



Proszę o uwagę

32. Elementy fizyki statystycznej

Termodynamika:

- Przemiany fazowe,
- ciepło przemian – bilans energetyczny.

Fizyka statystyczna:

- kinetyczna teoria gazów,
- statystyka klasyczna: rozkład Maxwella-Boltzmannna,
- statystyczny opis układów kwantowych,
- opis gazu elektronów – statystyka Fermiego-Diraca,
- poziom Fermiego,
- funkcje rozkładu.



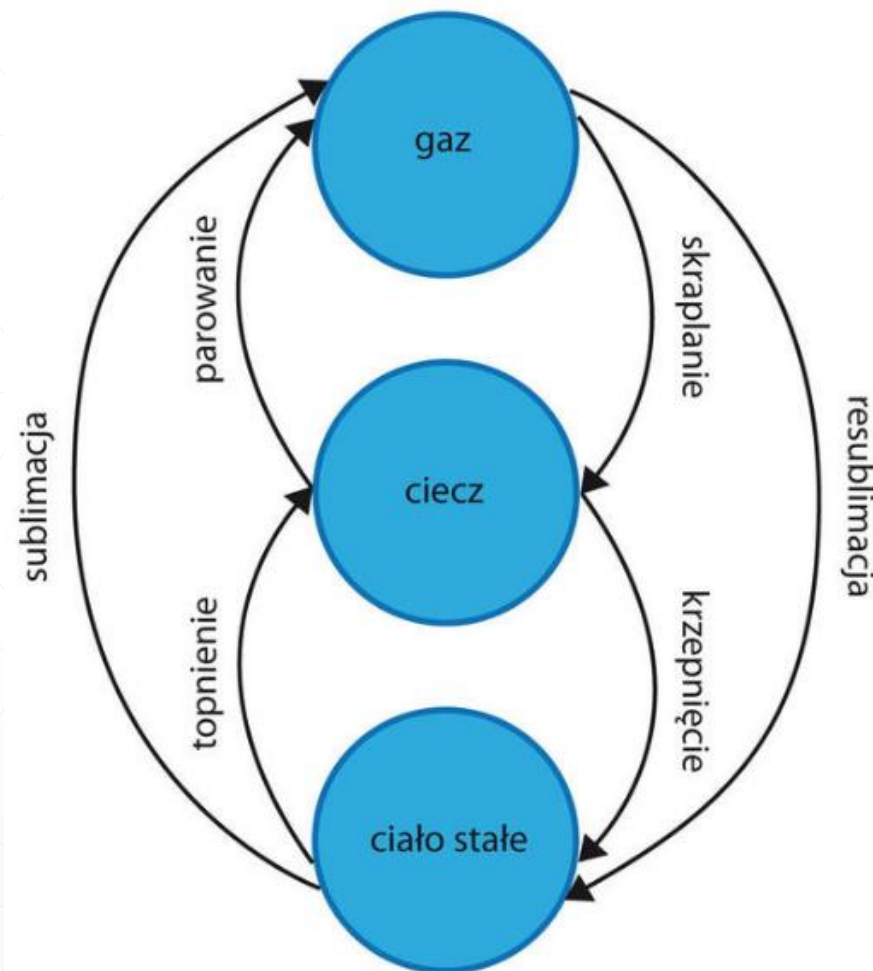
Przemiany fazowe

Przemiana fazowa (przejście fazowe?)

Proces termodynamiczny, polegający na przejściu jednej fazy termodynamicznej w drugą, zachodzący w kierunku zapewniającym minimalizację energii swobodnej układu.

Jakie procesy należą do przemian fazowych:

- prowadzące do zmiany stanu skupienia: **parowanie i skraplanie, krystalizacja, topnienie, sublimacja, resublimacja**;
- zachodzące bez zmiany stanu skupienia, w fazie stałej lub ciekłej, np. **przemiana alotropowa***.



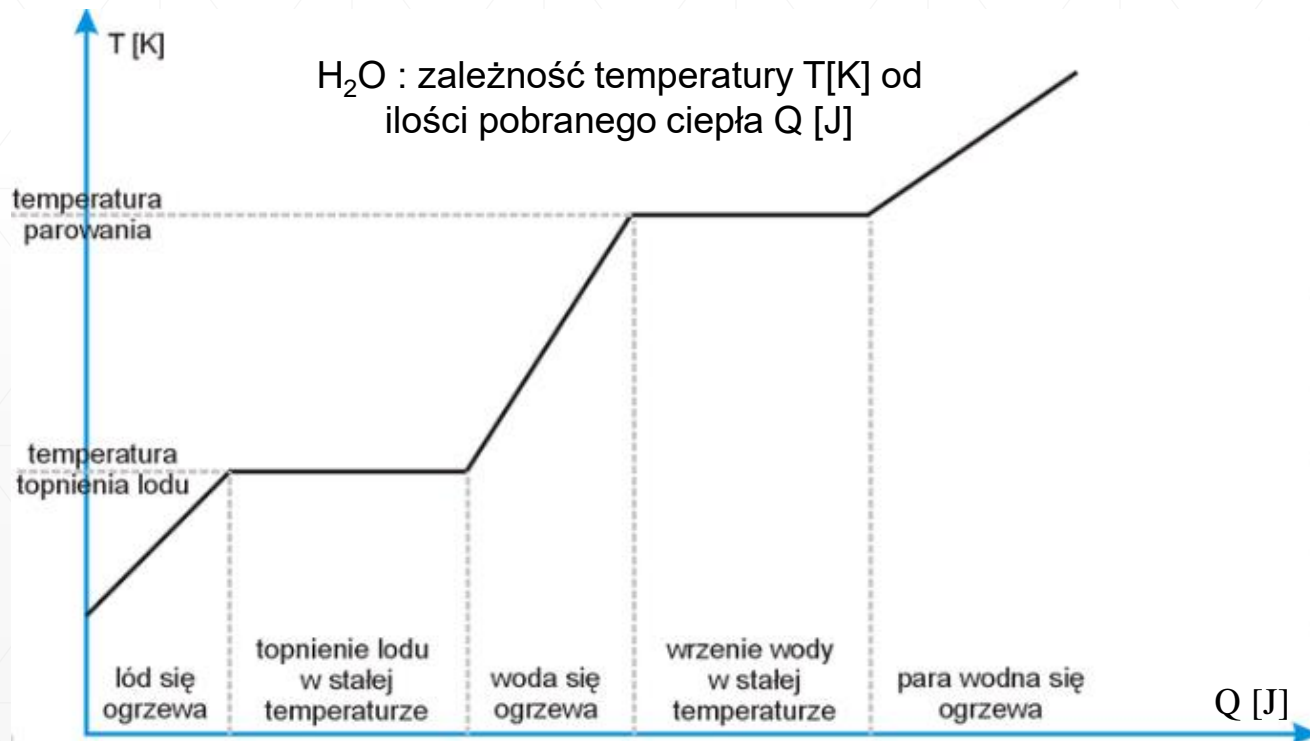
***Alotropia** - występowanie tego samego pierwiastka chemicznego w dwóch lub więcej odmianach znajdujących się w tym samym stanie skupienia

Przemiany fazowe - przemiany I rzędu

Przemianom fazowym I rzędu -

towarzyszy zawsze pochłonięcie lub oddanie ciepła. Są to przemiany, w których następuje zmiana stanu skupienia: **topnienie**; **krzepnięcie**; **parowanie**; **skraplanie**; **sublimacja**; **resublimacja**.

Ciepło przemiany fazowej - energia termiczna wymieniana pomiędzy układem a otoczeniem podczas przejścia fazowego prowadzonego w warunkach izotermicznych - zwane kiedyś **ciepłem utajonym** (1750 r. Josef Black).

