

## Statistična fizika

**Termodinamika:** makroskopske opazljivke ( $p, V, T$ ). Izkustveni zakoni vodijo v fenomenološki opis snovi/procesov.

**Statistična fizika:** mikroskopske interakcije, mikroskopske strukture snovi, ki vodijo v makroskopske lastnosti.

Namesto reševanja enačb gibanja raje naredimo **statistični opis sistem**. Temu opisu rečemo **statistični ansambel**, ki je nabor stanj sistema in nabor verjetnosti za zasedenost stanj.

### Fazni prostor

**Fazni prostor** je prostor vseh možnih stanj. V njemu zabeležimo stanje sistema. Točka v faznem prostoru ustreza stanju. Časovni razvoj sistema pa ustreza tiru. Za  $N$  atomov imamo  $3N \{q_1, \dots, q_{3N}\}$  koordinat in zraven  $3N \{p_1, \dots, p_{3N}\}$  komponent gibalne količine.

*Poglej si slike zgledov v zvezku*

Za statistično fiziko so pomembna stanja, za katera je verjetnostna gostota sorazmerna energiji:

$$\rho(q_i, p_i) = \rho(E(q_i, p_i))$$

**Verjetnostna** gostota je funkcija, ki nam da po integraciji po celotnem faznem prostoru verjetnost za zasedenost stanja.

## Klasična kanonična porazdelitev

Povprečna vrednost opazljivk

Povprečno vrednost izračunamo kot:

$$\bar{Y} = \int \rho(E) Y d\Gamma = \int \rho(E) Y q(E) dE$$

kjer je  $d\Gamma = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots dp_{1x} dp_{1y} \dots = g(E) dE$  in  $g(E)$  predstavlja **gostoto stanj**.

### Mikrokanonična porazdelitev

Mikrokanonični ansambel je statistični ansambel, ki predstavlja sistem s fiksno energijo  $E$ , ki je na intervalu  $E \in \left[E_0 - \frac{\Delta E}{2}, E_0 + \frac{\Delta E}{2}\right]$ . Je eden od dveh obravnavanih posebnih ansamblov, kjer je verjetnostna gostota odvisna samo od  $\rho = \rho(E)$ . Vsak podsistem (npr. delec) je popolnoma izoliran, zato je energija konstantna. Vsa stanja na energijskem intervalu imajo enako verjetnost, da so zasedena izven intervala imajo pa verjetnost 0. Verjetnostna porazdelitev je konstantna/škatlasta:

$$\rho(E) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta E g(E)}, & E_0 - \frac{\Delta E}{2} < E < E_0 + \frac{\Delta E}{2} \\ 0, & \text{sicer} \end{cases}$$

## Zdaj res: Klasična kanonična porazdelitev

Klasična kanonična porazdelitev je primerna za opis sistema šibko skopljenih podsistemov v termostatu. Kot pri Mikrokanonični je verjetnostna gostota odvisna le od energije sistema  $\rho = \rho(E)$ .

Lahko si zamislimo sistem z dvema podsistemoma, ki sta šibko sklopljena in termostatorana. Za nujno energijo velja in njuni verjetnostni gostoti (ker za neodvisne velja produkt):

$$E_1 + E_2 = E_{1+2} \quad \rho_{1+2}(E_{1+2}) = \rho_1(E_1)\rho_2(E_2)$$

To lahko logaritmujemo in enkrat odvajamo parcialno po  $E_1$ , drugič pa po  $E_2$ :

$$\ln(\rho_{1+2}(E_{1+2})) = \ln(\rho_1(E_1)) + \ln(\rho_2(E_2))$$
$$\frac{1}{\rho_{1+2}} \frac{d\rho_{1+2}}{dE_1} = \frac{1}{\rho_1} \frac{d\rho_1}{dE_1} \quad \text{in} \quad \frac{1}{\rho_{1+2}} \frac{d\rho_{1+2}}{dE_2} = \frac{1}{\rho_2} \frac{d\rho_2}{dE_2}$$

Tu lahko odvod gostote po vsaki energiji zamenjamo z odvodom po  $E_{1+2}$ , tako da pride zraven se posredni odvod, ki je v obeh primerih enak 1:

$$\frac{1}{\rho_{1+2}} \frac{d\rho_{1+2}}{dE_{1+2}} \frac{\partial E_{1+2}}{\partial E_1} = \frac{1}{\rho_1} \frac{d\rho_1}{dE_1} \quad \text{in} \quad \frac{1}{\rho_{1+2}} \frac{d\rho_{1+2}}{dE_{1+2}} \frac{\partial E_{1+2}}{\partial E_2} = \frac{1}{\rho_2} \frac{d\rho_2}{dE_2}$$

Ker sta levi strani enačb torej enaki sledi enakost:

$$\frac{1}{\rho_1} \frac{d\rho_1}{dE_1} = \frac{1}{\rho_2} \frac{d\rho_2}{dE_2}$$

Ki je lahko izpolnjena samo če sta oba odvoda enaka neki konstanti:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dE} = \text{konst.} = -\beta \Rightarrow \ln \rho = -\beta E + \text{konst.} \Rightarrow \rho \propto e^{-\beta E}$$

Tu pomeni  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

## Fazna vsota (particijska funkcija, statistična vsota,...)

**Fazna vsota** je integral verjetnostne gostote  $\rho$  po celotnem faznem prostoru. Mora biti seveda normiran, ker je verjetnost, da se sistem nahaja kjerkoli v faznem prostoru 100%:

$$\int \rho(E) d\Gamma = 1$$

Za enkrat privzemimo, da je fazni integral kanonične porazdelitve  $e^{-\beta F}$ , kjer  $F$  predstavlja prosto energijo. Dobimo **verjetnostno gostoto za klasično kanonično porazdelitev**:

$$e^{-\beta F} = C \int e^{-\beta E} d\Gamma \Rightarrow 1 = C \int e^{-\beta(E-F)} d\Gamma \Rightarrow \rho(E) = C e^{-\beta(E-F)}$$

## Povprečna energija

Računamo po definicij povprečja:

$$\bar{E} = C \int e^{-\beta(E-F)} E d\Gamma = e^{\beta F} C \int e^{-\beta E} E d\Gamma = \frac{C \int e^{-\beta E} E d\Gamma}{e^{-\beta F}} = \frac{C \int E e^{-\beta E} d\Gamma}{C \int e^{-\beta E} d\Gamma}$$

To lahko dokažemo da je enako:

$$\bar{E} = \frac{d(\beta F)}{d\beta}$$

Zapišemo izraz od prej in ga logaritmirajmo:

$$e^{-\beta F} = C \int e^{-\beta E} d\Gamma$$

$$\beta F = -\ln\left(C \int e^{-\beta E} d\Gamma\right)$$

$$\frac{d(\beta F)}{d\beta} = -\frac{C \int (-E) e^{-\beta E} d\Gamma}{C \int e^{-\beta E} d\Gamma}$$

*Povprečna energija enoatomnega idealnega plina*

$$E = \sum_i \vec{p}_i^2 \frac{1}{2m}$$

Zapišimo fazno vsoto:

$$e^{-\beta F} = C \int e^{-\beta\left(\frac{p_{1x}^2}{2m} + \frac{p_{1y}^2}{2m} + \frac{p_{1z}^2}{2m} + \frac{p_{2x}^2}{2m} + \dots\right)} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots dp_{1x} dp_{1y} \dots$$

V integralu prostorske koordinate ne nastopajo razen kot diferenciali, ko jih vse pointegiramo dobimo  $V^N$ :

$$\Rightarrow CV^N = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_{1x}^2}{2m}\right) dp_{1x} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_{1y}^2}{2m}\right) dp_{1y} \dots$$

Ker so posamične komponente gibalne količine neodvisne (idealni plin brez interakcij med delci) lahko

izračunamo integral ene komponente z zvezo  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$  in to potenciramo na število

komponent gibalne količine  $3N$ :

$$e^{-\beta F} = CV^N \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

Sedaj ustrezno logaritmiramo in odvajamo po  $\beta$ , da dobimo povprečno energijo:

$$\beta F = -\ln\left(CV^N \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}\right) = -\ln C - N \ln V - \ln(2\pi m)^{\frac{3N}{2}} + \frac{3N}{2} \ln \beta$$

$$\bar{E} = \frac{d(\beta F)}{d\beta} = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3N}{2} k_B T$$

Lahko uvedemo makroskopske količine  $N = \frac{m}{M} N_a$  in  $k_B = \frac{R}{N_a}$  in dobimo znan rezultat, ki ga razumemo kot eksperimentalna potrditev, da je  $\beta$  takšen kot je:

$$c_v = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{m} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$$

## Ekviparticijski izrek

Povprečna energija vsake prostostne stopnje sistema, za katero velja, da je:

- **Neomejena**  $q \in (-\infty, \infty)$
- **Neodvisna**  $E \neq q \cdot q_2$
- **Kvadratična**  $E = aq^2$

je enaka  $\frac{k_B T}{2}$ .

