

V. ΣΥΝΟΛΑ GIBBS

V. 1. Μέσαι τιμαί - Είδη συστημάτων

Είς τό βασικόν πρόβλημα τοῦ ὑπολογισμοῦ τῶν μέσων τιμῶν πρέπει νά λάβωμεν ὑπ' ὄψιν, ἕάν 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

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

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 τὰ 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)

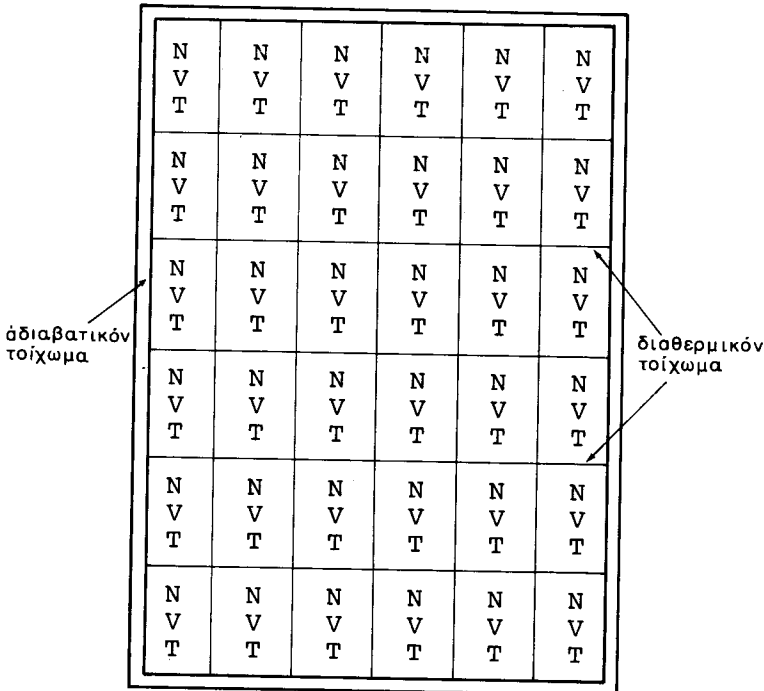
Ἡ κατάσταση ἰσορροπίας ἀντιστοιχεῖ εἰς τόν μέγιστον ἀριθμόν τῶν μικροκαταστάσεων $\Omega_{\max}(E, V, N)$. Δεχόμεθα τήν θεμελιώδη ἀρχήν ὅτι εἰς τήν ἰσορροπίαν ὄλαι αἱ κβαντικαί κατα-

στάσεις με την αὐτὴν ἐνέργειαν, ὄγκον καὶ ἀριθμὸν σωματίων εἶναι ἕξ ἴσου πιθαναί. Ἡ ἀρχὴ αὕτη καλεῖται ἀρχὴ τῆς a priori ἴσης πιθανότητος. Ἐπομένως ἡ κατανομὴ πιθανότητος (μικροκανονικὴ κατανομὴ) P_r , δηλαδή ἡ πιθανότης νὰ εὐρεθῇ ἓν σύστημα τοῦ συνόλου εἰς τὴν κατάστασιν r εἶναι

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

V. 2. Κανονικὸν σύνολον

θεωρήσωμεν, ὡς καὶ προηγουμένως, ἓν σύνολον \mathcal{N} ὁμοίων συστημάτων τὰ ὁποῖα χωρίζονται διὰ διαθερμικῶν τοιχωμάτων, τὰ ὁποῖα ἐπιτρέπουν τὴν ἀγωγὴν θερμότητος ἀλλὰ ὄχι ὕλης. Ἐκαστὸν σύστημα ἔχει τὸν αὐτὸν σταθερὸν ὄγκον V τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μορίων N καὶ εὐρίσκεται ἐντὸς ἀποθήκης θερμότητος εἰς θερμοκρασίαν T , σχ. (V.2). Τὸ σύνολον τοῦτο τῶν 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 τάς 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 συναρτήσεϊ 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 αριθμών, 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 εύρέσεως 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

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

•Αλλά

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

•Αρα

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

•Εάν ή γενικευμένη δύναμις είναι ή πίεσις P , τότε ή έκτατική μεταβλητή είναι ο όγκος V και ή προηγουμένη σχέσις 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 έχει ὠρισμένην πιθανότητα νά εὐρεθῇ εἰς μίαν ἐνεργειακὴν κατάστασιν E_r , μολονότι ή μέση τιμή τῆς ἐνεργείας είναι \bar{E} .