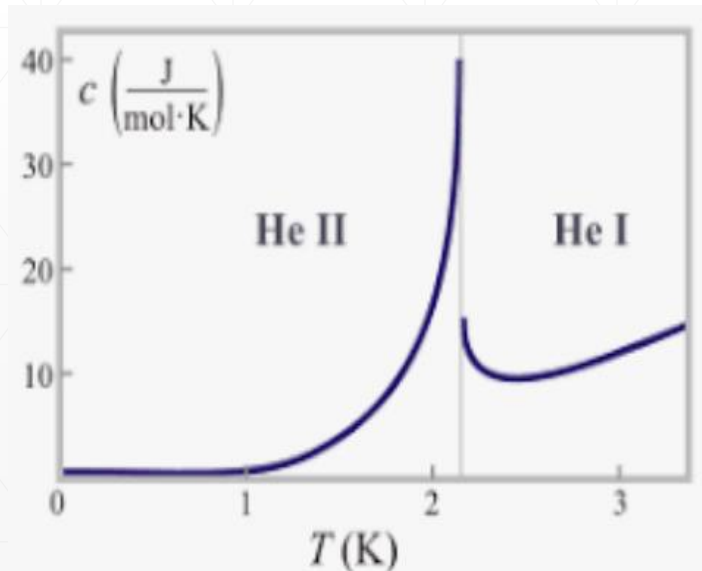


Przemiany fazowe – przemiany II rzędu

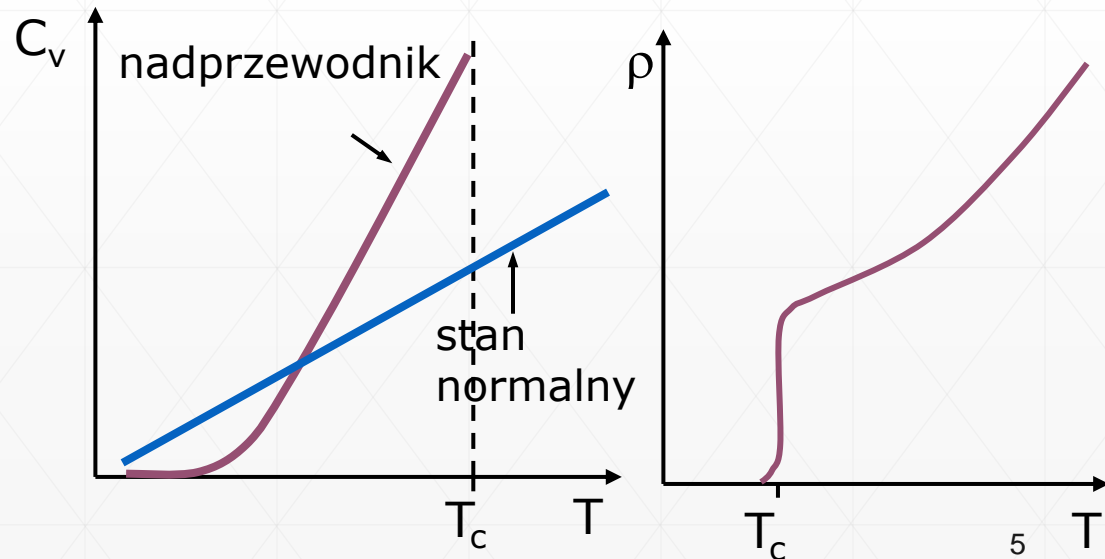
Przemiany fazowe II rzędu -

nie występuje tu efekt cieplny i zmiana gęstości ale występuje skokowa zmiana takich wielkości jak: ciepło właściwe, współczynnik rozszerzalności, rezystancja. Są to np. przemiany magnetyczne, przemiany lambda, przejścia metali w stan nadprzewodnictwa.

Przemiana lambda - zachodzi w pobliżu zera bezwzględnego z fazy ciekłej helu I do fazy nadciekłej helu II – właściwości pozbawionego tarcia przepływu cieczy przez wąskie kapilary.

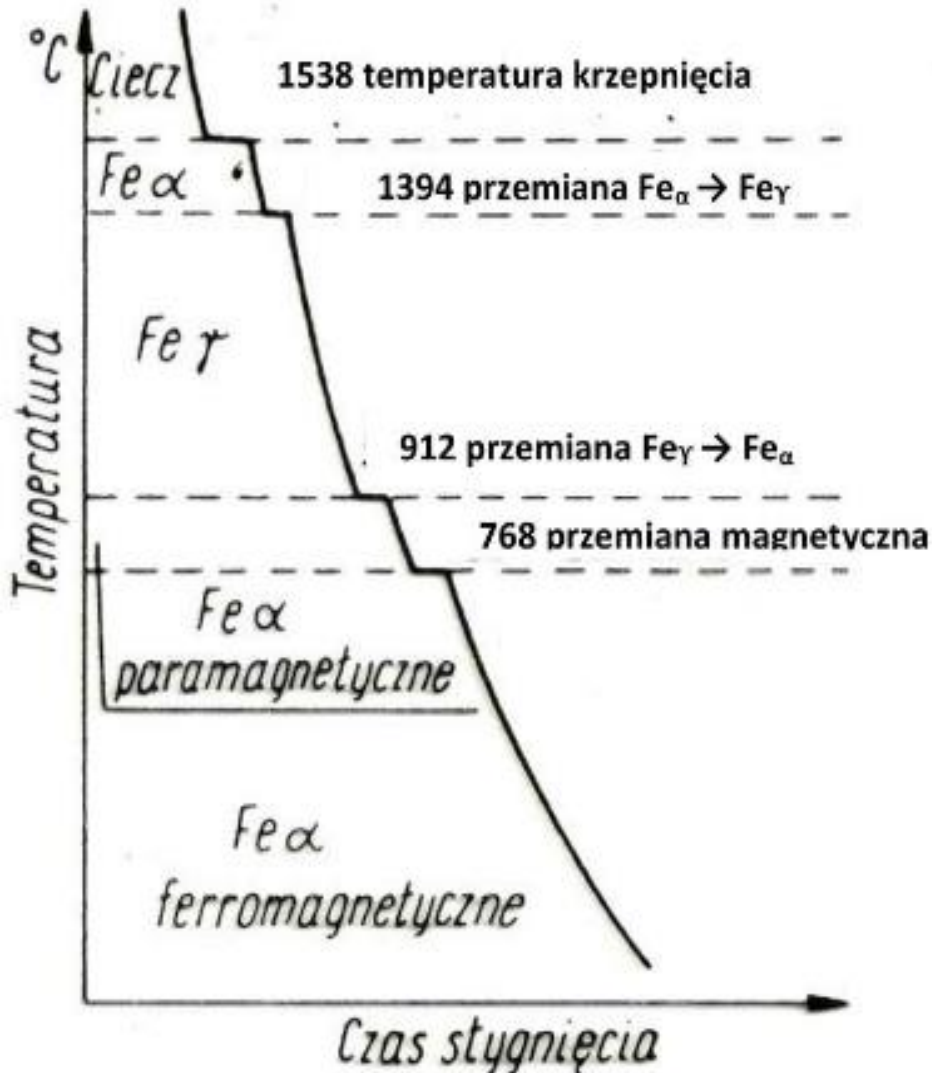


Przemiana metalu ze stanu normalnego do nadprzewodzącego związana jest ze zmianą stanu termodynamicznego – zmiana ciepła właściwego i zanik oporu w temperaturach poniżej temp. krytycznej.



Przemiany fazowe – przemiany II rzędu

Żelazo α ferryt, sieć bcc przestrzennie
Żelazo γ austenit, sieć fcc, ściennie



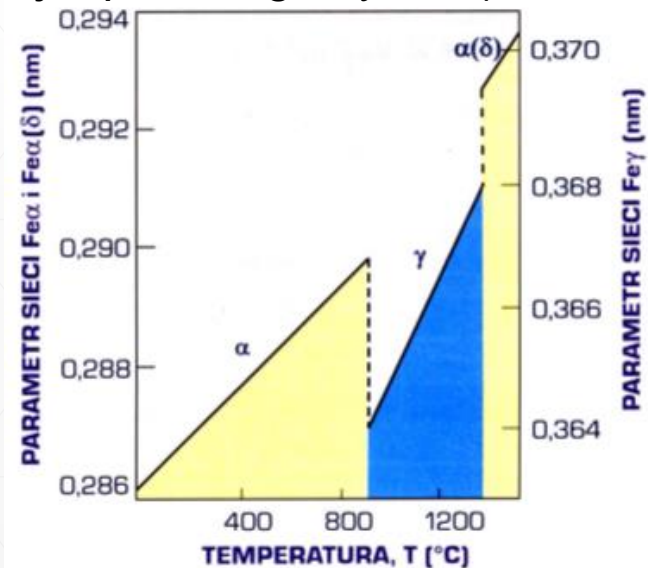
Przemiana magnetyczna – przykład
studzenia Fe

1538 °C związanym z krzepnięciem
żelaza,

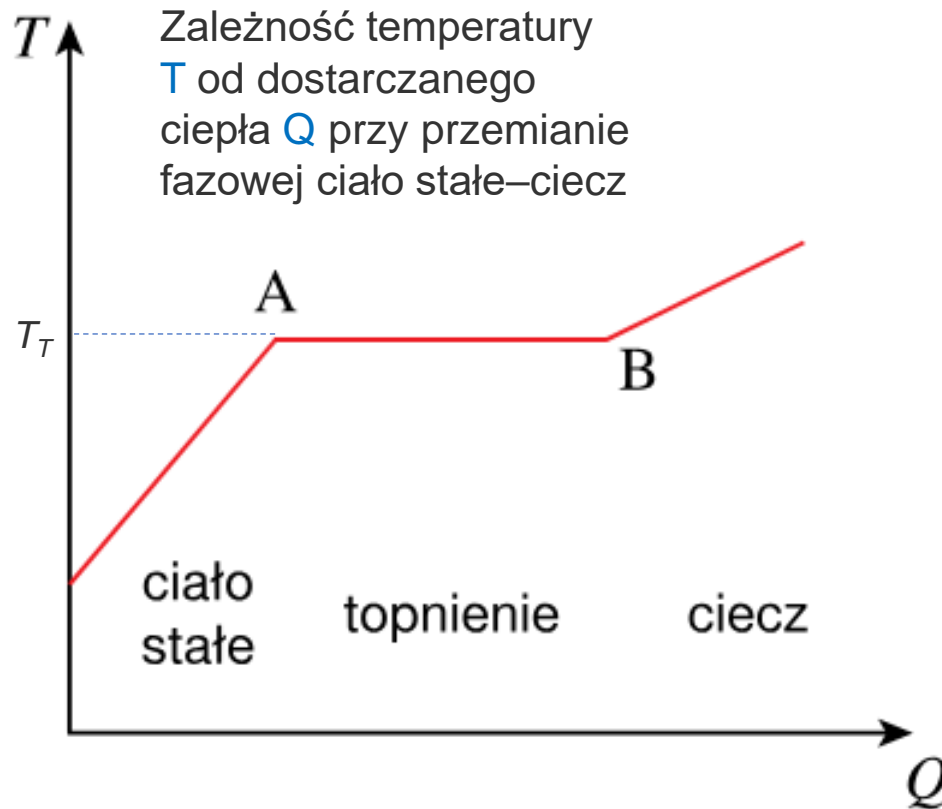
1394 °C odpowiada przemianie
alotropowej żelaza α w żelazo γ .

