠΙΕΣΙΣ ΑΕΡΙΩΝ	Σελίς	65
3.1. Κινητικός ύπολογισμός τής πιέσεως αερίου ...	"	65
3.2. Άριθμός συγκρούσεων επί τής μονάδος επιφανείας	"	71
4. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΑΕΡΙΟΥ	"	73
4.1. Κατανομή κατά Maxwell	"	75
4.2. Ύπολογισμός τής σταθεράς A	"	81
4.3. Ύπολογισμός τής σταθεράς β	"	82
4.4. Γραφική παράστασις τών $f(u)$ καί $f(c)$	"	83
4.5. Ταχύτητες μορίων	"	88
4.6. Κατανομή ένεργειών κατά Maxwell	"	90
4.7. Μαθηματικόν βοήθημα	"	98
5. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ - ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΣ ΑΕΡΙΩΝ	"	103
5.1. Κινητική ένεργεια ίδανικου αερίου	"	103
5.2. θερμοχωρητικότητες τών αερίων καί βαθμοί έλευθερίας	"	104
5.3. θεώρημα ίσοκατανομής τής ένεργείας	"	109
5.4. Σύγκρισις μετά τών πειραματικων τιμων θερμοχωρητικότητας	"	112
5.5. Στοιχεΐα κβαντικής θεωρίας	"	114
5.6. Στοιχεΐα κυματομηχανικής. Έξίσωσις Shrodinger	"	116
5.7. Φορμαλισμός τής κυματομηχανικής	"	120
5.8. Αύσις τής έξισώσεως Shrodinger	"	121
5.9. Μεταφορική ένεργεια ίδανικου αερίου	"	122
5.10. Κβάντωσις ένεργείας περιστροφής	"	130
5.11. Κβάντωσις ένεργείας δονήσεως	"	138
6. ΜΟΡΙΑΚΑΙ ΣΥΓΚΡΟΥΣΕΙΣ		
6.1. Συχνότης συγκρούσεων μεταξύ έλαφρων καί βαρέων μορίων μίγματος αερίων	"	147
6.2. Συχνότης συγκρούσεων μεταξύ όμοίων μορίων αερίου κινουμένων μέ τήν αύτήν ταχύτητα	"	150

6.3.	Συχνότης συγκρούσεων μεταξύ μορίων κινουμένων με ταχύτητα καθοριζομένης από την κατανομήν Maxwell - Boltzmann	Σελίς	"	155
6.4.	Μέση έλευθέρα διαδρομή	"	"	160
6.5.	Εύκλινησία ιόντων αερίου	"	"	163
6.6.	Κατανομή τών έλευθέρων διαδρομών	"	"	164
7. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ		"	"	167
7.1.	Έσωτερική τριβή αερίων	"	"	169
7.2.	Προσδιορισμός ίξώδους - Έξίσωσις Poiseuille	"	"	173
7.3.	Συντελεστής θερμικής άγωγιμότητος	"	"	176
7.4.	Θερμική άγωγιμότης μετάλλων	"	"	179
7.5.	Άέριον έλευθέρων ήλεκτρονίων τών μετάλλων	"	"	182
7.6.	Θερμοχωρητικότης έλευθέρων ήλεκτρονίων	"	"	187
7.7.	Αυτόδιάχυσις ίδανικού αερίου	"	"	189
7.8.	Δεύτερος νόμος του Fick	"	"	191
7.9.	Άνάλυσις Fourier	"	"	194
7.10.	Όλοκλήρωμα Fourier	"	"	198
7.11.	Γενική μέθοδος προσδιορισμού τών συντελεστών διαχύσεως	"	"	201
8. ΦΡΑΓΜΑΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ - ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΑΙ ΔΥΝΑΜΕΙΣ				
8.1.	Διαπερατότης φράγματος δυναμικού (φαινόμενον σήραγγος)	"	"	214
8.2.	Το θεώρημα Virial κυματομηχανικώς	"	"	220
ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΝ - ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ				
ΕΙΣΑΓΩΓΗ		"	"	229
I. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ MAXWELL-BOLTZMANN				
I.1.	Έντροπία καί πιθανότης	"	"	231
I.2.	Ή πλέον πιθανή κατανομή	"	"	232
I.3.	Άνεξάρτητα μή έντοπισμένα σωμάτια (ιδανικόν άέριον)	"	"	243

