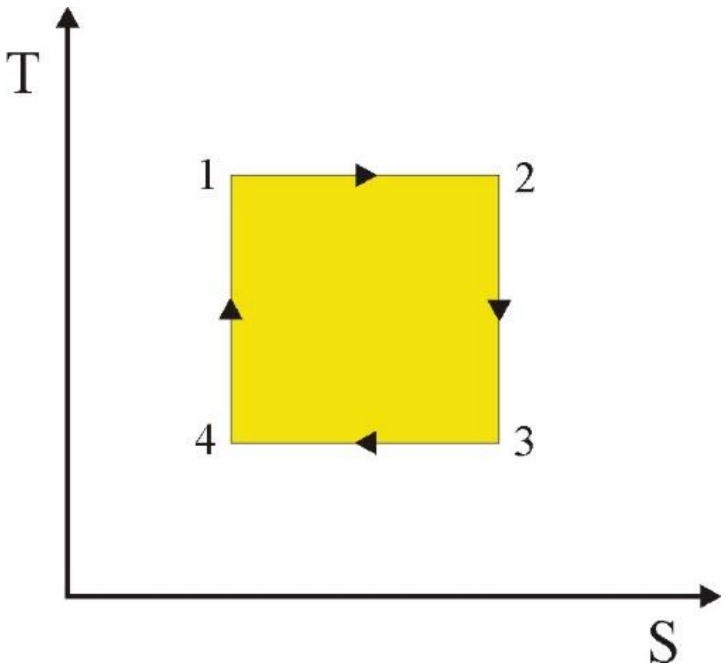
UNIVERZITET U BANJOJ LUCI
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

OSNOVI STATISTIČKE FIZIKE SA TERMODINAMIKOM

~DUŠANKA MARČETIĆ~





UNIVERZITET U BANJOJ LUCI
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



OSNOVI STATISTIČKE FIZIKE SA TERMODINAMIKOM

Dušanka Marčetić

Banja Luka, 2025.

Autor:
dr Dušanka Marčetić, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Banjoj Luci

Naslov publikacije:
Osnovi statističke fizike sa termodinamikom

Izdavač:
Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Banjoj Luci, Banja Luka, Univerzitetski grad, Bulevar Vojvode Petra Bojovića 1A

Za izdavača:
Prof. dr Radoslav Gajanin, rektor
Prof. dr Goran Trbić, dekan

Recenzenti:
dr Milan Pantić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu
dr Ljubiša Nešić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu

---

Prijedlogom odluke Nastavno-naučnog vijeća Prirodno-matematičkog fakulteta broj 19-3.958/25 od 14.05.2025. godine i Odlukom Senata Univerziteta u Banjoj Luci broj 02/04-3.1079-47/25 od 29.05.2025. godine, odobreno je da se udžbenik „Osnovi statističke fizike sa termodinamikom“ objavi kao univerzitetska nastavna literatura.

CC BY-NC-SA

Prvo, elektronsko izdanje; Banja Luka, 2025.

Predgovor

Ovaj udžbenik napisan je u skladu sa programima predmeta Statistička fizika i Statistička fizika 1, koje studenti fizike na Prirodno-matematičkom fakultetu u Banjoj Luci slušaju na višim godinama studija, a na kojima sam, kao zaduženi nastavnik, izvodila nastavu prethodnih godina. Udžbenik će omogućiti studentima da na jednom mjestu nađu sve gradivo po ispitnim pitanjima, čime će priprema ispita iz pomenutih predmeta biti pojednostavljena. Međutim, to nikako ne ograničava studente da se drže isključivo jedne knjige, naprotiv, preporučljivo je da iščitavaju dodatnu literaturu kad god imaju vremena i interesa. U ponuđenoj literaturi mogu naći drugačiji pristup izučavanim pojmovima, kao i mnoštvo tematskih jedinica koje prevazilaze okvire ove knjige.

Udžbenik je organizovan u tri dijela. Prvi dio sadrži reviziju termodinamike kroz četiri termodinamička zakona. Drugi, najobimniji dio, detaljno obrađuje klasičnu ravnotežnu statističku fiziku primjenom Gibsove teorije ansambala, nakon čega, u trećem dijelu, slijede osnovni elementi kvantnih sistema. Izlaganje je upotpunjeno sa tri dodatka. Sa potpuno razrađenim formalizmom i standardnim primjerima, ova knjiga, zajedno sa prethodno objavljenom zbirkom zadataka, predstvlja kompletan uvid u osnovne postavke i primjenu metoda klasične statističke fizike.

Zahvalila bih prof. dr Siniši Ignjatoviću na pomoći pri izradi dodatka C, kao i recenzentima prof. dr Milanu Pantiću i prof. dr Ljubiši Nešiću na korisnim savjetima za poboljšanje knjige.

U Banjoj Luci, maj 2025.

Sadržaj

1 Termodinamika **1**

1.1 Uvod . . . 1

1.2 Termodinamička ravnoteža i nulti zakon termodinamike . . . 2

1.2.1 Stanje termodinamičke ravnoteže . . . 2

1.2.2 Nulti zakon termodinamike . . . 4

1.3 Termodinamički procesi i prvi zakon termodinamike . . . 7

1.3.1 Termodinamički procesi . . . 7

1.3.2 Prvi zakon termodinamike . . . 10

1.4 Toplotne mašine, drugi i treći zakon termodinamike . . . 13

1.4.1 Toplotne mašine . . . 13

1.4.2 Drugi zakon termodinamike . . . 16

1.4.3 Karnoov ciklus . . . 17

1.4.4 Klauzijusova nejednakost . . . 20

1.4.5 Treći zakon termodinamike . . . 25

1.5 Termodinamički potencijali . . . 27

1.5.1 Promjenljivi broj čestica . . . 31

1.6 Fazne površi i fazni prelazi . . . 33

1.6.1 Fazni prelazi . . . 38

1.6.2 Jednačina stanja realnog gasa . . . 40

2 Klasična statistička fizika **42**

2.1 Uvod . . . 42

2.2 Funkcija raspodjele i Liuvilov teorem . . . 43

2.2.1 Fazni prostor i mikrostanje . . . 43

2.2.2 Funkcija raspodjele . . . 46

2.2.3 Liuvilov teorem . . . 48

2.3 Mikrokanonski ansambl . . . 55
2.3.1 Termodinamičke relacije prema mikrokanonskom ansamblu 58
2.3.2 Primjena mikrokanonskog ansambla: idealan gas . . . 62
2.4 Kanonski ansambl . . . 65
2.4.1 Gibsov teorem . . . 66
2.4.2 Srednje vrijednosti . . . 69
2.4.3 Fluktuacije energije u kanonskom ansamblu . . . 71
2.4.4 Klasični idealni gas . . . 76
2.4.5 Klasični realni gas . . . 78
2.4.6 Maksvelova raspodjela . . . 83
2.4.7 Ekviparticioni teorem . . . 89
2.5 Veliki kanonski ansambl . . . 93
2.5.1 Termodinamičke relacije prema velikom kanonskom ansamblu 97
2.5.2 Primjena velikog kanonskog ansambla: idealan gas . . . 99
2.5.3 Fluktuacije broja čestica i energije . . . 101

3 Kvantna statistička fizika 104
3.1 Uvod . . . 104
3.2 Aparat kvantne statističke fizike . . . 105
3.2.1 Osobine kvantnih sistema . . . 105
3.2.2 Čisto stanje u kvantnoj mehanici . . . 107
3.2.3 Miješano stanje u kvantnoj statističkoj fizici . . . 110
3.2.4 Entropija u kvantnoj statističkoj fizici . . . 113
3.3 Ansambli kvantnih sistema . . . 114
3.4 Oscilator i rotator . . . 116
3.4.1 Dvoatomni molekuli . . . 121
3.5 Boze–Ajnštajnova i Fermi–Dirakova raspodjela . . . 124

A Ležandrove transformacije 134

B Zapremina hiperlopte 135

C Rotator 137

Literatura 139

1 Termodinamika

1.1 Uvod

Termodinamika je disciplina koja proučava transformacije toplote u druge oblike energije kod sistema čije dimenzije su znatno veće od dimenzije atoma. Makroskopske sisteme koji se sastoje od velikog broja čestica i/ili stepeni slobode u okviru termodinamike zovemo termodinamički sistemi. S obzirom na to da samo u jednom molu materije ima $\sim 10^{23}$ jedinki, taj velik broj može biti i djelić mola. Najizučavaniji termodinamički sistem jeste gas u cilindru sa pokretnim ili fiksnim klipom, ali to su i kockica leda, mjehurić sapunice, komad magnetika ili dielektrika, sve ono što je dovoljno 'veliko' i dostupno mjerenjima. I zaista, termodinamika je empirijska nauka i kao takva zasnovana je na eksperimentu. Mali broj makroskopskih parametara (pritisak p, temperatura T i zapremina V kod termomehaničkih sistema; temperatura, magnetno polje H i magnetizacija M kod magnetnih sistema) koji se mogu mjeriti, opisuju stanje termodinamički ravnotežnog sistema. Na osnovu eksperimentalnih opažanja formulisana su četiri zakona termodinamike, iz kojih su izvedene brojne relacije koje povezuju različite termodinamičke veličine. Međutim, u okviru termodinamike ne izvode se izrazi za unutrašnju energiju sistema ili, na primjer, entropiju (eventualno se, u jednostavnijim slučajevima mogu zaključiti na osnovu eksperimenta). Da bi se izrazi izveli iz prvih principa, bilo bi potrebno razmotriti sisteme na mikroskopskom nivou i primijeniti teoriju vjerovatnoće, što je predmet izučavanja kinetičke teorije i statističke fizike. U ovom dijelu udžbenika izložićemo neke elemente termodinamike, imajući u vidu da je čitalac već upoznat sa osnovnim pojmovima.

1.2 Termodinamička ravnoteža i nulti zakon termodinamike

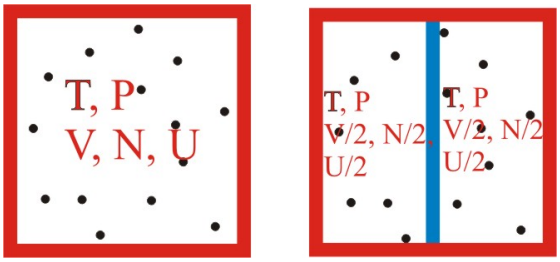
1.2.1 Stanje termodinamičke ravnoteže

Pod termodinamičkim sistemom podrazumijevamo bilo šta iz naše okoline što sadrži veliki broj čestica i/ili veliki broj stepeni slobode, i dostupno je uobičajenim postupcima mjerenja (gas u cilindru, fotoni u šupljini, komad metala...). Sve ostalo što nije sistem predstavlja okolinu. Okolina može nametnuti određene uslove pod kojima se nalazi razmatrani sistem, npr. temperaturu ili pritisak. Sistem je potpuno izolovan ako nema nikakve interakcije sa okolinom, i u tom slučaju podrazumijevamo odsustvo:

- mehaničke interakcije – ne vrši se rad,
- toplotne interakcije – ne razmjenjuje se toplota,
- masene interakcije – ne razmjenjuju se čestice [1].

Ako se izolovan sistem prepusti samom sebi, bez obzira na početno stanje, nakon izvjesnog vremena (vrijeme relaksacije) preći će u konačno stanje koje se ne mijenja sa vremenom. To stacionarno stanje je stanje termodinamičke ravnoteže. U termodinamički ravnotežnom stanju ne postoji nikakav stacionarni protok toplote, materije i slično. Iako se mikroskopski gledano čestice sredine i dalje složeno kreću, makroskopsko stanje je vrlo jednostavno i opisano je malim brojem parametara. Termodinamički parametri kojima je opisan ravnotežni sistem ne smiju biti funkcije vremena, ali ni prostora. U okolini bilo koje tačke sistema postoje fluktuacije, npr. gustine ili koncentracije, ali srednja gustina nakon dovoljno dugog vremena posmatranja ista je u svim tačkama i karakteristika je sistema kao cjeline. Pregradimo li termodinamički ravnotežan homogeni sistem zidovima (slika 1.1), svaki njegov dio ostaće u ravnoteži, pa je takvo stanje unutrašnja osobina sistema i određena je parametrima koji ne ovise o veličini sistema ili količini supstance u sistemu. Takve parametre zovemo intenzivni i to su npr. pritisak p i temperatura T. Termodinamički parametri koji su proporcionalni količini supstance u sistemu nazivaju se ekstenzivni i to su, na primjer, zapremina

[1] U nekoj literaturi sistem koji ne razmjenjuje čestice sa okolinom naziva se zatvoren sistem.

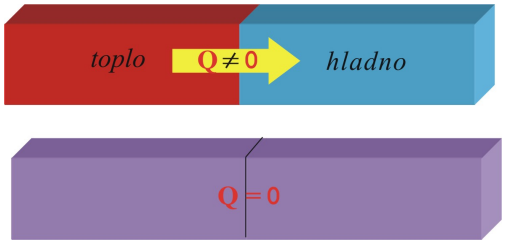


Slika 1.1: Intenzivni i ekstenzivni parametri. Nakon (fiktivnog) pregrađivanja posude na dva jednaka dijela (slika desno), intenzivni parametri ostaju nepromijenjeni, dok se ekstenzivni parametri u svakom dijelu redukuju upola u odnosu na vrijednosti koje imaju u cijeloj posudi.

V, broj čestica N, unutrašnja energija U i entropija S. Podjela na intenzivne i ekstenzivne parametre moguća je ukoliko su površinski efekti zanemarivi[2]. Naime, kod makroskopskih sistema koje razmatramo, radi se o velikom broju čestica $N \propto 10^{23}$ koje interaguju slabim međumolekularnim silama (npr. van der Valsovim) i nalaze se u zapremini V. U tom slučaju uticaj atoma (molekula) na površini sistema ne proteže se dalje od dometa sile, koji je reda veličine nekoliko desetina atomskih radijusa, pa su površinski efekti zanemarivi. Tada, u tzv. termodinamičkom limesu, kad $N \to \infty$ i $V \to \infty$, njihov omjer $\frac{N}{V}$ (koncentracija) ostaje konstantan, a veličine koje smo označili kao ekstenzivne postaju proporcionalne sa N ili V, dok intenzivne postaju neovisne o N ili V.

I intenzivni i ekstenzivni parametri predstavljaju srednje vrijednosti odgovarajućih mikroskopskih veličina po svim mikrostanjima sistema čestica i neki od njih, kao pritisak, temperatura i zapremina eksperimentalno su mjerljivi. Temperatura monoatomnog gasa određena je srednjom kinetičkom energijom svih čestica u sistemu, a pritisak srednjom silom kojom molekuli djeluju normalno na jedinicu površine zida posude u kojoj se nalaze. Mjerimo li pritisak, na primjer, različiti djelići mjernog uređaja trpe različit broj udara molekula u jedinici vremena i različit predati impuls, ali uređaj mjeri samo srednju vremensku i prostornu vrijednost i daje konstantan pritisak. Parametri kojima opisujemo stanje su funkcije stanja po definiciji.

[2]Kod sistema sa dugodometnim silama, kao što su gravitaciona ili čisto Kulonova, to nije slučaj.



Slika 1.2: Prelazak toplote sa jednog tijela na drugo i uspostavljanje toplotne ravnoteže.

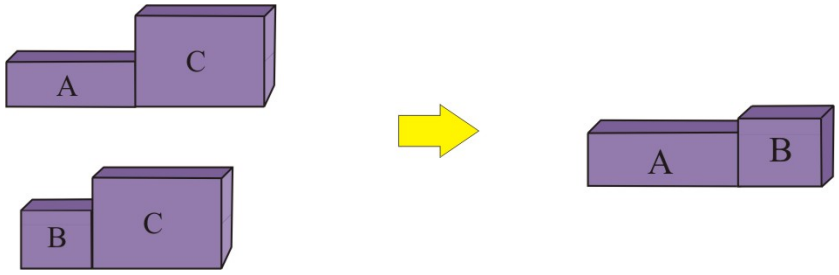
1.2.2 Nulti zakon termodinamike

Kada se dva sistema od kojih je svaki ponaosob u termodinamičkoj ravnoteži, dovedu u međusobni kontakt (slika 1.2), doći će do promjene stanja dok se ne uspostavi novo ravnotežno stanje za oba sistema. Po iskustvu znamo da toplota prelazi sa toplijeg tijela na hladnije i da prenos toplote prestaje nakon uspostavljanja toplotne ravnoteže. O toj iskustvenoj činjenici, kao i pojmu temperature, govori nulti zakon termodinamike, formulisan nakon prva tri zakona. Prema nultom zakonu, za svaka dva tijela dovedena u međusobni kontakt, uspostaviće se stanje termodinamičke ravnoteže i to stanje je tranzitivno. Ako su tijela A i B u termodinamičkoj ravnoteži sa tijelom C (slika 1.3), onda osobina tranzitivnosti povlači da su ta tijela i u međusobnoj ravnoteži. Posljedica nultog zakona termodinamike jeste da termodinamički sistemi u toplotnoj ravnoteži imaju isti parametar koji je funkcija ostalih parametara sistema i koji zovemo temperatura. Ovo znači da parametri kojima opisujemo termodinamički ravnotežno stanje nisu nezavisni, već su povezani jednom jednačinom koja predstavlja jednačinu stanja.

Da bismo prethodne iskaze pokazali, pretpostavimo da su sistemi koje razmatramo termomehanički i da se radi o nekom fluidu, tako da je svaki od sistema A, B i C opisan parametrima p i V. Pretpostavićemo da je sistem C rezervoar[3], pa se njegovi parametri ne mijenjaju, tj. fiksirani su na p_C i V_C.

- Prvo dovedemo u kontakt A i C, nakon čega se parametri od A mijenjaju dok se ne uspostavi ravnoteža. Kako se ravnoteža ne uspostavlja pri proizvoljnoj vrijednosti parametara, (za neke druge parametre rezervoara bili bi drugačiji i ravnotežni parametri sistema A) postoji određena funkcionalna zavisnost

[3]Rezervoar je sistem sa jako velikim brojem čestica koji može da razmjenjuje energiju (u obliku toplote) i čestice sa okolinom, a da se pri tome njegovi parametri ne mijenjaju.



Slika 1.3: Tranzitivnost stanja termodinamičke ravnoteže.

između ravnotežnih parametara razmatranih sistema:

$$f_{AC}(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0\,. \tag{1.1}$$

- Zatim dovedemo u kontakt B i C, nakon čega se parametri sistema B podešavaju dok se ne uspostavi ravnoteža. Ravnotežni parametri sistema B i C povezani su relacijom:

$$f_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0\,. \tag{1.2}$$

Svaku od prethodnih relacija možemo riješiti po p_C, pa iz (1.1) dobijamo:

$$p_C = g_{AC}(p_A, V_A, V_C), \tag{1.3}$$

a iz (1.2):

$$p_C = g_{BC}(p_B, V_B, V_C). \tag{1.4}$$

Izjednačavanjem prethodnih izraza slijedi:

$$g_{AC}(p_A, V_A, V_C) = g_{BC}(p_B, V_B, V_C)\,, \tag{1.5}$$

odakle možemo naći p_A:

$$p_A = F(p_B, V_A, V_B, V_C)\,. \tag{1.6}$$

- Ako sada uklonimo sistem C i dovedemo A i B u kontakt, prema nultom zakonu termodinamike ova dva sistema će biti u termodinamičkoj ravnoteži. Njihovi parametri se sada ne mijenjaju, ravnotežni su, i prema tome, povezani su nekom relacijom oblika $f_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0$, odakle slijedi:

$$p_A = G(p_B, V_A, V_B). \tag{1.7}$$

Poređenjem jednačina (1.6) i (1.7), zbog jednoznačnosti pritiska, vidimo da jednačine mogu biti u saglasnosti samo ako su im baš svi argumenti isti, a F i G iste funkcije. Prema tome, u jednačini (1.6) ne smije da figuriše V_C. S obzirom da F ne smije da zavisi od V_C, ono ili ne figuriše u jednačini (1.5) ili g_{AC} i g_{BC} ovise V_C, ali tako da se njihovim izjednačavanjem V_C pokrati. Moguća zavisnost je npr. ovog oblika: $g_{AC} = g_A(p_A, V_A) \cdot \Psi(V_C) + \varphi(V_C)$ i $g_{BC} = g_B(p_B, V_B) \cdot \Psi(V_C) + \varphi(V_C)$, a izjednačavanjem izraza slijedi:

$$g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B)\,. \tag{1.8}$$

- Iz jednačine (1.8) vidimo da kada su sistemi A i B u ravnoteži, u opštem slučaju različite funkcije g_A i g_B različitih varijabli imaju istu vrijednost. Ta zajednička vrijednost je empirijska temperatura T. Označimo li g_A sa T_A i g_B sa T_B imamo:

$$T_A = T_B = T\,. \tag{1.9}$$

  Iz (1.8) takođe vidimo da za svaki termodinamički ravnotežan sistem postoji funkcionalna zavisnost parametara sistema oblika :

$$g(p, V) = T \quad \Rightarrow \quad f(p, V, T) = 0 \tag{1.10}$$

  Tu relaciju nazivamo termička jednačina stanja.

Prema tome, termodinamički ravnotežno stanje termomehaničkog sistema možemo opisati sa tri parametra – p, V i T, koji su povezani jednačinom stanja tako da su dva parametra nezavisna.

Primjer 1. *Idealni gas je razrijeđen gas ili gas pri višim temperaturama kod koga je potencijalna energija interakcije molekula zanemariva u odnosu na kinetičku energiju. Jednačina stanja idealnog gasa, koju je formulisao Klapejron na osnovu prethodno utvrđenih empirijskih gasnih zakona, data je sa* $pV = nRT$ *(Mendeljejev-Klapejronova jednačina). U implicitnom obliku može se napisati kao* $pV - nRT = 0$.

1.3 Termodinamički procesi i prvi zakon termodinamike

1.3.1 Termodinamički procesi

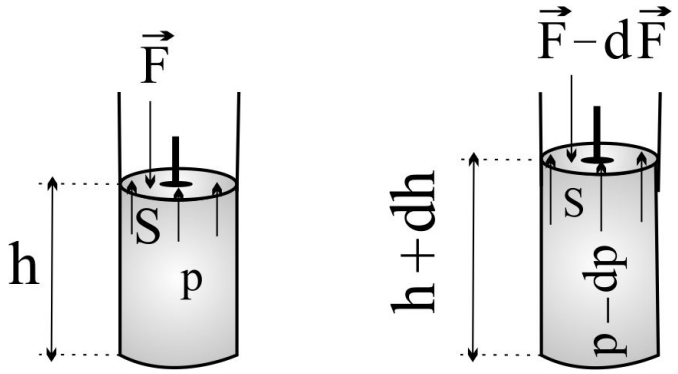
Termodinamički sistem izvodi se iz stanja ravnoteže preko interakcije sa okolinom. Interakcija se ostvaruje razmjenom energije u obliku izvršenog rada i/ili toplote (u nekim slučajevima i razmjenom mase, tj. čestica). Kao rezultat interakcije dolazi do promjene parametara stanja sistema, čime se sistem uključuje u termodinamički proces. Od procesa, značajni su kvazistatički, reverzibilni i ireverzibilni proecsi:

- kvazistatički proces – proces kod kojeg se promjena parametara odvija dovoljno sporo da sistem stigne da pređe u ravnotežno stanje prije svake nove promjene parametara. Možemo reći da sistem iz početnog stanja prelazi u krajnje kroz niz termodinamički ravnotežnih stanja.

- reverzibilni proces – kvazistatički proces u kojem pri promjeni spoljašnjih parametara u suprotnom smjeru, sistem prolazi kroz ista ravnotežna stanja kroz koja je prvobitno prošao. Na kraju procesa u oba smjera, i sistem i **okolina** vraćeni su u prvobitno stanje, tako da na njima nije prouzrokovana nikakva promjena. Reverzibilni procesi dijagramatski se predstavljaju kontinuiranim krivama. Primjeri takvih procesa, koje u idealizovanim slučajevima možemo izvršiti i teorijski opisati jesu izobarni, izohorni, izotermni i adijabatski procesi.