•Εάν 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 ἴσην 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 ἴσην ἢ μικροτέραν τῆς E εἶναι

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

ὅπου τὸ C ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰ V καὶ N .

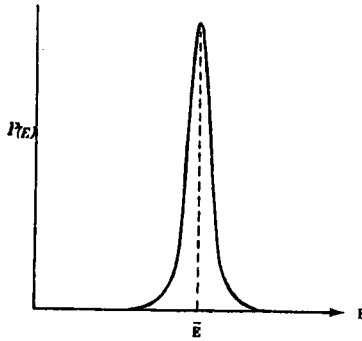
Ἐπομένως

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

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 ἐκτὸς 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.

*Εν 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 $\ln kT$ ἀλλὰ 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 αντιστοιχοῦν 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 αντίστοιχον $E_{\delta\sigma\nu}$, $S_{\delta\sigma\nu}$ 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 αúτῶν 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

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

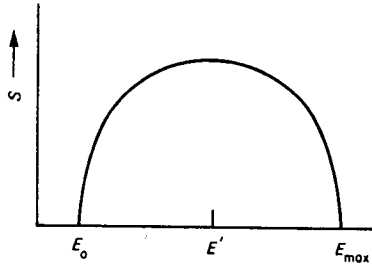
εἶτε

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

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 πεπερασμένου 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 έπιτευχθῆ $T < 0$ 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 όποϊαι 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 όποια χαρακτηρίζεται από αρνητικήν θερμοκρασίαν σπίν, αποκαθίσταται με χρόνον αποκαταστάσεως ~ 15 sec.

V. 5. Μεγάλο κανονικόν σύνολον

Είς τό μικροκανονικόν σύνολον είδομεν ότι έχωμεν ώρισμένην ενέργειαν E , ώρισμένον όγκον V και ώρισμένον αριθμόν σωματιών. Η κατάσταση εις ισορροπία αντιστοιχεί εις την μεγίστην τιμήν του στατιστικου βάρους (αριθμού κβαντικων 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 κλειστόν 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 μακροσκοπικόν 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, δηλαδή ἀπομονωμένον, ἢ ὡς ἔχον ὀρισμένην θερμοκρασίαν (ἐν ἰσορροπία μὲ ἀποθήκην θερμότητος).

Εἰς ἀνοικτόν 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 των ανεξαρτήτων μεταβλητών εις μίαν θερμοδυναμικήν περιγραφήν. 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 , ἤτοι

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

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 ὄροι παραλείπονται.

Αἱ πρῶται 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' , ἤτοι 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

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

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

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

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

καὶ 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 η 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 σωματία, εἴτε δηλαδή ἔχομεν μικροκανονικήν εἴτε κανονικήν εἴτε μεγάλην κανονικήν κατανομήν. Ἐπειδή ὁμως εἰς πολλές περιπτώσεις χημικοῦ ἐνδιαφέροντος δέν ἔχομεν ὠρισμένον ἀριθμόν σωματίων, εἶναι λίαν χρήσιμος ἡ μεγάλη κανονική κατανομή. Ἐφ' ὅσον αἱ διακυμάνσεις εἶναι 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 σωματία εἰς τήν φύσιν ἔχουν ἰδιοσυναρτήσεις αἱ ὁποῖαι εἶναι συμμετρικαί ἢ ἀντισυμμετρικαί ὡς πρός τήν ἐναλλαγὴν δύο ὁμοίων σωματίων.

Θεωρήσωμεν δύο ὁμοια μή ἀλληλεπιδρῶντα σωματία.

Ἄρα

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

Ἐάν

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

εἶναι 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 $E_n + E_m$ εἶναι 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 σωματία δέν ἀλληλεπιδροῦν καί οἱ ἀριθμοί καταλήψεως δέν ὑπόκεινται εἰς τόν περιορισμόν τοῦ ὠρισμένου ἀριθμοῦ σωματίων. Συνεπῶς ἡ στατιστική κατανομή τῆς καταστάσεως ἐκάστου σωματίου εἶναι ἀνεξάρτητος τῶν ἄλλων καταστάσεων. Ἡ πιθανότης $P_i(n_i)$ νά εὑρωμεν n_i σωματία 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 σωματία τά ὁποῖα ἀκολουθοῦν τήν στατιστικήν Fermi-Dirac, ὡς τό ἀέριον ἠλεκτρονίων, ἰσχύει $n_i = 0, 1, \forall i$ καί διά τά σωματία 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 .

