III. ΣΥΝΘΗΚΑΙ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ MAXWELL-BOLTZMANN

III. 1. Ἰδανικόν μονατομικόν ἀέριον

Γνωρίζομεν ὅτι δι᾽ἀραιά συστήματα ἔχομεν $g_j > N_j$ ἤτοι ὁ λόγος ἀραιώσεως g_j/N_j εἶναι μεγάλος. Ἀλλά

$$\frac{g_j}{N_j} = \frac{f}{N} e^{\varepsilon_j/kT} \geqslant \frac{f}{N}$$

Ἑπομένως δυνάμεθα νά γράψωμεν

$$\frac{f}{N} = \frac{g_0}{N_0} < \frac{g_1}{N_1} < \frac{g_2}{N_2} < \cdots \tag{III.1}$$

Ἐάν ὁ λόγος ἀραιώσεως τῆς θεμελιώδους καταστάσεως εἶναι ἀρκετά μεγάλος ὥστε νά χρησιμοποιηθῆ ἡ στατιστική MB, τότε τό αὐτό θά ἰσχύη καί διά τάς ἀνωτέρας ἐνεργειακάς στάθμας.
Διά νά ἰσχύη ἡ στατιστική MB πρέπει $f/N \gg 1$.
Εἴδομεν ὅτι διά μονατομικόν ἰδανικόν ἀέριον

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

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς προκύπτει

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

Ἐκφράζοντες τήν σχέσιν αὐτήν συναρτήσει τῆς πιέσεως, εἰς atm., θά ἔχωμεν

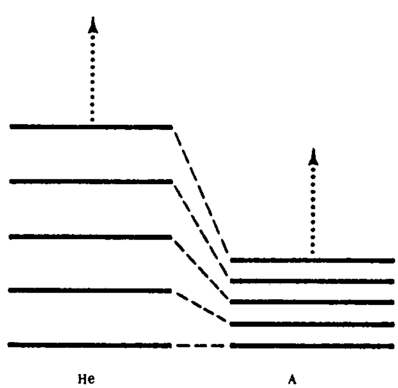
$$\frac{f}{N} = 0,0257\frac{M^{3/2}T^{5/2}}{P} \qquad (III.3)$$

Διά τό He καί A εἰς πίεσιν 1 atm καί θερμοκρασίαν 300^0K ἔχομεν

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

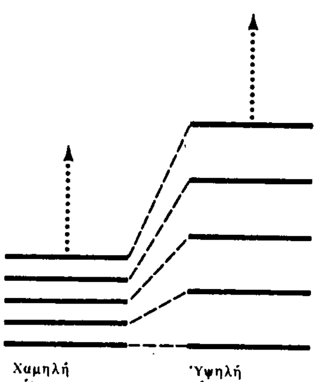
$$(A)\ \frac{f}{N} = 0,0257\frac{18^{3/2}300^{5/2}}{1} \simeq 10^6$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν κβαντικῶν καταστάσεων εἰς ἀμφοτέρας τάς περιπτώσεις εἶναι πολύ μεγαλύτερος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων N τοῦ ἀερίου. Γενικῶς $f/N \simeq 10^5-10^6$, 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 $4,75^0$K. Τό σημεῖον ζέσεως τοῦ He εἶναι περίπου 4^0K. Εἰς τό σημεῖον ζέσεως ὁ λόγος f/N=5. Διά νά ἔχωμεν εἰς τό ἀργόν λόγον f/N=10 ἀπαιτεῖται θερμοκρασία $1,2^0$K. Ἀλλά τό σημεῖον ζέσεως τούτου εἶναι 87^0K. Παρατηροῦμεν δηλαδή ὅτι προτοῦ παύσει νά ἰσχύη ἡ στατιστική Maxwell-Boltzmann, τό A ὑγροποιεῖται καί συνεπῶς ἡ φύσις τοῦ προβλήματος μεταβάλλεται. Εἰς τό ἥλιον εἶναι δυνατόν νά ἐλαττωθῆ ὁ λόγος ἀραιώσεως εἰς τοιαύτας τιμάς ὥστε νά παύση νά ἰσχύη ἡ στατιστική MB εἰς περιοχήν θερμοκρασιῶν εἰς τήν ὁποίαν τό ἥλιον "συμπυκνοῦται". Δι' αὐξήσεως τῆς πιέσεως, ὑπό σταθεράν ὁλικήν ἐνέργειαν (ἐπομένως ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν) ἔχομεν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου, μέ συνέπειαν τήν αὔξησιν τῆς ἀποστάσεως μεταξύ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν. Τά μόρια, ὑπό τάς συνθήκας αὐτάς, πίπτουν εἰς κατωτέρας κβαντικάς καταστάσεις. Δηλαδή ἐάν ἕν μόριον ὑπό δεδομένην ἐνέργειαν εὑρίσκετο εἰς τήν ν<u>στήν</u> στάθμην, ἤδη μέ τήν αὐτήν ἐνέργειαν δύναται νά καταλαμβάνη τήν (ν-k)<u>στήν</u> στάθμην. Ἀποτέλεσμα τῆς μεταβολῆς αὐτῆς εἶναι νά ἐλαττοῦται ὁ λόγος ἀραιώσεως τῶν σταθμῶν αὐτῶν. Εἰς ἐπαρκῶς ὑψηλάς πιέσεις εἶναι δυνατόν νά αὐξήσωμεν τάς ἀποστάσεις τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν εἰς τοιαύτας τιμάς ὥστε ἡ στατιστική MB νά μήν ἰσχύη, (σχ. III.2).