- ireverzibilni proces – proces koji nije reverzibilan. Svi procesi koji se događaju spontano, tj. bez spoljašnjeg uticaja, ireverzibilni su. Kinetička energija se sama od sebe transformiše u toplotu, toplota sama od sebe prelazi sa tijela više na tijelo niže temperature, a gas sam od sebe ekspandira u vakuum, pa su ovi procesi ireverzibilni. U vezi sa prvim primjerom, i svi procesi u kojima se pojavljuje trenje irevezibilni su, jer se trenjem dio energije transformiše u toplotu.

Razmotrimo sada reverzibilno vršenje rada. Pretpostavimo da imamo gas zatvoren u cilindru sa pokretnim klipom zanemarive mase (slika 1.4), na koga djeluje vanjska sila $\vec{F}$. Klip je u mehaničkoj ravnoteži (ne pomjera se), pa je vanjska



Slika 1.4: Reverzibilno vršenje rada u kome gas ekspandira kroz niz ravnotežnih stanja. Vanjska sila i sila koju stvara pritisak gasa na klip jednake su po intenzitetu, a suprotne po smjeru. Infinitezimalnim povećanjem spoljašnje sile (pritiska) proces se okreće u suprotnom smjeru i gas se komprimira.

sila F izjednačena po intenzitetu sa silom pritiska gasa $F_g = pS$. Pretpostavimo da se klip može pomjerati bez trenja. Ako smanjimo vanjsku silu za dF, gas će podići klip za dh i raširiti se za $dV = Sdh$, kako bi smanjio pritisak i uspostavio novo ravnotežno stanje. Na ovaj način možemo vršiti beskonačno male i spore promjene (u ovom slučaju smanjenja) spoljašnje sile (time i pritiska), pri čemu sistem izjednačuje pritisak sa spoljašnjim, prolazeći kroz niz ravnotežnih stanja. Ako sistem vrši rad A i ekspandira, po dogovoru uzimamo da je $A > 0$, a ako okolina vrši rad nad sistemom i komprimira ga, uzimamo da je $A < 0$. Beskonačno mali izvršeni rad može se napisati kao:[4]

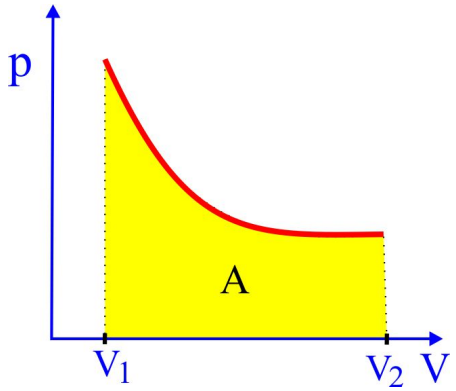
$$\delta A = \vec{F_g} \cdot d\vec{s} = F_g dh = pSdh = pdV, \tag{1.11}$$

a ukupni izvršeni rad kao:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V)dV. \tag{1.12}$$

U pV dijagramu izvršeni rad predstavlja površinu koju kriva $p(V)$ omeđuje sa koordinatnom V osom (slika 1.5). Rad koji izvrši sistem ili koji okolina izvrši nad sistemom, procesna je veličina i stoga oznaka δA označava beskonačno malu veličinu, ali ne i diferencijal neke funkcije. Izvršeni rad ovisi o vrsti procesa i različit je za različite procese koji prevode sistem iz istog početnog u isto krajnje

[4] U skladu sa dogovorom definišemo $\delta A = +\vec{F_g} \cdot d\vec{s}$, tako da je pri ekspanziji ($dV > 0$) rad $\delta A = +pdV$ pozitivan.



Slika 1.5: Rad izvršen pri reverzibilnoj izotermnoj ekspanziji od zapremine V_1 do zapremine V_2 jednak je površini na dijagramu označenoj žutom bojom. Isti toliki rad (po apsolutnoj vrijednosti) izvrše vanjske sile pri izotermnoj kompresiji gasa od zapremine V_2 do V_1.

stanje. Kažemo da rad zavisi od puta. Na slici 1.5 prikazana je izotermna ekspanzija idealnog gasa, za koju prema Bojl-Mariotovom zakonu vrijedi $p \cdot V =$ const. Izotermna ekspanzija može se realizovati tako da se gas u cilindru sa pokretnim klipom drži u kontaktu sa rezervoarom temperature T. Pri malom smanjenju pritiska, gas infinitezimalno ekspandira. Pri tom apsorbuje infinitezimalnu količinu toplote od rezervoara i ostaje na stalnoj temperaturi.

Proces vršenja rada može se odvijati i izobarno. Tada bi trebalo pri stalnom pritisku, recimo atmosferskom, reverzibilno dovoditi toplotu sistemu. Reverzibilno dovođenje toplote podrazumijevalo bi da se sistem dovodi u kontakt sa rezervoarima koji su na temperaturi infinitezimalno većoj od temperature sistema. Toplota Q je procesna veličina, pa je δQ beskonačno mala toplota koju sistem apsorbuje ($\delta Q > 0$) ili predaje ($\delta Q < 0$) okolini (i ne predstavlja totalni diferencijal neke funkcije). Toplotni kapacitet $C = \frac{\delta Q}{dT}$ jeste količina toplote koju treba dovesti sistemu da mu se temperatura poveća za jedan stepen (i obrnuto pri odvođenju toplote). Toplotni kapacitet, kao i razmijenjena toplota, ovisi o procesu. Ako se razmatraju procesi u kojima je jedna varijabla, koju ćemo označiti sa x, fiksirana, onda je $C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x$. Tako, na primjer, imamo:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \tag{1.13}$$

za izohoran proces i:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p \tag{1.14}$$

za izobaran proces. Ukupna razmjenjena toplota u opštem slučaju data je sa:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C(T)dT, \tag{1.15}$$

a ako je C konstantno, ili barem u razmatranoj oblasti temperatura, onda je:

$$Q = C\Delta T\,. \tag{1.16}$$

Definišu se i specifične toplote po jedinici mase ili jednom molu: $c_{\text{mas}} = \frac{C}{m}$–masena i $c_{\text{mol}} = \frac{C}{n}$–molarna specifična toplota, a povezane su relacijom $c_{\text{mas}} = \frac{c_{\text{mol}}}{M}$.

Srednja vrijednost kinetičke i potencijalne energije svih čestica koje čine termodinamički sistem predstavlja unutrašnju energiju U sistema. Unutrašnja energija je funkcija stanja, što znači da je određena samo parametrima stanja u kojem se sistem nalazi, a ne načinom (procesom) na koji je sistem prešao u to stanje.

1.3.2 Prvi zakon termodinamike

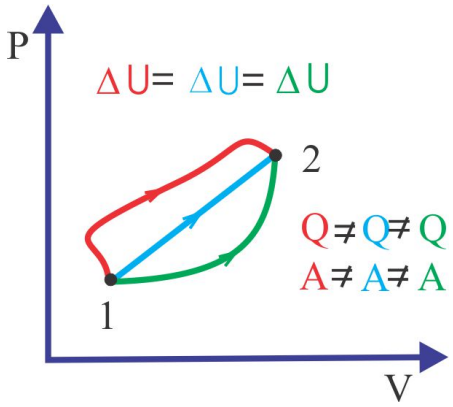
Kad sistem učestvuje u procesu, razmjena energije sa okolinom odvija se u obliku rada i/ili toplote (i čestica). U svim procesima (reverzibilnim i ireverzibilnim) ukupna energija mora biti održana. Prvi zakon termodinamike jeste zakon održanja energije u termodinamičkim sistemima. Prema prvom zakonu, beskonačno mala količina toplote δQ razmijenjena sa okolinom jednaka je promjeni unutrašnje energije sistema dU i beskonačno malog rada δA koji je izvršio sistem (ili rada izvršenog nad sistemom)[5]:

$$\delta Q = dU + \delta A, \tag{1.17}$$

što predstavlja infinitezimalni oblik prvog zakona termodinamike. Iako beskonačno male veličine δQ i δA nisu totalni diferencijali, njihova razlika jeste i jednaka je diferencijalu unutrašnje energije:

$$dU = \delta Q - \delta A. \tag{1.18}$$

[5]Po konvenciji u ovoj knjizi, toplota koju sistem apsorbuje i rad koji izvrši pozitivne su veličine, a toplota koju predaje i rad koji vanjske sile izvrše nad sistemom negativne su veličine.



Slika 1.6: Tri različita procesa kojima sistem prelazi iz stanja 1 u stanje 2. Razmijenjena toplota i izvršeni rad razlikuju se u svakom od procesa, ali promjena unutrašnje energije ne.

Reverzibilno izvršen rad (1.11) je $\delta A = pdV$, pa prethodni izraz postaje:

$$dU = \delta Q - pdV. \tag{1.19}$$

Ako se u procesu ne razmjenjuje toplota sa okolinom ($\delta Q = 0$, adijabatski proces), a sistem vrši rad i ekspandira ($dV > 0$), onda je $dU < 0$, tj. unutrašnja energija se smanjuje. Obrnuto, ako pri adijabatskom procesu vanjske sile vrše rad nad sistemom i komprimiraju ga ($dV < 0$), unutrašnja energija se povećava. Sa druge strane, ako je sistem mehanički izolovan od okoline ($\delta A = pdV = 0$), apsorpcija toplote ($\delta Q > 0$) povećava unutrašnju energiju, a predaja toplote ($\delta Q < 0$) smanjuje. Vidimo da je konvencija o znakovima u skladu sa zakonom održanja energije.

U integralnom obliku prvi zakon se može izraziti kao:

$$Q = \Delta U + A \quad \Rightarrow \quad \Delta U = Q - A. \tag{1.20}$$

Ukupna apsorbovana toplota i izvršeni rad ovise o vrsti procesa, ali njihova razlika, jednaka promjeni unutrašnje energije, ne ovisi o vrsti procesa. Ovo je ilustrovano na slici 1.6, gdje su prikazana tri različita 'puta' (procesa) koja prevode sistem iz istog početnog u isto krajnje stanje. Pri tome su apsorbovana toplota i izvršeni rad različiti za svaki od ova tri procesa, ali je promjena unutrašnje energije ista. Za unutrašnju energiju kao funkciju stanja, ta promjena je data sa $\int_1^2 dU = U_2 - U_1$. Integral diferencijala unutrašnje energije po zatvorenoj putanji jednak je nuli, tj. $\oint dU = 0$.

Toplotni kapaciteti dati sa (1.13) i (1.14) mogu se izraziti preko promjene unutrašnje energije. Ako u infinitezimalnoj formi (1.19) prvog zakona termodinamike pretpostavimo da je unutrašnja energija funkcija temperature i zapremine tj. $U = U(T, V)$, totalni deiferencijal je $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, pa dobijamo izraz:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \tag{1.21}$$

Pretpostavimo li da je V konstantno ($dV = 0$), slijedi da je:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT, \tag{1.22}$$

i uzmemo li u obzir definiciju (1.13) prema kojoj je $\delta Q = C_V dT$ pri izohornom procesu, poređenjem sa (1.22) dobijamo izraz:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{1.23}$$

Odatle vidimo da je sva dovedena toplota utrošena na povećanje unutrašnje energije, a time i temperature.

Ako pretpostavimo da je $U = U(T, p)$, odakle je $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$, kao i da je $V = V(T, p)$ i $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$, iz $\delta Q = dU + pdV$, uz pretpostavku da je $p = \text{const}$ i $dp = 0$, slijedi:

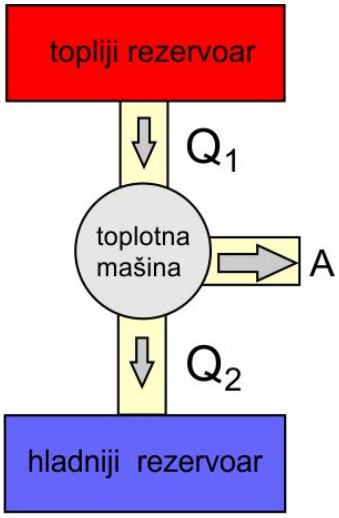
$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT. \tag{1.24}$$

Iz te jednakosti i definicije (1.14) nalazimo izraz za toplotni kapacitet pri stalnom pritisku:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{1.25}$$

odakle vidimo da se na stalnom pritisku dio toplote troši na promjenu unutrašnje energije, a dio na promjenu zapremine. Ovo znači da za isto povećanje temperature treba dovesti više toplote pri stalnom pritisku nego pri stalnoj zapremini.

Primjer 2. *Na osnovu Džulovog eksperimenta sa ekspanzijom idealnog gasa, utvrđeno je da se pri izotermnoj ekspanziji u vakuum unutrašnja energija idealnog gasa ne mijenja. Na osnovu eksperimenta zaključeno je da unutrašnja energija, koja je u opštem slučaju funkcija temperature i zapremine, kod idealnog gasa ne*



Slika 1.7: Šematski prikaz rada toplotne mašine.

zavisi od zapremine (što je sve lijepo napisano u referenci [2]). Ovaj zaključak formuliše se kao $U = U(T)$ *za idealan gas, a primjenom* (1.23) *slijedi da je* $C_V = \frac{dU}{dT}$. *Kako je, pored toga, eksperimentalno utvrđeno da je* C_V *konstanta za zadati gas, slijedi da je unutrašnja energija idealnog gasa jednaka* $U = C_V T$, *uz pretpostavku da je integraciona konstanta jednaka nuli. Toplotni kapacitet za* N *jednoatomnih molekula jednak je* $\frac{3}{2}Nk$, *a dvoatomnih* $\frac{5}{2}Nk$, *pa je unutrašnja energija monoatomnog gasa jednaka* $U = \frac{3}{2}NkT$, *a dvoatomnog* $U = \frac{5}{2}NkT$.

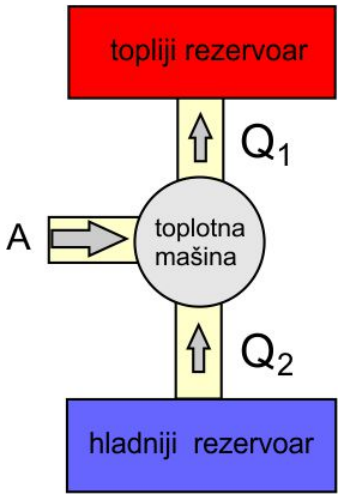
1.4 Toplotne mašine, drugi i treći zakon termodinamike

1.4.1 Toplotne mašine

Toplotne mašine pretvaraju toplotnu energiju (npr. oslobođenu sagorijevanjem goriva) u mehanički rad. Da bi bile isplatljive moraju kontinuirano raditi, i nakon svakog procesa vratiti se u početno stanje. To znači da moraju vršiti kružne procese (cikluse). Glavna karakteristika svake mašine (i ciklusa) jeste koeficijent korisnog dejstva η, definisan kao omjer dobijenog rada i apsorbovane toplote:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \tag{1.26}$$

Sve toplotne mašine rade na istom principu: apsorbuju količinu toplote Q_1 od rezervoara na višoj temperaturi (grijač), dio te toplote pretvaraju u koristan rad A,



Slika 1.8: Šematski prikaz rada toplotne pumpe i frižidera.

a dio Q_2 predaju rezervoaru na nižoj temperaturi (hladnjak). Na slici 1.7 šematski je prikazan rad jedne toplotne mašine. Kako se toplotna mašina nakon svakog ciklusa vrati u početno stanje, unutrašnjih promjena radnog tijela nema ($\Delta U = 0$), tako da prema slici 1.7 i zakonu održanja energije, mora biti $|Q_1| = |A| + |Q_2|$. Zbog dogovora o znakovima za razmijenjenu toplotu i izvršeni rad, toplota koju apsorbuje radno tijelo ($|Q_1| = Q_1$) je $Q_1 = A + |Q_2|$, tj. $A = Q_1 - |Q_2|$, pa je koeficijent korisnog dejstva toplotne mašine prema (1.26) jednak:

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}\,. \tag{1.27}$$

Toplotne pumpe prenose toplotu iz hladnijeg rezervoara u topliji. Uloži se rad A da bi se uzela količina toplote Q_2 iz rezervoara niže temperature i predala određena količina toplote Q_1 rezervoaru više temperature. Na istom principu rade i frižideri. Međutim, kod pumpi je bitno da je što veća toplota predata toplijem rezervoaru, a kod frižidera da je što veća toplota uzeta iz hladnijeg rezervoara, pa se u skladu sa tim definišu koeficijenti korisnog dejstva. Koeficijent korisnog dejstva pumpe definisan je kao omjer toplote predate toplijem rezervoaru i rada izvršenog nad radnim tijelom:

$$h = \frac{|Q_1|}{|A|} = \frac{1}{\eta}, \tag{1.28}$$

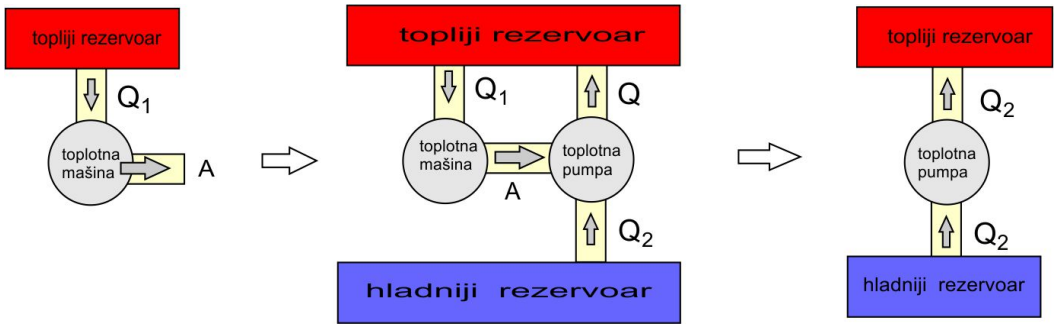
gdje druga jednakost slijedi iz (1.26). Za frižider se koeficijent korisnog dejstva definiše kao omjer toplote apsorbovane iz hladnijeg rezervoara i rada izvršenog

nad radnim tijelom:

$$k = \frac{|Q_2|}{|A|} = \frac{|Q_1| - |A|}{|A|} = \frac{1}{\eta} - 1. \tag{1.29}$$

Posmatrajući koeficijent korisnog dejstva toplotne mašine dat sa (1.27), postavlja se pitanje koje vrijednosti teorijski može imati η, tj. koliko toplote se može transformisati u rad i kakvi procesi u prirodi su (ne)mogući. Prema prvom zakonu termodinamike, ako je sistem toplotno izolovan od okoline, a vrši rad, onda se taj rad vrši na račun smanjenja unutrašnje energije, tj. $A = -\triangle U$. Ali, ne može se neiscrpno dobijati rad, jer se unutrašnja energija može smanjiti samo do određene granice. Dakle, po prvom zakonu termodinamike nije moguće da izolovan sistem neprekidno proizvodi rad. S druge strane, ako bismo posmatrali proces u kome se apsorbuje toplota i bez promjene unutrašnje energije transformiše u rad (npr. izotermna ekspanzija idealnog gasa), po prvom zakonu bismo imali da je $Q = A$, tj. sva apsorbovana toplota bi bila pretvorena u rad. Međutim, takav niz procesa u jednom smjeru doveo bi do enormne ekspanzije sistema i nije pogodan za rad toplotnih mašina. Za kontinuirano dobijanje rada mora se vršiti kružni proces. Kako se kod kružnog procesa sistem vrati u početno stanje, onda je $\triangle U = 0$ i opet $Q = A$. Prema prvom zakonu termodinamike svi procesi u kojima je ukupna energija očuvana mogući su, pa i ciklusi u kojima se sva apsorbovana toplota pretvara u rad. Tako bi bilo moguće da toplotna mašina, koristeći jedan rezervoar toplote, svu apsorbovanu toplotu kontinuirano pretvara u koristan rad. Koeficijent korisnog dejstva u tom slučaju imao bi vrijednost 1. Međutim, kružni procesi u kojima bi se toplota isključivo apsorbovala, a sistem isključivo vršio rad, nisu mogući. Takvim procesima sistem se ne može vratiti u početno stanje[6]. Mogući su samo ciklusi u kojima je Q neto apsorbovana toplota (razlika apsorbovane toplote i apsolutne vrijednosti toplote predate tokom ciklusa), a A neto izvršeni rad (razlika rada koji je izvršio sistem i apsolutne vrijednosti rada izvršenog nad sistemom). To je upravo sadržaj drugog zakona termodinamike koji pravi restrikciju na procese u skladu sa prvim zakonom. Dakle, po prvom zakonu termodinamike bili bi mogući procesi u kojima je $Q_1 = A$ tj. $Q_2 = 0$ i prema (1.27) $\eta = 1$, ali drugi zakon TD to isključuje, i uvijek je $\mid Q_2 \mid > 0$ tj. $\eta < 1$.

[6]Da bi se sistem nakon ekspanzije vratio u početno stanje, vanjske sile moraju izvršiti rad za kompresiju, a iz održanja energije onda slijedi da se toplota mora i predati na nekom dijelu ciklusa.



Slika 1.9: Ekvivalentnost Kelvinove i Klauzijusove formulacije drugog zakona termodinamike. Negacija Kelvinove formulacije dovodi do negacije Klauzijusove formulacije.

1.4.2 Drugi zakon termodinamike

Drugi zakon termodinamike odnosi se na pretvaranje toplote u rad, i postoji više iskaza [1], a mi ćemo ovdje razmotriti Kelvinov (Kelvin–Plankov) i Klauzijusov[7].

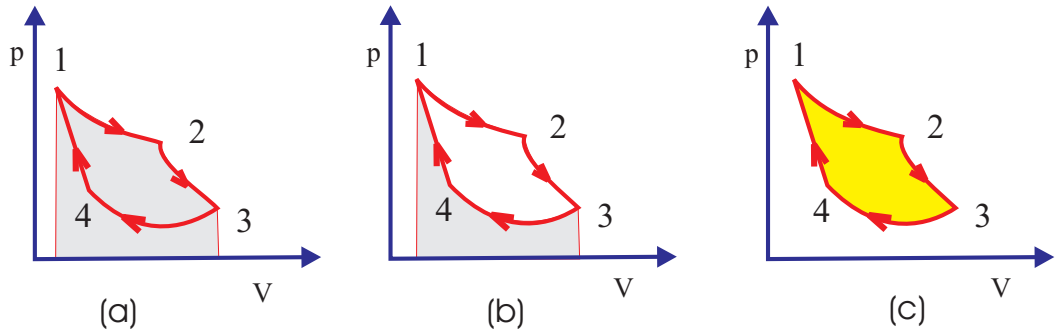
Kelvinov iskaz: Nije moguć proces čiji bi jedini efekat bio apsorpcija određene količine toplote od toplijeg rezervoara i njeno potpuno pretvaranje u rad.

Klauzijusov iskaz: Nije moguć proces čiji bi jedini efekat bio prenošenje određene količine toplote sa tijela niže na tijelo više temperature.

S obzirom na to da u oba iskaza stoji 'jedini efekat', podrazumijeva se da se iskazi primjenjuju na kružne procese. Kod njih, budući da se sistem koji vrši ciklus uvijek vraća u početno stanje, nema nikakvih drugih promjena.

Primijenimo li iskaze na kružne procese, po Kelvinu nije moguć ciklus u kome se dio toplote ne predaje hladnijem rezervoaru, tj. ciklus sa $Q_2 = 0$ (uz $Q_1 > 0$ i $A > 0$), a po Klauzijusu nije moguć ciklus u kome bi se bez vršenja rada nad sistemom toplota prenijela sa hladnijeg rezervoara u topliji, tj. ciklus sa $A = 0$ (uz $Q_2 > 0$ i $Q_1 < 0$). Prvo isključuje idealnu mašinu ($\eta < 1$), a drugo idealnu pumpu ili frižider ($h, k < \infty$). Iako navedeni iskazi drugog zakona termodinamike ne zvuče isto, oni su zapravo ekvivalentni. To se pokazuje tako što se pokaže da negacija jednog povlači negaciju drugog. Poći ćemo od negacije Kelvinove formulacije i pokazati da to povlači negaciju Klauzijusove formulacije, što je ilustrovano na

[7] U nekoj literaturi (vidjeti, na primjer, [3]) drugi zakon termodinamike iskazuje se kao zakon povećanja entropije, što slijedi iz datih iskaza.