I.4.	Συνάρτησις καταμερισμού μονατομικοῦ ἰδα- νικοῦ ἀερίου	Σελίς " 244
I.5.	Συνάρτησις καταμερισμοῦ συστήματος N μο- ρίων	" 247
I.6.	Ὀλική μοριακὴ συνάρτησις καταμερισμοῦ .	" 249
I.7.	Στατιστικὴ ἐρμηνεία τοῦ Α ^{ου} θερμοδυναμι- κοῦ νόμου	" 251
I.8.	Ἐκφρασις ἔργου καὶ θερμότητος διὰ τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ	" 253
II. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ		
II.1.	Συνάρτησις καταμερισμοῦ διὰ μονοδιάστα- τον ἀρμονικὸν ταλαντωτὴν	" 257
II.2.	Σχέσις Einstein διὰ τὴν θερμοχωρητικότη- τα στερεῶν	" 258
II.3.	Θεωρία Debye	" 261
III. ΣΥΝΘΗΚΑΙ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ MAXWELL - BOLTZMANN		
III.1.	Ἰδανικὸν μονατομικὸν ἀέριον	" 267
III.2.	Ἀέριον ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων τῶν μετάλλων	" 270
IV. ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ		
IV.1.	Διαμοριακαὶ δυνάμεις καὶ καταστατικὴ ἐξ- ίσωσις Virial	" 273
IV.2.	Ἀέριον Van der Waals	" 276
IV.3.	Καμπύλαι Van der Waals - Κρίσιμον σημεῖον	" 279
V. ΣΥΝΟΛΑ GIBBS		
V.1.	Μέσαι τιμαί - Εἶδη συστημάτων	" 283
V.2.	Κανονικὸν σύνολον	" 285
V.3.	Διακυμάνσεις εἰς τὴν ἐνέργειαν	" 291
V.4.	Ἀρνητικὴ θερμοκρασία	" 297
V.5.	Μεγάλον κανονικὸν σύνολον	" 299
V.6.	Μεγάλη συνάρτησις καταμερισμοῦ	" 301
V.7.	Διακυμάνσεις εἰς τὴν πυκνότητα	" 306
V.8.	Στατιστικὴ καὶ σπίν	" 307

V.9.	Ίδανικόν κβαντικόν άέριον	Σελίς	308
V.10.	Ύπολογισμός τής θερμοχωρητικότητας άε- ρίου ήλεκτρονίων	"	310
V.11.	Έφαρμογή τής στατιστικής BE	"	318
V.12.	"Συμπύκνωσις" Bose - Einstein	"	320
V.13.	Άκτινοβολία μέλανος σώματος - Άέριον φω- τονίων	"	326

VI. ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΣ ΚΑΤΑΜΕΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΣΤΡΟ- ΦΗΝ ΚΑΙ ΣΠΙΝ ΠΥΡΗΝΟΣ

VI.1.	Μοριακή συνάρτησις καταμερισμού περιστρο- φικής ένεργείας	"	333
VI.2.	Έσωτερική περιστροφή	"	336
VI.3.	Άλεκτρονιακή συνάρτησις καταμερισμού ...	"	339
VI.4.	Όλική συμμετρία του μόριου	"	340
VI.5.	Έντροπία και ο τρίτος θερμοδυναμικός νό- μος	"	344

VII. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

VII.1.	Σταθερά ίσορροπίας διά τών συναρτήσεων κα- ταμερισμού	"	349
--------	--	---	-----

ΕΚΤΥΠΩΣΕΙΣ OFFSET : Σ.ΑΘΑΝΑΣΟΠΟΥΛΟΣ - Σ.ΠΑΠΑΔΑΜΗΣ -Χ.ΖΑΧΑΡΟΠΟΥΛΟΣ Ο.Ε.
Έμφ. Μπενάκη 76 Τηλ.: 36.22.928 - 36.15.213