### Dokaz

Pišimo energijo sistema  $E(\dots q_1, q_2, \dots) = \dots + a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \dots$

in izračunajmo fazno vsoto:

$$\begin{aligned} e^{-\beta F} &= C \int e^{-\beta(\dots + a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \dots)} d \dots dq_1 dq_2 d \dots = C \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta a_1 q_1^2) dq_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta a_2 q_2^2) dq_2 \dots \\ &= C \sqrt{\frac{\pi}{\beta a_1}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta a_2}} \dots \end{aligned}$$

Za izračun povprečne energije spet ustrezno logaritmiramo in odvajamo:

$$\begin{aligned} \beta F &= -C - \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\pi}{a_1} \right) + \frac{1}{2} \ln \beta - \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\pi}{a_2} \right) + \frac{1}{2} \ln \beta - \dots \\ \bar{E} &= \frac{d(\beta F)}{d\beta} = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T + \dots \end{aligned}$$

Vidimo, da res od vsake take prostostne stopnje dobimo  $\frac{k_B T}{2}$  povprečno energijo.

## Fluktuacije energije

Zanimajo nas lahko fluktuacije energije, ki jih definiramo kot kvadrat odmika od povprečja:

$$\sigma_E^2 = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{(E^2 - 2E\bar{E} + \bar{E}^2)} = \overline{E^2} - 2\bar{E}\bar{E} + \bar{E}^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2$$

To je enako:

$$\sigma_E^2 = -\frac{d^2(\beta F)}{d\beta^2} = -\frac{d}{d\beta} \left( \frac{d(\beta F)}{d\beta} \right) = -\frac{d\bar{E}}{d\beta}$$

Odvod po  $\beta$  lahko nadomestimo z odvodom preko temperature  $\frac{d}{d\beta} = \frac{dT}{d\beta} \frac{d}{dT}$ , kjer je  $\frac{dT}{d\beta} = -k_B T^2$  in

upoštevamo se, da je  $C = \frac{d\bar{E}}{dT}$  in  $C \propto N$ :

$$\sigma_E^2 = -\frac{dT}{d\beta} \frac{d}{dT} \bar{E} = k_B T^2 C_V$$

Tako lahko vidimo:

$$\sigma_E^2 \propto N \Rightarrow \sigma_E \propto \sqrt{N} \Rightarrow \frac{\sigma_E}{E} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

To pa vidimo, da gre v termodinamični limiti, ko  $N \rightarrow \infty$  proti nič. Torej makroskopski sistemi imajo male fluktuacije energije in dobro definirano energijo, kar je vazno za obstoja termodinamičnega ravnovesja.

## Enačba stanja

Obravnavajmo bat, ki zapira cilinder preseka (glej slikco)  $A$  in zagotavlja, da gradniki plina ne morejo ven. Energijo delcev razdelimo na kinetično in potencialno energijo katere odvisnost za bat lahko opišemo z neskončno visoko potencialno stopnico:

$$U_i(x_i, L) = U_i(x_i - L) = \begin{cases} 0; & x_i - L < 0 \\ \infty; & x_i - L > 0 \end{cases}$$

Tako lahko zapišemo energijo kot:

$$E = E_{kin} + U = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_i U_i(x_i - L)$$

Zanima nas sila na bat, ki jo dobimo kot odvod potenciala. Tu vpeljemo novo  $w_i = x_i - K$ :

$$F_x = \sum_i F_{x_i} = -\sum_i \frac{\partial U_i}{\partial x_i} = -\sum_i \frac{\partial U_i}{\partial(-L)} = \frac{\partial}{\partial L} \sum_i U_i = \frac{\partial U}{\partial L} = \frac{\partial E}{\partial L}$$

Zadnji korak lahko naredimo, ker kinetična energija ni odvisna od  $L$ . Sedaj lahko izračunamo tlak plina:

$$p = -\frac{\bar{F}_x}{A} = -\frac{1}{A} \frac{\partial \bar{E}}{\partial L} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}$$

*Izpeljava iz faznega integrala*

$$e^{-\beta F} = C \int e^{-\beta E} d\Gamma \rightarrow 1 = C \int e^{-\beta(E-F)} d\Gamma$$

Ta izraz lahko sedaj odvajamo po volumnu, tako da naredimo odvod produkta  $E$  in  $F$ :

$$0 = C \int \left(-\frac{\partial E}{\partial V}\right) e^{-\beta(E-F)} d\Gamma + C \int \frac{\partial F}{\partial V} e^{-\beta(E-F)} d\Gamma$$

Tu dobimo:

$$-\int \frac{\partial E}{\partial V} g(E) d\Gamma = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} = \frac{\partial F}{\partial V} \int g(E) d\Gamma = \frac{\partial F}{\partial V}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\beta$$

## Enačba stanja idealnega plina

Kot poračunano prej pri povprečni energiji idealnega plina je faza vsota za idealni plin:

$$e^{-\beta F} = C V^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

Izrazimo  $F$ :

$$F = -\frac{1}{\beta} \left( \ln C + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) \right)$$

In izračunamo odvod po volumnu pri konstantnem  $\beta$ :

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\beta} = \frac{1}{\beta} N \frac{\partial}{\partial V} (\ln V) = \frac{N}{\beta V} = \frac{N k_B T}{V}$$

Tu lahko sedaj vstavimo makroskopsko  $N = \frac{\tilde{m}}{M} N_A$  in dobimo znano enačbo stanja za idealni plin:

$$pV = \frac{\tilde{m}}{M} RT$$

## Virialna enačba stanja

Realni plin se od idealnega od tega, da moramo upoštevati se sile in interakcije med posamičnimi gradniki plina. Za idealni plin izračunamo:

$$p = \frac{N}{\beta V} \quad \left| \cdot \frac{\beta}{\rho}; \quad \rho = \frac{N}{V} \Rightarrow \frac{\beta p}{\rho} = 1 \right.$$

Ta enka nam pove, da imamo idealni plin. Za realne pline, pa moramo upoštevati se odstopanja zaradi sil med delci:

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} B_i \rho^{i-1}$$

## Dokaz

Zapišimo energijo realnega plina:

$$E = E_{kin} + \sum_{i < j} \phi_{ij}$$

kjer je  $\phi_{ij} = \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$  **parski potencial**, ki je odvisen le od razdalje med delcema. Vsota pa teče po vseh parih delcev. Izračunamo lahko fazni integral:

$$e^{-\beta F} = C \int \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right) \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i \int \exp \left( -\beta \sum_{i < j} \phi_{ij} \right) \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i$$

Prvi integral je že znan integral po gibalni količini. Drugi integral t.i. **konfiguracijski integral**  $Q_N$  pa se manjka.

$$Q_N = \int \exp(-\beta\phi_{12}) \exp(-\beta\phi_{13}) \dots \exp(-\beta\phi_{23}) \dots d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

To prepišemo v obliko:

$$= \int [1 - (1 - e^{-\beta\phi_{12}})][1 - (1 - e^{-\beta\phi_{13}})] \dots d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Privzamemo, da interakcija med delcema 1 in 2 ni odvisna od pozicije 3 ipd.:

$$\approx \int [1 - (1 - e^{-\beta\phi_{12}}) - (1 - e^{-\beta\phi_{13}}) - \dots - (1 - e^{-\beta\phi_{23}}) - \dots] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Tako dobimo:

$$\begin{aligned} &= V^N - V^{N-2} \int (1 - e^{-\beta\phi_{12}}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \dots - V^{N-2} \int (1 - e^{-\beta\phi_{13}}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \dots \\ &= V^N - V^{N-1} \int (1 - e^{-\beta\phi_{12}}) d\vec{r}_{1,2} - \dots \end{aligned}$$

Definiramo **drugi virialni koeficient**  $2B_2 = \int (1 - e^{-\beta\phi_{12}}) d\vec{r}_{1,2}$ . Ta koeficient pomnožimo s številom parov (predpostavimo tudi  $N \gg 1$ ):

$$V^N - V^{N-1} \cdot 2B_2 \cdot \frac{N(N-1)}{2} \approx V^N - V^{N-1} B_2 N^2 \approx Q_N$$

Izračunani konfiguracijski integral lahko sedaj vrnemo v izračun fazne vsote:

$$\begin{aligned} e^{-\beta F} &\approx C \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} [V^N - V^{N-1} B_2 N^2] \\ F &= -\frac{1}{\beta} \left[ \ln C + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) + N \ln V + \ln \left( 1 - \frac{N^2 B_2}{V} \right) \right] \end{aligned}$$

Zadnji logaritem lahko razvijemo:

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{\beta} \left[ \dots + \dots N \ln V - \frac{N^2 B_2}{V} \right] \\ p &= -\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_\beta = \frac{1}{\beta} \left[ \frac{N}{V} + \frac{N^2 B_2}{V^2} \right] \Big| \cdot \frac{\beta}{\rho} \Rightarrow \frac{\beta p}{\rho} = 1 + B_2 \rho \end{aligned}$$

Izpeljava drugega virialnega koeficienta

Nadomestimo Lennard-Jonesov potencial z neskončno visoko bariero pri  $\sigma$  in premico  $\phi_p$  od  $\sigma$  do  $\infty$ .