Slika 1.10: Dobijeni rad u kružnom procesu jeste površina lika omeđenog ciklusom prikazana žutom bojom na slici (c).

slici 1.9. Pretpostavimo da je moguće konstruisati mašinu koja svu apsorbovanu toplotu pretvara u rad, u suprotnosti sa Kelvinovom formulacijom drugog zakona. Upotrijebimo takvu mašinu za pogon toplotne pumpe. Prema zakonu održanja energije, za toplotnu mašinu vrijedi $|Q_1| = |A|$, a za pumpu vrijedi $|Q| = |A| + |Q_2| = |Q_1| + |Q_2|$ (slika 1.9). Kombinovani sistem 'mašina+pumpa' djeluje kao toplotna pumpa koja apsorbuje toplotu $|Q_2|$ od hladnijeg rezervoara i predaje toplotu $|Q| - |Q_1| = |Q_2|$, dakle, istu tu, toplijem rezervoaru, u suprotnosti sa Klauzijusom. Slično se pokazuje da negacija Klauzijusa povlači negaciju Kelvina. U prirodi se procesi, kao što su pretvaranje rada u toplotu i prenos toplote sa toplijeg tijela na hladnije dešavaju spontano, pa su ireverzibilni. Procesi suprotni ovima, na koje se odnosi drugi zakon termodinamike, mogući su samo ako ih izvodi neki vanjski agent, i to uz ograničenja, i nisu ekvivalentni spontanim procesima. Iako su toplota i rad procesne veličine, one su bitno različite. Rad je vezan za uređeno kretanje molekula, a toplota za haotično. Uređeno kretanje molekula se samo od sebe može prevesti u haotično, a obrnuto nije moguće samo od sebe.

1.4.3 Karnoov ciklus

S obzirom na to da se drugi zakon termodinamike odnosi na cikluse i da je rad svih toplotnih mašina zasnovan na nekom od njih, ovdje ćemo razmotriti koeficijent korisnog dejstva proizvoljnog ciklusa, a zatim razmotriti Karnoov, na kojem je značajnim dijelom utemeljena termodinamika. Posmatrajmo jedan proizvoljan reverzibilni ciklus ilustrovan na slici 1.10. Zanima nas dobijeni ('neto') rad koji predstavlja razliku između rada koji je izvršio sistem i rada koji su vanjske

sile izvršile nad sistemom [8]. Uzimajući u obzir da pri ekspanziji sistem vrši rad i da je taj rad pozitivan (slika 1.10, a), te da se pri kompresiji rad vrši nad sistemom i stoga je negativan (slika 1.10, b), neto rad (slika 1.10, c) je:

$$A = \oint \delta A = \int_{123} \delta A + \int_{341} \delta A = A_1 + A_2 = A_1 - |A_2|. \tag{1.30}$$

U prethodnom izrazu A_1 je ukupni rad koji je izvršio sistem, a A_2 je ukupni rad koji je izvršen nad sistemom. Slično tome, u nekim procesima (dijelovima ciklusa) sistem apsorbuje toplotu (pozitivna toplota), a u nekim predaje toplotu (negativna toplota). Neto apsorbovana toplota (kao razlika apsorbovane i predate) je:

$$Q = \oint \delta Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|. \tag{1.31}$$

Primijenimo li na ciklus prvi zakon termodinamike $Q = \triangle U + A$ uz uslov $\triangle U = 0$, slijedi:

$$A = Q. \tag{1.32}$$

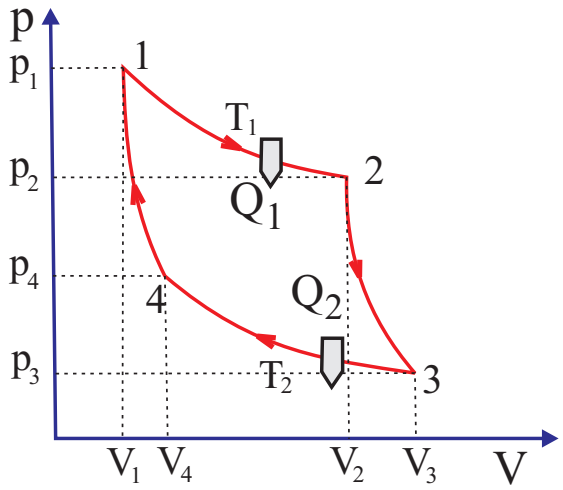
Vidimo da je dobijeni rad jednak razlici apsorbovane i predate toplote. Po definiciji, koeficijent korisnog dejstva ciklusa dat je sa $\eta = \frac{A}{Q_1}$, a iz (1.32) i (1.31) slijedi:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}, \tag{1.33}$$

u skladu sa izrazom (1.27) kod toplotnih mašina. Koeficijent korisnog dejstva ciklusa izražen je preko ukupne apsorbovane i ukupne predate toplote u ciklusu.

Karnoov ciklus, prikazan na slici 1.11, sastoji se iz dvije izoterme i dvije adijabate. Dijelovi ciklusa su redom: 12-izoterma na višoj temperaturi T_1, 23-adijabata, 34-izoterma na nižoj temperaturi T_2 i 41-adijabata. Pretpostavićemo da je sistem tj. radno tijelo idealan gas. Da bismo odredili η, primijenićemo prvi zakon termodinamike na svaki pojedinačni proces od kojih se ciklus sastoji. Kako unutrašnja energija idealnog gasa zavisi samo od temperature i konstantna je pri izotermnom procesu, na dijelu 12 vrijedi $Q_{12} = A_{12} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$. Na dijelu 23 je $Q_{23} = 0$, jer je proces adijabatski. Na dijelu 34 je $Q_{34} = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} < 0$, pa je $|Q_{34}| = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$. Konačno, na dijelu 41 je $Q_{41} = 0$. Ukupna apsorbovana

[8] Ciklusi u kojima se dobija rad i na kojima se zasniva rad toplotnih mašina odvijaju se uvijek u smjeru kazaljke na satu. Toplotne pumpe koriste cikluse koji se odvijaju u suprotnom smjeru od smjera kazaljke na satu.



Slika 1.11: Karnoov ciklus u pV dijagramu.

toplota tokom ciklusa je $Q_1 = Q_{12} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$, a ukupna predata toplota je $|Q_2| = |Q_{34}| = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$. Prema (1.33) je:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}}. \tag{1.34}$$

Omjer zapremina V_3 i V_4 jednak je omjeru V_2 i V_1, što slijedi iz jednačina adijabatskih procesa 23 i 41. Prema slici 1.11, primjenom jednačine adijabatskog procesa $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ na stanja u tačkama 2 i 3 imamo da je $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$, a na stanja u tačkama 1 i 4 da je $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$. Iz tih relacija slijedi $\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$, te $\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$. Prema tome, koeficijent korisnog dejstva Karnoovog ciklusa dat je sa:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}\,. \tag{1.35}$$

Vidimo da je koeficijent korisnog dejstva Karnoovog ciklusa neovisan o vrsti gasa i o broju molova, kao i da je funkcija isključivo temperatura grijača i hladnjaka. Što je niža temperatura hladnjaka, a viša temperatura grijača, veće je η_C. O tome koliki mogu biti koeficijenti korisnog dejstava ostalih ciklusa tj. mašina koje koriste te cikluse, govori nam Karnoov teorem.

Karnoov teorem: Sve ireverzibilne mašine koje koriste rezervoare iste temperature kao Karnoova imaju koeficijent korisnog dejstva manji od Karnoove, a reverzibilne mašine koje rade pri rezervoarima temperatura jednakih Karnoovim, imaju koeficijent korisnog dejstva jednak Karnoovoj mašini, tj.:

$$\eta \leq \eta_C. \tag{1.36}$$

Iskaz teoreme ovdje nećemo pokazivati, vidjeti npr. [1,4,17], ali ćemo, u narednom odjeljku, razmotriti njegove posljedice.

1.4.4 Klauzijusova nejednakost

Na osnovu relacija (1.33), (1.35) i (1.36) slijedi da za proizvoljan ciklus vrijedi:

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}, \tag{1.37}$$

što možemo preformulisati u:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \tag{1.38}$$

Generalizacijom te nejednakosti na cikluse koji razmjenjuju toplotu sa više rezervoara temperatura T_i dobijamo:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \tag{1.39}$$

a ako su rezervoari na infinitezimalno bliskim temperaturama slijedi:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \tag{1.40}$$

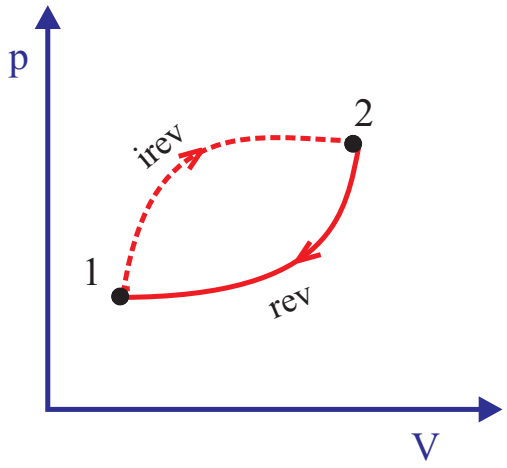
što predstavlja Klauzijusovu nejednakost. Znak 'manji od' vrijedi za ireverzibilne procese, a znak jednakosti za reverzibilne. Veličina $\frac{\delta Q}{T}$ iz (1.40) naziva se redukovana toplota. Integral redukovane toplote po zatvorenoj reverzibilnoj putanji (za reverzibilni kružni proces) jednak je nuli:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \tag{1.41}$$

što znači da je $\frac{\delta Q}{T}$ diferencijal neke funkcije stanja. Označimo li tu funkciju sa S, imamo da je:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \tag{1.42}$$

za reverzibilne procese. Veličina S naziva se entropija, a prethodni izraz se smatra njenom termodinamičkom definicijom. Ako je proces reverzibilan i adijabatski, iz (1.42) imamo da je $\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S = \text{const}$, što znači da je adijabatski reverzibilni proces i izoentropijski. Ako proces nije adijabatski, integral redukovane



Slika 1.12: Ireverzibilni ciklus koji sa sastoji od ireverzibilnog procesa iz stanja 1 u stanje 2 prikazanog isprekidanom linijom i reverzibilnog procesa iz 2 u 1 prikazanog punom linijom.

toplote pri reverzibilnom procesu iz početnog stanja 1 u krajnje stanje 2 jednak je promjeni entropije:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = \int_1^2 dS = \Delta S = S_2 - S_1. \tag{1.43}$$

Kako je entropija funkcija stanja, taj izraz daje promjenu entropije pri proizvoljnom procesu (reverzibilnom ili ireverzibilnom) koji prevodi sistem iz stanja 1 u stanje 2.

Da bismo vidjeli šta se dešava sa integralom redukovane količine toplote pri ireverzibilnim procesima, razmotrimo ireverzibilni ciklus prikazan na slici 1.12, koji se sastoji od ireverzibilnog procesa iz početnog stanja 1 u krajnje stanje 2 i reverzibilnog povratka u početno stanje. Primijenimo li (1.40) na pomenuti ireverzibilni ciklus, slijedi:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{irev}} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} < 0 \tag{1.44}$$

Kako je $\int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = \int_2^1 dS = S_1 - S_2$, imamo da je:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{irev}} + S_1 - S_2 < 0 \tag{1.45}$$

i odatle:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{irev}} < S_2 - S_1 \tag{1.46}$$

tj.:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{irev}} < \Delta S. \tag{1.47}$$

Integral redukovane toplote pri ireverzibilnom procesu koji prevodi sistem iz nekog početnog stanja u krajnje, manji je od integrala redukovane količine toplote pri reverzibilnom procesu između tih istih stanja, tj. od promjene entropije. Za adijabatski proces je $\delta Q = 0$, i u skladu sa tim, za ireverzibilan adijabatski proces je $\Delta S > 0$. Dakle, kad god se dogodi neki ireverzibilni (spontani) proces u toplotno izolovanom sistemu, entropija tog sistema se poveća. Iz relacija (1.43) i (1.47) imamo da je za proizvoljan proces:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\,. \tag{1.48}$$

Kako početno i krajnje stanje mogu biti proizvoljno blizu, nejednakost vrijedi i u infinitezimalnom obliku:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}\,. \tag{1.49}$$

Za reverzibilni proces je $\delta Q_{\text{rev}} = TdS$, a pri ireverzibilnom je $\delta Q_{\text{irev}} < TdS$, odakle slijedi nejednakost $\delta Q_{\text{irev}} < \delta Q_{\text{rev}}$, prema kojoj sistem uvijek više toplote apsorbuje (sa $\delta Q > 0$) u reverzibilnom nego u ireverzibilnom procesu. Uzmemo li u obzir da je u prvom zakonu termodinamike, datom sa (1.18), dU totalni diferencijal funkcije stanja, koji prema tome ne zavisi od procesa, imamo:

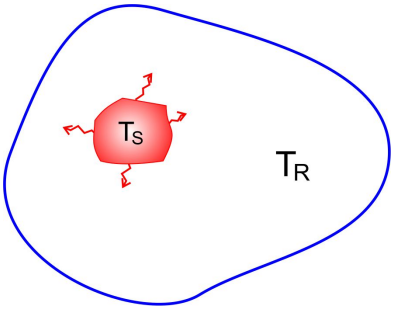
$$\delta Q_{\text{rev}} - \delta A_{\text{rev}} = \delta Q_{\text{irev}} - \delta A_{\text{irev}}. \tag{1.50}$$

Kako je $\delta Q_{\text{rev}} > \delta Q_{\text{irev}}$, onda slijedi da je $\delta A_{\text{rev}} > \delta A_{\text{irev}}$. Pri reverzibilnom procesu sitem apsorbuje više toplote i vrši veći rad nego pri ireverzibilnom. Po apsolutnoj vrijednosti, suprotno je ako sistem predaje toplotu i ako se rad vrši nad sistemom. Toplota predata ireverzibilno po apsolutnoj vrijednosti veća je od toplote predate reverzibilno, a rad izvršen ireverzibilno nad sistemom veći je od rada izvršenog reverzibilno.

Za proizvoljne procese (reverzibilne i ireverzibilne) koji se događaju bez razmjene toplote, jednačina (1.49) povlači:

$$dS \geq 0, \tag{1.51}$$

pa se u toplotno izolovnom sistemu entropija nikad ne smanjuje. Nakon izolacije, spontanim, ireverzibilnim procesom sistem povećava entropiju ($dS > 0$) dok



Slika 1.13: Prelazak toplote sa tijela više na tijelo niže temperature jeste ireverzibilan proces u kom se ukupna entropija povećava.

ne stigne u ravnotežno stanje sa maksimalnom entropijom za zadatu energiju. Ako je sistem bio u ravnoteži, entropija mu je maksimalna i ne mijenja se dok god je toplotno izolovan – bilo da je prepušten samom sebi ili da učestvuje u reverzibilnom procesu. Da svaki spontani proces povećava entropiju toplotno izolovanog sistema pokazaćemo u narednom primjeru prelaska toplote sa toplijeg tijela na hladnije.

Primjer 3. *Pretpostavimo da sistem S na temperaturi T_S stavimo u kontakt sa okolinom (rezervoarom) na temperaturi T_R, kao na slici 1.13. Ako je $T_S \neq T_R$, doći će do razmjene toplote sistema i okoline dok se temperatura sistema ne izjednači sa temperaturom okoline. Ako je $T_S > T_R$ sistem će predati toplotu i smanjiti temperaturu, a ako je $T_S < T_R$ apsorbovaće toplotu od okoline i povećati temperaturu. Pretpostavimo da je sistem komad gvožđa i da je na temperaturi višoj od temperature okoline, tj. $T_S > T_R$ (krajnji zaključak je isti i da je na manjoj temperaturi). Sistem će predati toplotu $Q_S = C(T_R - T_S) < 0$ okolini i smanjiti svoju entropiju. Iako je stvarni proces ireverzibilan, promjena entropije je ista kao pri proizvoljnom reverzibilnom procesu*[9]*, koji prevodi sistem iz stanja sa temperaturom T_S u stanje sa temperaturom T_R. Promjenu entropije određujemo kao $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{C dT}{T}$, tj.:*

$$\Delta S_S = C \int_{T_S}^{T_R} \frac{dT}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_S = C \ln \frac{T_R}{T_S} \,. \tag{1.52}$$

[9]Reverzibilna razmjena toplote ostvaruje se preko rezervoara infinitezimalno bliskih temperatura, tako da proces prelaska toplote sa jednog tijela na drugo uvijek može da se okrene u suprotnom smjeru i bude povratan.

Rezervoar je na stalnoj temperaturi T_R i apsorbovao je toplotu $Q_R = |Q_S| = C(T_S - T_R) > 0$ koju je sistem predao. Povećanje entropije rezervoara je:

$$\Delta S_R = \frac{Q_R}{T_R} = C\left(\frac{T_S}{T_R} - 1\right). \tag{1.53}$$

Ukupna promjena entropije pri izjednačavanju temperatura jednaka je $\Delta S = \Delta S_S + \Delta S_R$, i prema (1.52) i (1.53) je:

$$\triangle S = C\left[\frac{T_S}{T_R} - 1 - \ln\frac{T_S}{T_R}\right]. \tag{1.54}$$

Uvedemo li oznaku $\frac{T_S}{T_R} = x > 1$, razmatranjem funkcije $f(x) = x - 1 - \ln x$ ($x > 0$), zaključujemo da je ona veća od nule za svako $x \neq 1$, tako da je:

$$\triangle S = C\left[\frac{T_S}{T_R} - 1 - \ln\frac{T_S}{T_R}\right] > 0\,. \tag{1.55}$$

Iako je sistem smanjio svoju entropiju, okolina je još više povećala svoju, tako da je ukupna entropija izolovanog kompozitnog sistema (sistema i okoline) povećana. U slučaju da su sistemi na istoj temperaturi tj. $T_S = T_R$, nema prelaska toplote ni promjene entropije, jer su već u međusobnoj toplotnoj ravnoteži.

U okviru statističke fizike, dio 2, entropija će biti definisana na mikroskopskom nivou, preko broja mikrostanja kojima se realizuje termodinamičko stanje (makrostanje) zadate energije. Vidjećemo da je prelaz u ravnotežno stanje prelaz u najvjerovatnije stanje. Ireverzibilni procesi dešavaju se spontano jer su vjerovatniji. Drugi zakon termodinamike se, na osnovu (1.51), iskazuje i kao zakon povećanja entropije, koji onda ima statistički karakter. Po tome procesi u suprotnom smjeru, kao spontani prelaz toplote sa hladnijeg tijela na toplije, nisu nemogući, ali su toliko malo vjerovatni da se praktično ne događaju na vremenskoj skali starosti Univerzuma.

Na kraju, ostalo nam je još da izrazimo toplotne kapacitete preko entropije. Kombinovanjem (1.13), (1.14) i $\delta Q = TdS$, te uzimajući u obzir da je S funkcija dviju nezavisnih varijabli, imamo da je:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{1.56}$$

i

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \tag{1.57}$$

Ovi izrazi, kombinovani sa (1.23), vrlo su korisni pri razmatranju nekih uopštenih relacija između termodinamičkih veličina. Pored toga, znajući da su C_p i C_V nenegativne veličine (teorijski se to pokazuje i u termodinamici – iz uslova stabilnosti termodinamičke ravnoteže [1] i u statističkoj fizici), iz prethodnih relacija slijedi da je entropija rastuća funkcija temperature pri stalnoj zapremini, kao i pri stalnom pritisku.

1.4.5 Treći zakon termodinamike

Brojni eksperimenti koje je izveo Nernst početkom dvadesetog stoljeća, pokazali su da na niskim temperaturama promjena entropije pri prelasku iz jednog stanja u drugo iščezava, neovisno o vrijednostima ostalih parametara sistema. Na osnovu toga formulisao je treći zakon termodinamike, koji se odnosi na ponašanje entropije pri temperaturama bliskim apsolutnoj nuli. Iako ima više iskaza trećeg zakona (vidjeti, na primjer, [1,6,13]), navešćemo iskaz koji su dali Nernst i njegov učenik Sajmon, a upotpunio Plank.

Nernst–Sajmonova formulacija: Kad temperatura sistema teži apsolutnoj nuli, entropija postaje minimalna i teži nekoj konstantnoj vrijednosti bez obzira na ostale parametre sistema.

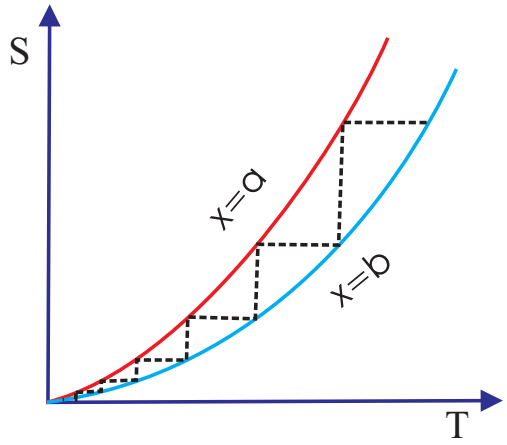
Prema Planku, konstanta kojoj teži entropija jednaka je nuli za sve hemijski čiste i jednostavne supstance u termodinamičkoj ravnoteži (npr. za neke idealne monoatomne kristale). Uzimajući sve to u obzir i pretpostavljajući da je konstanta jednaka nuli (zbog jednostavnosti), treći zakon termodinamike može se iskazati kao:

$$\lim_{T\to 0} S(T,x) = 0, \tag{1.58}$$

gdje je x neki od parametara sistema, recimo pritisak. Iz navedenog iskaza slijedi nekoliko posljedica. Prvo, kako je:

$$\lim_{T\to 0} S(T,x=x_1) = \lim_{T\to 0} S(T,x=x_2) = 0, \tag{1.59}$$

znači da entropija prestaje da zavisi od ostalih parametara sistema kad $T \to 0$, tj. postaje funkcija samo od temperature. Ovo povlači da se temperatura apsolutne nule ne može dostići procesom koji se sastoji od konačnog broja koraka. Na slici 1.14 prikazana je entropija kao funkcija temperature za dva različita parametra



Slika 1.14: Nemogućnost dostizanja apsolutne nule konačnim brojem koraka.

x. Ako je x pritisak, onda bi manjem pritisku $p = a$ odgovarala veća entropija, tj. gornja kriva. Obje krive završavaju na istoj konstantnoj vrijednosti (uzeto nuli) na temperaturi apsolutne nule. Pretpostavimo da proces hlađenja nekog sistema izvodimo naizmjenično adijabatskim i izotermnnim procesom, što je na slici 1.14 predstavljeno stepenastom linijom između dviju krivih. Pri svakom adijabatskom procesu, u koraku i, temperatura sistema smanji se za ΔT_i. S obzirom na to da krive završavaju u istoj tački, kad $T \to 0$ i $\Delta T_i \to 0$, pa bi trebalo beskonačno mnogo koraka da se dostigne $T = 0$. Da se $T = 0$ ne može postići konačnim brojem koraka, već samo asimptotski, može se pokazati sasvim uopšteno, ne ulazeći u samu vrstu procesa hlađenja, kao u sljedećem primjeru.