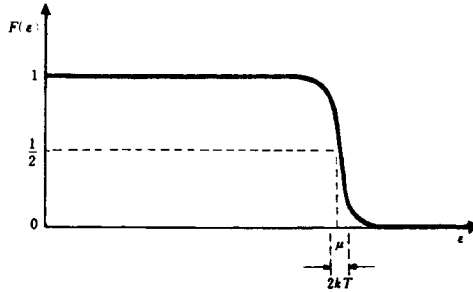
Ἡ "συνάρτησις Fermi" τῆς ἐξ. (7.50) γράφεται

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

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 περιοχὴ μεταπτώσεως τῆς συναρτήσεως $F(\epsilon)$ ἀπὸ τὴν τιμὴν πλησίον τοῦ 1 εἰς τὴν τιμὴν πλησίον τοῦ μηδενός ἀντιστοιχεῖ εἰς ἐνεργειακὸν διάστημα τῆς τάξεως kT , περὶ τὴν $\epsilon=\mu$, σχ. (V.5).



Σχ. (V.5)

Ἡ κλασσικὴ κατανομὴ προκύπτει ἐάν παραληφθῇ εἰς τὸν παρονομαστήν τῆς ἐξ. (V.89) ἡ μονάδα. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν 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 ὑπολογισμούς.

Ἡ μικροτέρα ἐνέργεια κλασσικοῦ ἢ BE ἀερίου εἰς $T=0$ εἶναι $E_0=0$. Εἰς $T=0$ ὅλα τὰ σωματῖα συσσωρεύονται εἰς τὴν 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 τὴν 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 τὴν σχέσιν

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

Ἐφ' ὅσον αἱ ἐνεργειακαὶ ἀποστάσεις εἶναι λίαν μικραὶ, τὸ ἀθροισμα 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 ἐνεργείας μεταξὺ ϵ καὶ $\epsilon + d\epsilon$. Ὁ ἀριθμὸς 2 προκύπτει ἀπὸ τὰς δύο δυνατὰς καταστάσεις, λόγῳ σπίν, δι' ἐκάστην μεταφορικὴν κατάστασιν.

Ἐχομεν ἐπίσης

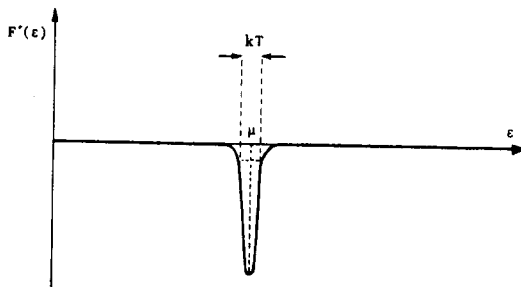
$$2 \int F(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \rho(\epsilon) d\epsilon = N \quad (V.94)$$

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 συνάρτησις Fermi.

Ἡ πρώτη παράγωγος $F'(\epsilon)$ εἶναι μηδέν μὲ ἐξαιρέσιν μίαν περιοχὴν τῆς τάξεως kT πλησίον τῆς $\epsilon = \mu$, ὅτε καθίσταται μεγίστη 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 ἐξ. (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 τήν 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 άπό τήν 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 τής προηγουμένης 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 τής θερμοχωρητικότητας του άερίου ήλεκτρονίων ΐδε καί Κεφ. (7.6).

Έκ τής 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 αὐτή με τήν τοῦ κλασσικοῦ αερίου, με τήν διαφοράν ότι εἰς $T=0$, οὔτε τό P_0 οὔτε τό E_0 εἶναι μηδέν.