912 °C odpowiada przemianie
alotropowej żelaza γ w żelazo α .

768 °C (punkt Curie) przemiana
magnetyczna Fe_{α} (poniżej tej
temperatury żelazo jest ferromagnetykiem,
powyżej – paramagnetykiem).



Przemiany fazowe - topnienie i krzepnięcie



Co się dzieje podczas podgrzewania ciała stałego?

I zasada termodynamiki - ciepło dostarczone do ciała zostaje zużyte na przyrost energii wewnętrznej + wykonanie pracy przeciwko siłom zewnętrznym ($W=p\Delta V$).

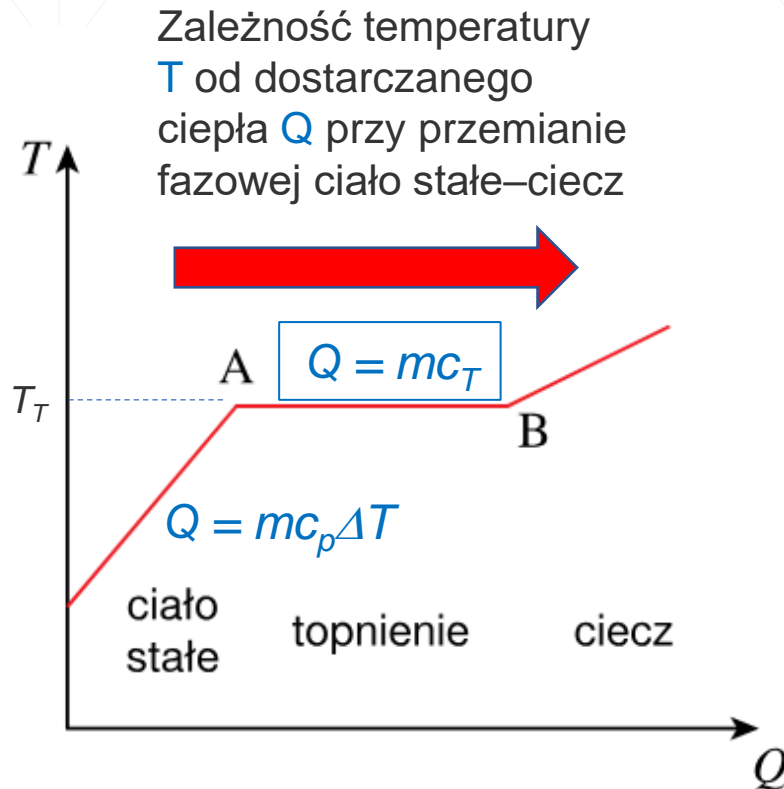
Co to jest energia wewnętrzna?

Suma energii kinetycznych cieplnych drgań cząsteczek oraz suma energii potencjalnych wzajemnego oddziaływania tych cząsteczek.

Przemiany fazowe - topnienie i krzepnięcie

Topnienie - Zniszczenie uporządkowania dalekiego zasięgu - przemiana ciała stałego w ciecz.

Sublimacja - Zniszczenia uporządkowania dalekiego zasięgu i bliskiego zasięgu - przemiana bezpośrednia fazy stałej w fazę gazową.



Temperatura A - ciało stałe zaczyna się topić i temperatura przestaje wzrastać.

Odcinek izotermiczny AB - współistnienie dwóch faz: stałej i ciekłej. Odcinkowi temu odpowiada pewna ilość ciepła, którą trzeba dostarczyć aby stopić ciało stałe.

Ciepło przypadające na jednostkę masy nazywa się **ciepłem topnienia**:

$$c_T [\text{J/kg}].$$

Zatem ciepło Q potrzebne do stopienia masy m ciała stałego wynosi:

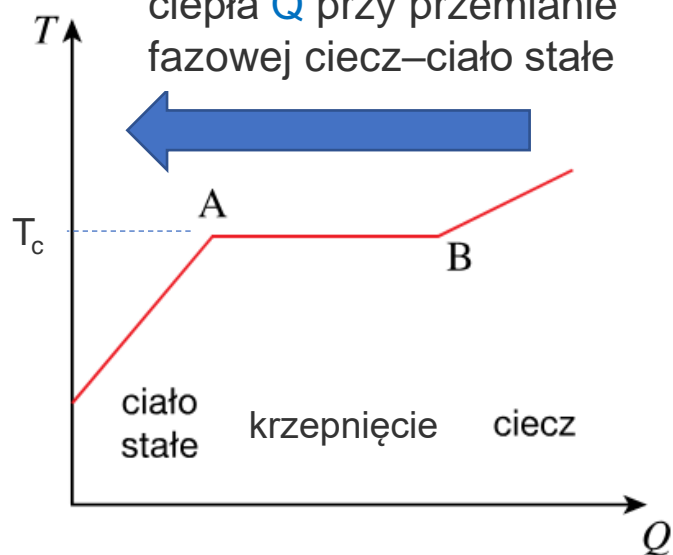
$$Q = mc_T$$

Przemiany fazowe - topnienie i krzepnięcie

Krzepnięcie jest procesem odwrotnym do procesu topnienia.

Krystalizacja substancja ciekła przechodzi w stan stały - krystaliczny. Podczas tego procesu wydzielona się ciepło, które jest równe ciepłu pochłoniętemu podczas topnienia.

Zależność temperatury T od wydzielonego ciepła Q przy przemianie fazowej cieczerciało stałe



Krystalizacja energia kinetyczna ruchu cieplnego cząsteczek stopniowo maleje i przy osiągnięciu temperatury krystalizacji, pod wpływem wzajemnego przyciągania cząsteczek, ruch ich przekształca się w ruch drgający wokół określonych węzłów sieci krystalicznej.

Przy powolnym oziębianiu cieczy można uzyskać ciało w stanie ciekłym poniżej temperatury krzepnięcia – powstaje ciecz przechłodzona (punkt P). Wrzucenie np. kawałka lodu wywołuje gwałtowne krzepnięcie.

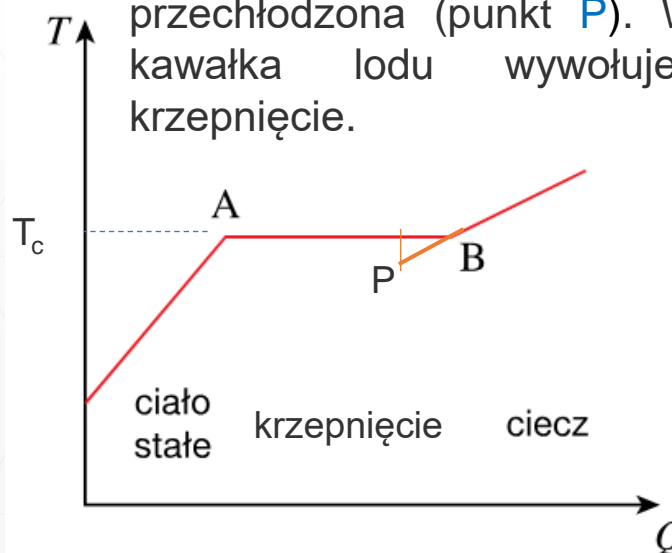
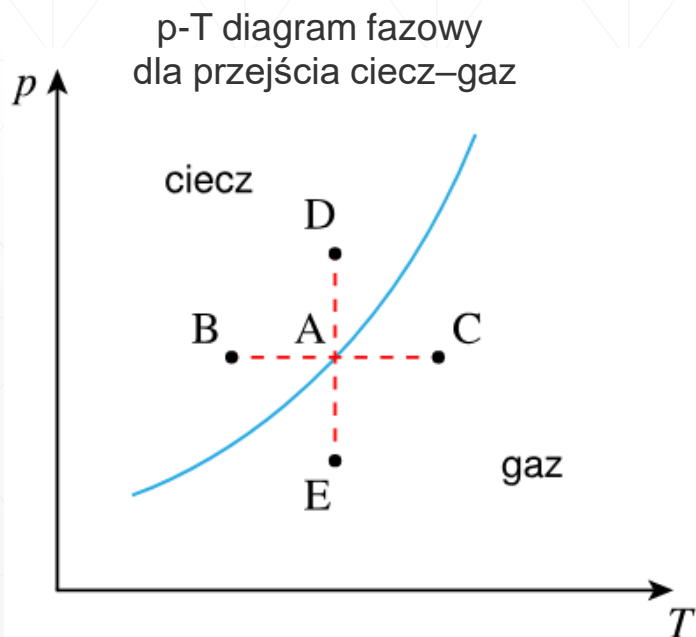


Diagram przejścia fazowego: ciecz - gaz

Diagram fazowy dla przejścia ciecz-gaz:

krzywa dzieli płaszczyznę na dwa obszary występowania fazy ciekłej i fazy gazowej. Krzywa określa punkty odpowiadające stanowi równowagi dynamicznej dwóch faz: **parę nasyconej i cieczy**.

Punkt A odpowiada stanowi o określonej temperaturze i ciśnieniu; tzn. w zamkniętym naczyniu ciecz i para nasycona znajdują się w równowadze - nie ubywa i nie przybywa cieczy, jak i pary).



Wzrost temperatury/zmniejszenie ciśnienia sprzyja przejściu do stanu gazowego.

Wzrost ciśnienia w gazie powoduje zbliżanie się cząsteczek i dzięki siłom przyciągania cząsteczki te mogą utworzyć w wyższej temperaturze stan bliskiego uporządkowania występujący w cieczy, a w niższej temperaturze stan uporządkowania dalekiego zasięgu występujący w kryształach.