Primjer 4. *Pretpostavimo da za hlađenje nekog sistema koristimo toplotnu mašinu koja radi po obrnutom procesu (kao frižider). Ona uzima toplotu Q_2 od hladnijeg rezervoara temperature T_2 i predaje toplotu $|Q_1|$ toplijem rezervoaru temperature T_1, za šta se ulaže rad A. Ukupna promjena entropije u svakom ciklusu jednaka je zbiru promjene entropije toplijeg i entropije hladnijeg rezervoara*[10]*:*

$$\triangle S = \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2}. \tag{1.60}$$

Kako je $\triangle S \geq 0$, slijedi:

$$\frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} \geq 0, \tag{1.61}$$

[10]Radno tijelo toplotne mašine vraća se u početno stanje, pa se njegova entropija ne mijenja.

a, uz održanje energije $|Q_1| = |A| + |Q_2|$ *dobijamo:*

$$|A| \geq |Q_2| \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right). \tag{1.62}$$

Rad koji treba uložiti povećava se kako se snižava temperatura T_2 *sistema kojeg hladimo. Ako pretpostavimo da* $T_2 \to 0$*, desna strana prethodne nejednakosti teži beskonačnosti, pa i uloženi rad. Konačnim procesom nemoguće je ohladiti neko tijelo do temperature apsolutne nule*[11].

Druga posljedica trećeg zakona termodinamike jeste da funkcije odziva teže nuli kad $T \to 0$. Da bismo vidjeli kako se toplotni kapaciteti ponašaju u limesu kad $T \to 0$, primijenimo jednačinu (1.43) na početno stanje temperature jednake apsolutnoj nuli i krajnje stanje na temperaturi bliskoj nuli:

$$\Delta S = S(T, x) - S(0, x) = \int_0^T \frac{\delta Q}{T'} = \int_0^T \frac{C_x(T')dT'}{T'}. \tag{1.63}$$

Ako bi C_x bilo različito od nule u limesu kad $T' \to 0$, onda bi integral divergirao. Kako je promjena entropije konačna (i jednaka nuli u ovom limesu), zaključujemo da je $\lim_{T' \to 0} C_x(T') = 0$, tj. da toplotni kapaciteti teže nuli kad temperatura teži apsolutnoj nuli. Štaviše, vidimo da kad $T \to 0$, toplotni kapaciteti mogu biti oblika $C = \text{const.}T^n$ uz $n \geq 1$ ili da ovise o T po nekoj funkciji koja još brže teži nuli.

1.5 Termodinamički potencijali

Primijenimo prvi zakon termodinamike, dat sa (1.18), na kvazistatičke, reverzibilne procese u kojima je izvršeni rad jednak $\delta A = pdV$, a apsorbovana toplota $\delta Q = TdS$:

$$dU = TdS - pdV. \tag{1.64}$$

Izraz predstavlja beskonačno malu promjenu unutrašnje energije pri promjeni parametara S i V, ali, predstavlja i totalni diferencijal funkcije $U = U(S, V)$, čije su S i V nezavisne varijable, a T i p njima konjugovane varijable. Na osnovu tog izraza možemo odrediti promjenu unutrašnje energije između dva stanja, neovisno

[11] Savremenim metodama hlađenja postižu se sve niže temperature. Trenutno, najniža postiguta temperatura reda veličine je 10^{-11}K.

o procesu (reverzibilnom ili ireverzibilnom) kojim je realizovan prelazak između tih stanja. Ako je proces ireverzibilan, zamijeni se pogodnim reverzibilnim koji prevodi sistem iz istog početnog u isto krajnje stanje kao stvarni ireverzibilni (kao pri određivanju promjene entropije).

Kako je za funkciju $U = U(S, V)$ totalni diferencijal dat sa $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$, konjugovane varijable su određene parcijalnim izvodima od U po prirodnim, nezavisnim varijablama:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad \text{i} \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S . \tag{1.65}$$

Međutim, entropija nije pogodna varijabla za laboratorijska razmatranja, jer ne postoji način kojim bi se ona proizvoljno mijenjala ili direktno mjerila. Varijable sa kojima možemo proizvoljno manipulisati su T, V i p. Zato je pogodnije umjesto unutrašnje energije razmotriti neke druge funkcije stanja, čije nezavisne varijable su T i V ili T i p, a koje se, zajedno sa unutrašnjom energijom, nazivaju termodinamički potencijali. Kako su termodinamički potencijali ekstenzivne veličine, konjugovane varijable[12] moraju biti takve da je jedna intenzivna, a druga ekstenzivna. Uz pretpostavku da je broj čestica N konstantan, ukupno postoje četiri termodinamička potencijala. Prelazak sa jednog skupa nezavisnih varijabli na drugi, provodi se postupkom koji se zove Ležandrova transformacija (Dodatak A). Međutim, ovdje ćemo primijeniti transformaciju na manje formalan način. Ako u (1.64) dodamo i oduzmemo sabirak SdT, dobijamo:

$$dU = TdS - pdV + SdT - SdT\,, \tag{1.66}$$

tj.:

$$dU = -SdT - pdV + d(TS) \quad \Rightarrow \quad d(U - TS) = -SdT - pdV. \tag{1.67}$$

Uvedemo li novu funkciju stanja kao $F = U - TS$, onda prethodni izraz možemo napisati kao:

$$dF = -SdT - pdV. \tag{1.68}$$

Izraz predstavlja totalni diferencijal funkcije $F = F(T, V) = U - TS$, koju zovemo slobodna energija (ili Helmholcova slobodna energija). Ako je F zadata

[12] U termodinamici, nezavisna varijabla i varijabla koja množi njen diferencijal predstavljaju par konjugovanih varijabli.

kao funkcija svojih prirodnih varijabli T i V, onda iz (1.68) nalazimo njima konjugovane varijable:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad \text{i} \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T . \tag{1.69}$$

Isto tako, ako znamo F u prirodnim varijablama, onda na osnovu nje možemo naći unutrašnju energiju bez poznavanja entropije. Kako je $U = F + TS$, uz prvu relaciju iz (1.69) slijedi da je $U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V$. Značenje slobodne energije postaje jasnije ako primijetimo da se na stalnoj temperaturi totalni diferencijal (1.68) redukuje u $dF = -pdV = -\delta A$, pa je rad koji sistem izvrši pri izotermnom procesu jednak smanjenju slobodne energije. Odatle i naziv slobodna energija, kao energija koja je dostupna za vršenje rada.

Ako u (1.68) dodamo i oduzmemo Vdp, dolazimo do izraza:

$$dG = -SdT + Vdp, \tag{1.70}$$

gdje je $G = G(T, p) = F + pV = U - TS + pV$. Veličina G predstavlja Gibsov termodinamički potencijal čije nezavisne varijable su T i p. Njima konjugovane varijable S i V određujemo parcijalnim diferenciranjem:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad \text{i} \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T . \tag{1.71}$$

Uz drugu od navedenih relacija Gibsov potencijal $G = F + pV$ možemo napisati kao $G = F + p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$, a odatle izraziti slobodnu energiju kao $F = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = -p^2 \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{G}{p}\right)_T$. Znači, iz Gibsovog potencijala datog u funkciji pritiska i temperature, direktno možemo naći slobodnu energiju F kao funkciju tih istih varijabli.

Napravimo li još jednu transformaciju tako što u (1.70) dodamo i oduzmemo TdS, nalazimo:

$$dH = TdS + Vdp, \tag{1.72}$$

uz $H = G + ST = U + pV$. Funkcija H predstavlja entalpiju, čije nezavisne varijable su S i p, a njima konjugovane varijable T i V date su sa:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad \text{i} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S . \tag{1.73}$$

Iz jednačine (1.72) slijedi da je na stalnom pritisku $dH = TdS = \delta Q$, što znači da je promjena entalpije pri izobarnom procesu jednaka toploti koju sistem

razmijeni sa okolinom. Iz tog razloga entalpija se naziva i toplotna funkcija. Kao i kod prethodnih potencijala, izvodi se relacija oblika $H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p$, i zapravo, postoji osam takvih relacija, tzv. Helmholcove relacije, koje povezuju četiri razmatrana potencijala.

S obzirom na to da su termodinamički potencijali funkcije stanja i da njihovi parcijalni izvodi komutiraju, postoje četiri relacije između prvih izvoda, tzv. Maksvelove relacije. Ako prvu relaciju u (1.65) diferenciramo parcijalno po V na stalnom S, a drugu po S na stalnom V, uz $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$, nalazimo:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V . \tag{1.74}$$

Slično tome, iz (1.69), (1.71) i (1.73) dobijamo još tri Maksvelove relacije:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V , \tag{1.75}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p , \tag{1.76}$$

i

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p . \tag{1.77}$$

Relacije (1.75) i (1.76) često se primjenjuju jer povezuju parcijalne izvode entropije sa parcijalnim izvodima pritiska i zapremine, koji se nalaze iz zadate termičke jednačine stanja.

Uveli smo četiri termodinamička potencijala, naveli neke njihove osobine i izveli različite izraze, a sada ćemo razmotriti još jedno njihovo značenje. Iz mehanike znamo da je potencijalna energija minimalna u ravnotežnom položaju. Slično tome, termodinamički potencijali karakterišu termodinamički ravnotežno stanje. Kad je sistem potpuno izolovan od okoline, stanju termodinamičke ravnoteže odgovara maksimum entropije, kao što smo vidjeli u odjeljku 1.4.4. Ako sistem nije izolovan, ovisno o uslovima u kojima se nalazi (koji parametri su fiksirani i/ili nametnuti izvana) odgovarajući termodinamički potencijal ima minimum u ravnotežnom stanju. U svim slučajevima, složeni sistem koji se sastoji od sistema i okoline, nalazi se u stanju termodinamičke ravnoteže sa maksimalnom entropijom.

Da bismo razmotrili termodinamički ravnotežno stanje pri nekim zadatim uslovima, pođimo od prvog zakona termodinamike u integralnom obliku datom

sa (1.20). Pretpostavimo da je razmatrani sistem u kontaktu sa rezervoarom temperature T. Ako sistem razmjenjuje toplotu sa rezervoarom pri stalnoj temperaturi, prema relaciji (1.49) vrijedi $Q \leq T\Delta S$, čime jednakost (1.20) prelazi u nejednakost:

$$A + \Delta U \leq T\Delta S. \tag{1.78}$$

Uz pretpostavku da je $A = 0$, tj. da sistem ne vrši rad i da se ne vrši rad nad sistemom, prethodna nejednakost postaje:

$$\Delta U \leq T\Delta S, \tag{1.79}$$

što uz definiciju slobodne energije $F = U - TS$ i pretpostavku da je $T = \text{const.}$ daje:

$$\Delta F \leq 0. \tag{1.80}$$

Odatle vidimo da se u procesu na stalnom T i bez vršenja rada, slobodna energija ne povećava. Ravnotežnom stanju pri tim uslovima odgovara minimum slobodne energije.

Slično se pokazuje (vidjeti, na primjer [2, 19]) da pri fiksiranoj temperaturi i pritisku, stanju termodinamičke ravnoteže odgovara minimum Gibsovog potencijala. Pri fiksiranoj entropiji, minimalna je unutrašnja energija ako je zapremina fiksirana, a entalpija ako je pritisak fiksiran.

1.5.1 Promjenljivi broj čestica

Do sada smo pretpostavljali da je broj čestica u sistemu konstantan, jednak N. Međutim, ako je broj čestica promjenljiv (ako je sistem otvoren i razmjenjuje čestice sa okolinom), promjena broja čestica prouzrokovaće promjenu termodinamičkih potencijala. Ovakvu situaciju imamo kod faznih prelaza, gdje se, npr. pri prelasku iz tečne u gasovitu fazu neke supstance broj čestica u svakoj od faza mijenja, dok ukupan broj čestica ostaje konstantan. Broj čestica je varijabilan i kod sistema u kojima se dešavaju hemijske reakcije. Ovdje ćemo pretpostaviti da razmatramo sistem koji se sastoji samo od jedne vrste čestica. Tretiraćemo N kao nezavisnu varijablu, a odgovarajuću konjugovanu varijablu, koja se naziva hemijski potencijal, označićemo sa μ. Totalni diferencijali termodinamičkih potencijala u jednačinama (1.64), (1.68), (1.70) i (1.72) sada imaju dodatni sabirak μdN i dati

su sa:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \tag{1.81}$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \tag{1.82}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN, \tag{1.83}$$

i

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN. \tag{1.84}$$

Iz izraza (1.81), (1.82) i (1.84) slijedi da se μ može izraziti kao: $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$, $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$, i $\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p}$, dok iz (1.83) slijedi izraz:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \tag{1.85}$$

koji ćemo dalje razmotriti. Naime, kako su termodinamički potencijali ekstenzivne veličine, a funkcije su ekstenzivnih i intenzivnih varijabli, oni moraju biti homogene funkcije prvog reda[13] po ekstenzivnim varijablama [1]. Na primjer, iz uslova ekstenzivnosti unutrašnje energije $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$ slijedi da U mora biti oblika $U = Nf(\frac{S}{N}, \frac{V}{N})$. Gibsov potencijal, koji je pored N funkcija dviju intenzivnih varijabli treba da je oblika:

$$G = N\xi(p, T), \tag{1.86}$$

gdje je ξ proizvoljna funkcija pritiska i temperature. Iz (1.85) i (1.86) slijedi da je:

$$\mu = \frac{G}{N} \tag{1.87}$$

tj. da je hemijski potencijal Gibsov potencijal po čestici. Kako je $G = N\mu$ i $dG = Nd\mu + \mu dN$, izjednačavanjem sa (1.83) dobijamo:

$$Nd\mu = -SdT + Vdp, \tag{1.88}$$

a dijeljenjem jednačine sa N slijedi:

$$d\mu = -sdT + \upsilon dp, \tag{1.89}$$

[13] Za funkciju f dviju nezavisnih varijabli x_1 i x_2 kažemo da je homogena funkcija k-tog reda po varijablama x_1 i x_2 ako za svako $\lambda > 0$ vrijedi $f(\lambda x_1, \lambda x_2) = \lambda^k f(x_1, x_2)$. Za $k = 1$ funkcija je homogena, prvog reda.

gdje su $s = \frac{S}{N}$ i $v = \frac{V}{N}$ entropija i zapremina po čestici, respektivno. Prethodni izraz naziva se Gibs–Diemova relacija.

Uzimajući u obzir da je N nezavisna varijabla, dolazimo do još jednog termodinamičkog potencijala. Ako izvršimo Ležandrovu transformaciju slobodne energije po N tako što u (1.82) dodamo i oduzmemo $Nd\mu$, slijedi:

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu, \tag{1.90}$$

gdje je:

$$\Omega = F - N\mu = U - TS - N\mu \tag{1.91}$$

tzv. veliki termodinamički potencijal. Iz (1.90) nalazimo:

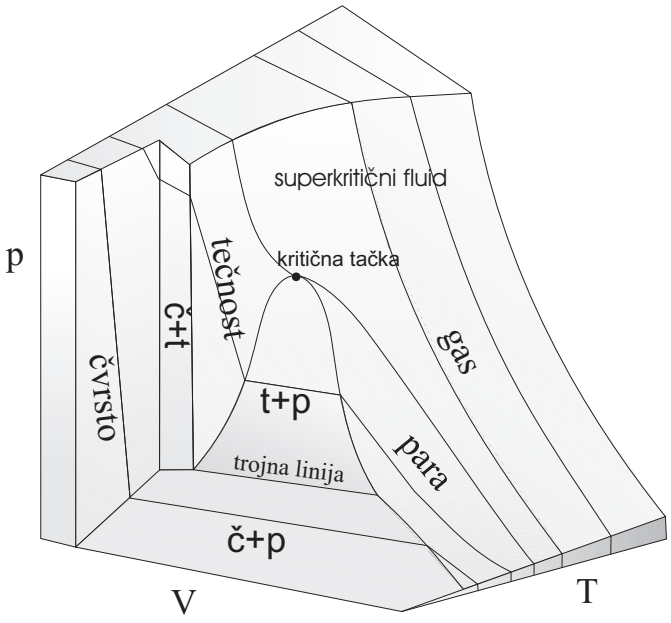
$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \tag{1.92}$$

Veliki termodinamički potencijal možemo izraziti i kao $\Omega = F - N\mu = F - G = -pV$, što predstavlja Kramersovu relaciju.

1.6 Fazne površi i fazni prelazi

Jednačina stanja $f(p, V, T) = 0$ predstavlja površ u trodimenzionalnom prostoru, tzv. faznu površ, koja je za većinu čistih supstanci (fiksnog hemijskog sastava kao što su jednokomponentni sistemi i jedinjenja) prikazana na slici 1.15. Svako ravnotežno stanje sistema predstavljeno je jednom tačkom na toj površi. U zavisnosti od parametara stanja, sistem može postojati u gasovitoj, tečnoj ili čvrstoj fazi tj. jednom od tri agregatna stanja materije. Isto tako, po dvije faze mogu koegzistirati, čemu odgovara dio fazne površi, ili mogu koegzistirati sve tri faze – duž trojne linije. Pod pojmom faza podrazumijevamo dio supstance koji je homogen (osobine kao npr. gustina iste su u svim dijelovima supstance) i koji je fizički odvojen od ostalih dijelova nekom graničnom površi ili zidovima posude. Faza je znatno širi pojam od agregatnog stanja, i na prikazanoj faznoj površi moglo bi se unijeti mnoštvo različitih faza za termomehanički sistem (kao npr. različite kristalne strukture unutar čvrste faze). Obično se umjesto fazne površi razmatraju njene projekcije u jednu od tri ravni (fazni dijagrami).

Na slici 1.16 prikazan je fazni dijagram u pT ravni. Fazne površi koegzistencije u pT faznom dijagramu predstavljene su linijama i to su:



Slika 1.15: Fazna površ određena jednačinom $f(p, V, T) = 0$.

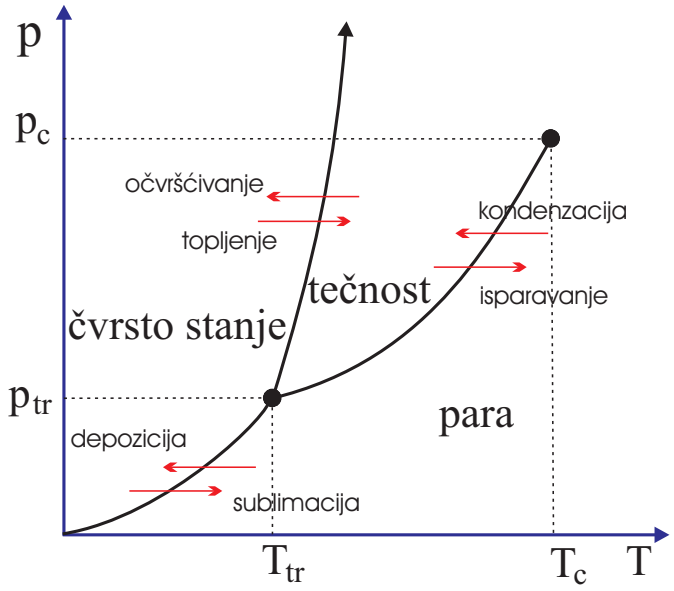
- kriva sublimacije (i obrnuto depozicije) – kriva fazne ravnoteže između čvrste i gasovite faze. Proteže se od apsolutne nule do trojne tačke. Polazeći iz nekog stanja u kristalnoj fazi, povećanjem temperature na stalnom pritisku, kristal u potpunosti sublimira u gas.

- kriva isparavanja (kondenzacije) – kriva fazne ravnoteže između tečne i gasovite faze. Počinje u trojnoj, a završava u kritičnoj tački. Polazeći iz nekog stanja u tečnoj fazi, povećanjem temperature na stalnom pritisku, tečnost u potpunosti ispari. Temperatura tečnosti povećava se zagrijavanjem na stalnom pritisku, sve do krive isparavanja. Na krivoj isparavanja, pri tačno određenoj vrijednosti pritiska i temperature, tečnost i gas koegzistiraju. Dovedena toplota troši se na isparavanje dok sva tečnost ne ispari. Nakon toga, zagrijavanjem, temperatura pare raste.

- kriva topljenja (očvršćivanja) – kriva fazne ravnoteže između čvrste i tečne faze neke supstance. Počinje u trojnoj tački, a proteže se u beskonačnost.

Trojna linija sa fazne površi na slici 1.15 predstavljena je trojnom tačkom na faznom dijagramu 1.16 (npr. za vodu je $p_{tr} = 609Pa$ i $T_{tr} = 273.16K$).

Sa faznog dijagrama vidimo da dvije faze koegzistiraju pri stalnoj temperaturi



Slika 1.16: Projekcija fazne površi u pT ravan: fazni dijagram.

i stalnom pritisku. Da bismo to pokazali i izveli uslove ravnoteže, pretpostavimo da imamo dvije faze u ravnoteži, npr. tečnu i gasovitu, koje koegzistiraju u zatvorenoj, toplotno izoliranoj posudi. Molekuli tečnosti isparavaju i istovremeno molekuli pare kondenzuju, tako da u ravnoteži isti broj molekula pređe iz jedne faze u drugu. S obzirom na to da je sistem potpuno izolovan, ukupna energija, ukupan broj čestica i ukupna zapremina očuvani su, tj. $U = U_1 + U_2 = \text{const.}$, $N = N_1 + N_2 = \text{const.}$ i $V = V_1 + V_2 = \text{const.}$ Uslov termodinamičke ravnoteže jeste da je ukupna entropija $S = S_1 + S_2$ maksimalna, pa je $dS = dS_1 + dS_2 = 0$ u ravnotežnom stanju. Iz (1.81) možemo izraziti totalni diferencijal entropije kao $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$, i primijeniti ga na koegzistirajuće faze:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{p_1}{T_1}dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1}dN_1 \tag{1.93}$$

i

$$dS_2 = \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{p_2}{T_2}dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2}dN_2\,. \tag{1.94}$$

Uz $dU_2 = -dU_1$, $dN_2 = -dN_1$ i $dV_2 = -dV_1$, uslov ravnoteže može se napisati kao:

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)dN_1 = 0\,. \tag{1.95}$$

Da bi prethodna jednakost vrijedila pri proizvoljnim promjenama nezavisnih varijabli U_1, V_1 i N_1, koeficijenti moraju biti jednaki nuli:

$$T_1 = T_2\,, \quad p_1 = p_2 \quad \text{i} \quad \mu_1 = \mu_2\,. \tag{1.96}$$

Vidimo da su temperatura, pritisak i hemijski potencijal jednaki kod koegzistirajućih faza.

Primjenom Gibs–Diemove relacije, uz prethodno izvedene uslove, možemo odrediti nagib svake od krivih fazne ravnoteže sa slike 1.16. Kako faze koegzistiraju pri istom hemijskom potencijalu, pomjerajući se iz jednog stanja u drugo duž krive koegzistencije, i promjene hemijskog potencijala moraju biti iste, tj. treba da vrijedi $d\mu_1 = d\mu_2$. Uz to, s obzirom na prve dvije jednakosti date u (1.96), iz jednačine (1.89) slijedi:

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp, \tag{1.97}$$

a odatle

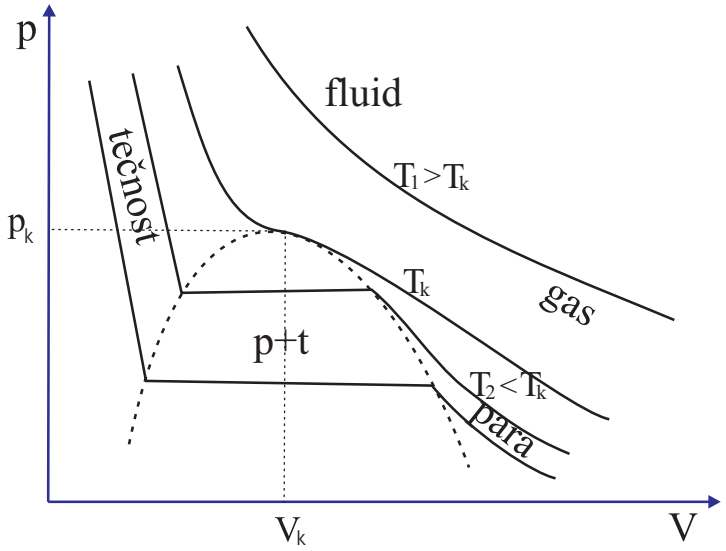
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \tag{1.98}$$

gdje je Δs razlika entropija po čestici, a Δv razlika zapremina po čestici u fazi 2 i fazi 1, respektivno. Iz (1.72) smo zaključili da je promjena entalpije na stalnom pritisku jednaka toploti, a kako se prelaz, koji je reverzibilan, odvija i na stalnoj temperaturi, onda je $\Delta H = Q = T\Delta S$. Razmijenjena toplota po čestici jednaka je $\Delta h = q = T\Delta s$, pa prethodni izraz možemo napisati kao:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T\Delta v}, \tag{1.99}$$

što predstavlja Klauzijus–Klapejronovu jednačinu. Pri prelazu iz tečnosti u gas, zapremina po čestici se povećava ($\Delta v > 0$), a prelaz se odvija uz apsorpciju toplote ($q > 0$). Prema tome, duž krive isparavanja je $\frac{dp}{dT} > 0$. Vidimo da je kriva isparavanja uvijek nagnuta pod oštrim uglom u odnosu na T osu. Međutim, kriva topljenja može biti nagnuta pod tupim uglom sa $\frac{dp}{dT} < 0$, kao kod vode, jer pri topljenju se apsorbuje toplota, a voda ima manju zapreminu po čestici od leda.