Izračunajmo:

$$B_2 = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\beta\phi}) d\vec{r} = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\beta\phi}) 4\pi r dr$$

Lahko ločimo integral in eksponent razvijemo za  $\beta\phi_p \ll 1$ :

$$\begin{aligned} &= 2\pi \int_0^\sigma 1 r^2 dr - 2\pi \int_\sigma^\infty (1 - (1 - \beta\phi_p))r^2 dr = \frac{2\pi\sigma^3}{3} - 2\pi \int_\sigma^\infty \beta\phi_p r^2 dr \\ &= 2\pi \frac{\sigma^3}{3} - \beta\alpha; \quad \alpha = 2\pi \int_\sigma^\infty \phi_p r^2 dr > 0 \end{aligned}$$

Torej je virialna enačba stanja:

$$\begin{aligned} p &= \frac{N}{\beta V} + \frac{1}{\beta} \frac{N^2}{V^2} B_2 = \frac{N}{\beta V} + \frac{1}{\beta} \frac{N^2}{V^2} \left( \frac{2\pi}{3} \sigma^3 - \beta\alpha \right) = \frac{N}{\beta V} + \frac{1}{\beta} \frac{N^2}{V^2} \frac{2\pi}{3} \sigma^3 - \frac{N^2 \alpha}{V^2} \\ p &= \frac{Nk_B T}{V} + \frac{N^2 k_B T}{V^2} \frac{2\pi}{3} \sigma^3 - \frac{N^2 \alpha}{V^2} \end{aligned}$$

*Npr. Van der Waalsova enačba stanja:*

$$\begin{aligned} \left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) &= RT \\ p + \frac{a}{V_m^2} &= \frac{RT}{V_m - b} = \frac{RT}{V_m \left( 1 - \frac{b}{V_m} \right)} \approx \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{b}{V_m} \right) = \frac{RT}{V_m} + \frac{RTb}{V_m^2} \\ \Rightarrow p &= \frac{RT}{V_m} + \frac{RTb}{V_m^2} - \frac{a}{V_m^2} \end{aligned}$$

## Entropija

Sestavimo totalni odvod  $\beta F$  z količinami iz statistične fizike:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{d(\beta F)}{d\beta} = \left( \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \right)_V \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_\beta = - \left( \frac{\partial(\beta F)}{\partial(\beta V)} \right)_\beta \\ \Rightarrow d(\beta F) &= \bar{E} d\beta - p d(V\beta) = \bar{E} d\beta - p\beta dV \quad (1) \end{aligned}$$

Sedaj zapišimo se energijski zakon z količinami iz statistične fizike:

$$\begin{aligned} dU &= dQ - p dV \rightarrow d\bar{E} = dQ - p dV \quad | \cdot \beta \\ \Rightarrow \beta d\bar{E} &= \beta dQ - p\beta dV \quad (2) \end{aligned}$$

Sedaj odštejemo enačbi (1) – (2):

$$d(\beta F) - \beta d\bar{E} = \bar{E} d\beta - \beta dQ \Rightarrow \beta dQ = d(\beta F) - \beta d\bar{E} - \bar{E} d\beta$$

V zadnjih dveh členih prepoznamo totalni diferencial:

$$\begin{aligned} \beta dQ &= d(\beta F) - d(\beta \bar{E}) = d(\beta(F - \bar{E})) = d(\beta(\overline{F - E})) = \frac{dQ}{k_B T} \quad | \cdot k_B \\ \Rightarrow \frac{dQ}{T} &= k_B \frac{d(\overline{E - F})}{k_B T} \quad \Rightarrow S = \frac{\bar{E} - F}{T} \end{aligned}$$



Tako smo dobili izraza za **prosto energijo** in **entropijo**:

$$F = \bar{E} - TS \quad S = k_B \beta (\overline{E - F})$$

(povprečevanje preko  $F$  mu nič ne spremeni)

Pri kanonični porazdelitvi

$$\rho(E) = C e^{-\beta(E-F)} \quad | : C; \ln ; \cdot (-1)$$

$$-\ln \frac{\rho}{C} = \beta(E - F)$$

Rabimo pa povprečje  $\frac{\overline{E-F}}{T} = -k_B \ln \frac{\rho}{C}$  tako, da po definiciji povprečja pridemo do **Gibbsove formule za entropijo**:

$$S = -k_B \int \rho \ln \frac{\rho}{C} d\Gamma$$

Boltzmannova formula

Spomnimo se gostote stanj  $g(E) = \frac{d\Gamma}{dE}$  in mikrokanonicne porazdelitve:

$$\rho(E) = \begin{cases} \frac{1}{g(E_0)\Delta E}; & E_0 - \frac{\Delta E}{2} < E < E_0 + \frac{\Delta E}{2} \\ 0; & \text{sicer} \end{cases}$$

To verjetnostno gostoto vstavimo v Gibbsovo formulo:

$$S = -k_B \int \rho \ln \frac{\rho}{C} d\Gamma = -k_B \int \frac{1}{g(E_0)\Delta E} \ln \left[ \frac{1}{g(E_0)\Delta E C} \right] g(E_0) dE$$

$$= -k_B \frac{1}{g(E_0)\Delta E} \ln \left[ \frac{1}{g(E_0)\Delta E C} \right] g(E_0)\Delta E$$

Tu prepoznamo  $\Delta\Gamma = g(E_0)\Delta E$  in dobimo **Boltzmannovo formulo za entropijo**:

$$S = k_B \ln(C \Delta\Gamma)$$

Predstavlja Gibbsovo formulo v aproksimaciji mikrokanonicne porazdelitve. Pravi, da je entropija čim večja, za več število stanj pri dani energiji.  $\Delta\Gamma(E)$  predstavlja velikost faznega prostora pri  $E$  oz. število mikroskopskih stanj pri tej energiji.

Entropija idealnega plina

Od prej imamo že fazno vsoto:

$$e^{-\beta F} = C V^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

In prej smo izračunali:

$$\bar{E} = \frac{3N k_B T}{2}$$

Torej potrebujemo se prosto energijo:

$$F = -k_B T \ln(V^N C) - k_B T \ln(2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}} = -k_B T \ln C - N k_B T \ln V - \frac{3N}{2} k_B T \ln(2\pi m k_B T)$$

Tako lahko izračunamo entropijo po formuli:

$$S = \frac{\bar{E} - F}{T} = \frac{3Nk_B}{2} + k_B \ln C + Nk_B \ln V + \frac{3Nk_B}{2} \ln T + \frac{3Nk_B}{2} \ln(2\pi m k_B)$$

Zadnji člen je konstanten. Lahko vstavimo tudi makroskopske količine:  $N = \frac{\tilde{m}}{M} N_A$  in  $c_V = \frac{3k_B}{2} N$

$$\begin{aligned} &= Nk_B \ln(V) + \frac{3Nk_B}{2} \ln(T) + konst. \\ &= \tilde{m} \frac{R}{M} \ln(V) + \tilde{m} c_v \ln(T) + konst. = \tilde{m} \frac{R}{M} \ln \frac{V}{V'} + \tilde{m} c_v \ln \frac{T}{T'} \end{aligned}$$

### Od Boltzmannove formule h Gibbsovi

Imamo sistem  $N$  enakih delcev, ki zasedajo posamezne diskretne energijske nivoje. V vsakem nivoju jih je lahko poljubno.  $N_j$  predstavlja število delcev v stanju  $j$ .

$$\text{Stanje sistema} = \{N_1, N_2, \dots, N_j, \dots\}$$

Za izračun entropije potrebujemo velikost faznega prostora, ki ga bomo dobili z multinomskim simbolom:

$$\Delta\Gamma = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots (N - N_1 - N_2 \dots)!}$$

Prav bo prišla pa tudi Stirlingova formula:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

Zapišemo z Boltzmannovo formulo in upoštevamo  $N = N_1 + N_2 + \dots$ :

$$\begin{aligned} S &= k_B [\ln N! - \ln N_1! - \dots] = k_B [N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - \dots] \\ &= k_B [N_1 \ln N + N_2 \ln N + \dots - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 \dots] = -Nk_B \left[ \frac{N_1}{N} \ln \frac{N_1}{N} + \dots \right] \\ &= -Nk_B \sum_{j=1}^k p_k \ln p_k \end{aligned}$$

kjer je  $p_k$  verjetnost, da je delec v  $k$  tem stanju. Dobili smo diskretno verzijo Gibbsove formule.