Przejście od A do B: obniżenie temperatury, przy stałym ciśnieniu - para ulegnie całkowitemu skropleniu.

Punkt B: odpowiada stanowi ciekłemu.

Punkt C: odpowiada stanowi gazowemu.

Przejście od C do A: osiągnięcie **punktu rosy*** dla danego ciśnienia.

Przejście od A do D: para ulega skropleniu.

Przejście od A do E: wyparowanie cieczy.

* temperatura, w której może rozpocząć się proces skraplania gazu lub wybranego składnika mieszaniny gazów przy ustalonym ciśnieniu.

Diagram przejścia fazowego: ciec-z-gaz

Ciepło parowania (ewaporacji) - ilość energii potrzebna do odparowania jednostki masy danej substancji przy stałym ciśnieniu i temperaturze. Zależy od ciśnienia (i temperatury) - maleje wraz ze wzrostem temperatury i osiąga zero w **punkcie krytycznym***.

Parowanie - przejście z fazy ciekłej do gazowej (zachodzi na powierzchni)

temperatura przyspiesza parowanie (zachodzi w każdej temperaturze powyżej temperatury topnienia)

Wrzenie - gwałtowna forma parowania - zachodzi w całej objętości

zachodzi w ściśle określonej temperaturze dla danej substancji - **temperatura wrzenia**

Material	Ciepło parowania [kcal/kg]
Aluminium	10500
Żelazo	6340
Woda	2257
Etanol	879
Rtęć	301



Temperatura wrzenia to taka temperatura w której prężność pary nasyconej danej cieczy równa jest ciśnieniu zewnętrznemu.

***Punkt krytyczny C** – punkt przejścia układu fizycznego w stan o odmiennych właściwościach (ciecz nasycona-para nasycona), w którym nie można odróżnić obu stanów.

Diagram przejścia fazowego dla wody

Diagram trójfazowy na przykładzie wody:

krzywe dzielą płaszczyznę na trzy obszary występowania fazy: stałej, ciekłej i gazowej.

Punkt potrójny (PP) - określa temperaturę i ciśnienie przy których trzy fazy mogą współistnieć w stanie wzajemnej równowagi.

PP - skalowanie bezwzględnej skali temperatury. Wzajemna równowaga faz: lodu, wody i pary, odpowiada temperatura 273,16 K.

Sublimacja - przy niskim ciśnieniu i dobranej temperaturze faza stała może przejść bezpośrednio w fazę gazową.

Punkt krytyczny (C) - przy wysokiej temperaturze i ciśnieniu dwie fazy, gazowa i ciekła, znajdują się w równowadze (punkty na krzywej między punktami PP i C).

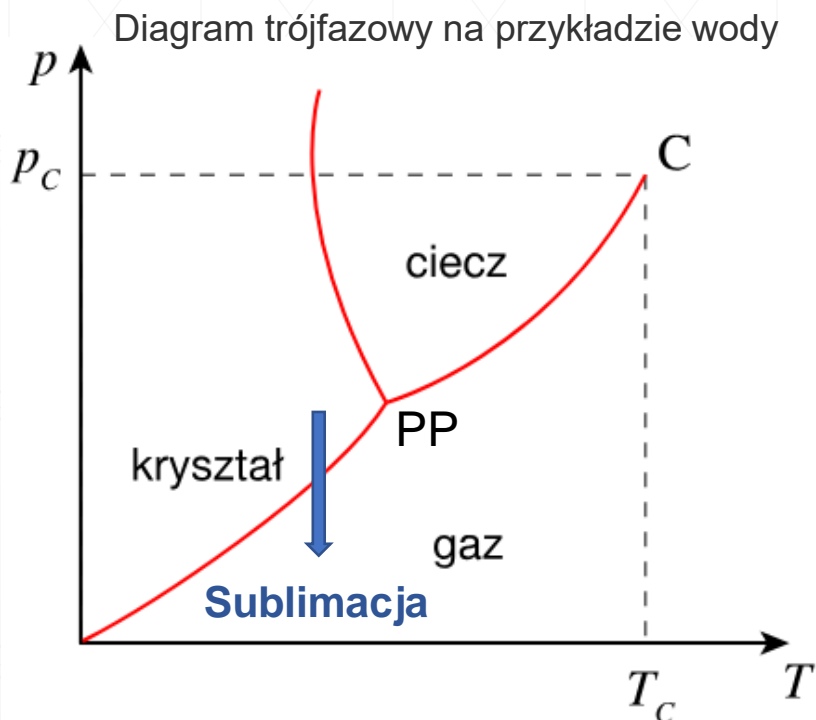
Stan krytyczny - przejście po krzywej w kierunku punktu C, oznacza wzrost ciśnienia przy równoczesnym wzroście temperatury. Zakładając stałą objętość gaz staje się coraz gęstszy, porównywalny z gęstością cieczy. Nie można odróżnić cieczy od gazu. Od T_C - nie może już jedna faza przekształcić się w drugą - istnieje tylko jedna faza - „płynna” (brak możliwości odróżnienia cieczy od gęstego gazu).

Przykład woda:

$T_C = 374^\circ\text{C}$, $p_C = 218 \text{ atm}$, $\rho_C = 329 \text{ kg/m}^3$.

Gęstość wody w warunkach normalnych $\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$

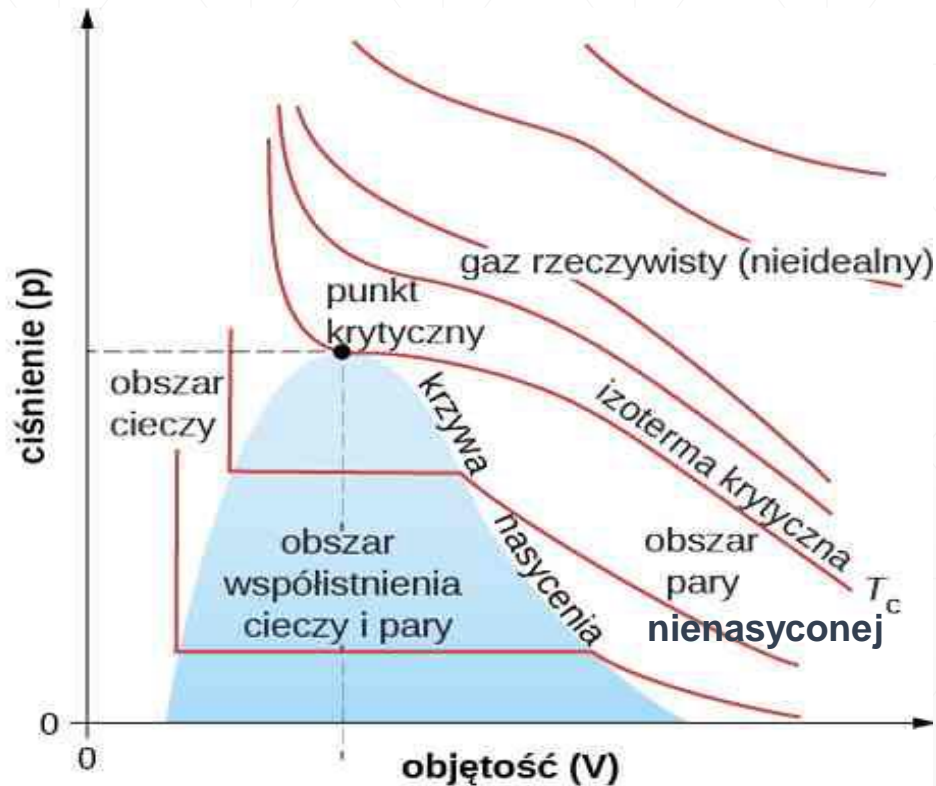
Natomiast gęstość pary wodnej w temperaturze 300 K i ciśnieniu atmosferycznym $\rho_p = 0,7 \text{ kg/m}^3$.



Para nasycona i nienasycona

Para – substancja w fazie gazowej o temperaturze niższej od krytycznej T_c . Substancja w formie gazowej powyżej temperatury krytycznej nazywa się gazem. W przeciwieństwie do gazu para może być skroplona przez sprężanie bez zmiany temperatury. Ze względu na właściwości fizyko-chemiczne nie ma żadnej różnicy między parą a gazem.

Izotermy fazowe dla przejścia ciec–gaz



Para nasycona – znajduje się w stanie równowagi pomiędzy cieczą lub ciałem stałym – zmiana masy pary nasyconej lub cieczy jest równa zero, tyle paruje ile się skrapla (obszar niebieski poniżej krzywej nasycenia).

Para nienasycona – para o ciśnieniu mniejszym od ciśnienia pary nasyconej.

***Punkt krytyczny C** – punkt przejścia układu fizycznego w stan o odmiennych właściwościach (ciecz nasycona–para nasycona), w którym nie można odróżnić obu stanów.