Ἐχοντες ὑπ' ὄψιν τήν έξ. (V.113) δυνάμεθα γενικῶς νά γράψωμεν

$$\mu_0 = \begin{cases} 0,625 \cdot 10^{-17} \rho^{2/3} \text{ joule} & \text{ἢ } 39 \rho^{2/3} \text{ ev} & \text{διά } e^- \\ 0,227 \cdot 10^{-22} \rho^{2/3} \text{ joule} & \text{ἢ } 1,42 \cdot 10^{-4} \rho^{2/3} \text{ ev} & \text{διά } p \end{cases}$$

$$T_F = \frac{\mu_0}{k} = \begin{cases} 4,52 \cdot 10^5 \rho^{2/3} \text{ } ^\circ\text{K} & \text{διά } e^- \\ 1,64 \rho^{2/3} \text{ } ^\circ\text{K} & \text{διά } p \text{ ἢ } n \end{cases}$$

$$P_0 = \frac{2}{5} \mu_0 \frac{N}{V} = \begin{cases} 2,71 \cdot 10^7 \rho \text{ } \acute{\alpha}\text{τμ} & \text{διά } e^- \\ 5,36 \cdot 10^{-2} \rho \text{ } \acute{\alpha}\text{τμ} & \text{διά } p \end{cases}$$

Εἰς ὅλας τάς περιπτώσεις ἡ πυκνότης ρ τοῦ αερίου εἶναι εἰς kg/m^3 .

Λόγω τῆς ἰσχυρᾶς ἀλληλεπιδράσεως μεταξύ τῶν ἠλεκτρονίων καί τῶν θετικῶν ἰόντων τοῦ μετάλλου, ἡ δυναμική ἐνέργεια τῶν ἠλεκτρονίων ἐντός τοῦ μετάλλου εἶναι μικροτέρα τῆς ἀντιστοιχοῦ ἐκτός τοῦ μετάλλου καί διά τοῦτο τά ἠλεκτρόνια παραμένουν ἐντός αὐτοῦ. Ἡ πίεσις τῶν ἠλεκτρονίων ἀντισταθμί-

ζεται από τās έλκτικās δυνάμεις μεταξύ ήλεκτρονίων και ίόντων του μετάλλου.

V. 11. Έφαρμογή τής στατιστικής BE

Είδομεν ότι ο άριθμός τών κβαντικων καταστάσεων με έν-έργειαν εις τό διάστημα ε και ε+δε 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 ε+δε ειναί:

$$dN(\epsilon) = \frac{4\pi mV}{h^3} g(2m\epsilon)^{1/2} \frac{d\epsilon}{Be^{\epsilon/kT} - 1} \quad (V.125)$$

όπου $g=(2s+1)$ ο έκφυλισμός λόγω σπίν και $B=e^{\alpha}$.

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 ειναί

$$E = \int_0^{\infty} \epsilon dN = \frac{2kT\eta}{\pi^{1/2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{Be^x - 1} \quad (V.128)$$

Τό B ειναί θετικόν εις τήν περίπτωσίν μας, ήτοι $\alpha > 0$ καθ'όσον τό χημικόν δυναμικόν άερίου BE ειναί 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 ποῖα ἀπόκλισης ἀπό τήν ιδανικήν συμπεριφοράν ἀναμένεται συμφώνως πρὸς τήν ἐξ. (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 ἀπόκλισης 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 ἐξ. (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 ἡ 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

ορμήν δέν συνεισφέρουν εἰς τήν πίεσιν, στεροῦνται δέ καί ἱξώδους διότι τό ἱξῶδες συνδέεται μέ μεταφοράν ὁρμῆς, (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 θερμοδυναμικαί συναρτήσεις ἐκφράζονται συναρτήσει 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) γράφονται

$$E = \frac{3}{2} 0,5134 NkT \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}$$

$$C_V = \frac{15}{4} 0,5134kN \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} = 1,92Nk \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (T < T_B)$$

$$S = \frac{5E}{3T} = 1,28Nk \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} = \frac{2}{3} C_V$$

Διά $T > T_B$ ισχύουν αι έξ. (V.134) και (V.135).