Kriva isparavanja završava u kritičnoj tački, dok se kriva topljenja proteže u beskonačnost. Značenje kritične tačke možemo bolje razumjeti analizirajući pV dijagram dat na slici 1.17. Na pV dijagramu prikazane su izoterme koje odgovaraju različitim temperaturama. Kritična izoterma u kritičnoj tački (V_k, p_k) ima tačku



Slika 1.17: pV fazni dijagram (kao primjer data je voda).

infleksije, dok izoterme na temperaturi manjoj od kritične imaju horizontalni dio na kojem je pritisak konstantan. Horizontalni odsječak na kojem se ukupna zapremina mijenja pri stalnom pritisku i stalnoj temperaturi, odgovara jednoj tački u pT dijagramu i predstavlja liniju koegzistencije gasovite i tečne faze (na slici 1.17 označene kao $p + t$). Uobičajeno je da se gas na temperaturama nižim od kritične naziva para. Pretpostavimo da imamo nezasićenu paru zatvorenu u cilindru i da tu paru sabijamo izotermnim procesom (varijable se mijenjaju duž neke od izotermi ispod kritične, slika 1.17). Smanjivanjem zapremine cilindra pritisak pare raste. Na određenoj zapremini pritisak pare je takav da para više ne može da postoji kao para, već počinje kondenzacija. Takvu paru nazivamo zasićenom, a pritisak pritiskom zasićene pare. Daljim sabijanjem cilindra pritisak pare ostaje stalan jer se svakim novim smanjenjem zapremine sve više pare pretvori u tečnost. Gustina zasićene pare tokom procesa ostaje konstantna, jednaka gustini na početku procesa kondenzacije, a određena pritiskom zasićene pare na toj temperaturi. Gustina kondenzovane tečnosti isto je tako stalna tokom procesa. Na određenoj zapremini cilindra sva para biva pretvorena u tečnost (završetak horizontalnog dijela izoterme), i nakon toga, daljim sabijanjem, pritisak naglo raste jer su tečnosti slabo stišljive. Ponavljajući postupak na malo višoj temperaturi, pritisak i gustina zasićene pare postaju veći. Pri tome, horizontalni dio na dijagramu počinje pri manjoj ukupnoj zapremini i biva kraći. Znači, povećanjem

temperature, pritisak i gustina zasićene pare se povećavaju, dok se gustina tečnosti smanjuje. Na kritičnoj temperaturi, u kritičnoj tački, gustina pare i tečnosti se izjednačavaju. U cijeloj oblasti koegzistencije faza (označenoj crtkanom linijom na slici 1.17) tečna i gasovita faza odvojene su meniskom, ali u kritičnoj tački menisk iščezava. U kritičnoj tački nestaju razlike između tečnosti i pare, a cio sistem postaje jedan nehomogeni fluid. Fluid na temperaturi i pritisku iznad kritičnih vrijednosti naziva se superkritični fluid i ima zanimljive karakteristike i gasa i tečnosti. Pri vrijednostima parametara većim od kritičnih, superkritični fluid može se kontinuirano (bez raslojavanja na dvije faze) pretvoriti u tečnost. Ovo je moguće jer ne postoji razlika u simetriji tečne i gasovite faze (fluidi su homogeni i izotropni). Međutim, proces kristalizacije neke tečnosti nikako se ne može provesti kontinuirano i zato kriva topljenja ne završava kritičnom tačkom.

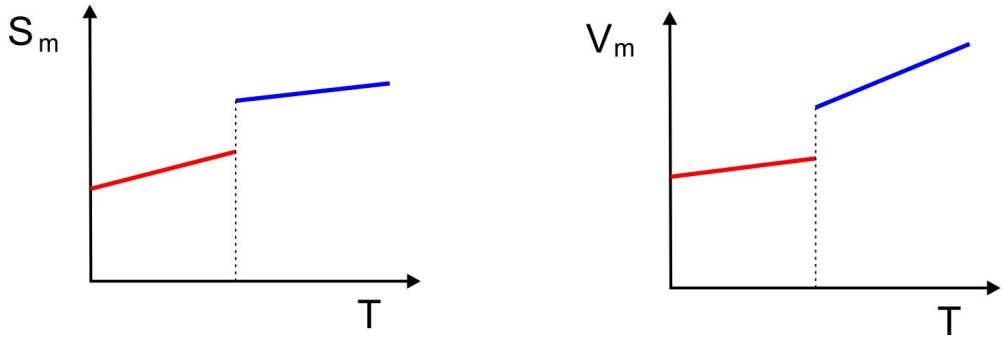
1.6.1 Fazni prelazi

Pri promjeni parametara stanja Gibsov potencijal mijenja se kontinuirano, međutim, neki od njegovih izvoda mogu imati skok ili divergirati. Kažemo da sistem ima fazni prelaz za one vrijednosti pritiska i temperature za koje Gibsov potencijal nije analitička funkcija (ili za neke druge parametre njima odgovarajući potencijal, koji je minimalan u ravnotežnom stanju). Fazni prelazi dijele se na fazne prelaze prve vrste i višeg reda, a po Erenfastovoj klasifikaciji red faznog prelaza jednak je redu najnižeg izvoda termodinamičkog potencijala koji ima skok [1]. Savremenija podjela je na fazne prelaze prve vrste i kontinuirane fazne prelaze (kritične pojave).

Promjene agregatnog stanja spadaju u fazne prelaze prve vrste, a neke od njihovih karakteristika su:

- Gibsov termodinamički potencijal je neprekidan duž krivih isparavanja, topljenja i sublimacije, ali za p i T na svakoj od tih krivih ima tačku loma u kojoj se prvi izvodi mijenjaju skokovito,

- entropija $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ i specifična zapremina (ili gustina) $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$, kao prvi izvodi Gibsovog potencijala, u tačkama faznog prelaza prve vrste imaju skok. Ponašanje entropije i molarne zapremine u tački faznog prelaza prvog reda prikazano je na slici 1.18,



Slika 1.18: Skokovite promjene entropije i molarne zapremine u tački faznog prelaza prve vrste.

- praćeni su apsorpcijom ili predajom toplote, $Q = \Delta H = T\Delta S$ za $T = \text{const}$ i $p = \text{const}$. Zbog skokovite promjene entropije, entalpija ima skok. Promjena entalpije je toplota prelaza, koja se, razmatrana po jedinici mase, naziva latentna toplota,
- toplotni kapacitet $C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$ divergira.

Neke od osobina faznih prelaza druge vrste su:

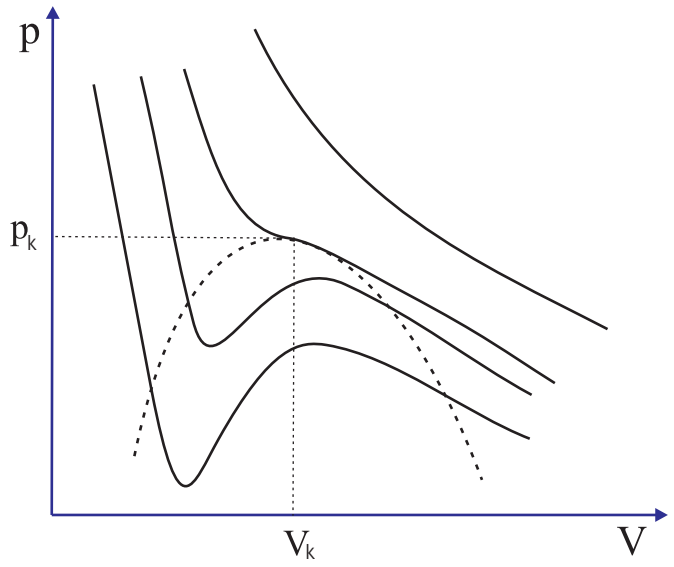
- prvi izvodi Gibsovog potencijala (entropija i gustina) su neprekidni[14],
- drugi izvodi, a to su funkcije odziva $C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$, $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$ i $\alpha_p = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$ imaju skok.

Primjer faznog prelaza druge vrste jeste prelaz iz feromagnetne u paramagnetnu fazu u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja.

Kao što smo već vidjeli, kriva isparavanja (kondenzacije) jeste kriva faznog prelaza prve vrste koja završava kritičnom tačkom. U kritičnoj tački:

- nestaje razlika u gustini tečnosti i pare i nestaje menisk kojim je tečnost odvojena od zasićene pare (kao i površinski napon),
- tangenta na kritičnu izotermu je horizontalna. Međutim, kritična tačka nije tačka ekstremuma, već je tačka infleksije za koju vrijedi: $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_C} = 0$ i $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_C} = 0$,

[14] Iz tog razloga se fazni prelazi višeg reda od prvog nazivaju kontinuiranim. Obično se uvodi tzv. parametar uređenosti – neki od prvih izvoda Gibsovog potencijala, koji kontinuirano iščezava u tački faznog prelaza višeg reda i kritičnoj tački.



Slika 1.19: Izoterme prema van der Valsovoj jednačini stanja.

- izotermska kompresibilnost $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T$ divergira. Razlog tome su velike lokalne fluktuacije gustine. Formiraju se oblasti zgušnjenja i razređenja na kojima se svjetlost difuzno rasijava. Kako sistem postaje mutan kao opal, pojava se naziva kritična opalescencija.

1.6.2 Jednačina stanja realnog gasa

Jednačina stanja idealnog gasa $PV = nRT$ dobro opisuje ponašanje razrijeđenih gasova pri višim temperaturama i/ili nižim pritiscima. Pri takvim uslovima kinetička energija molekula dominantna je u odnosu na potencijalnu, koja se iz tog razloga može zanemariti. Ukoliko interakcija molekula nije zanemariva, gas je realan. Van der Vals je u svojoj doktorskoj disertaciji izveo jednačinu stanja realnog gasa korigujući jednačinu stanja idealnog. Pretpostavio je da realan gas, pri istim uslovima, zauzima veću zapreminu od idealnog, jer je kod idealnog gasa zanemarena zapremina samih molekula (smatraju se tačkastim, što je ekvivalentno tome da je zanemarena odbojna interakcija između molekula na malim rastojanjima). Zapremina koju zauzima idealan gas (V_{id}), jednaka je efektivnoj zapremini koju molekuli imaju na raspolaganju za kretanje. Prema van der Valsu, zapremina koju zauzme realan gas, veća je od zapremine koju zauzme idealni, za zapreminu koju zauzimaju sami molekuli tj. $V = V_{id} + \Delta V$, gdje

je $\Delta V = \text{const} \cdot N$ tzv. isključiva zapremina. Za konstantu je pretpostavio da je jednaka $\frac{b}{N_A}$, gdje b predstavlja parametar koji je karakteristika gasa i određuje isključivu zapreminu svih molekula sadržanih u jednom molu gasa ($b = 4V_{\text{molekule}}N_A$). Tako dolazi do izraza $V_{id} = V - \frac{b}{N_A}N$. Što se tiče pritiska, van der Vals je pretpostavio da je pritisak realnog gasa manji od pritiska idealnog, zbog privlačne interakcije između molekula koja postoji na većim rastojanjima. Efekat interakcije dvojak je, jer smanjuje impuls molekula koji se sudaraju sa zidovima posude, kao i frekvenciju sudara. Pritisak je proporcionalan promjeni impulsa i frekvenciji sudara, koji su ponaosob proporcionalni koncentraciji, tako da je ukupni pritisak manji za sabirak proporcionalan kvadratu koncentracije. Konstanta proporcionalnosti jeste $\frac{a}{N_A^2}$, gdje je a parametar koji mjeri privlačnu interakciju i karakteristika je gasa. Tako je dobio izraz za pritisak realnog gasa $p = p_{id} - \frac{a}{N_A^2}\left(\frac{N}{V}\right)^2$. Uvrštavanjem u $P_{id}V_{id} = nRT$, slijedi jednačina:

$$\left(p + \frac{a}{N_A^2}\frac{N^2}{V^2}\right)\left(V - \frac{b}{N_A}N\right) = nRT, \tag{1.100}$$

a uzimajući u obzir da je broj molova jednak $n = \frac{N}{N_A}$, dobijamo:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \tag{1.101}$$

što predstavlja van der Valsovu jednačinu stanja realnog gasa. Jednačina (1.101) kubna je jednačina po V, i kao takva može imati ili sva tri realna rješenja ili jedno realno i dva kompleksna. Izoterme koje se dobiju na osnovu van der Valsove jednačine predstavljene su na slici 1.19. Vidimo da na temperaturi manjoj od kritične imamo tri vrijednosti zapremine za fiksno p, ali i nefizički dio na kome je pritisak rastuća funkcija zapremine, što dovodi do negativne kompresibilnosti. Maksvel je pokazao kako se ovaj nedostatak može korigovati [1, 22]. Na kritičnoj temperaturi, tri realna rješenja zapremine postaju jednaka, i jednačina predviđa jedinstvene kritične parametre p_C, V_C i T_C. Štaviše, omjer $\frac{p_C V_C}{RT_C}$ konstantan je prema van der Valsovoj jednačini, isti za sve gasove, što i eksperiment u dobroj mjeri pokazuje, ali sa različitom (manjom) konstantnom vrijednosti.

2 Klasična statistička fizika

2.1 Uvod

Statistička fizika formulisana je na osnovama kinetičke teorije, a istorijski gledano nakon termodinamike. Zadatak statističke fizike je, kao i termodinamike, da opiše termodinamičko ponašanje makroskopskih sistema čije stanje je zadato malim brojem eksperimentalno mjerljivih veličina kao što su pritisak, temperatura ili gustina (makroskopski parametri). Za razliku od termodinamike, koja je zasnovana na eksperimentu, statistička fizika teorijski opisuje makroskopske sisteme polazeći od poznavanja mikroskopskih osobina čestica sistema: vrste čestica (atoma i molekula), njihove interakcije i svega onoga što određuje dinamiku sistema opisanu Hamiltonovom funkcijom. Polazeći od jednačina kretanja, primjenom teorije vjerovatnoće, nalaze se srednje vrijednosti fizičkih veličina po svim mogućim mikrostanjima sistema. Određuju se termička i kalorička jednačina stanja, izrazi za funkcije stanja i funkcije odziva i slično. Na taj način, statistička fizika predstavlja sponu između mehanike i termodinamike, pa se često naziva i statistička mehanika. Kod većine atoma i molekula na sobnim temperaturama, translatorno kretanje približno je dobro opisano klasičnom mehanikom, dok se za neke unutrašnje stepene slobode pokazuje da klasična fizika ne daje korektne rezultate i da se mora primijeniti kvantnomehanički pristup. U ovom dijelu knjige, pretpostavićemo da je dinamika čestica data klasičnim jednačinama kretanja i proučićemo osobine termodinamički ravnotežnih sistema, primjenjujući teoriju ansambala koju je zasnovao Gibs krajem devetnaestog i početkom dvadesetog stoljeća. Ekvivalentan pristup, koji se zasniva na uslovu maksimalnosti entropije izolovanog sistema i varijacionom principu, može se pronaći u navedenoj literaturi.

2.2 Funkcija raspodjele i Liuvilov teorem

2.2.1 Fazni prostor i mikrostanje

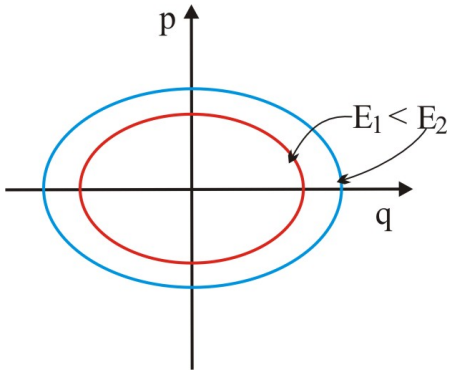
Pretpostavimo da imamo sistem koji se sastoji od N čestica (jednoatomnih molekula), gdje je N vrlo velik broj, reda veličine Avogadrovog broja ($N \sim 10^{23}$). Ako su čestice smještene u trodimenzionalnalnom prostoru, njihovo kretanje je opisano sa $3N$ generalisanih koordinata $q_1, q_2, \ldots, q_{3N}$ i njima $3N$ konjugovanih impulsa $p_1, p_2, \ldots, p_{3N}$, što ćemo skraćeno pisati (q_i, p_i), $i = 1, \ldots 3N$. Dinamika sistema određena je hamiltonijanom[1], koji kod sistema u kojima djeluju potencijalne sile predstavlja ukupnu energiju – zbir kinetičke i potencijalne energije. Hamiltonijan je funkcija generalisanih koordinata, generalisanih impulsa i vremena, tj. $H = H(q_i(t), p_i(t), t)$. U specijalnom slučaju konzervativnih sila, hamiltonijan ne zavisi eksplicitno od vremena, što znači da je energija konstantna tokom kretanja. Dinamičko stanje sistema u oba slučaja određeno je Hamiltonovim jednačinama oblika:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, \ldots, 3N, \tag{2.1}$$

gdje su $\dot{q}_i$ i $\dot{p}_i$ vremenski izvodi generalisanih koordinata i impulsa, respektivno. Rješavanjem Hamiltonovih jednačina nalaze se generalisane koordinate i impulsi u funkciji početnih kordinata, početnih impulsa i vremena, tj. $q_i(t) = q_i(q_i^{(0)}, p_i^{(0)}, t)$ i $p_i(t) = p_i(q_i^{(0)}, p_i^{(0)}, t)$. U svakom trenutku vremena sistem je predstavljen jednom tačkom u $6N$-dimenzionalnom prostoru[2] koji čine generalisane koordinate i impulsi i koji zovemo fazni prostor. Svaka tačka u kontinualnom faznom prostoru predstavlja jedno moguće mikrostanje sistema. Dakle, mikrostanje sistema u nekom trenutku vremena zadato je skupom generalisanih koordinata i impulsa svih čestica. Tokom vremena, fazna tačka se kreće u skladu sa Hamiltonovim jednačinama i opisuje faznu trajektoriju. Za konzervativne hamiltonijane, fazne trajektorije su otvorene ili zatvorene krive koje ne sadrže samopresjecanja, što je posljedica jednoznačnosti rješenja Hamiltonovih jednačina. U tom slučaju fazna trajektorija nalazi se na $6N - 1$-dimenzionalnoj hiperpovrši konstantne energije koja je određena jednačinom $H = E$. Kod kretanja jedne čestice u jednodimenzionalnom prostoru, fazna trajektorija je ujedno i fazna površ, i može

[1] U klasičnoj mehanici pravilnije bi bilo reći Hamiltonovom funkcijom.

[2] Za N 'čestica' od kojih svaka ima k stepeni slobode fazni prostor je $2kN$ dimenzionalan.



Slika 2.1: Primjer fazne trajektorije u slučaju jednodimenzionalnog harmonijskog oscilatora.

se vizualizirati. Uzmimo primjer jednodimenzionalnog harmonijskog oscilatora, kod koga je jednačina hiperpovrši konstantne energije data sa:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = E \quad \Rightarrow \quad \frac{q^2}{\left(\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}\right)^2} + \frac{p^2}{\left(\sqrt{2mE}\right)^2} = 1. \tag{2.2}$$

Izraz predstavlja jednačinu elipse u dvodimenzionalnom qp prostoru prikazanu na slici 2.1. Fazna tačka se, zavisno od početnih uslova, može kretati po faznoj trajektoriji u oba smjera. Većim energijama odgovaraju elipse većih poluosi.

Razmotrimo sada neku fizičku veličinu $\Phi\big(q(t), p(t)\big)$, gdje smo skup svih generalisanih kordinata i impulsa, zbog jednostavnosti, označili sa (q, p). Pretpostavimo da je zadata fazna trajektorija i da možemo odrediti vrijednosti $\Phi_k = \Phi\big(q(\Delta t_k), p(\Delta t_k)\big)$ ove opservable u kontinualnom nizu vrlo malih vremenskih intervala Δt_k, $k = 1, \ldots, n$, takvih da je $n\Delta t_k = \tau$. Srednja vrijednost opservable $\Phi\big(q(t), p(t)\big)$ jeste aritmetička sredina pojedinačnih vrijednosti:

$$\overline{\Phi} = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n} \Phi_k, \tag{2.3}$$

što možemo napisati kao:

$$\overline{\Phi} = \frac{1}{\tau}\sum_{k=1}^{n} \Phi_k \Delta t_k. \tag{2.4}$$

U limesu kada $n \to \infty$, a $\Delta t_k \to 0$, gornja suma se može predstaviti integralom:

$$\overline{\Phi} = \frac{1}{\tau}\int_{t_0}^{t_0+\tau} \Phi\big(q(t), p(t)\big)\, dt. \tag{2.5}$$

Prethodni izraz za srednju vrijednost po vremenu naziva se srednja vrijednost duž trajektorije i predstavlja ujedno i vrijednost koja se dobije pri mjerenju. Međutim, takav teorijski pristup određivanja srednje vrijednosti nije nam od koristi jer kod sistema sa vrlo velikim brojem čestica ne možemo odrediti trajektoriju. Naime, poznavanje fazne trajektorije zahtjeva poznavanje generalisanih koordinata i impulsa svake čestice, kao rješenja Hamiltonovih jednačina. Ovo, i uz pretpostavku vrlo slabe interakcije nije moguće, jer ne možemo tačno ni odrediti ni izmjeriti početne uslove tako velikog broja čestica (pogotovo kada se radi o mikroskopskim objektima kao što su atomi ili molekuli). Pored toga, i vrlo mala greška u određivanju početnih ili promjena spoljašnjih uslova dovodi do sasvim drugačijih rješenja Hamiltonovih jednačina. Sa mehaničke tačke gledišta, mnoštvo čestica predstavlja prekomplikovan i nerješiv problem, ali s obzirom na to da nas zanimaju makroskopski parametri kojima opisujemo termodinamički sistem, mnoštvo čestica postaje prednost. Umjesto poznavanja tačnog mikrostanja, uvodi se vjerovatnoća nalaženja sistema u određenom mikrostanju. Na osnovu raspodjele vjerovatnoće, makroskopski parametri određuju se kao srednje vrijednosti mikroskopskih, i njihove vrijednosti su to približnije stvarnim, trenutnim vrijednostima, što je broj čestica u sistemu veći. Krajem 19. i početkom 20. stoljeća Vilard Gibs[3] primijenio je statističke metode uvođenjem teorije ansambala. Pod ansamblom sistema podrazumijevamo mnoštvo, $\mathcal{N}$, (u limesu $\mathcal{N} \to \infty$) sistema koji su misaone kopije razmatranog. Sistemi imaju isti broj iste vrste čestica i nalaze se pod istim spoljašnjim uslovima, tj. ostvaruju isti kontakt sa okolinom, a razlikuju se u početnim uslovima. Svaki od ovih sistema predstavlja se faznom tačkom, koja evoluira u vremenu u skladu sa Hamiltonovim jednačinama. Pretpostavljajući da razmatrani sistem nakon dovoljno dugo vremena prolazi kroz sva moguća mikrostanja u faznom prostoru ili barem proizvoljno blizu svakog mikrostanja, što se naziva ergodička ili kvaziergodička hipoteza[4], Gibs uvodi ansambl faznih tačaka koje u jednom trenutku uzorkuju sva moguća mikrostanja jednog sistema. Time se problem nalaženja srednjih vrijednosti po trajektoriji zamjenjuje nalaženjem srednjih vrijednosti po ansamblu faznih tačaka, što je primjenom teorije vjerovatnoće rješivo. Tip kontakta sa okolinom nameće uslove u kojima se nalazi ansambl. Na primjer, ako je sistem potpuno izolovan od okoline, imaće stalan broj

[3] Njegova knjiga 'Elementary Principles in Statistical Mechanics' objavljena je 1902. godine.