Ciepło przemian

W naczyniu znajduje się woda o masie m_1 , temperaturze T_1 i cieple właściwym c_1 . Dodano kawałek lodu o temperaturze T_2 , cieple właściwym c_2 i cieple topnienia c_T w wyniku czego woda zamrzła i wytworzył się lód o temperaturze T_3 . Jaka masę lodu (m_L) włożono do naczynia?

$$T_1 > T_3 > T_2$$

Bilans cieplny
ciepło oddane = ciepło pobrane

Ciepło Q_1 schłodzenia wody do temperatury 0°C : $Q_1 = m_1 c_1 (T_1 - 0)$

Ciepło Q_2 krzepnięcia wody

w temperaturze 0°C : $Q_2 = m_1 c_T$

Ciepło Q_3 schłodzenia powstałego lodu

od temperatury 0°C do T_3 : $Q_3 = m_1 c_2 (0 - T_3)$



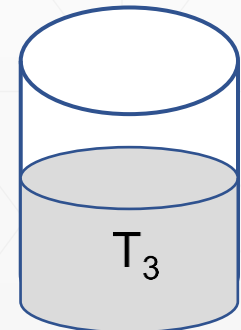
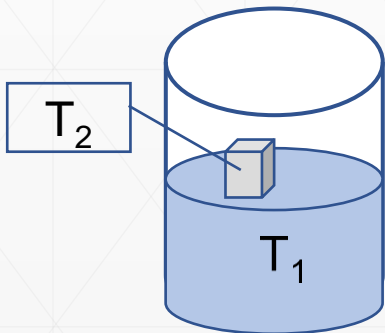
Ciepło Q_4 ogrzania kawałka lodu

od temperatury T_2 do T_3 : $Q_4 = m_L c_2 (T_3 - T_2)$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4$$

$$m_1 c_1 T_1 + m_1 c_T - m_1 c_2 T_3 = m_L c_2 (T_3 - T_2)$$

$$m_L = \frac{m_1 (c_1 T_1 + c_T - c_2 T_3)}{c_2 (T_3 - T_2)}$$

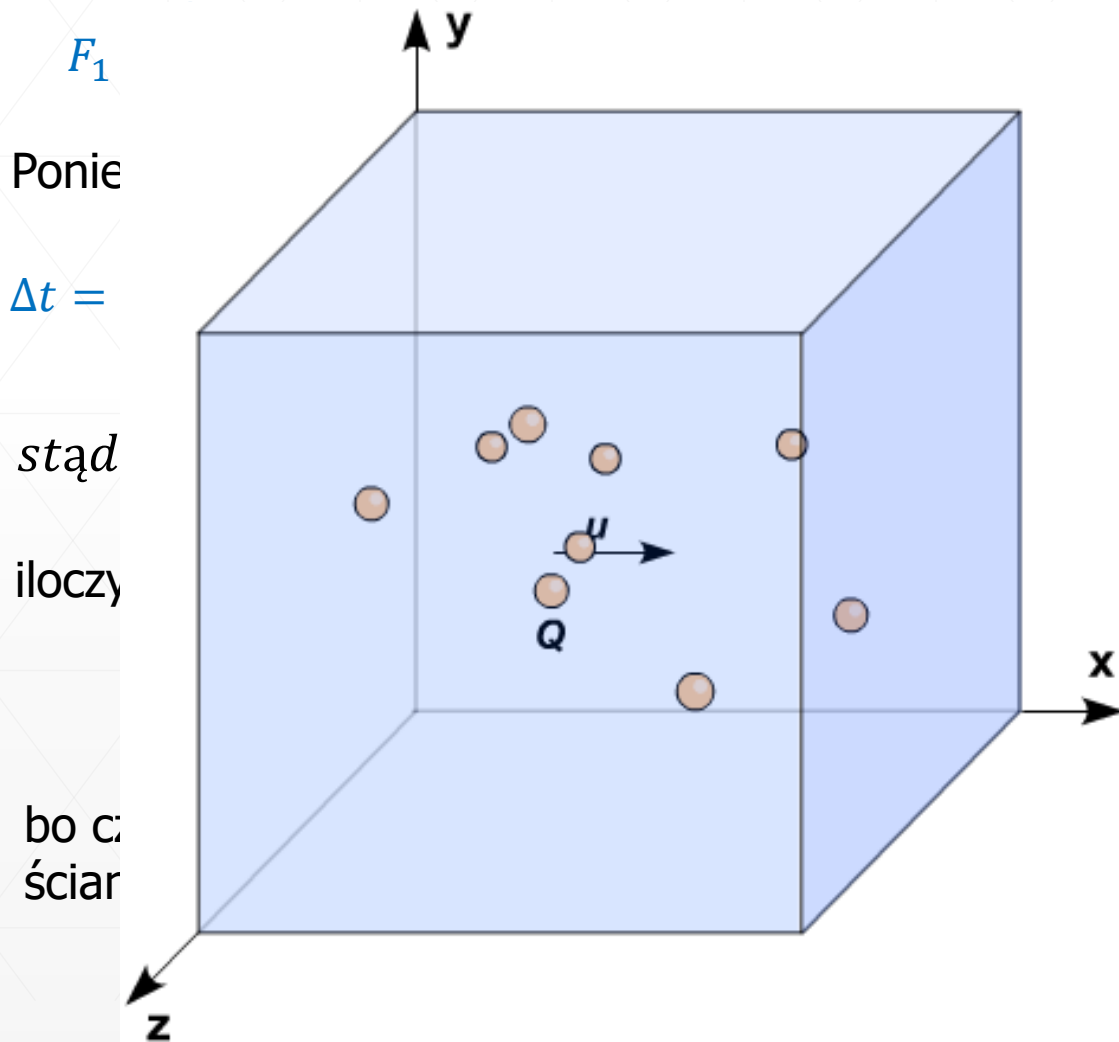


Fizyka statystyczna

- Dział fizyki zajmujący się badaniem bardzo dużej liczby cząstek.
- Stan cząstki opisuje się przez podanie trzech jej współrzędnych oraz składowych pędu.
- Nie interesuje nas pojedyncza cząstka ale układ jako całość podlegający prawom statystycznym.
- Fizyka statystyczna zajmuje się szukaniem najbardziej prawdopodobnego rozkładu cząstek w zależności od ich energii.
- Na początku pokażemy, na przykładzie kinetycznej teorii gazów, że makroskopowe właściwości gazów można opisać odwołując się do zjawisk mikroskopowych.

Kinetyczna teoria gazów

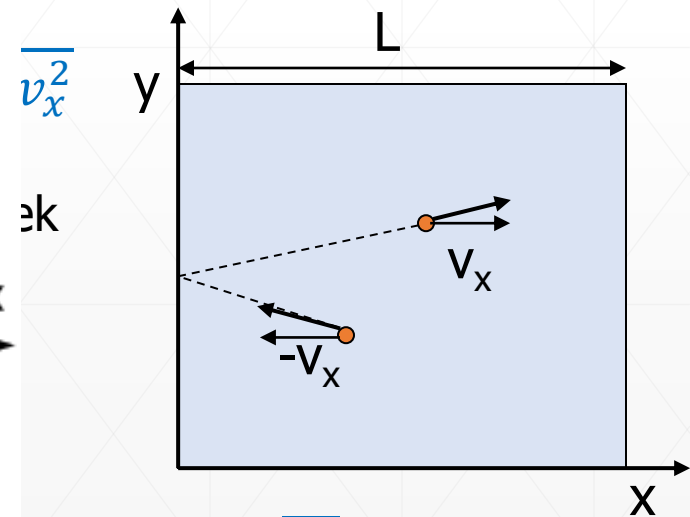
Rozpatrzmy N cząstek gazu w pudełku o objętości V . Jedna cząstka odbijająca się sprężysto od lewej ścianki naczynia wywiera nań siłę:



mv_x

na samą ściankę wynosi:

W ciągu czasu $\Delta t =$ liczba cząstek, które uderzą w ściankę wynosi: $F = N \frac{m \overline{v_x^2}}{L}$



$$pV = Nm \frac{\overline{v^2}}{3} = \frac{2}{3} N \overline{E_k}$$

Kinetyczna teoria gazów

$$pV = Nm \frac{\overline{v^2}}{3} = \frac{2}{3} N \overline{E_k}$$

trzy stopnie swobody – trzy współrzędne x, y, z

Zasada ekwipatrycji energii – równomierny podział energii na wszystkie stopnie swobody cząsteczek ($1/2kT$ na cząsteczkę)
mierząc temperaturę gazu wyznaczmy jednocześnie średnią energię kinetyczną ruchu postępowego jego cząsteczek

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT \Rightarrow pV = NkT$$

$$Nk = nR \Rightarrow pV = nRT$$

} równanie stanu
gazu doskonałego

k – stała Boltzmana

n – liczba moli

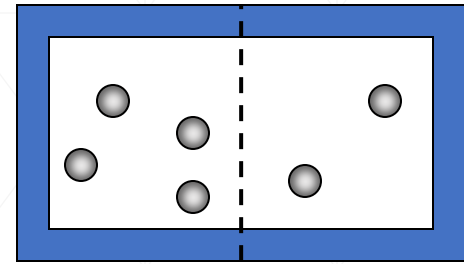
N – liczba cząsteczek

R – stała gazowa

Kinetyczna teoria gazów wiąże właściwości makroskopowe gazu (np. ciśnienie i temp.) z właściwościami mikroskopowymi cząsteczek gazu (np. ich prędkością)

Statystyczny opis układu

- makroskopowe właściwości gazów można opisać odwołując się do zjawisk mikroskopowych;
- stan każdej cząstki opisujemy przez (x, y, z, p_x, p_y, p_z) ;
- szukamy prawdopodobieństwa zajścia danego zdarzenia;
- osobliwością statystycznych prawidłowości jest ich probabilistyczny charakter;
- rozkład cząstek w zależności od ich energii opisuje funkcja rozkładu $N(E)$;
- ze znajomości funkcji rozkładu $N(E)$ wyznaczmy wartości średnie energii, pędu, prędkości cząstek.