Σχῆμα III.2

Διά τό He διά νά ἔχωμεν λόγον f/N=10 ἀπαιτεῖται πίεσις $32\cdot10^3$ ἀτμ. ἐνῶ διά τό A, 10^5 ἀτμ. Εἰς τάς περιπτώσεις ὅμως αὐτάς ἔχομεν ἤδη συμπύκνωσιν τοῦ ἀερίου καί ἡ φύσις τοῦ προβλήματος ἀλλάσσει.

Ἐάν θεωρήσωμεν μίαν τυπικήν ἀπόστασιν s μεταξύ τῶν μορίων καί μίαν τυπικήν ὁρμήν $p=(2m\varepsilon)^{1/2}$, ὅπου $\varepsilon=\frac{3}{2}kT$, ἡ κλασσική περιγραφή ἰσχύει ἐάν

$$sp \gg h \qquad (III.4)$$

Ἐάν λ εἶναι τό μῆκος κύματος de Broglie, τό ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν ὁρμήν P τοῦ μορίου, τότε, βάσει τῆς σχέσεως

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

εὑρίσκομεν ὅτι ἡ προηγουμένη σχέσις ἱκανοποιεῖται ἐάν

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

Διά νά ἐκτιμήσωμεν τήν τυπικήν ἀπόστασιν μεταξύ δύο πλησιεστέρων μορίων θεωροῦμεν ὅτι ἕκαστον μόριον εὑρίσκεται εἰς τό κέντρον ἑνός μικροῦ κύβου ἀκμῆς s. Τό ἄθροισμα τῶν κύβων τούτων δίδει τόν ὄγκον V τῶν N μορίων, ἤτοι

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

Ἄρα πρέπει νά ἰσχύη

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

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

εἴτε

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

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

Γενικῶς ὅταν ὁ λόγος ἀραιώσεως εἶναι $f_t/N \gg 1$ ὑπάρχουν διαθέσιμοι ἐπαρκεῖς μεταφορικαί καταστάσεις ὥστε νά ἰσχύη ἡ στατιστική Maxwell-Boltzmann.

III. 2. Ἀέριον ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων τῶν μετάλλων

Μία ἐνδιαφέρουσα περίπτωσις κατά τήν ὁποίαν ὁ λόγος f/N δύναται νά εἶναι μικρότερος τῆς μονάδος εἶναι ἡ περίπτωσις τοῦ ἀερίου τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων τῶν μετάλλων. Ἄς ἐξετάσωμεν λεπτομερέστερον τήν περίπτωσιν αὐτήν. Εἰς τά μέταλλα ὁ ἀριθμός τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων εἶναι ἴσος (καί σπανιώτερον διπλάσιος) τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων (ἀνά μονάδα ὄγκου) εἶναι πολύ μεγαλύτερος τοῦ ἀντιστοίχου ἀριθμοῦ μορίων εἰς ἕνα ἀέριον. Ἐπί παραδείγματι τό νάτριον, τό ὁποῖον ἔχει ἕνα ἐλεύθερον ἠλεκτρόνιον κατ'ἄτομον, κρυσταλλοῦται εἰς τό κυβικόν σύστημα καί ἡ στοιχειώδης κυψελίς ὄγκου $76{,}1\cdot 10^{-24}\,cm^3$ περιέχει δύο ἄτομα. Ἄρα ὁ ὄγκος κατά ἠλεκτρόνιον εἰς τό νάτριον εἶναι $38\cdot 10^{-24}\,cm^3$. Εἰς τούς 300^0K ὁ λόγος ἀραιώσεως f/N εἶναι

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

Ποία εἶναι ἡ αἰτία ἡ ὁποία προκαλεῖ τήν μεγάλην διαφοράν εἰς τόν λόγον ἀραιώσεως μεταξύ τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων καί τῶν ἀτόμων ἡλίου εἰς 1 ἀτμ καί 300^0K, καί ἡ ὁποία διαφέρει κατά παράγοντα 10^9;

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

Ἡ μεγάλη πυκνότης τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων ἀποτελεῖ τήν μίαν αἰτίαν.
Διότι

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

Ἐπίσης λόγῳ τῆς μικρᾶς μάζης τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων ἔχομεν

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

Ἐπομένως, διά δεδομένην ἐνέργειαν, ὁ ἀριθμός τῶν κβαντικῶν καταστάσεων τοῦ ἀερίου τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων θά εἶναι μικρότερος (10^{-6}) ἀπό τάς ἀντιστοίχους ἑνός συνήθους ἀερίου. Τά ἀνωτέρω ἐξηγοῦν τόν διάφορον λόγον ἀραιώσεως.
Εἰς τό ὡς ἄνω παράδειγμα ἔχομεν s ≃ 3,4Å καί

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

῎Αρα ἡ συνθήκη (III.6) δέν ἱκανοποιεῖται. Συνεπῶς διά τήν περιγραφήν τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων εἰς τά μέταλλα εἶναι ἀπαραίτητος ἡ κβαντική στατιστική.

Εἰς τήν κινητικήν θεωρίαν τῶν ἀερίων διά τόν γραμμικόν ἁρμονικόν ταλαντωτήν εἴχομεν κατά βαθμόν ἐλευθερίας

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

῎Αρα

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

Ἡ συνθήκη (III.4) ἀπαιτεῖ ὅπως

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

Δηλαδή διά τήν κλασσικήν συμπεριφοράν τοῦ ταλαντωτοῦ πρέπει νά ἰσχύη

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

* * *