[4] Ergodičku hipotezu uveo je Bolcman oko 1870. godine, radeći na kinetičkoj teoriji gasova.

čestica N, stalnu zapreminu V i stalnu energiju E. Ovom makrostanju, zadatom makroskopskim parametrima (N, V, E), odgovara veliki broj mikrostanja u faznom prostoru koja se nalaze na hiperpovrši konstantne energije. U puno realnijoj situaciji, sistem se nalazi u termalnom kontaktu sa okolinom, sa kojom razmjenjuje energiju (u obliku toplote) pri stalnoj temperaturi. Takvo makrostanje zadato je parametrima (N, V, T) i njemu odgovara mnoštvo mikrostanja koja se nalaze na hiperpovršima različitih energija. Vidimo da je u opštem slučaju kontakta sa okolinom potrebno razmotriti ansambl faznih tačaka čiji početni uslovi odgovaraju različitim energijama, i koje se kreću po svojim faznim trajektorijama zauzimajući određenu oblast faznog prostora.

2.2.2 Funkcija raspodjele

Neka je $d\mathcal{G} = \prod_i^{3N} dq_i dp_i = dqdp$ element fazne zapremine. Uvedimo funkciju raspodjele $f = f(q_i, p_i, t)$, $i = 1, \ldots, 3N$, ili u kraćem obliku $f = f(q, p, t)$[5], pomoću koje određujemo vjerovatnoću da jedan sistem iz ansambla bude reprezentovan nekom faznom tačkom, tj. mikrostanjem u elementu $d\mathcal{G}$:

$$dw = f dqdp. \tag{2.6}$$

Drugim riječima, funkcija raspodjele ili gustina vjerovatnoće određuje vjerovatnoću da pri slučajnom izboru jednog sistema iz ansambla, u trenutku t, odaberemo sistem čije koordinate čestica pripadaju intervalima $(q_i, q_i + dq_i)$, a impulsi intervalima $(p_i, p_i + dp_i)$, $i = 1, \ldots, 3N$. Funkcija raspodjele treba da zadovoljava uslov normiranosti dat sa $\int_{\mathcal{G}} dw = \int_{\mathcal{G}} f dqdp = 1$, jer je siguran događaj da je sistem reprezentovan nekom faznom tačkom u cijelom faznom prostoru (sistem je prisutan). Međutim, pokazalo se da tako normiranje nije u skladu sa fizičkom stvarnošću, te da je potrebno uvesti neke korekcije. Prva korekcija odnosi se na sam fazni prostor. Naime, umjesto da svaka tačka u faznom prostoru predstavlja jedno mikrostanje, fazni prostor je diskretizovan, pa na svako mikrostanje otpada mala zapremina v_0. Veličina zapremine određena je na osnovu korespodencije klasične i kvantne mehanike. U kvantnoj mehanici, koordinata i impuls ne mogu se istovremeno poznavati sa proizvoljnom tačnošću, što se izražava kroz relacije

[5]Pored skupa impulsa svih čestica, sa p je označen pritisak kao i intenzitet impulsa, ali iz konteksta je jasno na šta se oznaka odnosi.

neodređenosti. Za jednu česticu u jednoj dimenziji prostora, proizvod neodređenosti koordinate i impulsa ne može biti manji od vrijednosti određene Plankovom konstantom, tj. $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$, gdje je $\hbar = h/2\pi$, a $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$Js Plankova konstanta. Uzimajući da je minimalna neodređenost u jednoj dimenziji jednaka h, u trodimenzionalnom prostoru je h^3, a za sistem od N čestica je h^{3N}, i to je minimalna zapremina koja otpada na jedno mikrostanje, tj. $v_0 = h^{3N}$. Stoga je broj mikrostanja u elementu zapremine $d\mathcal{G}$ jednak $d\mathcal{G}/h^{3N}$. Pored toga, uvodi se pretpostavka da su čestice nerazličive, tj. da jednake čestice ne možemo razlikovati. To je jedna od osnovnih osobina kvantnih čestica, kao što ćemo vidjeti u dijelu 3. U klasičnoj mehanici vrijedi princip kauzalnosti, prema kojem su koordinata i impuls svake čestice sistema u proizvoljnom trenutku vremena jednoznačno određeni početnim uslovima. Prema tome, jednake čestice možemo numerisati u početnom trenutku i razlikovati ih u svakom narednom trenutku po njihovim trajektorijama. Međutim, kako trajektorije ne možemo znati zbog složenosti sistema, između ostalog i zbog nepoznavanja početnih uslova, onda nije kontradiktorno pretpostaviti da su čestice nerazličive. To dovodi do situacije da kod sistema nelokalizovanih čestica – čestica koje se mogu slobodno kretati unutar date zapremine i razmjenjivati mjesta, permutacija koordinata i impulsa dviju čestica predstavlja isto mikrostanje. Za N čestica moguće je $N!$ permutacija, pa je broj mikrostanja $N!$ puta manji. Prema tome, izraz:

$$d\Gamma = \frac{d\mathcal{G}}{h^{3N}N!} = \frac{1}{h^{3N}N!}\prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i \tag{2.7}$$

predstavlja broj različitih mikrostanja u elementu zapremine $d\mathcal{G}$. Uz prethodne korekcije, 'sumirajući' po svim različitim mikrostanjima, normiranje funkcije raspodjele izvodi se na sljedeći način[6]:

$$\frac{1}{h^{3N}N!}\int_{6N}\cdots\int f(q,p,t)\prod_{i}^{3N} dq_i dp_i = 1, \tag{2.8}$$

[6]Statistička entropija definisana je preko funkcije raspodjele, i da nije uveden faktor $N!$ pri normiranju, entropija ne bi bila aditivna, što bi dovelo do tzv. Gibsovog paradoksa. Entropija sistema od $2N$ jednakih čestica, S_{2N}, bila bi veća od sume entropija dvaju jednakih podsistema od N čestica, $2S_N$, vidjeti npr. [8, 14]. Taj nedostatak uočio je Gibs, pa se dijeljenje sa $N!$ naziva Gibsov korekcioni faktor.

ili skraćeno zapisano kao:

$$\int_{\Gamma} f d\Gamma = 1. \tag{2.9}$$

Integraljenje je po cijelom faznom prostoru $\mathcal{G}$ ili ekvivalentno po svim mikrostanjima Γ. Funkcija raspodjele omogućava nalaženje srednjih vrijednosti fizičkih veličina. Ako je Φ neka opservabla, njena srednja vrijednost kao 'zbir' mogućih vrijednosti $\Phi(q,p)$ u svakom mikrostanju pomnoženih odgovarajućim vjerovatnoćama $dw = f(q,p,t)d\Gamma$, data je sa:

$$\langle \Phi \rangle = \int \Phi(q,p) f(q,p,t) d\Gamma, \tag{2.10}$$

i predstavlja srednju vrijednost po ansamblu. Primijetimo da je broj mikrostanja dat sa (2.7) bezdimenzionalan zahvaljujući Plankovoj konstanti (sama zapremina faznog prostora imala bi dimenziju dejstva na stepen $3N$), pa je dimenzija srednje vrijednosti fizičke veličine date prethodnim izrazom ista kao i same veličine, kao što i treba.

2.2.3 Liuvilov teorem

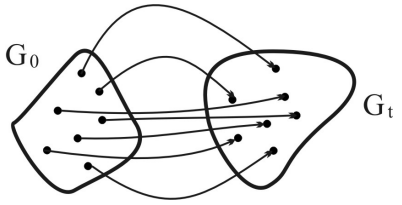
Posmatrajmo skup faznih tačaka koje se u početnom trenutku vremena nalaze u elementu $dq_0 dp_0$ faznog prostora. Svaka od ovih tačaka evoluira tokom vremena u skladu sa Hamiltonovim jednačinama i svojom faznom trajektorijom pređe u novi element $dq_t dp_t$ u trenutku t. Prema Liuvilovoj teoremi, element zapremine faznog prostora kojeg zauzima određeni skup reprezentativnih tačaka ne mijenja se tokom vremena duž fazne trajektorije tj. $dq_0 dp_0 = dq_t dp_t$. Teorema se pokazuje direktnom transformacijom elementa fazne zapremine, primjenom Hamiltonovih jednačina, kao u referenci [12]. Održava se i svaka konačna zapremina s obzirom na to da se održava svaki element ponaosob. Ako su se fazne tačke nalazile u oblastima G_0 i G_t (slika 2.2), zapremine ovih oblasti date su sa:

$$\mathcal{G}_0 = \int_{G_0} dq_0 dp_0 \quad \text{i} \quad \mathcal{G}_t = \int_{G_t} dq_t dp_t, \tag{2.11}$$

i prema Liuvilovoj teoremi, te zapremine su jednake:

$$\mathcal{G}_0 = \mathcal{G}_t. \tag{2.12}$$

Iz Liuvilove teoreme slijedi da se ni funkcija raspodjele ne mijenja duž fazne trajektorije (u literaturi se i to naziva Liuvilovom teoremom), što možemo lako



Slika 2.2: Evolucija faznih tačaka. Oblik oblasti koju su zauzele fazne tačke mijenja se tokom vremena, ali zapremina ne.

pokazati. Pretpostavimo da imamo $\mathcal{N}$ elemenata ansambla, tj. faznih tačaka. U trenutku vremena t_0 njih $d\mathcal{N}_0$ biće reprezentovano u nekom elementu fazne zapremine $d\mathcal{G}_0$ oko tačke (q_0, p_0), tj. $d\mathcal{N}_0 = \mathcal{N} f(q_0, p_0, t_0) d\mathcal{G}_0$. S obzirom na to da se fazne trajektorije ne sijeku i da fazne tačke ne mogu proći kroz graničnu oblast formiranu trajektorijama, u narednom trenutku t, te iste tačke (i nijedne druge) naći će se u elementu $d\mathcal{G}_t$. Broj faznih tačaka u elementu $d\mathcal{G}_t$ dat je sa $d\mathcal{N}_t = \mathcal{N} f(q_t, p_t, t) d\mathcal{G}_t = d\mathcal{N}_0$. Kako je element fazne zapremine nepromijenjen, tj. $d\mathcal{G}_0 = d\mathcal{G}_t$, poređenjem izraza za $d\mathcal{N}_0$ vidimo da se ni funkcija raspodjele ne smije mijenjati sa vremenom duž fazne trajektorije, odnosno da je $f(q_0, p_0, t_0) = f(q_t, p_t, t)$. Da je funkcija raspodjela konstantna duž fazne trajektorije, možemo pokazati koristeći analogiju između faznog fluida i običnog fluida. Znamo da na kretanje tečnosti primjenjujemo jednačinu kontinuiteta, koja uopšteno proizlazi kao posljedica nekog zakona održanja. Kod tečnosti se održava masa djelića tečnosti, a u jednačini kontinuiteta figuriše gustina tečnosti ρ. Kod kretanja faznih tačaka ukupan broj faznih tačaka $\mathcal{N}$ održava se, a jednačina kontinuiteta može se napisati po gustini faznih tačaka – funkciji koja ima značenje broja faznih tačaka po jedinici zapremine faznog prostora i jednaka je $\mathcal{N} f$. S obzirom na to da je gustina faznih tačaka proporcionalna gustini vjerovatnoće, u jednačini kontinuiteta po gustini faznih tačaka konstantan faktor se pokrati i ostaje jednačina po gustini vjerovatnoće, čiji diferencijalni oblik jeste:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f \vec{v}) = 0. \tag{2.13}$$

Jednačina kontinuiteta izražava činjenicu da je vremenska promjena broja faznih tačaka unutar neke zapremine faznog prostora jednaka neto fluksu broja tačaka (razlici broja tačaka koje su ušle i onih koje su izašle u jedinici vremena) kroz površ koja omeđuje tu zapreminu. Kako unutar te zapremine nema ni izvora ni

ponora, promjena broja faznih tačaka, ako postoji, povlači da se u toj oblasti fazne tačke zgušnjavaju ili razrijeđuju.

U izrazu (2.13), $\nabla \cdot (f\vec{v})$ je divergencija vektora $f\vec{v}$, gdje je $\vec{v}$ vektor brzine strujanja faznih tačaka – vektor u $6N$-dimenzionalnom faznom prostoru čije komponente su vremenski izvodi $(\dot{q}_i, \dot{p}_i)$, $i = 1, \ldots, 3N$, svih koordinata faznog prostora, tj. koordinata i impulsa čestica. Analogno divergenciji vektora u trodimenzionalnom prostoru, gdje je za vektor $\vec{A}$ divergencija data sa $\nabla \cdot \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$, u $6N$-dimenzionalnom vektorskom prostoru divergencija vektora $f\vec{v}$ čije komponente su $(f\dot{q}_i, f\dot{p}_i)$, $i = 1, \ldots 3N$, data je sa:

$$\nabla \cdot (f\vec{v}) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial}{\partial q_i}(f\dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(f\dot{p}_i) \right), \tag{2.14}$$

što možemo napisati kao:

$$\nabla \cdot (f\vec{v}) = \underbrace{\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i}\dot{p}_i \right)}_{(\nabla f)\cdot\vec{v}} + f \underbrace{\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right)}_{(\nabla\cdot\vec{v})}. \tag{2.15}$$

Primjenom Hamiltonovih jednačina (2.1), uzimajući u obzir da parcijalni izvodi komutiraju, odmah slijedi da je drugi sabirak prethodnog izraza jednak nuli (divergencija brzine kretanja faznih tačaka jednaka je nuli). Imajući to u vidu, jednačina (2.13) poprima oblik:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i}\dot{p}_i \right) = 0. \tag{2.16}$$

Kako je $f = f\big(q_i(t), p_i(t), t\big)$, $i = 1, \ldots, 3N$, lijeva strana prethodne jednačine predstavlja totalni izvod[7] funkcije raspodjele po vremenu, pa slijedi:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i}\dot{p}_i \right) = 0. \tag{2.17}$$

Dakle, polazeći od zakona održanja broja faznih tačaka i jednačine kontinuiteta, pokazali smo da je gustina vjerovatnoće konstantna duž fazne trajektorije, kao

[7] Totalni izvod f po vremenu odnosi se na promjenu funkcije raspodjele duž fazne trajektorije, tj. u sistemu koji se kreće zajedno sa djelićem faznog fluida kroz fazni prostor. Parcijalni izvod f po vremenu odnosi se na promjenu f u jednoj datoj tački faznog prostora (jer se pri tom parcijalnom diferenciranju generalisane koordinate i impulsi smatraju konstantnim).

posljedica nulte divergencije brzine strujanja faznog fluida. Ovim vidimo da je fazni fluid nestišljiv, i da je njegovo kretanje analogno kretanju nestišljive tečnosti.

Jednačinu (2.16), primjenom Hamiltonovih jednačina (2.1), možemo napisati kao:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0, \tag{2.18}$$

ili

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\} = 0, \tag{2.19}$$

gdje izraz u vitičastoj zagradi predstavlja Poasonovu zagradu. Kako su Poasonove zagrade antisimetrične i vrijedi $\{f, H\} = -\{H, f\}$, jednačina (2.19) u ekvivalentnom obliku jeste:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \{H, f\}, \tag{2.20}$$

što predstavlja diferencijalnu Liuvilovu jednačinu i daje principijelnu mogućnost nalaženja funkcije raspodjele. Iako je jednačina jednako komplikovana kao i same Hamiltonove jednačine i ne može se riješiti po f, daje nam smjernicu u kom pravcu tražiti funkciju raspodjele. Kod sistema u termodinamičkoj ravnoteži makroskopski parametri ne smiju zavisiti od vremena, što znači da i srednje vrijednosti moraju biti vremenski konstantne. Primjenjujući Lajbnicovo integralno pravilo na izraz za srednju vrijednost (2.10), nalazimo:

$$\frac{d\langle\Phi\rangle}{dt} = \int \Phi(q,p)\frac{\partial f(q,p,t)}{\partial t} d\Gamma, \tag{2.21}$$

odakle slijedi da će srednja vrijednost biti konstantna, tj. $\frac{d\langle\Phi\rangle}{dt} = 0$, ako funkcija raspodjele ne zavisi eksplicitno od vremena. Prema tome za termodinamički ravnotežne sisteme mora biti:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0. \tag{2.22}$$

Odatle vidimo da pored toga što je funkcija raspodjele konstantna pri kretanju duž fazne trajektorije, kod termodinamički ravnotežnih sistema ona je konstantna u vremenu i u jednoj te istoj tački faznog prostora. Uz uslov (2.22), Liuvilova jednačina (2.20) pojednostavljuje se u:

$$\{H, f\} = \{f, H\} = 0, \tag{2.23}$$

što zapravo znači da je Poasonova zagrada funkcije raspodjele i hamiltonijana jednaka nuli. Prethodni uslov zadovoljava konstanta (nezavisna od generalisanih

koordinata i impulsa) kao i funkcije koje od generalisanih koordinata i impulsa zavise preko hamiltonijana. Odavde vidimo da funkcija raspodjele može biti oblika $f(q,p) = \text{const.}$ ili $f(q,p) = \mathcal{F}\Big(H(q,p)\Big)$. Štaviše, iz drugog izraza vidimo da za termodinamički ravnotežne sisteme ni hamiltonijan ne smije zavisiti eksplicitno od vremena, tj. da sistemi moraju biti konzervativni. Kod konzervativnih sistema, hamiltonijan tj. energija je konstanta kretanja. Dakle, svaka fazna tačka koja reprezentuje neki sistem konstantne energije opisuje faznu trajektoriju kojoj se pridružuje jedna funkcija raspodjele. Funkcija raspodjele konstantna je duž fazne trajektorije i može se izraziti preko hamiltonijana.

Uz funkciju raspodjele ravnotežnih ansambala, srednju vrijednost neke fizičke veličine određujemo kao:

$$\langle \Phi \rangle = \int \Phi(q,p) f(q,p) d\Gamma, \tag{2.24}$$

i tako izračunata srednja vrijednost po ansamblu i vremenska srednja vrijednost data sa (2.4)[8] jednake su:

$$\langle \Phi \rangle = \overline{\Phi}. \tag{2.25}$$

Izjednačavanje srednjih vrijednosti opravdano je ergodičkom hipotezom, prema kojoj će svaki sistem nakon dovoljno dugo vremena proći kroz svaku tačku ili dovoljno blizu svake tačke faznog prostora koja je u skladu sa makrostanjem razmatranog sistema (detaljnije o tome vidjeti u literaturi [12]). Time, umjesto da pratimo vremensku evoluciju jednog sistema, razmatramo ansambl sistema koji ta ista mikrostanja ostvare u jednom trenutku vremena. Kod potpuno izolovanih sistema energija je konstantna, dok se kod sistema u kontaktu sa okolinom (što mogu biti i podsistemi izolovanog sistema) promjena energije usljed interakcije zanemaruje u kraćem vremenskom intervalu[9]. Sistem u termalnom kontaktu sa okolinom predstavljen je mnoštvom konzervativnih sistema čiji su hamiltonijani istog oblika, ali se zbog različitih početnih vrijednosti međusobno brojno razlikuju. Svi sistemi iz ansambla su u istom termalnom kontaktu kao i razmatrani. Vrlo spore promjene energije usljed kontakta sa termostatom zanemarive su u kraćem

[8] Za sistem u stanju termodinamičke ravnoteže ova srednja vrijednost ne zavisi od početnog trenutka posmatranja, tj. mjerenja.

[9] Interakcija se zanemaruje u odnosu na energiju sistema datu hamiltonijanom, ali je upravo to interakcija koja dovodi do uspostavljanja termodinamičke ravnoteže, kao što ćemo vidjeti kasnije u okviru kanonskog ansambla.

vremenskom intervalu [15, 16]. Mnoštvo takvih sistema trenutno uzorkuje sva energijska stanja kroz koja tokom vremena prolazi razmatrani sistem.

Entropija je centralna veličina u statističkoj fizici, kao što je i u termodinamici. Dok je u termodinamici uvedena kao makroskopski parametar, u statističkoj fizici se daje njeno mikroskopsko tumačenje preko mjere broja mikrostanja kojima se realizuje dato makrostanje. U okviru teorije ansambala (za termodinamički ravnotežne sisteme), Gibs je definisao entropiju preko srednje vrijednosti logaritma funkcije raspodjele:

$$S = -k\langle \ln f \rangle, \tag{2.26}$$

gdje je k Bolcmanova konstanta. Primijenimo li izraz za srednju vrijednost (2.10), vidimo da funkcija raspodjele određuje entropiju na sljedeći način:

$$S = -k \int_{\Gamma} f \ln f d\Gamma \quad \text{gdje je} \quad d\Gamma = \frac{dpdq}{h^{3N} N!}. \tag{2.27}$$

Kako se funkcija raspodjele ne mijenja u vremenu, ne mijenja se ni entropija, u skladu sa tim da opisuje ravnotežne sisteme. Gibsova definicija entropije zadovoljava osobinu aditivnosti, prema kojoj je entropija podsistema koji slabo interaguju jednaka zbiru entropija tih podsistema, što se vrlo lako pokazuje. Pretpostavimo da imamo dva približno nezavisna podsistema većeg sistema, čije funkcije raspodjele su f_1 i f_2. Vjerovatnoća nekog mikrostanja cijelog sistema složen je događaj koji se sastoji od istovremene realizacije mikrostanja pojedinačnih podsistema i jednaka je proizvodu njihovih vjerovatnoća, tj. $dw = f d\Gamma = dw_1 dw_2$. Kako su vjerovatnoće pojedinačnih događaja određene sa $dw_1 = f_1 d\Gamma_1$ i $dw_2 = f_2 d\Gamma_2$, a $d\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma_2$, slijedi da se funkcija raspodjele f cijelog sistema može napisati kao $f = f_1 \cdot f_2$. Uz ovu konstataciju, prema (2.26) entropija cijelog sistema može se izraziti kao:

$$S = -k\langle \ln (f_1 f_2) \rangle = -k\langle \ln f_1 + \ln f_2 \rangle = S_1 + S_2, \tag{2.28}$$

gdje su $S_1 = -k\langle \ln f_1 \rangle$ i $S_2 = -k\langle \ln f_2 \rangle$ entropije podsistema.