Mikro- i makro-stany

Rozważmy układ złożony z $N = 6$ identycznych (ale ponumerowanych) cząstek w dwóch stanach (np. połówkach zbiornika)

mikrostan: stan zawierający określone cząstki w komórkach przestrzeni fazowej;

makrostan: stan zawierający określoną liczbę cząstek w komórkach przestrzeni fazowej

wielokrotność konfiguracji - $W = N! / (n_1! \cdot n_2!)$

$$S = k \ln W$$

wzór Boltzmannna

Konfiguracja			W	Entropia
	n_1	n_2	liczba mikrostanów	(10^{-23}J/K)
I	6	0	$6! / (6! \cdot 0!) = 1$	0
II	5	1	$6! / (5! \cdot 1!) = 6$	2,47
III	4	2	$6! / (4! \cdot 2!) = 15$	3,74
IV	3	3	$6! / (3! \cdot 3!) = 20$	4,13
V	2	4	$6! / (2! \cdot 4!) = 15$	3,74
VI	1	5	$6! / (1! \cdot 5!) = 6$	2,47
VII	0	6	$6! / (0! \cdot 6!) = 1$	0

Konfiguracja IV jest najbardziej prawdopodobna

$$P_{IV} = 20/64 = 31,3\%; \text{ ale}$$

$$P_I = 1/64 = 1,6\% \text{ ??}$$

Jeśli w zbiorniku będzie 100 cząstek to $W(50,50) = 10^{29}$ i $W(100,0) = 1$, tym bardziej dla mola cząsteczek $N = 10^{24}$

7 makrostanów i 64 mikrostan

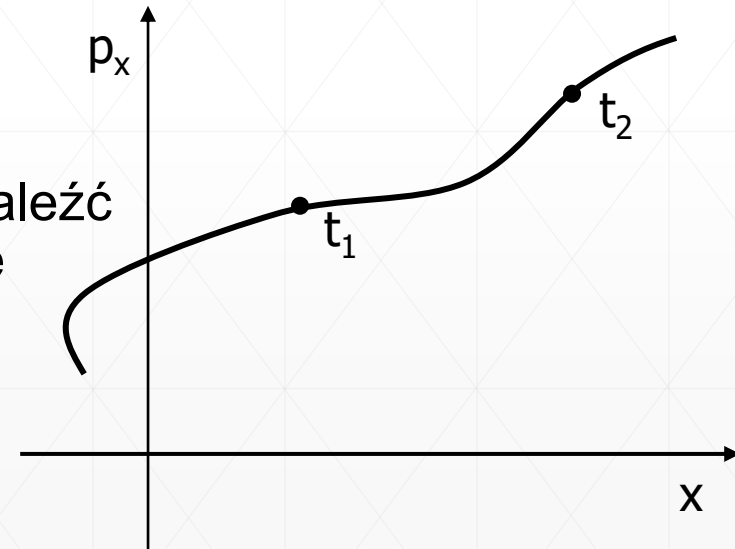
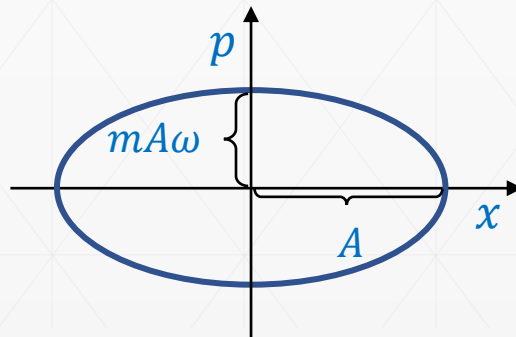
Przestrzeń fazowa

- przestrzeń fazowa jest to $6N$ wymiarowa przestrzeń o osiach współrzędnych x, y, z, p_x, p_y, p_z
- każdy punkt przestrzeni fazowej jednoznacznie określa mikrostan cząstki, tzn. podaje jej położenie i pęd
- sekwencja mikrostanów, które przyjmował układ w czasie tworzy pewną krzywą zwaną trajektorią fazową
- dla ruchu jednowymiarowego stan cząstki określa x, p_x
- badania trajektorii fazowej pozwalają znaleźć jego podstawowe własności dynamiczne
- dla ruchu harmonicznego:

$$x = A \sin \omega t$$

$$p = mA\omega \cos \omega t$$

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{p^2}{(mA\omega)^2} = 1$$



Funkcja rozkładu Maxwella-Boltzmannna

- rozkład **Maxwella-Boltzmannna** mówi o rozkładzie liczby cząstek gazu niezwyrodniałego względem energii
- gdy liczba stanów jest dużo większa od liczby cząstek to układ taki nazywamy niezwyrodniałym
- obiekty klasyczne (gazy) tworzą tylko układy niezwyrodniałe
- funkcja rozkładu wyrażająca liczbę cząstek o energii E znajdujących się w układzie o temperaturze T wynosi

$$N(E) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{kT}}$$

gdzie N oznacza liczbę wszystkich cząstek układu

Rozkład Maxwella prędkości cząstek

- cząsteczki gazu doskonałego posiadają tylko energię kinetyczną $E_k = mv^2/2$ więc z rozkładu M-B wynika

$$N(E)dE = N(v)dv \qquad N(v) = N(E) \frac{dE}{dv}$$

- stąd otrzymujemy tzw. rozkład Maxwella względem prędkości

$$N(v)dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

Funkcja $N(v)dv$ określa liczbę cząsteczek układu których prędkości w temperaturze T zawarte w przedziale od v do $v + dv$; k jest stałą Boltzmann, a m masą cząsteczki.

Całkowitą liczbę cząsteczek można zatem obliczyć, dodając (tj. całkując) liczby cząstek dla poszczególnych różniczkowych przedziałów prędkości dv

$$N = \int_0^{\infty} N(v) dv$$

Średnie wartości prędkości cząsteczek

Znajomość funkcji rozkładu pozwala nam określić średnią wartość prędkości cząsteczek

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v \cdot N(v) dv}{N} = \frac{\text{suma prędkości}}{\text{sumę czastek}}$$

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v \cdot N(v) dv}{N} = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Można zamiast $N(v)$ stosować funkcję rozkładu prawdopodobieństwa $P(v)$

$$P(v) = \frac{N(v)}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

Prędkość najbardziej prawdopodobna

Znajomość funkcji rozkładu pozwala nam określić prędkość najbardziej prawdopodobną poszukując ekstremum funkcji $P(v)$

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

$$\frac{dP(v)}{dv} = -A \frac{m2v}{2kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 + A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 2v = 0$$

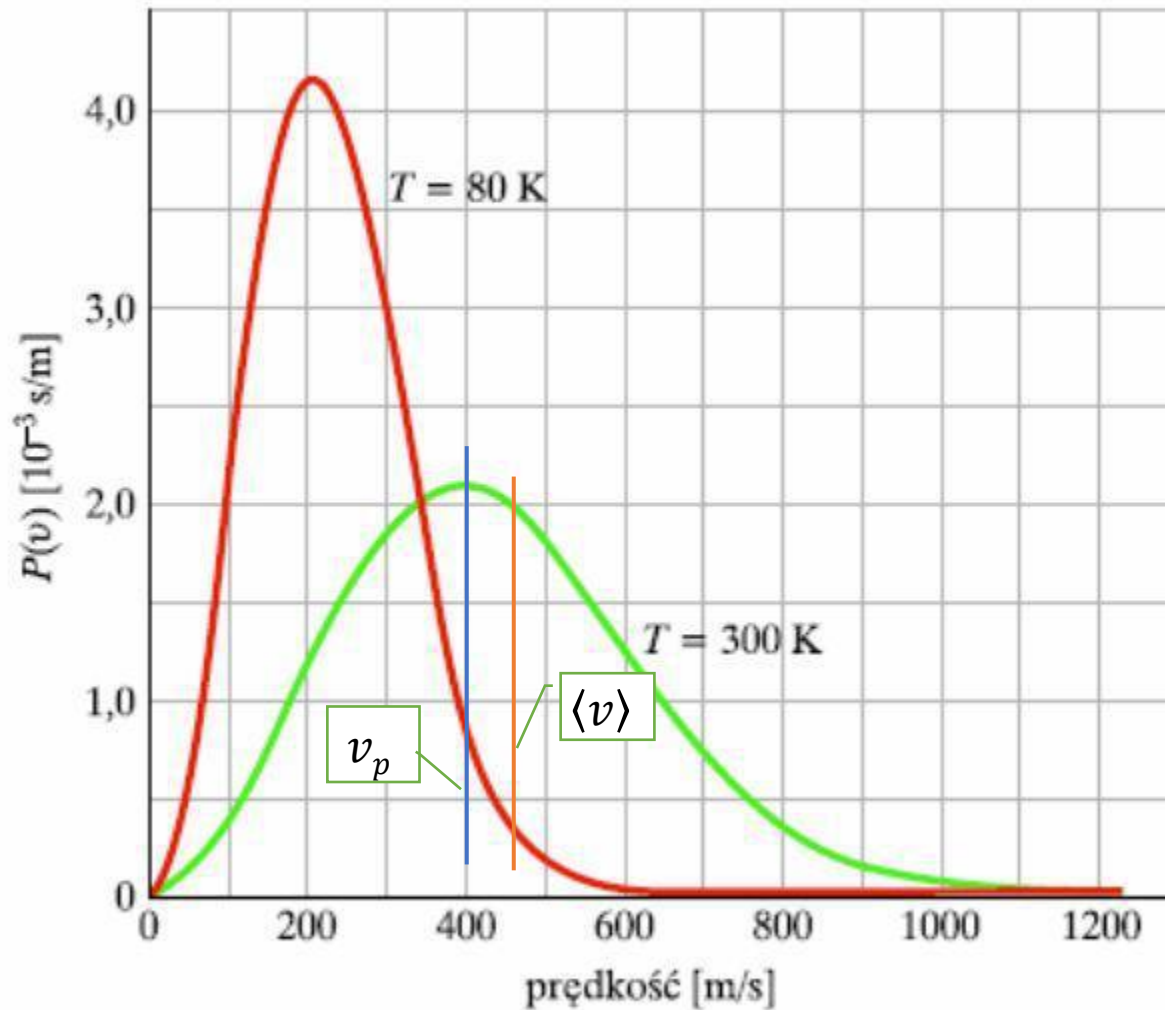
$$A2v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \left(-v^2 \frac{m}{2kT} + 1 \right) = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Wartość prędkości najbardziej prawdopodobnej jest mniejsza od średniej wartości prędkości cząsteczek gazu

**Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek tlenu dla temperatury 300 i 80 K.
Pole pod każdą krzywą jest równe jedności.**



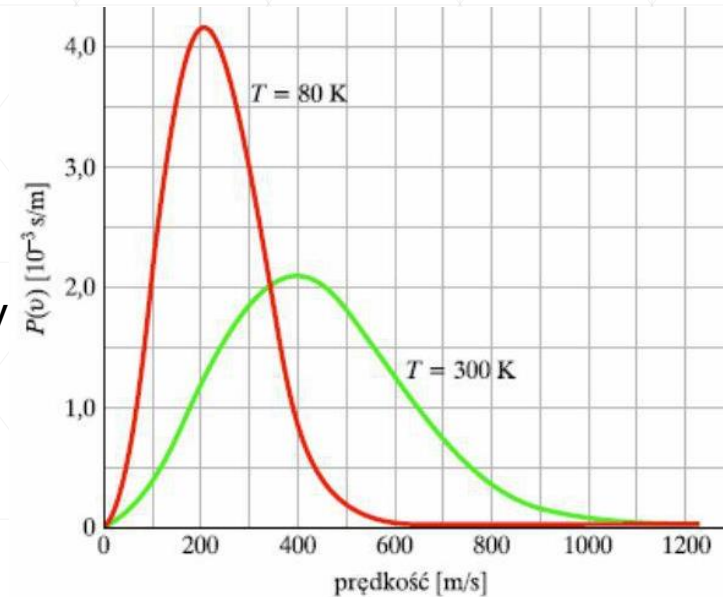
$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Halliday, Resnick, Walker,
Podstawy fizyki, Copyright ©
Wydawnictwo Naukowe PWN
S.A, Warszawa 2003

$$P(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Wnioski

- krzywa rozkładu nie jest symetryczna – gdyż dolny limit (najmniejsza prędkość) równy jest zeru, podczas gdy górny jest równy nieskończoności;
- ze wzrostem temperatury rośnie średnia prędkość cząsteczek gazu a rozkład się „rozpłaszcza”;
- wzrost ze wzrostem temperatury liczby cząsteczek o dużych prędkościach tłumaczy wiele zjawisk:
 - wzrost szybkości reakcji chemicznych,
 - parowanie wody z powierzchni stawu,
 - reakcje syntezy jądrowej na słońcu i jego świecenie;
- im mniejsza masa tym więcej szybkich cząsteczek (w danej temperaturze). Dlatego na przykład wodór łatwiej ucieka z górnych warstw atmosfery niż tlen czy azot.



Statystyczny opis układów kwantowych

- N jednakowych cząstek może zajmować G różnych stanów
- gdy $N/G \ll 1$, to cząstki spotykają się rzadko, właściwości kwantowe nie ujawniają się - układ jest **niezwyrodniały**
- gdy liczba stanów jest tego samego rzędu co cząstek $N \sim G$, to układ nazywamy **zwyrodniałym**
- obiekty klasyczne tworzą tylko układy niezwyrodniałe
- obiekty kwantowe zazwyczaj tworzą układy zwyrodniałe, choć w pewnych warunkach mogą być niezwyrodniałe np. półprzewodniki samoistne lub słabo domieszkowane
- rozróżniamy dwa rodzaje cząstek kwantowych:
 - **fermiony** - o spinie połówkowym podlegają zakazowi Pauliego, dążą do „samotności” - **elektrony**
 - **bozony** - o spinie całkowitym dążą do „łączenia się”, nieograniczenie mogą wypełniać ten sam stan - **fotony**

Statystyczna funkcja rozkładu

- statystyczna funkcja rozkładu $f(E)$ dla cząstek określa średnią ilość cząstek przypadającą na jeden stan układu o energii E
- dla gazu niezwyrodniałego stosuje się statystykę klasyczną (rozkład Maxwella-Boltzmann)

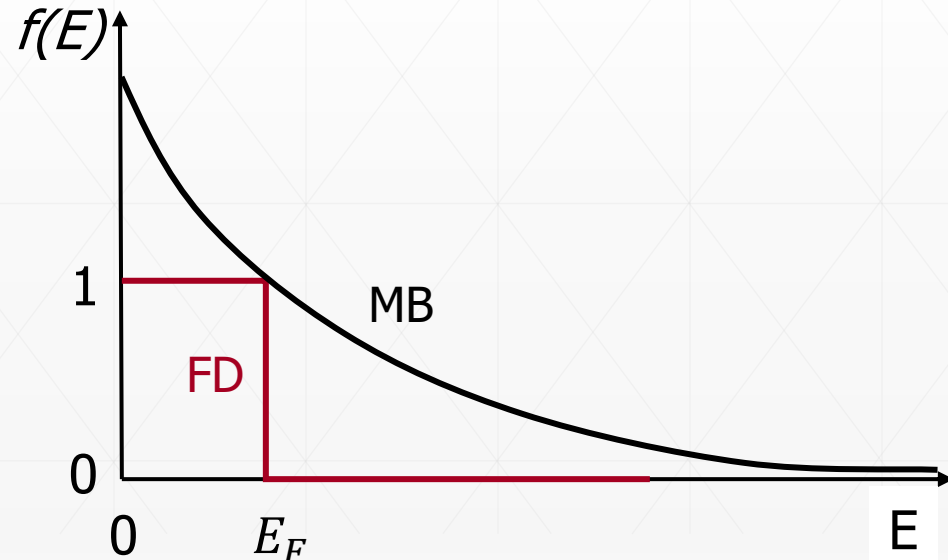
$$f(E)_{MB} = \exp\left[\frac{-(E - E_F)}{k_B T}\right] = N e^{\frac{-E}{k_B T}}$$

- dla gazów zwyrodniałych, fermionów stosuje się statystykę kwantową Fermiego-Diraca

$$f(E)_{FD} = \frac{1}{\exp\left[\frac{(E - E_F)}{k_B T}\right] + 1}$$

W dostatecznie dużych temperaturach energia cząstek staje się tak duża, że funkcja rozkładu Fermiego-Diraca przechodzi w klasyczną funkcję Maxwella-Boltzmann, układy zwyrodniałe przechodzą w niezwyrodniałe

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{(E - E_F)}{k_B T}\right] + 1} = \exp\left[-\frac{(E - E_F)}{k_B T}\right]$$



Gaz elektronów swobodnych

- elektrony swobodne w metalu spełniają warunki gazu doskonałego
- elektrony są fermionami ($s=1/2$) więc stosujemy statystykę Fermiego-Diraca
- przestrzeń fazowa obiektów kwantowo-mechanicznych jest skwantowana, a elementarna komórka fazowa zgodnie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga ma objętość

$$d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z = d\Gamma_V d\Gamma_p = h^3$$

przestrzeń koordynacyjna i pędu

$$d\Gamma_V = V$$

Jeśli elektron porusza się swobodnie w objętości V to jego pęd jest określony z dokładnością do

w komórce tej mogą znajdować się dwa elektrony o różnych spinach

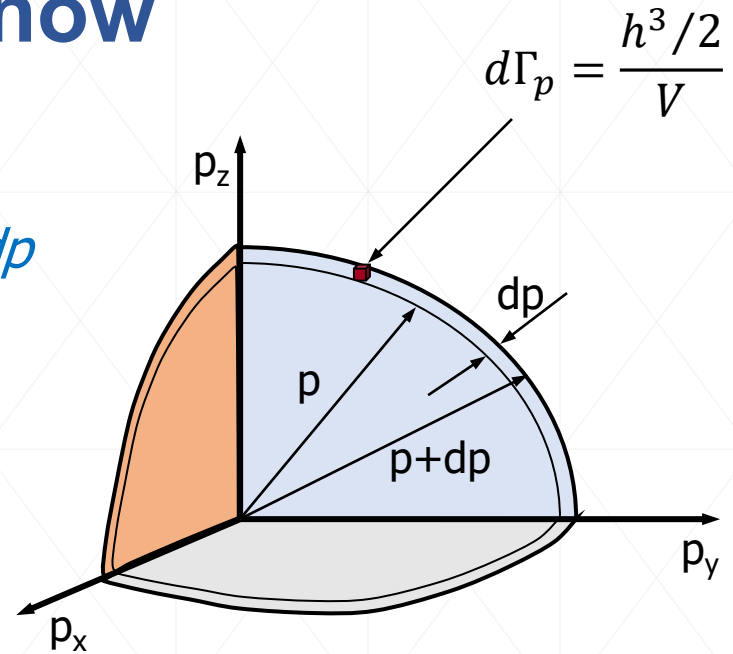
$$d\Gamma_p = \frac{d\Gamma}{d\Gamma_V} = \frac{h^3/2}{V}$$