### Dvonivojski sistem (obvezno glej graf)

V dvonivojskem sistemu se lahko delci razporedijo na enega od dveh nivojev. Pišemo  $N$  skupno število delcev in  $n$  število delcev v zgornjem stanju (torej jih je v spodnjem stanju  $N - n$ ) Postavimo izhodišče energije tako, da prinese delec v spodnjem stanju  $E = 0$ , v zgornjem pa  $E = w$ . Tako imamo skupno energijo:

$$E = nw$$

Velikost faznega prostora dobimo z binomskim simbolom:

$$\Delta\Gamma = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Zapišemo entropijo po Boltzmannovi formuli:

$$S = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} = k_B \ln \frac{N!}{\left(\frac{E}{w}\right)! \left(N - \frac{E}{w}\right)!}$$

O delu pri dvonivojskem sistemu ni mogoče govoriti, ker sistem nima fizične dimenzije ( $dW = 0$ ). Zapišemo energijski zakon:

$$dE = dQ + dW = dQ = TdS$$

Narišemo lahko graf  $\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}$ . Vidimo, da je entropija pri minimalni in maksimalni energiji sistema enaka nič, saj ima sistem takrat na voljo le eno stanje (nižje in potem višje) (GLEJ SLIKO). Pri najnižji energiji so vsi delci na spodnjem nivoju, pri najvišji so pa vsi na zgornjem. Največjo entropijo ima sistem, ko je polovica delcev na zgornjem, druga polovica pa na spodnjem nivoju. Vidimo, da pri polovični zasedenosti zgornjega in spodnjega nivoja temperatura divergira (glej GRAF). Levo od maksimuma ustreza pozitivnim temperaturam, desno od njega pa negativnim temperaturam. V resnici to pomeni le, da pride do **invertirane zasedenosti**.

Ce nas zanima eksplicitno temperatura, lahko  $S$  prepišemo s Stirlingovo formulo in dobimo:

$$\frac{dE}{dS} = \frac{w}{k_B \ln\left(\frac{Nw}{E} - 1\right)} = T$$

### Invertirana zasedenost

Praviloma so stanja z nižjo energijo vedno zasedena bolj kot tista z višjo. V **invertirani zasedenosti** pa velja ravno obratno. (Poglej grafe  $\rho(E)$  se ravno obrne, večja gostota verjetnosti pri večjih  $E$ ).

## Kvantna statistična fizika

Imamo opravka z večdelnimi funkcijami stanja  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)$  in Schrödingerjevo enačbo:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

Ce so delci neodvisni lahko  $\psi$  faktoriziramo. Torej zapišemo kot produkt funkcij stanja:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t) = \psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2) \dots$$

Kvantni delci so neločljivi. To pomeni, da če dva zamenjamo se ne bi smelo nič spremeniti. Obravnavamo dve vrsti delcev:

- **Bozoni:** delci s celim spinom (npr. He jedro)  
(Možne samo simetrične rešitve na zamenjavo delcev)
- **Fermioni:** delci s polcelim spinom ( $e^-$ ,  $p^+$ ). Za njih velja **Paulijevo izključitveno načelo**.  
(Možne samo antisimetrične rešitve na zamenjavo delcev)

Za eno pravilno simetrizirano večdelno funkcijo stanja potrebujemo  $N!$  produktnih enodelčnih funkcij stanja.

Zgled [ $N = 2$ ]

- **Bozoni:**

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(\vec{r}_1) \psi_\beta(\vec{r}_2) + \psi_\beta(\vec{r}_1) \psi_\alpha(\vec{r}_2)]$$

- **Fermioni:**

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(\vec{r}_1) \psi_\beta(\vec{r}_2) - \psi_\beta(\vec{r}_1) \psi_\alpha(\vec{r}_2)]$$

### Bohr-Sommerfeldovo načelo

Ker so stanja kvantizirana, je fazni prostor kot prostor vseh stanj tudi kvantiziran.

$$e^{-\beta F} = C \int e^{-\beta F} d\Gamma = \int e^{-\beta F} C d\Gamma \rightarrow C = \frac{(2j+1)^N}{N! [????]}$$

Člen  $z_j$  ustreza temu, da imajo delci spin velikosti  $j$ , kar povečuje število možnih stanj. Za fermione je  $j = \frac{1}{2}$ , za bozone pa je  $j = 1$ . Manjka nam volumen enega stanja (kvant faznega prostora). Dobimo ga po

**Bohr-Sommerfeldovem načelu**. Za vsako vezano stanje velja:

$$\oint p dq = nh; \quad n \in N \cup \{0\}$$

Integral gre po eni orbiti v faznem prostoru.  $nh$  je ploščina elipse, ki jo zajema ta tir v faznem prostoru. Naslednja možna krivulja bo zajela ploščino  $(n+1)h$ . Vidimo da je fazni prostor kvantiziran s  $h$  oz.

### Kvant faznega prostora je $h$

Tako v 3D, za  $N$  delcev dobimo volumen kot  $h^{3N}$  in **konstanta, pravilno preštejemo vsa stanja je:**

$$C = \frac{(2j+1)^N}{N! h^{3N}}$$

Ce poznamo volumen faznega prostora lahko izračunamo število stanj:

$$\# = \frac{\Delta\Gamma}{N! h^{3N}} (2j+1)^N$$

### Dvoatomni plin (specifična toplota) (Obvezno glej graf $C(T)$ )

Dvoatomni plin ima tri prispevke energije. Kinetično (translacijsko), rotacijsko in vibracijsko.

$$E = E_{kin} + E_{rot} + E_{vib}$$

Zapišemo fazno vsoto:

$$e^{-\beta F} = \sum_{trans} \sum_{rot} \sum_{vib} e^{-\beta E_{tr}} e^{-\beta E_{rot}} e^{-\beta E_{vib}} = \left( \sum_{trans} e^{-\beta E_{tr}} \right) \left( \sum_{rot} e^{-\beta E_{rot}} \right) \left( \sum_{vib} e^{-\beta E_{vib}} \right)$$

$$= e^{-\beta F_{tr}} e^{-\beta F_{rot}} e^{-\beta F_{vib}}$$

Vsako od teh treh gibanj lahko obravnavamo neodvisno:

$$\bar{E} = \bar{E}_{tr} + \bar{E}_{rot} + \bar{E}_{vib} \quad C = C_{tr} + C_{rot} + C_{vib} = \frac{d\bar{E}}{dT}$$

Translacija

Klasična obravnava:

$$e^{-\beta F_{tr}} = CV^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

Oz. za en delec:

$$e^{-\beta F_{tr}} = CV^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Tako dobimo:

$$\bar{E}_{tr} = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow C_{tr} = \frac{3}{2} k_B$$

Rotacija

Energijski spekter tvorijo:

$$E_j = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}; j = 0, 1, 2, \dots$$

Izračunamo fazno vsoto:

$$e^{-\beta F_{rot}} = \sum_{j,j_z} \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}\right)$$

Tu upoštevamo degeneracijo energije pri vsakem stanju  $j$  zaradi projekcij spina:

$$= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}}$$

Nizko temperaturna limita:  $k_B T \ll \frac{\hbar^2}{2I}$ ;  $T \ll T_{rot} \equiv \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$

$$C_{rot} = 12k_B \left( \frac{T_{rot}}{T} \right)^2 e^{-2\frac{T_{rot}}{T}}$$

(Poglej v zvezku se 5 vmesnih korakov)

Visoko temperaturna limita:  $T \gg T_{rot}$

$$e^{-\beta F_{rot}} \approx \int_0^{\infty} e^{-j(j+1)\frac{\beta}{\beta_{rot}}} \cdot (2j+1) dj$$

Vzamemo za novo spremenljivko  $u = e^{-j(j+1)\frac{\beta}{\beta_{rot}}}$  in  $\frac{du}{\beta} \beta_{rot} = (2j+1)$ :

$$= \frac{\beta_{rot}}{\beta} \int_0^{\infty} e^{-u} du = \frac{\beta_{rot}}{\beta}$$

$$\beta F_{rot} = -\ln\left(\frac{\beta_{rot}}{\beta}\right) = \ln\beta - \ln\beta_{rot} \Rightarrow \bar{E}_{rot} = \frac{1}{\beta} = k_B T = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$$

$$C_{rot} = k_B$$

Tak rezultat bi lahko dobili tudi z upoštevanjem ekvipartijskega izreka za dve osi vrtenja.