Pored statističke definicije entropije, razmotrićemo i statističku definiciju pritiska. Do sada smo pretpostavljali da je hamiltonijan sistema funkcija isključivo dinamičkih varijabli – generalisanih koordinata i impulsa. Sada ćemo pretpostaviti da hamiltonijan zavisi i od vanjskih parametara, na primjer, zapremine. Naime, efekat zapremine u kojoj se čestice nalaze, uvrštava se u hamiltonijan kao potencijal

nekog vanjskog polja koji djeluje na čestice i koji je nula unutar posude, ali postaje vrlo velik ili beskonačno odbojan kada koordinata čestice ima vrijednost koja odgovara zidovima posude (što joj ne dozvoljava da se nađe van posude). Znači, pretpostavljamo da je $H = H\big(q(t), p(t), V(t)\big)$, i da se promjena zapremine u vremenu odvija vrlo sporo – kvazistatički, tako da sistem stigne da uspostavi ravnotežno stanje prije svake nove promjene zapremine. Promjena zapremine dovodi do promjene hamiltonijana:

$$\frac{dH}{dt} = \underbrace{\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i}\dot{p}_i \right)}_{=0} + \frac{\partial H}{\partial V}\frac{dV}{dt}, \tag{2.29}$$

a kako je sabirak u zagradi jednak nuli u skladu sa Hamiltonovim jednačinama (2.1), promjena hamiltonijana pojednostavljuje se u:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial V}\frac{dV}{dt}. \tag{2.30}$$

Usrednjavanjem po svim mikrostanjima, uzimajući u obzir da usrednjavanje po ansamblu i izvod u vremenu komutiraju $\langle \frac{dH}{dt} \rangle = \frac{d\langle H \rangle}{dt}$ (vidjeti, na primjer, referencu [12]), za infinitezimlno malu promjenu zapremine slijedi:

$$d\langle H \rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle dV. \tag{2.31}$$

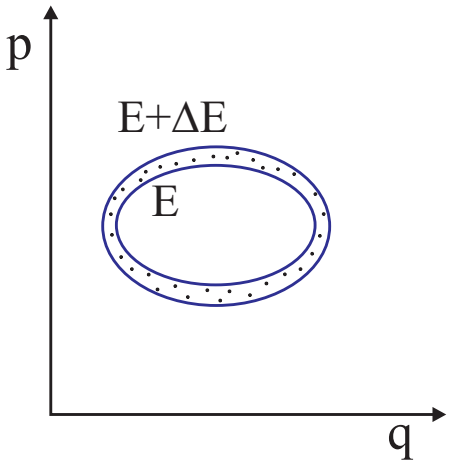
Pretpostavimo da između sistema i okoline nema razmjene energije u obliku toplote (da se promjena zapremine odvija i adijabatski uz kvazistatičnost), tako da je rad koji izvrši sistem pri ekspanziji jednak smanjenju energije:

$$\delta A = -d\langle H \rangle = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle dV. \tag{2.32}$$

Veličina $-\frac{\partial H}{\partial V}$ naziva se generalisana sila, a poređenjem sa termodinamičkim izrazom za rad $\delta A = pdV$, vidimo da je srednja vrijednost te mikroskopske veličine pritisak:

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle. \tag{2.33}$$

Definicija je primjenljiva i na sisteme koji nisu toplotno izolovani i uopšteno u bilo kom ansamblu.



Slika 2.3: Hiperpovrši konstantnih energija E i $E + \Delta E$ između kojih se nalaze moguća mikrostanja sistema mikrokanonskog ansambla.

2.3 Mikrokanonski ansambl

Ansambl sistema koji su potpuno izolovani od okoline – koji ne razmjenjuju sa okolinom ni čestice ni energiju (u obliku toplote ili rada), nalazi se u uslovima mikrokanonskog ansambla. Makrostanje ovakvih sistema zadato je sa tri konstantna makroskopsaka parametra: brojem čestica N, zapreminom V i energijom E, tj. (N, V, E). Jedna realizacija takvog sistema jeste gas zatvoren u posudu sa fiksnim, adijabatskim zidovima. S obzirom na to da je savršena izolacija praktično nemoguća, i da se pri svakom mjerenju javlja eksperimentalna greška, pretpostavlja se da je energija zadata u nekom uskom intervalu između E i $E + \Delta E$, gje je ΔE fiksno i takvo da je $\Delta E \ll E$. Ovom makrostanju odgovara beskonačan skup sistema (ansambl) različitih mikrostanja čije reprezentativne tačke zauzimaju dio faznog prostora između dviju hiperpovrši konstantnih energija datih sa E i $E + \Delta E$ (slika 2.3). Kako su sva mikrostanja gotovo jednake energije, jednako su vjerovatna, pa je funkcija raspodjele zadata sa:

$$f = \begin{cases} \text{const.} & \text{za} \quad E \leq H(p,q) \leq E + \Delta E, \\ 0 & \text{inače}, \end{cases} \tag{2.34}$$

gdje 'inače' znači u svim ostalim slučajevima, tj. kada je hamiltonijan izvan zadatog intervala. Ukupna vjerovatnoća da sistem bude reprezentovan nekom faznom tačkom jednaka je jedan, tj. $\int f(q,p) d\Gamma = 1$, pa uvrštavanjem prethodne

raspodjele u uslov normiranja slijedi:

$$\int\limits_{E\leq H\leq E+\Delta E} \text{const}\, d\Gamma = 1, \tag{2.35}$$

odakle nalazimo konstantu:

$$\text{const} = \frac{1}{\int\limits_{E\leq H\leq E+\Delta E} d\Gamma} = \frac{1}{\Delta\Gamma(E)} \quad \text{uz} \quad \Delta\Gamma(E) = \int\limits_{E\leq H\leq E+\Delta E} d\Gamma. \tag{2.36}$$

U prethodnom izrazu $\Delta\Gamma(E)$ je broj mikrostanja u sloju faznog prostora omeđenog hiperpovršima konstantne energije $H(p,q) = E$ i $H(p,q) = E + \Delta E$. Funkcija raspodjele data sa (2.34) uz konstantu određenu u 2.36 može se napisati kao:

$$f = \begin{cases} \dfrac{1}{\Delta\Gamma(E)} & \text{za} \quad E \leq H(p,q) \leq E + \Delta E, \\ 0 & \text{inače.} \end{cases} \tag{2.37}$$

U limesu kada $\Delta E \to 0$, funkciju raspodjele možemo izraziti preko Dirakove delta funkcije:

$$f = \frac{1}{\Omega(N,V,E)} \delta\left[H(p,q,V) - E\right], \tag{2.38}$$

gdje je normalizacioni faktor $\Omega(N,V,E)$ određen iz uslova $\int f(q,p)d\Gamma = 1$ jednak:

$$\Omega(N,V,E) = \int_\Gamma \delta\left[H(p,q,V) - E\right] d\Gamma. \tag{2.39}$$

Ako prethodni izraz pomnožimo sa dE i integralimo od minimalne energije, za koju zbog jednostavnosti pretpostavljamo da je nula, do zadate vrijednosti E, slijedi:

$$\begin{aligned} \int_0^E \Omega(N,V,E')dE' &= \int_0^E dE' \int_\Gamma \delta\left[H(p,q,V) - E'\right] d\Gamma \\ &= \int_\Gamma d\Gamma \int_0^E \delta\left[H(p,q,V) - E'\right] dE', \end{aligned} \tag{2.40}$$

gdje smo sa E' označili tekuću vrijednost energije. Uzmemo li u obzir parnost i integralnu osobinu delta funkcije:

$$\int_0^E \delta\left[H - E'\right] dE' = \int_0^E \delta\left[E' - H\right] dE' = \begin{cases} 1, & 0 \leq H \leq E \\ 0, & H > E. \end{cases} \tag{2.41}$$

integral (2.40) postaje:

$$\int_0^E \Omega(N,V,E')dE' = \int_{0\leq H\leq E} d\Gamma = \Gamma(N,V,E). \tag{2.42}$$

Dakle, integral od $\Omega(N,V,E)$ po svim energijama daje broj mikrostanja u zapremini faznog prostora omeđenoj hiperpovrši konstantne energije E, pa je $\Omega(N,V,E)$ gustina mikrostanja – broj mikrostanja po jediničnom intervalu energije. Gustina mikrostanja se na osnovu prethodnog izraza može izraziti kao:

$$\Omega(N,V,E) = \frac{\partial\Gamma(E,N,V)}{\partial E}, \tag{2.43}$$

a kako je

$$\Delta\Gamma(E,N,V) = \frac{\partial\Gamma(E,N,V)}{\partial E}\Delta E, \tag{2.44}$$

uz (2.43), broj mikrostanja u faznoj ljusci izražen preko gustine stanja je:

$$\Delta\Gamma(E,N,V) = \Omega(N,V,E)\Delta E. \tag{2.45}$$

Na osnovu statističke definicije entropije date sa (2.27), uz funkciju raspodjele (2.37), nalazimo entropiju u mikrokanonskom ansamblu:

$$S = -k\int_{E\leq H\leq E+\Delta E} \frac{1}{\Delta\Gamma(E)}\ln\left(\frac{1}{\Delta\Gamma(E)}\right)d\Gamma \tag{2.46}$$

$$= -k\frac{1}{\Delta\Gamma(E)}\ln\left(\frac{1}{\Delta\Gamma(E)}\right)\int_{E\leq H\leq E+\Delta E} d\Gamma, \tag{2.47}$$

gdje smo u drugom redu uzeli u obzir da $\Delta\Gamma(E)$ ne zavisi od generalisanih koordinata i impulsa i da može ići ispred integrala kao konstanta. Posljednji integral jednak je $\Delta\Gamma(E)$, pa konačno za entropiju dobijamo:

$$S(N,V,E) = k\ln\Delta\Gamma(N,V,E). \tag{2.48}$$

Vidimo da je entropija proporcionalna logaritmu broja mikrostanja kojima se realizuje dato makrostanje konstantnog broja čestica, zapremine i energije (N,V,E). To je čuveni izraz, koji je Bolcman predložio ranije, oko 1870. godine, pri razmatranju kinetičke teorije gasova. U to vrijeme atomistička struktura materije još uvijek nije bila prihvaćena i potvrđena, a formula je, zahvaljujući Planku, ušla u primjenu. Formula je od velike važnosti jer povezuje entropiju sa mikroskopskim svojstvima

sistema. U termodinamici, entropija je definisana preko redukovane količine toplote, a toplota je vezana za haotično, termalno kretanje molekula. Apsorpcijom toplote povećava se termalno kretanje, a time i broj mikrostanja. Statistička definicija direktno povezuje entropiju sa brojem mikrostanja. Svaki sistem spontano prelazi u stanje veće entropije – vjerovatnije stanje, koje se realizuje sa većim brojem mikrostanja. Kako se izolovan sistem sa jednakom vjerovatnoćom može naći u bilo kom od mnoštva ekvivalentnih mikrostanja (jednake energije), naše poznavanje sistema je toliko manje što je broj mikrostanja veći. U skladu sa tim kažemo da je neuređenost veća. Za makrostanja koja su realizovana sa samo jednim mikrostanjem ($\Delta\Gamma = 1$) entropija je jednaka nuli, a uređenost je maksimalna. Takvu situaciju imamo kod većine sistema pri temperaturi bliskoj apsolutnoj nuli.

Određivanje broja mikrostanja između dvije hiperpovrši u opštem slučaju nije jednostavno, pa se umjesto formule (2.48) koristi jednostavniji izraz. Naime, u prostoru velike dimenzije (kod sistema koje razmatramo u statističkoj fizici dimenzija prostora je reda veličine Avogadrovog broja), sva zapremina je koncentrisana u sloju oko površine, što je pokazano u Dodatku B, pa je zapremina sfernog sloja praktično jednaka cijeloj zapremini omeđenoj hiperpovrši konstantne energije E. To onda znači da je $\Delta\Gamma(N,V,E) \approx \Gamma(N,V,E)$. Uz tu konstataciju, entropija u mikrokanonskom ansamblu može se odrediti na osnovu izraza[10]:

$$S(N,V,E) = k \ln \Delta\Gamma(E) \approx k \ln \Gamma(E). \tag{2.49}$$

U praktičnim proračunima drugi izraz primjenjuje se najčešće, jer je puno lakše odrediti cijelu zapreminu nego zapreminu sloja u faznom prostoru.

Preko gustine stanja, entropija se određuje iz relacije (2.45), a pokazuje se [8], da kod tzv. normalnih sistema[11] vrijedi i sljedeći približan izraz:

$$S(N,V,E) = k \ln \big(\Omega(E)\Delta E\big) \approx k \ln \Omega(E). \tag{2.50}$$

2.3.1 Termodinamičke relacije prema mikrokanonskom ansamblu

Da bismo našli vezu između pritiska i entropije, koja se može uspostaviti na osnovu statističkih definicija tih veličina, poći ćemo od entropije izražene preko

[10] Konzistentnost ta dva izraza detaljno je razmatrana u referenci [18].

[11] Kod normalnih sistema broj mikrostanja $\Delta\Gamma(E)$ povećava se eksponencijalno sa brojem čestica N za $N \gg 1$, tj. po relaciji $\Delta\Gamma(E) \sim e^{N\mathcal{F}(\frac{E}{N},\frac{V}{N})}$. U tom slučaju entropija po čestici ostaje konačna kad $N \to \infty$, što vrijedi za sve uobičajene sisteme.

gustine stanja, date izrazima u (2.50). Koristićemo $S(N,V,E) = k\ln\Omega(E)$, ali iste relacije se izvode i u slučaju prvog izraza s obzirom na to da je ΔE konstantno, tj. neovisno o E. Diferenciraćemo entropiju po zapremini pri stalnoj energiji i broju čestica (N ćemo izostavljati iz izraza za S zbog lakšeg pisanja):

$$\frac{\partial S(E,V)}{\partial V} = k\frac{\partial \ln\Omega(E,V)}{\partial V} = \frac{k}{\Omega}\frac{\partial\Omega(E,V)}{\partial V}. \tag{2.51}$$

Uzmemo li sada u obzir izraz (2.43) i promijenimo li redosljed diferenciranja, slijedi:

$$\frac{\partial S(E,V)}{\partial V} = \frac{k}{\Omega}\frac{\partial}{\partial E}\frac{\partial\Gamma(E,V)}{\partial V}. \tag{2.52}$$

Zapremina faznog prostora (tj. broj mikrostanja) koja se pojavljuje u (2.42) može se napisati preko Hevisajdove step (Θ) funkcije :

$$\Gamma(N,V,E) = \int_{H\leq E} d\Gamma = \int_\Gamma \Theta\Big[E - H(p,q,V)\Big]d\Gamma, \tag{2.53}$$

gdje za Θ funkciju, na osnovu njene definicije i osobine da je $\Theta(-x) = 1-\Theta(x)$ vrijedi:

$$\Theta\left(E-H\right) = \begin{cases} 1, & H < E \\ 0, & H > E. \end{cases} \tag{2.54}$$

Uz (2.53) i činjenicu da je izvod step funkcije Dirakova delta funkcija, parcijalni izvod (2.52) može se napisati kao:

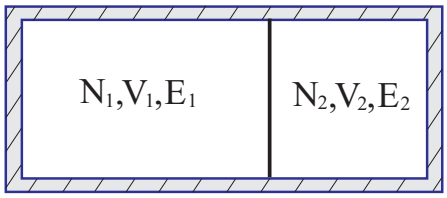
$$\begin{aligned} \frac{\partial S(E,V)}{\partial V} &= \frac{k}{\Omega}\frac{\partial}{\partial E}\int_\Gamma \delta\Big[E-H(p,q,V)\Big]\left(-\frac{\partial H}{\partial V}\right)d\Gamma \\ &= \frac{k}{\Omega}\frac{\partial}{\partial E}\Bigg(\Omega\underbrace{\int_\Gamma \frac{1}{\Omega}\delta\Big[E-H(p,q,V)\Big]\left(-\frac{\partial H}{\partial V}\right)d\Gamma}_{\langle -\frac{\partial H}{\partial V}\rangle}\Bigg), \end{aligned} \tag{2.55}$$

gdje izraz dat integralom predstavlja srednju vrijednost od $-\frac{\partial H}{\partial V}$ po definiciji (2.24) uz korištenje funkcije raspodjele (2.38), i jednak je pritisku prema (2.33). Uz to se prethodni izraz može napisati kao:

$$\frac{\partial S(E,V)}{\partial V} = \frac{k}{\Omega}\frac{\partial}{\partial E}\left(\Omega p\right) = k\frac{p}{\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial E} + k\frac{\partial p}{\partial E}, \tag{2.56}$$

gdje prvi sabirak sa desne strane transformišemo u $k\frac{p}{\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial E} = kp\frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega = p\frac{\partial S}{\partial E}$, odakle dobijamo:

$$\frac{\partial S(E,V)}{\partial V} = p\frac{\partial S}{\partial E} + k\frac{\partial p}{\partial E}. \tag{2.57}$$



Slika 2.4: Proces uspostavljanja termodinamičke ravnoteže. Dva sistema od kojih je svaki ponaosob bio u termodinamičkoj ravnoteži dovedena su u međusobni kontakt. Energije sistema E_1 i E_2 preraspodjeljuju se uz uslov da zbir energija ostaje konstantan, dok se ne uspostavi novo ravnotežno stanje sa energijama E_1^0 i E_2^0.

Kako je je p intenzivna veličina, a E ekstenzivna, drugi sabirak opada sa brojem čestica kao $\frac{1}{N}$, i u limesu $N \to \infty$ može se zanemariti u odnosu na prvi. Konačno, tražena relacija je oblika:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} = p\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}, \tag{2.58}$$

a povezuje parcijalne izvode entropije po energiji i zapremini sa pritiskom.

Izvešćemo još jednu relaciju razmatranjem uslova termodinamičke ravnoteže. Pretpostavimo da imamo dva sistema $\mathcal{S}_1$ i $\mathcal{S}_2$, koji su mehanički i toplotno izolovani od okoline, te se svaki ponaosob nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže sa fiksnim brojem čestica, fiksnom zapreminom i fiksnom energijom. Dovedimo sada ove sisteme u međusobni kontakt na taj način da dodirnu stranu sistema zamijenimo toplotno provodnim zidom, kao što je ilustrovano na slici 2.4. Sistemi će razmjenom toplote uspostaviti novo ravnotežno stanje u kojem će broj čestica i zapremina svakog od sistema biti nepromijenjeni, ali će se energija svakog od sistema promijeniti. Tokom uspostavljanja ravnoteže energije E_1 i E_2 varijabilne su funkcije koje zadovoljavaju uslov konstantnosti ukupne energije:

$$E_0 = E_1 + E_2 = \text{const.}, \tag{2.59}$$

gdje smo malu interakciju koja postoji između sistema zanemarili u odnosu na njihove pojedinačne energije. Ta interakcija se odvija preko površine u kontaktu, i znatno je manja od energije sistema koja zavisi od svih čestica u zapremini. Međutim, iako je zanemariva u odnosu na energije razmatranih sistema, bitna je uopšteno, jer se preko nje razmjenjuje energija i uspostavlja termodinamička

ravnoteža. Ako se u nekom trenutku vremena sistem $\mathcal{S}_1$ nalazi u nekom od mikrostanja sa energijom E_1, onda se $\mathcal{S}_2$ nalazi u nekom od mikrostanja sa energijom $E_2 = E - E_1$. Neka su brojevi mikrostanja sa tim energijama jednaki $\Delta\Gamma_1(N_1, V_1, E_1) \equiv \Delta\Gamma_1(E_1)$ i $\Delta\Gamma_2(N_2, V_2, E_2) \equiv \Delta\Gamma_2(E_2)$ za $\mathcal{S}_1$ i $\mathcal{S}_2$, respektivno. Kombinovanje svakog mikrostanja sistema $\mathcal{S}_1$ sa svakim mikrostanjem sistema $\mathcal{S}_2$ daje jedno mikrostanje kompozitnog sistema. Znači, u svakom trenutku vremena kompozitni sistem se sa jednakom vjerovatnoćom može naći u bilo kom mikrostanju iz skupa:

$$\Delta\Gamma_0 = \Delta\Gamma_0(E_0, E_1) = \Delta\Gamma_1(E_1)\Delta\Gamma_2(E_2). \tag{2.60}$$

Funkcija $\Delta\Gamma_1(E_1)$ pozitivna je, rastuća funkcija od E_1, dok je $\Delta\Gamma_1(E_2) = \Delta\Gamma_1(E - E_1)$ pozitivna, opadajuća funkcija od E_1. Njihov proizvod ima maksimum pri nekoj vrijednosti te energije, koju ćmo označiti sa $\widetilde{E}_1$. Prelaz u termodinamički ravnotežno stanje jeste prelaz u najvjerovatnije stanje koje se realizuje sa najvećim brojem mikrostanja za zadatu energiju. Pri uspostavljanju termodinamičke ravnoteže, E_1 će se mijenjati dok ne postigne ravnotežnu vrijednost $\widetilde{E}_1$, koja je ujedno i najvjerovatnija vrijednost. Najvjerovatnijoj vrijednosti energije odgovara maksimalno $\Delta\Gamma_0$, što znači da će i entropija kompozitnog sistema:

$$S_0(E_0, E_1) = k \ln \Delta\Gamma_0(E_0, E_1) = k \ln \Delta\Gamma_1 + k \ln \Delta\Gamma_2 \tag{2.61}$$

biti maksimalna. Energiju $\widetilde{E}_1$ određujemo iz uslova da je parcijalni izvod od S_0 po E_1 pri konstantnim ostalim parametrima jednak nuli, pa iz (2.61) dobijamo:

$$\frac{\partial S_0}{\partial E_1} = k\frac{\partial \ln \Delta\Gamma_1}{\partial E_1} + k\frac{\partial \ln \Delta\Gamma_2}{\partial E_2}\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0. \tag{2.62}$$

Kako je $\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$, prethodni uslov postaje:

$$\left.\frac{\partial k \ln \Delta\Gamma_1(E_1)}{\partial E_1}\right|_{E_1=\widetilde{E}_1} = \left.\frac{\partial k \ln \Delta\Gamma_2(E_2)}{\partial E_2}\right|_{E_2=\widetilde{E}_2}, \tag{2.63}$$

gdje je sa $\widetilde{E}_2$ označena ravnotežna energija sistema $\mathcal{S}_2$, koja je jednaka $E_0 - \widetilde{E}_1$. Dakle, u ravnotežnom stanju mora da vrijedi:

$$\left(\frac{\partial k \ln \Delta\Gamma_1(\widetilde{E}_1)}{\partial \widetilde{E}_1}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial k \ln \Delta\Gamma_2(\widetilde{E}_2)}{\partial \widetilde{E}_2}\right)_{N,V}, \tag{2.64}$$

odakle vidimo da je nakon uspostavljanja termodinamičke ravnoteže između sistema u termalnom kontaktu, neka funkcija ravnotežnih parametara jednog sistema

jednaka nekoj funkciji ravnotežnih parametara drugog sistema. Da bismo identifikovali veličine koje se pojavljuju u relaciji (2.64), napomenućemo da iako neke veličine mogu biti drugačije definisane u statističkoj fizici u odnosu na termodinamiku (na primjer pritisak i entropija), relacije koje povezuju fizičke veličine moraju biti iste. Pri razmatranju nultog zakona termodinamike u odjeljku 1.2, pokazali smo da sistemi u termodinamičkoj ravnoteži imaju jednake temperature. Ovo dovodi do toga da veličine na lijevoj i desnoj strani jednakosti (2.64) koje karakterišu dva sistema u toplotnoj ravnoteži moraju biti neke funkcije temperature. Pored toga, u odjeljku 1.5, našli smo da je temperatura određena parcijalnim izvodom unutrašnje energije po entropiji i da je data prvom relacijom u (1.65). Ako tu relaciju invertujemo, slijedi da je $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}$, odakle vidimo da je u jednakosti (2.63) ravnotežna energija svakog od sistema jednaka unutrašnjoj energiji, da $k \ln \Delta\Gamma_1(\widetilde{E}_1)$ i $k \ln \Delta\Gamma_2(\widetilde{E}_2)$ predstavljaju entropije ravnotežnih stanja, te da zajednički parametar predstavlja inverznu temperaturu $\frac{1}{\widetilde{T}}$.

Nakon što je uspostavljena ravnoteža sistema $\mathcal{S}_1$ i $\mathcal{S}_2$, kompozitni sistem možemo smatrati termodinamički ravnotežnim sistemom u makrostanju određenim sa E, N i V, u kome je veza između entropije, energije i temperature data sa:

$$\left(\frac{\partial S(N,V,E)}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}. \tag{2.65}$$

Ako se promijene varijable i makrostanje, prethodna relacija vrijedi u svakom novom ravnotežnom stanju.

Kombinujući izraze (2.58) i (2.65), dobijamo još jedan:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} = \frac{P}{T}, \tag{2.66}$$

koji uz (2.65) omogućava da se iz mikrokanonske entropije $S(N,V,E)$ nađu sve ostale termodinamičke veličine, kao što ćemo vidjeti u narednom primjeru.