Funkcja gęstości stanów

Obliczmy liczbę elementarnych komórek fazowych o pędach z przedziału $p, p + dp$

$$\frac{\text{objętość sfery}}{\text{objętość stanu}} = \frac{4\pi p^2 dp}{d\Gamma_p} = \frac{8\pi p^2 dp}{h^3} V$$

$$g(p) dp = \frac{8\pi p^2 V}{h^3} dp$$



Funkcję $g(p)$ nazywamy gęstości stanów w przestrzeni pędów – liczba komórek elementarnych (liczba stanów) w objętości V w jednostkowym przedziale pędów

Przechodząc do przestrzeni energii: $E = p^2/2m$

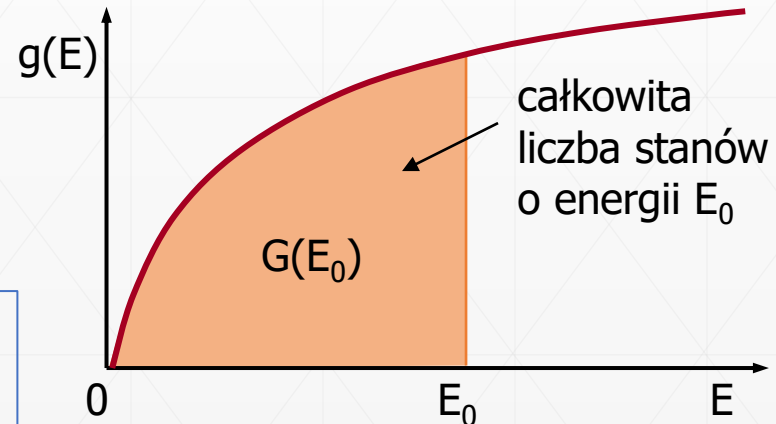
$$p^2 = 2mE$$

$$dp = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE$$

$$g(E) dE = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} dE$$

gęstość stanów w przestrzeni energii:

$$g(E) = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}$$



Kryterium zwyrodnienia

$$\frac{N}{G} = \frac{N h^3}{4\pi V (2m)^{3/2} \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} (k_B T)^{3/2}} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \ll 1$$

Azot w warunkach normalnych: $n = 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $m = 10^{-26} \text{ kg}$, to $N/G = 10^{-6} \ll 1$

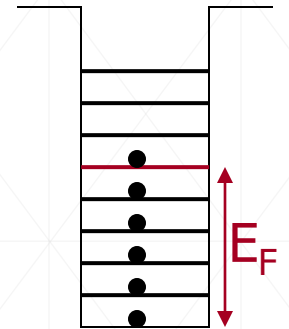
Dla elektronów o koncentracji $n = N/V = 10^{28} \text{ m}^{-3}$ i $m = 10^{-30} \text{ kg}$ powyższy warunek jest spełniony dla temperatury przekraczającej $10\,000^\circ\text{C}$

W takich temperaturach metale nie mogą istnieć w stanie stałym, więc **gaz elektronowy w metalach jest zawsze zwyrodniały** – opisywany jest statystyką Fermiego-Diraca

W półprzewodnikach, ze względu na dużo niższą koncentrację elektronów można stosować statystykę klasyczną Maxwella-Boltzmannna

Gaz elektronowy w $T = 0 \text{ K}$

Dla elektronów swobodny metal jest swego rodzaju jamą potencjału. Zgodnie z zasadą Pauliego w temperaturze 0 K elektrony zajmują kolejno wszystkie stany od najniższego do ostatniego obsadzonego, który nazywamy poziomem Fermiego, a odpowiadającą mu energię – **energiją Fermiego** (E_F)



Analizując funkcję rozkładu Fermiego-Diraca w $T = 0 \text{ K}$ otrzymujemy:

$$f(E)_{FD} = \frac{1}{\exp\left[\frac{(E - E_F)}{k_B \cdot 0}\right] + 1} = \begin{cases} \frac{1}{e^{-\infty} + 1} = 1 & \text{gdy } E < E_F \\ \frac{1}{e^{+\infty} + 1} = 0 & \text{gdy } E > E_F \end{cases}$$

$$\text{Dla } E = E_F \quad f(E) = 1/2$$

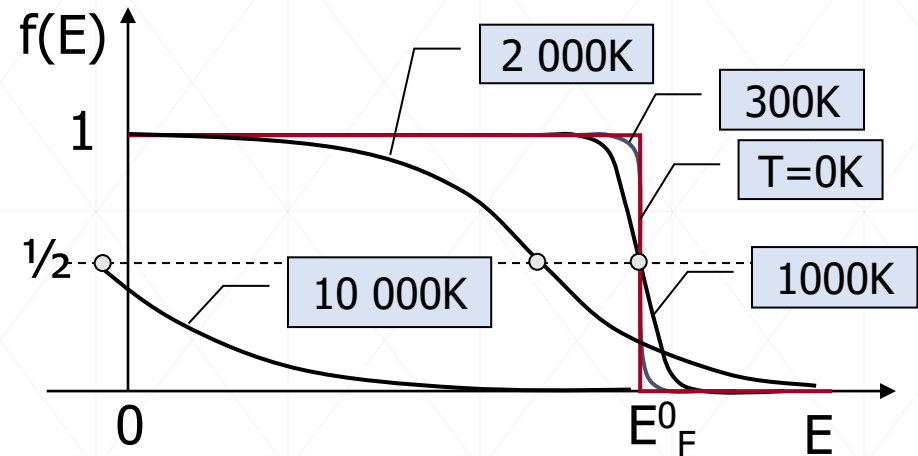
Poziom Fermiego jest poziomem o prawdopodobieństwie obsadzenia = 1/2

Położenie E_F w funkcji T

$$\frac{1}{2} < f(E) < 1 \quad \text{dla } E < E_F$$

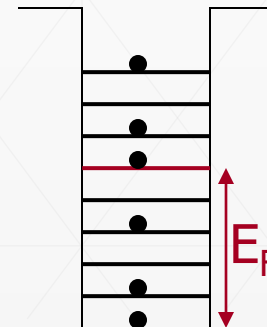
$$f(E) = \frac{1}{2} \quad \text{dla } E = E_F$$

$$0 < f(E) < \frac{1}{2} \quad \text{dla } E > E_F$$



Ze wzrostem temperatury poziom Fermiego nieznacznie się obniża, a funkcja rozkładu staje się coraz bardziej wygładzona, część elektronów przechodzi na wyższe poziomy energetyczne

Dla bardzo wysokich temperatur lub małej koncentracji nośników rozkład FD przechodzi w rozkład MB



Funkcja rozkładu

Iloczyn gęstości stanów $g(E)$ i prawdopodobieństwa ich obsadzenia daje informację o liczbie cząstek o danej energii

$$N(E) = g(E) \cdot f_{FD}(E)$$

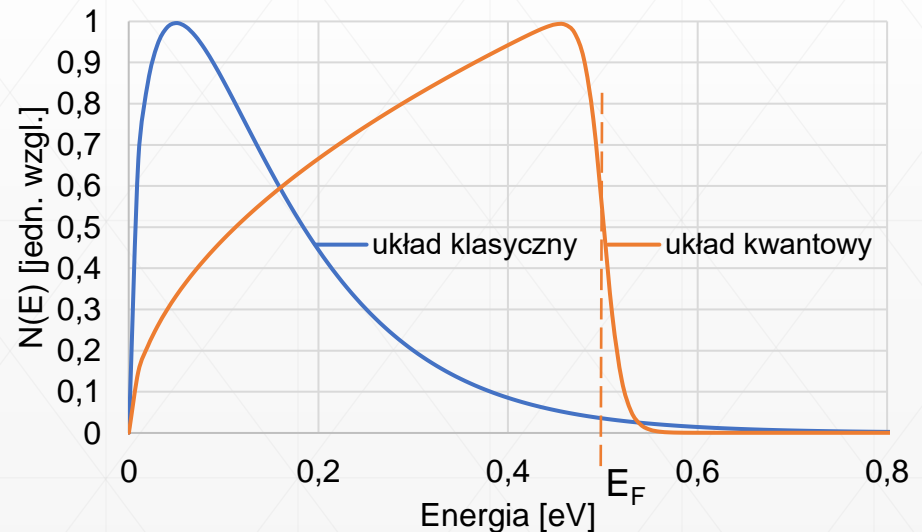
Całkowita ilość cząstek w całym układzie określa się wzorem:

$$N_o = \int_0^{\infty} N(E) dE = \int_0^{\infty} g(E) \cdot f_{FD}(E) dE$$

W przypadku cząstek klasycznych funkcja rozkładu opisana jest wyrażeniem

$$N(E) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{kT}}$$

natomiast dla cząstek kwantowych (gazu zwyrodniałego) funkcja ta gwałtownie zanika dla energii większych od energii Fermiego.



Podsumowanie

- Omówiliśmy podstawowe przemiany fazowe,
- określiliśmy ciepło przemian – bilans energetyczny.

Zapoznaliśmy się ze statystycznym opisem gazu:

- z kinetycznej teorii gazów wyprowadziliśmy równie stanu;
- statystycznym opisem cząstek gazu doskonałego jest rozkład prędkości Maxwella-Boltzmannna;
- gaz elektronów swobodnych podlega natomiast statystyce Fermiego-Diraca;
- poziom Fermiego – sens fizyczny, położenie.



Dziękuję za uwagę