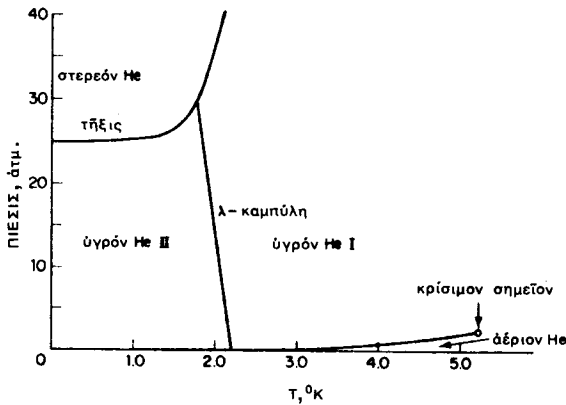
Ἡ φυσική σημασία τῆς έξιώσεως

$$\frac{E}{kT} = \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) gV \zeta \left(\frac{5}{2} \right), \quad 0 < T \leq T_B$$

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 ἀυξήσωμεν 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, ἀυξάνουν αὐτά τήν ποσότητα τῆς ὑγρᾶς φάσεως χωρίς νά ἐπηρεάσουν τήν τάσιν τῶν ἀτμῶν. Λόγω 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 ἀυξάνει 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 $T=0$.

Ένδιαφέρουσα 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).



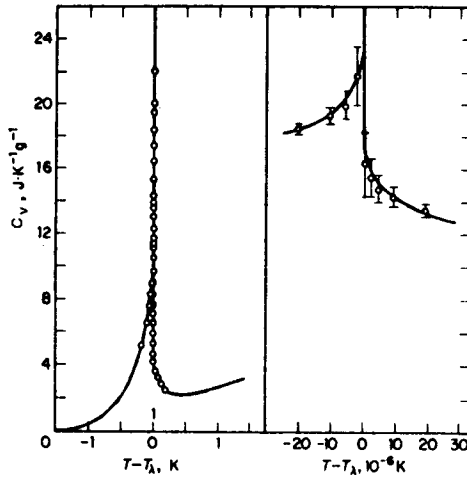
Σχ. (V.7)

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 $T_B = 3,1^{\circ}K$ δέν συμπίπτει μέ τήν πειραματικήν τιμήν $2,17^{\circ}K$. Έφ'όσον όμως τό υγρόν 4HeII συνίσταται από συνήθη άτομα 4He , δέν δυνάμεθα νά δεχθώμεν ότι περιέχει δύο φυσικώς διάφορα υγρά, αλλά αι ιδιότητες αού παρίστανται δι'ένός τοιούτου υποδείγματος.

Η μετάπτωσης υγρού ${}^4HeII \rightleftharpoons$ υγρόν 4HeI 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-σημεϊον, $C_V \rightarrow \infty$.



Σχ. (V.8)

Η μετρουμένη θερμοχωρητικότητα έχει σχήμα ως τό έλληνικόν γράμμα λ έξ'ού και η όνομασία λ-σημεϊον.

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 ανταλλάσσονται 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 ὄγκου καί τῆς θερμοκρασίας. Τοῦτο εὐρίσκειται εἰς ἀντίθεσιν μέ τό ἰδανικόν αέριον τοῦ ὀποίου ἡ έσωτερική ένεργεια εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου. Ἐάν ὁ ὄγκος 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 ὅμως 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, ὄλων τών συχνοτήτων δέν εἶναι σταθερός, μολονότι ἡ ὀλική ένεργεια E αὐτῶν παραμένει σταθερά. Ἀηλαδή εἶναι δυνατόν νά ἔχωμεν ἀπορρόφησην δύο φωτονίων, ἕκαστον ένεργείας E_j , καί ἐκπομπήν ἑνός 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

$$u = \alpha T^4, \quad \alpha = \text{σταθ.} \quad (V.153)$$

$$\text{καί ἄρα} \quad E = \alpha V T^4, \quad P = \frac{1}{3} \alpha T^4, \quad S = \frac{4}{3} \alpha V T^3 \quad (V.154)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἐνέργεια τῆς ἀκτινοβολίας μέλανος σώματος αὐξάνει πολύ ταχέως μέ ἀξησιν τῆς θερμοκρασίας.

Ἡ πίεσις ἀκτινοβολίας διά τās συνήθεις θερμοκρασίας εἶναι πολύ μικρά ἐν σχέσει πρὸς τās 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.

Η 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:

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{\pi^2}{L^2} n^2 \quad \frac{\omega}{c} = \frac{\pi}{L} n \quad (\text{V.159})$$

$$\frac{d\omega}{c} = \frac{\pi}{L} dn \quad (\text{V.160})$$

Ο όγκος εις τόν χώρον των κβαντικών αριθμών μεταξύ των ακτίνων n και $n+dn$ είναι, κατά τά γνωστά, τό 1/8 του όγκου σφαιρικού φλοιού 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 παρεχομένας 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.

* * *