## Vibracije

Predstavljamo si 1D Harmonični oscilator. Spekter energije je:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right); \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

Zapišemo fazno vsoto:

$$e^{-\beta F_{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega}$$

Tu prepoznamo geometrijsko vrsto  $\sum_{k=0}^{\infty} aq^k = \frac{a}{1-q}$

$$e^{-\beta F_{vib}} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\beta F_{vib} = \beta \frac{\hbar\omega}{2} + \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

$$\bar{E}_{vib} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \hbar\omega = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right)$$

Tu prepoznamo:  $\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$

$$C_{vib} = \frac{d}{dT} \left[ \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right) \right] = k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Nizkotemperaturna limita:  $T \ll T_{vib} \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B}$

$$C_{vib} = k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

Visokotemperaturna limita:  $T \gg T_{vib}$

$$C_{vib} = k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\left( 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1 \right)^2} = k_B$$

Spet kot ekvipartijski izrek za dve prostostni stopnji. (GK in lega sta prostostni stopnji, ker imamo  $W_k$  in  $W_{pot}$ )

## Paramagnetizem

Neko snov, ki je sestavljena iz množice neodvisnih dipolnih momentov, ki v odsotnosti zunanega magnetnega polja kažejo vsak v svojo smer postavimo v magnetno polje. Pojavi se magnetizacija  $\vec{M}$ :

$$M \propto H \quad \vec{M} \parallel \vec{H}$$

V magnetnem polju, se prej neurejeni dipoli začnejo orientirati v smer polja (ne vsi hkrati seveda). Sorazmernostni faktor je **magnetna susceptibilnost**:

$$M = \chi H$$

Magnetni dipolni moment je v kvantni mehaniki kvantiziran:

$$p_{m_z} = \gamma \hbar j_z$$

kjer je  $\gamma$  **giromagnetno razmerje** in  $j_z$  projekcija velikosti vrtilne količine na kvantizacijsko os  $z$ . Za velikost vrtilne količine ustreza  $(2j + 1)$  možnih projekcij. Tako lahko energijo dipola zapišemo kot:

$$E = -\vec{p}_m \cdot \vec{B} \quad M \propto \overline{p_{m_z}} = -\frac{\bar{E}}{B}$$

Koliko atomov se nahaja v posameznem stanju pri dani temperaturi opisuje kanonična porazdelitev. Za en dipol izračunamo fazno vsoto. Za manj pisanja pišemo  $\alpha = \beta \gamma \hbar B$ :

$$e^{-\beta F} = \sum_{j_z=-j}^j e^{-\beta(-\gamma \hbar j_z B)} = \sum_{j_z=-j}^j e^{\alpha j_z}$$

Uvedemo  $j_z = j_z - j$ , da prevedemo vsoto na geometrijsko vrsto  $\sum_0^k k^n = \frac{k^{n+1}-1}{k-1}$ :

$$\begin{aligned} e^{\alpha j} \sum_{j_z=-2j}^0 e^{\alpha j_z} &= e^{\alpha j} (1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha} + \dots + e^{-2j\alpha}) = e^{\alpha j} \frac{1 - e^{-(2j+1)\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} \\ &= \frac{e^{\alpha(j+\frac{1}{2})} 1 - e^{-(2j+1)\alpha}}{e^{\frac{\alpha}{2}} 1 - e^{-\alpha}} = \frac{e^{\alpha(j+\frac{1}{2})} - e^{-\alpha(j+\frac{1}{2})}}{e^{\frac{\alpha}{2}} - e^{-\frac{\alpha}{2}}} = \frac{\sinh\left(\alpha\left(j+\frac{1}{2}\right)\right)}{\sinh\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \end{aligned}$$

Izračunamo povprečno energijo preko katere pridemo do  $\overline{p_{m_z}}$ :

$$\beta F = -\ln\left(\sinh\left(\alpha\left(j+\frac{1}{2}\right)\right)\right) + \ln\left(\sinh\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right); \quad \frac{d}{d\beta} = \frac{d}{d\alpha} \gamma \hbar B$$

$$\bar{E} = -\gamma \hbar B \left[ \left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{\cosh\left(\alpha\left(j + \frac{1}{2}\right)\right)}{\sinh\left(\alpha\left(j + \frac{1}{2}\right)\right)} - \frac{1}{2} \frac{\cosh\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \right]$$

$$\overline{p_{m_z}} = \gamma \hbar \left[ \left(j + \frac{1}{2}\right) \coth\left(\alpha\left(j + \frac{1}{2}\right)\right) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right]$$

Visokotemperaturna limita (Curijev zakon)  $k_B T \gg \gamma \hbar B$

Ob predpostavki  $k_B T \gg \gamma \hbar B \Rightarrow \beta \gamma \hbar B = \alpha \ll 1$ . Zato lahko razvijemo:

$$\coth \alpha \approx \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} + \dots$$

In to uporabimo v izrazu za  $\overline{p_{m_z}}$ , kjer se veliko pokrajša:

$$\begin{aligned} \overline{p_{m_z}} &= \gamma \hbar \left[ \left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right) \alpha} + \left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{\left(j + \frac{1}{2}\right) \alpha}{3} - \frac{1}{2} \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{2} \frac{\alpha}{3} \right] = \gamma \hbar \left[ \frac{\alpha}{3} \left( \left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4} \right) \right] \\ &\Rightarrow \overline{p_{m_z}} = \frac{1}{3} (\gamma \hbar)^2 j(j+1) \frac{B}{k_B T} \end{aligned}$$

Magnetizacija je pravzaprav številna gostota magnetnega dipolnega momenta.

$$M = \frac{N \overline{p_{m_z}}}{V}$$

Dobili smo **Curijev zakon**:

$$M \propto \frac{H}{T}$$

Nizkotemperaturna limita  $k_B T \ll \gamma \hbar B$

Vzamemo samo osnovno stanje in prvo vzbujeno, kar je dober približek, kajti vsa višja vzbujena stanja so zelo malo zasedena pri nizkih temperaturah.

$$e^{-\beta F} = e^{\alpha j} + e^{\alpha(j-1)} = e^{-\alpha j} (1 + e^{-\alpha})$$

$$\beta F = -\alpha j - \ln(1 + e^{-\alpha})$$

Razvijemo logaritem in dobimo rezultat (glej sliko):

$$\beta F \approx -\alpha j - e^{-\alpha} \Rightarrow \overline{E} = \gamma \hbar B [-j + e^{-\alpha}] = -\gamma \hbar B j + \gamma \hbar B e^{-\alpha}$$

Vidimo, da je povprečna energija vsota energije osnovnega stanja in razlike energij med osnovnim in prvim vzbujenim pomnožena z verjetnostjo za zasedenost vzbujenega stanja.

**V celotni sliki dobimo rezultat, da pri nizkih temperaturah vsi dipoli kažejo v smeri polja, pri visokih temperaturah se pa skoraj izničijo.**

**Isingov model**

V feromagnetnih snoveh je interakcija med najbližjimi sosedi t.i. **izmenjevalna interakcija** med atomi tako močna, da omogoča pojav spontane urejenosti magnetnih momentov tudi v odsotnosti zunanega polja. Tako imamo poleg magnetne energije se izmenjalno. Označimo opazovani atom z  $i$  in vse sosede z  $j$ . Tako dobimo **izmenjalno energijo**:

$$H = -J \sum_{i,j} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

kjer je  $J$  **izmenjalni integral**, ki meri jakost sklopitve,  $s$  pa je komponenta spina.



Približek povprečnega polja

Zapišimo magnetno energijo:

$$E = - \sum_i \gamma \hbar s_{i_z} B_i$$

V **približku povprečnega polja** zamenjamo vpliv sosedov na  $i$ -ti atom z povprečno vrednostjo  $J \bar{s}_j$

$$\bar{B}_i = \frac{z J \bar{s}_j}{\gamma \hbar} = \frac{z J \bar{p}_j}{\gamma \hbar \gamma \hbar}$$

kjer je  $z$  **koordinacijsko število**, ki nam pove koliko sosedov ima  $i$ -ti atom. Uporabimo se **Bohrov magneton**  $p_B = \frac{\gamma \hbar}{2}$ . Dobimo povprečno polje:

$$\bar{B} = \frac{z J \bar{p}_z}{4 p_B^2}$$

Izračunamo fazno vsoto za  $s = 1/2$ , ki se vede kot dvonivojski sistem, ker imamo dve projekciji spina. Dobimo:

$$e^{-\beta F} = e^{\frac{\alpha}{2}} + e^{-\frac{\alpha}{2}} = 2 \cosh\left(\frac{\alpha}{2}\right) \Rightarrow \beta F = -\ln 2 - \ln\left(\cosh\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right)$$

$$\bar{E} = -\frac{\sinh\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\cosh\left(\frac{\alpha}{2}\right)} p_B B = -\frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\beta \gamma \hbar B}{2}\right) B \gamma \hbar$$

Upoštevamo se  $\bar{p}_z = -\frac{\bar{E}}{B}$ :

$$\bar{p}_z = p_B \tanh(\beta p_B B)$$

V ta izraz vstavimo nase povprečno polje. Dobimo:

$$\frac{\bar{p}_z}{p_B} = \tanh\left(\frac{\beta p_B B z J \bar{p}_z}{4 p_B^2}\right) = \tanh\left(\frac{z J \bar{p}_z}{4 k_B T p_B}\right)$$

Prepoznamo kot brezdimenzijsko magnetizacijo in brezdimenzijsko inverzno temperaturo:

$$\mathcal{M} = \frac{\bar{p}_z}{p_B} \quad \frac{1}{\mathcal{T}} = \frac{z J}{4 k_B T}$$

$$\mathcal{M} = \tanh\left(\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{T}}\right)$$

To ni analitično izrazljivo lahko pa hiperbolični tangens razvijemo  $x \ll 1$ :  $\tanh x \approx x - \frac{x^3}{3} + \dots$

$$\mathcal{M} \approx \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{T}} - \frac{1}{3} \left(\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{T}}\right)^3 \Rightarrow \mathcal{M} = \pm \sqrt{3 \mathcal{T}^2 (1 - \mathcal{T})}; \quad \mathcal{T} < 1$$

Vidimo, da je **kritični eksponent za ureditveni parameter**  $b = 1/2$  (glej sliko):

$$\mathcal{M} \propto \pm (1 - \mathcal{T})^{\frac{1}{2}}$$

## Velekanonična porazdelitev

Spomnimo:

**Mikrokanonična porazdelitev:**  $E = konst.$   $N = konst.$

**Kanonična porazdelitev:**  $E \neq konst.$   $N = konst.$

**Velekanonična porazdelitev:**  $E \neq konst.$   $N \neq konst.$

Torej je verjetnostna gostota  $\rho(E) \rightarrow \rho(E, N)$

$$\sum_{j=1}^{\infty} \rho_j = 1 \rightarrow \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \rho_{N,j} \Rightarrow \frac{(2j+1)^N}{N! h^{3N}} \int \rho_N d\Gamma_N$$

### Izpeljava porazdelitve

Podobno kot pri kanonični, si zamislimo dva podsistema, ki sta šibko sklopljena in izolirana od okolice.

Zanj velja:

$$N_{1+2} = N_1 + N_2$$

Ker sta šibko sklopljena (približno neodvisna) velja, da je verjetnostna gostota produkt posameznih verjetnostnih gostot:

$$\rho_{1+2}(N_{1+2}) = \rho_1(N_1)\rho_2(N_2) \quad \left| \ln ; \frac{\partial}{\partial N_1} ; \frac{\partial}{\partial N_2} \right.$$

Podobno kot pri izpeljave kanonični, to logaritmiramo in odvajamo po vsakem številu delcev. Na levi strani analogno zamenjamo odvod po posameznem številu delcev z odvodom po skupnem in posrednim odvodom. Oba posredna odvoda sta 1, če pogledamo kako je zapisana skupna vsota delcev:

$$\frac{1}{\rho_{1+2}} \frac{\partial \rho_{1+2}}{\partial N_{1+2}} \frac{\partial N_{1+2}}{\partial N_1} = \frac{1}{\rho_1} \frac{\partial \rho_1}{\partial N_1} \quad \frac{1}{\rho_{1+2}} \frac{\partial \rho_{1+2}}{\partial N_{1+2}} \frac{\partial N_{1+2}}{\partial N_2} = \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial \rho_2}{\partial N_2}$$

Iz enakosti levih strani sledi, kar je lahko zadoščeno, če sta oba odvoda enaka neki konstanti:

$$\frac{1}{\rho_1} \frac{\partial \rho_1}{\partial N_1} = \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial \rho_2}{\partial N_2} = konst. = \beta\mu \Rightarrow \rho(N) \propto e^{\beta\mu N}$$

Tako smo dobili celo verjetnostno gostoto:

$$\rho(E, N) \propto \exp(\beta\mu N - \beta E)$$

### Fazna vsota

Fazna vsota teče po vseh stanjih in po vseh možnih številčnih delcev v sistemu:

$$e^{-\beta q} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_j \exp(\beta\mu N - \beta E)$$

kjer je  $q$  **Velepotencial**.

Povprečna energija, tlak, povprečno število delcev

Podobno kot za kanonično velja:

$$\bar{E} = \left( \frac{\partial(\beta q)}{\partial \beta} \right)_{\beta, \mu, V} \quad \bar{N} = - \left( \frac{\partial(\beta q)}{\partial(\beta \mu)} \right)_{\beta, V} \quad p = - \left( \frac{\partial q}{\partial V} \right)_{\beta, \mu}$$

Iz teh odvodov lahko sestavimo totalni diferencial:

$$d(\beta q) = \bar{E} d\beta - \bar{N} d(\beta \mu) - p \beta dV$$

Spomnimo se kanonične, kjer je bil totalni diferencial:

$$d(\beta F) = \bar{E} d\beta - p \beta dV$$

$$d(\beta q) = d(\beta F) - \bar{N} d(\beta \mu) \Rightarrow \beta q = \beta F - \bar{N} \beta \mu \Rightarrow q = F - \bar{N} \mu$$

Upoštevamo se, da je prosta entalpija na delec  $G = \bar{N} \mu$  in dobimo:

$$q = F - G$$

V primeru  $p, V, T$  sistema je potem:

$$q = -pV$$

Kemijski potencial za klasični enostopni plin

Zapišemo fazno vsoto:

$$e^{-\beta q} = \sum_{N=0}^{\infty} C_N \int \rho_N d\Gamma_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(2j+1)^N}{N! h^{3N}} V^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{\beta \mu N}$$

Tu prepoznamo (če pogledamo kje se pojavi  $N$ ) definicijo eksponentne funkcije  $e^x = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{x^i}{i!}$ :

$$= \exp \left( \frac{2j+1}{h^3} V \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta \mu} \right)$$

$$\beta p V = \frac{2j+1}{h^3} V \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta \mu}$$

Tako dobimo:

$$e^{-\beta \mu} = \frac{h^3}{(2j+1)(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k_B^{\frac{5}{2}} T^{\frac{5}{2}}} \frac{p}{J} = \frac{1}{J} \frac{p}{T^{\frac{5}{2}}}$$

kjer je  $J$  kemijska konstanta.

### Enačba stanja idealnega plina

Vzamemo rezultat:

$$\beta q = \frac{2j+1}{h^3} V \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu}$$
$$p = - \left( \frac{\partial q}{\partial V} \right)_{\beta, \beta\mu} = - \left( \frac{\partial(\beta q)}{\partial(\beta V)} \right)_{\beta, \beta V}$$

Odvod za  $\bar{N}$  nam vrne nazaj enako reč, zaradi eksponenta. Če ga pomnožimo z  $V$ , dobimo:

$$\bar{N} = \beta V p \Rightarrow p V = \bar{N} k_B T$$

### Velekanonična fazna vsota

$$e^{-\beta q} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{N_j\}} \exp(\beta\mu N - \beta E(\{N_j\}))$$

$\{N_j\}$  predstavlja vse možne načine, kako lahko zasedemo stanja, ki jih imamo na voljo. To se poenostavi preko postopka, da vidimo kako lahko spremenimo zapis, da bo generiral enake člene v:

$$e^{-\beta q} = \prod_j \sum_{N_j} \exp(\beta\mu N_j - \beta E_j N_j)$$

kjer je  $N_j$  število delcev v stanju  $j$ .

### Fermi-Diracova porazdelitev (obvezno glej graf)

Za fermione

Za fermione velja Paulijevo izključitveno načelo, tako da je v vsakem stanju lahko samo  $N_j = 0$  ali  $N_j = 1$ . Napišemo fazno vsoto:

$$e^{-\beta q} = \prod_j [1 + \exp(\beta\mu - \beta E_j)]$$

To logaritmiramo, kjer produkt preide v vsoto:

$$\beta q = - \sum_j \ln(1 + \exp(\beta\mu - \beta E_j))$$

in naredimo odvod po  $\beta\mu$  da pridemo do povprečnega števila delcev:

$$\bar{N} = - \left( \frac{\partial(\beta q)}{\partial(\beta\mu)} \right)_{\beta, V} = \sum_j \frac{\exp(\beta\mu - \beta E_j)}{1 + \exp(\beta\mu - \beta E_j)}$$

To poenostavimo in dobimo **Fermi-Diracovo porazdelitev**  $\bar{N}_{FD}$ :

$$\bar{N}_{FD} = \sum_j \frac{1}{\exp(\beta(E_j - \mu)) + 1}$$

Za bozone

Za bozone pa ne velja Paulijevo izključitveno načelo  $N_j = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$e^{-\beta q} = \prod_j \sum_{N_j=0}^{\infty} \exp(\beta(\mu - E_j))$$

Prepoznamo geometrijsko vsoto:

$$\prod_j \frac{1}{1 - \exp(\beta(\mu - E_j))}$$

To spet po podobnem postopku logaritmiramo in odvajamo, da pridemo do  $\bar{N}$ :

$$\beta q = - \sum_j \ln(1 - \exp(\beta(\mu - E_j)))^{-1}$$

$$\bar{N} = - \sum_j \frac{-\exp(\beta(\mu - E_j))}{1 - \exp(\beta(\mu - E_j))}$$

Tako dobimo **Bose-Einsteinovo porazdelitev**  $\bar{N}_{BE}$ :

$$\bar{N}_{BE} = \sum_j \frac{1}{\exp(\beta(E_j - \mu)) - 1}$$

Pri velikih  $E$  obe **konvergirata h klasični kanonični** porazdelitvi. Pri tako visokih energija kvantni efekti niso več tako vazni.

**Kemijski potencial prostih elektronov v kovini**

V kovini so atomi vezani v kristalno rešetko. Valenčne elektrone obravnavamo kot proste. Imajo kinetično energijo:

$$E = E_{kin} = \frac{p^2}{2m}$$

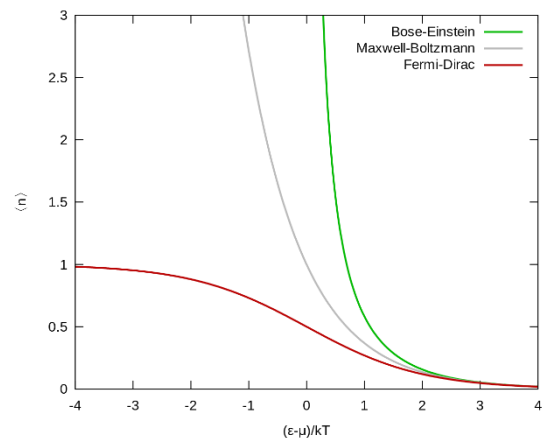
Ce nas zanima skupno število elektronov napišemo:

$$\bar{N} = \int_0^{\infty} \bar{N}_j(E) g(E) dE; \quad \bar{N}_j = \frac{1}{\exp(\beta(E_j - \mu)) + 1}$$

$\bar{N}_j$  je **zasedbeno število**, ker so elektroni fermioni uporabimo  $N_{FD}$ .  $g(E)$  pa je gostota stanj, ki nam pove koliko je možnih stanj, pri dani energiji. Pogledjmo si širino »stopnice«, da bomo lahko opravičili en približek:

$$\frac{dN}{dE} \Big|_{E=\mu} = - \frac{\beta \exp(\beta(E - \mu))}{[\exp(\beta(E - \mu)) + 1]^2} \Big|_{E=\mu} = - \frac{\beta}{4} = - \frac{1}{4k_B T}$$

Vidimo, da je širina stopnice sorazmerna z termično energijo oz. tako široka kot termična energija.



Torej lahko nas analitično neizračunljiv integral aproksimiramo s Heavisidovo funkcijo:

$$\bar{N} = \int_0^{\infty} \frac{1}{\exp(\beta(E - \mu)) + 1} g(E) dE \rightarrow \int_0^{\mu} g(E) dE$$

Rabimo se **gostoto stanj**, ki jo določimo preko volumna enega stanja (dvakrat več stanj je zaradi spina, zato se dvojka):

$$g(E)dE = d\Gamma = 2 \frac{d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{h^3} \rightarrow 2V \frac{4\pi p^2 dp}{h^3}; \quad E = \frac{p^2}{2m} \quad p^2 = 2mE \quad dp = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE$$

$$\frac{8\pi V}{h^3} 2mE \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{E^{\frac{1}{2}}}{2} dE$$

Torej lahko končno izračunamo povprečno število valenčnih elektronov v kovini:

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \int_0^{\mu} g(E) dE = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \int_0^{\mu} E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mu^{\frac{3}{2}} \\ &\Rightarrow \mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 \bar{N}}{V} \right)^{\frac{2}{3}}; \quad T = 0 \end{aligned}$$

Rabimo se drug izraz za  $\bar{N}$ :

$$\bar{N} = \frac{m}{M} N_A \Rightarrow \frac{\bar{N}}{V} = \frac{m}{M} N_A z \frac{1}{V} = \frac{z\rho N_A}{M}$$

kjer je  $z$  število valenčnih elektronov.

## Specifična toplota trdnin

### Einsteinov model

Trdnino predstavlja kot sistem neodvisnih harmoničnih oscilatorjev. Spomnimo se spektra energije in izračunajmo fazno vsoto za en oscilator, kjer spet prepoznamo geometrijsko vrsto:

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

$$e^{-\beta F} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)\right) = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\bar{E} = \frac{d(\beta F)}{d\beta} = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right)$$

Po standardnem postopku izračunamo se specifično toploto:

$$C = \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{d\bar{E}}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} \hbar\omega (-1) \frac{\hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} = k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2}$$

Nizkotemperaturna limita

$$C = k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

V tej limiti imamo odstopanje od eksperimentov. Eksperimenti pokažejo, da  $C$  narašča hitreje kot tu izračunano. Eksperiment pokazuje, da naj bi bila sorazmerna z  $T^3$ .

Visokotemperaturna limita

$$C = k_B$$

Tak rezultat bi lahko dobili iz ekvipartijskega izreka za LHO, ker ima dve prostostni stopnji.

**To vse je izračun za 1 harmonični oscilator.  $N$  delcev pomeni  $3N$  oscilatorjev/prostostnih stopenj.** (To bi pomenilo npr.  $C = 3Nk_B$ )

Debye model

Debye model obravnava kot sistem oscilatorjev, ki so sklopljeni v verigo. Za potujoča valovanja velja  $\omega = ck$ ,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  in  $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ . Celotna energija nihanj v kristalu je enaka seštevku vseh energij posameznih nihanj:

$$\bar{E} = \int \bar{E}(\omega) g(\omega) d\omega$$

kjer je  $g(\omega)$  gostota stanj. Povprečno energijo LHO že poznamo:

$$\bar{E}(\omega) = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right)$$

Torej nam manjka se gostota stanja. Imamo 3 krat več stanj zaradi tri možne polarizacije valovanj v trdninah.

$$g(\omega) d\omega = d\Gamma = 3 \frac{d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{h^3} = 3 \frac{V 4\pi p^2}{h^3 c^3}; \quad p = \frac{\hbar\omega}{c} \quad dp = \frac{\hbar d\omega}{c}$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

Upoštevati moramo, da v kristalu zaradi zgradbe same maks  $3N$  nihanj. Tega se Debye model resi tako, da dopusti samo nihanja do neke maksimalne frekvence  $\omega_D$ , ki ji pravimo **Debyeova frekvenca**:

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega_D^3$$

$$\Rightarrow \omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} c$$

Sedaj nastavimo integral za  $\bar{E}$  in izračunamo kar  $C$ :

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \frac{3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

$$C = \frac{d\bar{E}}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \hbar\omega (-1) \frac{\hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

V ta integral uvedemo za lepše spremenljivko  $u = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$

$$C = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} k_B \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{u_D} \frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} du; \quad u_D = \beta\hbar\omega_D$$

Pri  $T \rightarrow 0$  integral ni odvisen od temperature. Vidimo, da je:

$$C \propto T^3$$

To je ravno tisto, cesar Einsteinov model ni uspel dobro opisati.

### Dulong-Petitova limita

Ce nas zanima obnašanje pri visokih temperaturah. Malo na pol uganemo. Energija LHO pri visokih temperaturah je iz ekviparticijskega izreka  $k_B T$ . Torej je nas integral za  $\bar{E}$ :

$$\bar{E} = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} k_B T \omega^2 d\omega = 3Nk_B T$$

$$\Rightarrow C = 3Nk_B = m \frac{3R}{M}$$

Rezultata Einsteinovega in Debyevega modela se ujemata za visoke  $T$ .

### Kinetična teorija plinov

Opisuje gibanje molekul v plinih. Ker imajo molekule v plinih predvsem kinetično energijo, lahko celotno energijo aproksimiramo kar s kinetično. Ta je odvisna samo od hitrosti. Za molekule velja kanonična porazdelitev. Verjetnostna gostota:

$$\rho \propto e^{-\beta E} \approx e^{-\beta E_{kin}} = e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

### Tlak idealnega plina

Gledamo molekule znotraj kvadra, ki bojo trčile v steno v časovnem intervalu  $\Delta t$ :

$$\Delta G_1 = 2mv_x \rightarrow F_x = \frac{\Delta G}{\Delta t} = \frac{\Delta N}{\Delta t} \Delta G_1$$

$$\Delta N = A v_x \Delta t n \rho(v_x); \quad n = N/V$$

Torej je:

$$dF = A v_x n \rho(v_x) 2m v_x dv_x$$

Integriramo sam te hitrosti, ki gredo proti steni:



$$p = \frac{1}{A} \int dF_x = 2mn \int_0^\infty \rho(v_x) v_x^3 dv_x = mn \int_{-\infty}^\infty \rho(v_x) v_x^2 dv_x = 2n \int_{-\infty}^\infty \rho(v_x) \frac{mv_x^2}{2} dv_x$$

Tu sedaj upoštevamo da je  $\bar{E}_{kin_x} = \frac{1}{2} k_B T$  za eno molekulo (po ekviparticijskem):

$$nk_B T = \frac{N}{V} k_B T = \frac{\tilde{m}}{MV} N_A k_B T \Rightarrow p = \frac{\tilde{m}}{MV} RT$$

Porazdelitvena funkcija

$$\rho(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Povprečna hitrost

$$\bar{v} = \int v \rho(\vec{v}) dv \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

kjer je  $m$  masa ene molekule. Tipična vrednost za zrak pri sobni temperaturi  $\bar{v} = 450 \frac{m}{s}$ .

Povprečna prosta pot (glej slikco)

Obravnavamo dve molekuli kjer ena miruje. Če pride to trka med molekulama, pride ena molekula znotraj valja, ki ga med svojo potjo opise druga molekula.

Prostornina valja:  $\pi \sigma^2 l_p = V$

Število molekul v valju:  $N = nV$

$$\Rightarrow l_p = \frac{1}{\pi \sigma^2 n} \quad \text{oz.} \quad \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}$$

Dodatni faktor  $\sqrt{2}$  pride, ker druga molekula ni res »sitting duck« ampak se tudi giblje.

Gostota snovnega toka (glej slikco)

Zanima nas koliko molekul v časovnem intervalu prečka ploskev. Sklepajmo, da imajo vse molekule enako hitrost. Lahko pridejo pod različnim kotom na ploskev. Prostornino kvadra zapišemo kot:

$$Av_x \Delta t = Av \cos \theta \Delta t$$

Število molekul, ki gre skozi okvir v času  $\Delta t$  je torej:

$$Av \cos \theta \Delta t \quad n \frac{d\Omega}{4\pi} = d(\Delta N)$$

Gostoto toka pa definiram kot  $j = \frac{1}{A} \frac{\Delta N}{\Delta t}$ . Tako dobimo:

$$j = n \frac{1}{4\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} v \cos \theta \, d\Omega = n \frac{1}{4\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} v \cos \theta \, (-2\pi d(\cos \theta))$$

$$j = \frac{n\bar{v}}{4}$$

## Difuzija

Difuzija se pojave ker imamo nek gradient gostote (zaradi tlaka, koncentracije). Poglejmo tok skozi neko površino. Vzemimo površino  $A$  v katero teče tok z leve  $j_L$  in tok z desne  $j_D$ . Privzemimo, da se številska gostota spreminja linearno (površino damo pri  $x = 0$ ):

$$n(x) = n(0) + \frac{dn}{dx}x$$

Uporabimo prej dobljeni rezultat za gostoto snovnega toka in napišemo neto gostoto snovnega toka:

$$j_* = j_L - j_D = \frac{n_L \bar{v}}{4} - \frac{n_D \bar{v}}{4}$$

V kratkem časovnem intervalu bojo skozi ploskev sle večinoma samo molekule, ki so blizu. Zato gledamo številsko gosto levega toka pri  $-l_p$ , desnega pa pri  $l_p$ :

$$\begin{aligned} &= \frac{\bar{v}}{4} [n(x = -l_p) - n(x = l_p)] = \frac{\bar{v}}{4} \left[ n(0) + \frac{dn}{dx}(-l_p) - n(0) - \frac{dn}{dx}(l_p) \right] = \frac{\bar{v}}{4} \left( -2l_p \frac{dn}{dx} \right) \\ &\Rightarrow j = -\frac{l_p \bar{v}}{2} \frac{dn}{dx} = -D \nabla n \end{aligned}$$

kjer je  $D = \frac{l_p \bar{v}}{2}$  **difuzijska konstanta**.

## Viskoznost (glej sliko)

Obravnavamo plin med dvema vzporednima plastema ki vsaka drsi v svojo smer. Molekule se gibljejo termično ampak se zaradi trkov s premikajočima stenama vzpostavi linearni profil povprečnih hitrosti:

$$u = \frac{du}{dz}z$$

Tik ob ploščah imajo molekule enako povprečno hitrost kot plošče, na sredini med ploščama pa molekule v povprečju mirujejo. Ko molekule prečkajo sredino pridejo na drugo stran z »nasprotno« gibalno količino, ki se jo popravi s sunkom sile. Te seniki sile povzročajo viskoznost.

$$F_x = \frac{\Delta G}{\Delta t} = \frac{mu_2 A_j \Delta t - mu_1 A_j \Delta t}{\Delta t} = mA_j \left[ \frac{du}{dz}(l_p) - \frac{du}{dz}(-l_p) \right] = mA \frac{n\bar{v}}{4} 2l_p \frac{du}{dz}$$

Upoštevamo se  $mn = \rho$  in izrazimo viskoznost:

$$\frac{F_x}{A} = \frac{\rho \bar{v} l_p}{2} \frac{du}{dz} = \eta \frac{du}{dz}$$

kjer je  $\eta = \rho D = \frac{\rho l_p \bar{v}}{2}$  **koeficient viskoznosti**.

## Koeficient toplotne prevodnosti (glej sliko)

Podobno kot prej imamo plin med dvema ploščama, kjer je ena pri  $T_1$  druga pa pri  $T_2 > T_1$ . Med ploščama se tako vzpostavi linearni profil:

$$T(z) = T(z = 0) + \frac{dT}{dz}z$$

Molekule v plinu trkajo med sabo, tako bolj vroča/bolj hladna molekula, ki zajadra čez polovico izmenja energijo. Molekulam se pri prehodu spremeni kinetična energija. Presežna količina energije, ki jo s seboj prinese molekula predstavlja preneseno toploto, zato lahko toplotni tok zapišemo z razliko energij. Energijo ene molekule dobimo iz ekviparticjskega izreka:

$$P = \frac{\Delta E_{kin}}{\Delta t} = -\frac{\frac{3}{2}k_B T(z = l_p) A j \Delta t - \frac{3}{2}k_B T(z = -l_p) A j \Delta t}{\Delta t} = -\frac{n\bar{v}}{4} A \frac{3}{2} k_B 2l_p \frac{dT}{dz}$$

$$j_Q = \frac{P}{A} = -\frac{3n\bar{v}l_p k_B}{4} \frac{dT}{dz} = -\lambda \frac{\Delta T}{h} = -\lambda \nabla T$$

kjer je  $\lambda = \frac{3n\bar{v}l_p k_B}{4}$  **koeficient toplotne prevodnosti**.

Ta račun velja, ko je povprečna prosta pote molekule mnogo krajša med ploščami, tako da lahko molekule med sabo večkrat trčijo in lahko govorimo o vzpostavitvi temperaturnega profila. Ko zelo zmanjšamo razdaljo med ploščami  $h \ll l_p$  molekule letijo direktno iz ene plošče na drugo in ne nastane gradient  $T$ . Takrat postane gostota toplotnega toka le funkcija razlike temperatur in ne funkcija  $h$ :

$$j_Q \propto \Delta T$$