2.3.2 Primjena mikrokanonskog ansambla: idealan gas

Idealan gas je možda najjednostavniji i najizučavaniji termodinamički sistem, koji će kroz ovu knjigu poslužiti kao probni sistem na kojem ćemo testirati teorije. Iako se molekuli idealnog gasa stalno sudaraju (trenutno interaguju), što je neophodno za uspostavljanje termodinamičke ravnoteže[12], njihovu potencijalnu energiju

[12]Molekuli se neprekidno haotično kreću i sudaraju međusobno, kao i sa zidovima posude. Pri svakom sudaru mijenjaju pravac i intenzitet brzine i razmjenjuju energiju. U ravnotežnom stanju

interakcije zanemarujemo u odnosu na kinetičku. To je opravdano ako je gas razrijeđen pa su interakcije slabe i/ili je temperatura visoka pa je kinetička energija velika. Pretpostavimo da imamo N molekula idealnog gasa koji se nalaze u posudi zapremine V. Posuda je adijabatskim zidovima izolovana od okoline tako da molekuli imaju stalnu energiju koncentrisanu oko neke fiksne energije E. Na takav sistem primijenićemo teoriju razvijenu u okviru mikrokanonskog ansambla i odrediti faznu zapreminu omeđenu hiperpovrši konstantne energije E, entropiju, unutrašnju energiju (kaloričku jednačinu stanja) i pritisak (termičku jednačinu stanja). Polazimo od hamiltonijana jednakog ukupnoj kinetičkoj energiji molekula:

$$H = \sum_i \epsilon_i = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}. \tag{2.67}$$

Fazna zapremina $\Gamma(N, V, E)$ data jednačinom 2.42 može se napisati kao:

$$\Gamma = \int\limits_{\sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} \leq E} d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \int\limits_{\sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^{\,2} \leq 2mE} \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{p}_i d^3\vec{r}_i, \tag{2.68}$$

gdje smo element fazne zapremine izrazili u Dekartovim koordinatama, u kojima je $d^3\vec{p}_i = dp_{xi}dp_{yi}dp_{zi}$ i $d^3\vec{r}_i = dx_i dy_i dz_i$. Kako Hamiltonijan ne nameće ograničenja na koordinate (potencijal zidova nije sadržan eksplicitno u Hamiltonijanu datom sa (2.67), već se podrazumijeva da su molekuli slobodni unutar posude zapremine V i da ne mogu biti izvan nje), razdvojićemo fazni prostor na koordinatni i impulsni, pa integraliti po koordinatama unutar zapremine V:

$$\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\int\limits_{\sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^{\,2} \leq 2mE} \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{p}_i \right) \prod_{i=1}^{N} \int_V d^3\vec{r}_i, \tag{2.69}$$

nakon čega dobijamo:

$$\Gamma = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int\limits_{\sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^{\,2} \leq 2mE} \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{p}_i. \tag{2.70}$$

sudari su elastični, tako da pri svakom sudaru ukupna kinetička energija ostaje konstantna. Međutim, ako su zidovi posude na različitoj temperaturi, sudari molekula sa njima su neelastični. Na taj način uspostavlja se termodinamička ravnoteža i stacionarna raspodjela molekula po brzinama koju ćemo razmotriti u odjeljku 2.4.

Uzeli smo u obzir da je svaki od integrala $\int_V d^3\vec{r}_i = \int_V dx_i dy_i dz_i$ jednak zapremini V u kojoj se molekuli nalaze. Oblast integracije u impulsnom prostoru određena je uslovom $0 \leq \sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^{\,2} \leq \left(\sqrt{2mE}\right)^2$, a kako $\sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^{\,2} = \left(\sqrt{2mE}\right)^2$ predstavlja jednačinu hipersfere radijusa $\sqrt{2mE}$ u $3N$-dimenzionalnom prostoru, integral po impulsnom prostoru predstavlja zapreminu hiperlopte radijusa $\sqrt{2mE}$ u $3N$-dimenzionalnom prostoru. Ova zapremina je, prema izrazu (B.10) u dodatku B, jednaka:

$$V_{3N}\left(\sqrt{2mE}\right) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}\left(2mE\right)^{\frac{3N}{2}}, \tag{2.71}$$

pa fazna zapremina data sa (2.70) postaje:

$$\Gamma = \frac{V^N \pi^{\frac{3N}{2}} \left(2mE\right)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N} N! \Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}. \tag{2.72}$$

Primijenićemo sada približan izraz[13] $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$ i rekurentnu relaciju za Γ-funkciju $\Gamma(n+1) = n!$, gdje je n prirodni broj. Ako je N paran broj, $\frac{3N}{2}+1$ je prirodni broj i primjenom prethodne rekurentne relacije imamo da je $\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right) = \left(\frac{3N}{2}\right)!$. Ako je N neparan broj, a pretpostavljamo velik, doda se jedna čestica pa je argument Γ funkcije opet prirodni broj i ista relacija se može primijeniti. Prema tome, $\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)$ napisaćemo kao $\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right) \approx \left(\frac{3N}{2e}\right)^{\frac{3N}{2}}$. Uz ovu aproksimaciju, (2.72) se može izraziti kao:

$$\Gamma = \left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}}\right]^N. \tag{2.73}$$

Iz fazne zapremine, primjenom izraza (2.49), nalazimo entropiju:

$$\begin{aligned} S &= Nk \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}}\right] \\ &= Nk\left\{\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \frac{5}{2}\right\}, \end{aligned} \tag{2.74}$$

a odatle, parcijalnim diferenciranjem po energiji nalazimo inverznu temperaturu, kao što slijedi iz (2.65):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{3Nk}{2E} = \frac{1}{T}. \tag{2.75}$$

[13] Izraz sadži vodeći faktor tačnijeg izraza za N-faktorijel datog Stirlingovom formulom $N! \sim \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}$.

Prethodni izraz daje energiju idealnog gasa u funkciji temperature, tj. kaloričku jednačinu stanja:

$$E = \frac{3}{2}NkT. \tag{2.76}$$

Parcijalnim diferenciranjem entropije (2.74) po zapremini slijedi:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} = \frac{Nk}{V}, \tag{2.77}$$

što je prema (2.66) jednako $\frac{p}{T}$, odakle nalazimo termičku jednačinu stanja:

$$pV = NkT. \tag{2.78}$$

Preostaje još da, kao što je uobičajeno, izrazimo entropiju preko temperature i zapremine. Uvrstimo li energiju datu sa (2.76) u (2.74), dobijamo:

$$S = Nk\left\{\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \frac{5}{2}\right\}, \tag{2.79}$$

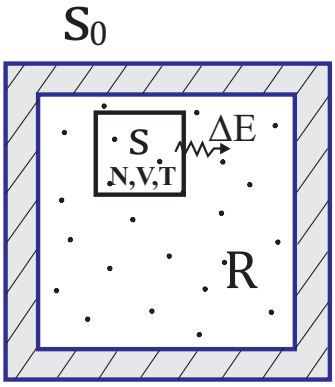
što predstavlja Sakur–Tetrodeovu formulu za entropiju klasičnog idealnog gasa. Uvedimo sada jednu veličinu definisanu sa $\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}$, koju nazivamo termalna talasna dužina, i koja je kod sistema dobro opisanih klasičnom statističkom fizikom znatno manja od srednjeg rastojanja između čestica. Uz λ_T, Sakur–Tetrodeova formula za entropiju postaje:

$$S = Nk\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V}{N\lambda_T^3}\right]. \tag{2.80}$$

Kako su λ_T i V/N intenzivne veličine, cijela uglata zagrada je intenzivna, pa je entropija proporcionalna broju čestica, tj. ekstenzivna, kao što i treba da bude. Napomenimo da entropija ne bi bila ekstenzivna da pri normiranju funkcije raspodjele nismo uvrstili $N!$.

2.4 Kanonski ansambl

U mikrokaonskom ansamblu razmatraju se sistemi koji su potpuno izolovani od okoline (zatvoreni, mehanički i toplotno izolovani), i prema tome imaju fiksnu energiju. Međutim, energija se direktno ne mjeri u eksperimentu, već se mjeri temperatura. Zato je realnija pretpostavka da sistemi razmjenjuju energiju (u



Slika 2.5: Sistem $\mathcal{S}$ u kontaktu sa rezervoarom sa kojim razmjenjuje energiju na stalnoj temperaturi. Sistem i rezervoar čine nadsistem $\mathcal{S}_0$ koji je potpuno izolovan od okoline. Makroskopsko stanje sistema zadato je parametrima (N, V, T).

obliku toplote) sa okolinom sa kojom su u toplotnoj ravnoteži na temperaturi T. Okolina ima ulogu rezervoara (termostata) – sistema sa vrlo velikim toplotnim kapacitetom (vrlo velikim brojem čestica u poređenju sa rzmatranim sistemom), tako da razmjena toplote ne mijenja njegovu temperaturu. Prethodno opisani sistemi nalaze se u uslovima kanonskog ansambla, a njihovo makrostanje zadato je fiksnim brojem čestica N, fiksnom zapreminom V i fiksnom temperaturom T, tj. sa (N, V, T).

2.4.1 Gibsov teorem

Prema Gibsu, funkcija raspodjele sistema u uslovima kanonskog ansambla data je sa:

$$f(q,p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}, \tag{2.81}$$

gdje je β modul raspodjele, a Z bezdimenzionalna normalizaciona konstanta. Modul raspodjele određen je Bolcmanovom konstantom i apsolutnom temperaturom kao $\beta = 1/kT$. Iz uslova normiranosti $\int_\Gamma f(q,p)d\Gamma = 1$ slijedi:

$$Z = \int_\Gamma e^{-\beta H} d\Gamma, \tag{2.82}$$

pa se Z naziva još i statističkom sumom ili particionom funkcijom i predstavlja 'sumu' (integral u klasičnoj statističkoj fizici) tzv. Bolcmanovog faktora $e^{-\beta H}$ po faznom prostoru. Statistička suma centralna je veličina statističke fizike iz koje se određuju sve termodinamičke funkcije, kao što ćemo dalje vidjeti.

Kanonska raspodjela data izrazom (2.81) može se izvesti na osnovu zadatih uslova kanonskog ansambla. Pretpostavimo da imamo sistem $\mathcal{S}_0$ stalnog broja čestica N_0, stalne zapremine V_0 i stalne energije E_0, koji se, prema tome, nalazi u uslovima mikrokanonskog ansambla. Uočimo jedan njegov podsistem $\mathcal{S}$, koji ima stalan broj čestica N i zapreminu V, ali razmjenjuje energiju sa ostatkom sistema, koji ćemo označiti sa $\mathcal{R}$ (slika 2.5). Sistem $\mathcal{R}$ je rezervoar za sistem $\mathcal{S}$.

Hamiltonijan kompozitnog sistema (nadsistema) $\mathcal{S}_0$, tj. njegova energija, može se napisati kao zbir energije sistema $\mathcal{S}$, energije rezervoara i njihove interakcije:

$$H_0(q,p,q_R,p_R) = \underbrace{H(q,p)}_{\text{hamil. sist. S}} + \underbrace{H_R(q_R,p_R)}_{\text{hamilt. rezerv.}} + H_{\text{int}}. \tag{2.83}$$

Kako se interakcija odvija preko molekula na graničnoj površini sistema $\mathcal{S}$, znatno je manja od energije tog sistema[14] (a pogotovo rezervoara), i u odnosu na nju se može zanemariti. Tako je konstantna energija nadsistema jednaka zbiru energija podsistema koje mogu da fluktuiraju:

$$H_0(q,p,q_R,p_R) \approx H(q,p) + H_R(q_R,p_R), \tag{2.84}$$

pri čemu je $H \ll H_R$. Nadsistem $\mathcal{S}_0$ nalazi se u uslovima mikrokanonskog ansambla, pa je njegova funkcija raspodjele, prema (2.36), data sa:

$$f_0(q,p,q_R,p_R) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\Gamma_0(E_0)} & \text{za} \quad E_0 \le H + H_R \le E_0 + \Delta E_0, \\ 0 & \text{inače}, \end{cases} \tag{2.85}$$

gdje je E_0 fiksna, zadata vrijednost energije. Vjerovatnoća da se $\mathcal{S}_0$ nađe u određenom mikrostanju oko tačke $(q_0,p_0) = (q,p,q_R,p_R)$ u elementu $d\Gamma_0$, može se izraziti kao:

$$dw_0(q,p,q_R,p_R) = f_0(q,p,q_R,p_R)d\Gamma_0 = f_0(q,p,q_R,p_R)d\Gamma d\Gamma_R, \tag{2.86}$$

[14] Energija sistema $\mathcal{S}$ zapreminska je energija – proporcionalna je broju svih molekula u zapremini i stoga je, kod sistema sa $N \gg 1$, znatno veća od energije kojom molekuli na površini interaguju sa rezervoarom. Molekularne sile interakcije relativno brzo opadaju sa rastojanjem, tako da je samo manji broj molekula oko površine odgovoran za tu interakciju. Međutim, kao što smo već napomenuli u odjeljku 2.3.1, iako je energija interakcije slaba i zanemariva u poređenju sa energijom sistema i rezervoara, ona je neophodna za uspostavljanje termodinamičke ravnoteže između njih.

gdje smo element $d\Gamma_0$ napisali kao proizvod $d\Gamma d\Gamma_R$, što je moguće jer je element zapremine poizvod diferencijala svih 'koordinata'. Vjerovatnoća da se sistem $\mathcal{S}$ nađe u određenom mikrostanju, bez obzira na mikrostanje rezervoara, dobija se integraljenjem prethodnog izraza po svim koordinatama i impulsima koje se odnose na rezervoar:

$$dw(q,p) = \int_{q_R,p_R} dw_0(q,p,q_R,p_R) = \int_{\Gamma_R} f_0(q,p,q_R,p_R) d\Gamma d\Gamma_R \tag{2.87}$$

ili

$$dw(q,p) = \Big(\int_{\Gamma_R} f_0(q,p,q_R,p_R) d\Gamma_R \Big) d\Gamma. \tag{2.88}$$

Kako je vjerovatnoća da se sistem $\mathcal{S}$ nađe u određenom mikrostanju data sa $dw(q,p) = f(q,p)d\Gamma$, poređenjem sa prethodnim izrazom vidimo da je funkcija raspodjele f data sa:

$$f(q,p) = \int_{\Gamma_R} f_0(q,p,q_R,p_R) d\Gamma_R. \tag{2.89}$$

Uvrštavanjem f_0 iz (2.85), vodeći računa da odatle slijede granice integraljenja po faznom prostoru rezervoara kao $E_0 - H \leq H_R \leq E_0 - H + \Delta E_0$, nalazimo:

$$f(q,p) = \frac{1}{\Delta\Gamma_0(E_0)} \int\limits_{E_0 - H \leq H_R \leq E_0 - H + \Delta E_0} d\Gamma_R. \tag{2.90}$$

Integral daje zapreminu sloja u faznom prostoru omeđenog hiperpovršima konstantne energije $E_0 - H$ i $E_0 - H + \Delta E_0$, koju označavamo sa $\Delta\Gamma_R(E_0 - H)$, pa je funkcija raspodjele sistema $\mathcal{S}$ jednaka[15]:

$$f(p,q) = \frac{\Delta\Gamma_R(E_0 - H)}{\Delta\Gamma_0(E_0)}\,. \tag{2.91}$$

Kako je nadsistem $\mathcal{S}_0$ u uslovima mikrokanonskog ansambla, njegova entropija data je sa $S_0(E_0) = k \ln \Delta\Gamma_0$. Energija koju rezervoar razmjenjuje sa sistemom $\mathcal{S}$ može se zanemariti u odnosu na energiju rezervoara, pa je i on u uslovima

[15] Funkciju raspodjele sistema $\mathcal{S}$ mogli smo direktno naći preko uslovne vjerovatnoće. Naime, vjerovatnoća da sistem $\mathcal{S}_0$ bude u proizvoljnom mikrostanju energije E_0 proizvod je vjerovatnoće da sistem $\mathcal{S}$ bude u proizvoljnom mikrostanju energije E i vjerovatnoće da $\mathcal{S}_R$ bude u mikrostanju energije $E_0 - E$. Kako su i nadsistem i rezervoar mikrokanonski sistemi, vjerovatnoće njihovih mikrostanja proporcionalne su sa $\frac{1}{\Delta\Gamma_0(E_0)}$ i $\frac{1}{\Delta\Gamma_R(E_0-H)}$, odakle se dobije funkcija raspodjele sistema $\mathcal{S}$.

mikrokanonskog ansambla, sa entropijom $S_R(E_R) = S_R(E_0 - H) = k \ln \Delta\Gamma_R$. Izrazimo li elemente zapremina $\Delta\Gamma_0$ i $\Delta\Gamma_R$ preko pripadajućih entropija i uvrstimo u (2.91), dobijamo:

$$f(p,q) = \frac{e^{\frac{S_R}{k}}}{e^{\frac{S_0}{k}}} = e^{\frac{1}{k}[S_R(E_0-H)-S_0(E_0)]}. \tag{2.92}$$

Kako je energija H sistema $\mathcal{S}$ znatno manja od energije nadsistema $\mathcal{S}_0$ tj. $H \ll E_0$, entropiju rezervoara $S_R(E_R) = S_R(E_0-H)$ možemo razviti u red po H oko energije E_0 nadsistema i zanemariti više članove razvoja u red:

$$S_R(E_0 - H) = S_R(E_0) - \frac{\partial S_R(E_R)}{\partial E_R} H + o(H^2)\,. \tag{2.93}$$

Uzimajući u obzir da je $\partial S_R/\partial E_R = 1/T_R$ i da je $T_R = T$, jer su sistem i rezervoar u toplotnoj ravnoteži, uvrštavanjem (2.93) u (2.92) dobijamo:

$$f(q,p) = e^{\frac{1}{k}[S_R(E_0)-S_0(E_0)]} e^{-\frac{1}{kT}H} \tag{2.94}$$

tj.

$$f(q,p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H}{kT}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}, \tag{2.95}$$

gdje je:

$$\frac{1}{Z} = e^{\frac{1}{k}[S_R(E_0)-S_0(E_0)]} \tag{2.96}$$

recipročna statistička suma, neovisna o hamiltonijanu sistema, a $\beta = \frac{1}{kT}$. Ovim je pokazan Gibsov teorem prema kojem je funkcija raspodjele sistema u kanonskom ansamblu data sa (2.81), tj. (2.95). Zbog termalnog kontakta, sistem u kanonskom ansamblu može se naći u stanjima različite energije pri fiksnoj temperaturi, a $f(q,p)$ daje vjerovatnoću da se sistem nađe u mikrostanju sa koordinatama i impulsima oko tačke (q,p) kome odgovara energija H, odnosno vjerovatnoću da jedan izabrani sistem iz ansambla bude reprezentovan tom faznom tačkom.

2.4.2 Srednje vrijednosti

U kanonskom ansamblu energija sistema nije konstantna, već je kontinualna slučajna varijabla koja može imati vrijednosti od neke minimalne do maksimalne (kod nekih sistema beskonačno velike). Srednja vrijednost energije, tj. hamiltonijana jeste unutrašnja energija, i primjenom izraza (2.24), određuje se kao:

$$U = \langle H \rangle = \int_\Gamma H f d\Gamma, \tag{2.97}$$

što uz funkciju raspodjele u kanonskom ansamblu (2.81) daje:

$$U = \frac{1}{Z}\int_\Gamma H e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma. \tag{2.98}$$

Statistička suma u kanonskom ansamblu data je sa $Z = \int_\Gamma e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma$, gdje se temperatura pojavljuje kao parametar u integralu. Parcijalnim diferenciranjem integrala po T pri stalnom V tj. $\frac{\partial Z}{\partial T} = \int_\Gamma \frac{\partial}{\partial T}(e^{-\frac{H}{kT}}) d\Gamma$, nalazimo:

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{kT^2}\int_\Gamma H e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma, \tag{2.99}$$

odakle, poređenjem integrala u prethodnom izrazu sa integralom u (2.98), slijedi da je unutrašnja energija jednaka:

$$U = kT^2 \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T} \tag{2.100}$$

tj.:

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z. \tag{2.101}$$

Iz prethodnog izraza vidimo da iz statističke sume direktno možemo naći unutrašnju energiju.

Potražimo sada entropiju, datu sa (2.27), koristeći funkciju raspodjele kanonskog ansambla. Uvrštavanjem (2.81) u (2.27) slijedi:

$$S = -k\int_\Gamma \frac{1}{Z} e^{-\frac{H}{kT}} \ln\left(\frac{1}{Z} e^{-\beta H}\right) d\Gamma \tag{2.102}$$

tj.

$$S = -k\int_\Gamma \frac{1}{Z} e^{-\frac{H}{kT}} \left(-\ln Z - \frac{H}{kT}\right) d\Gamma, \tag{2.103}$$

a kako Z ne zavisi od generalisanih koordinata i impulsa, može se izvući ispred integrala, čime dobijamo:

$$S = \frac{k}{Z}\ln Z \underbrace{\int_\Gamma e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma}_{Z} + \frac{1}{T}\underbrace{\frac{1}{Z}\int_\Gamma H e^{-\frac{H}{kT}} \Gamma}_{\langle H\rangle = U}. \tag{2.104}$$

U prethodnom izrazu prepoznajemo da je prvi integral jednak Z, a drugi je srednja vrijednost hamiltonijana, tj. unutrašnja energija, pa je entropija jednaka:

$$S = k\ln Z + \frac{U}{T}. \tag{2.105}$$

Unutrašnja energija i entropija povezane su relacijom $F = U - TS$ (Ležandrov transform, koji smo uveli u odjeljku 1.5 u termodinamici), odakle slijedi da je $S = -\frac{F}{T} + \frac{U}{T}$. S obzirom na to da fizičke veličine u statističkoj fizici moraju biti povezane istim relacijama kao i u termodinamici, poređenjem prethodno izražene entropije sa jednačinom (2.105), vidimo da $k \ln Z$ mora biti jednako $-\frac{F}{T}$, odakle slijedi:

$$F = -kT \ln Z. \tag{2.106}$$

Izraz omogućava da iz statističke sume nađemo slobodnu energiju čiji totalni diferencijal je, kao i u termodinamici, dat sa:

$$dF = -SdT - pdV, \tag{2.107}$$

i na osnovu kog se entropija i pritisak dobijaju parcijalnim diferenciranjem:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad \text{i} \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{2.108}$$

Prema tome, poznavanje statističke sume omogućava nam da pored unutrašnje energije nađemo i slobodnu energiju, iz koje slijede pritisak i entropija, te svi ostali termodinamički potencijali.

2.4.3 Fluktuacije energije u kanonskom ansamblu

Kao što smo već rekli, energija sistema u kanonskom ansamblu nije fiksna, već se sistem može naći u mikrostanjima različitih energija sa vjerovatnoćom određenom funkcijom raspodjele (2.81). Energijom sistema smatra se srednja vrijednost, tj. unutrašnja energija, a koliko trenutne vrijednosti odstupaju od srednje, određuju fluktuacije. Razmotrićemo linearnu devijaciju, tj. odstupanje energije od srednje vrijednosti $\Delta(H) = H - \langle H \rangle$. Kako je srednja devijacija jednaka nuli, kao mjera odstupanja uzima se srednje kvadratno odstupanje ili disperzija $\mathcal{D}(H) = \left\langle \left(H - \langle H \rangle\right)^2 \right\rangle \geq 0$. Disperzija je srednja vrijednost kvadrata, pa je, prema tome, nenegativna veličina. Kada se izraz kvadrira i usrednji, uzimajući u obzir da je $\langle H \rangle$ konstanta nezavisna od usrednjavanja, za disperziju se dobija $\mathcal{D}(H) = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$. Mjera odstupanja od srednje vrijednosti jeste standardna devijacija, definisana kao korijen iz disperzije $\sigma(H) = \sqrt{\mathcal{D}(H)}$. Da bismo odredili $\mathcal{D}(H)$, polazimo od unutrašnje energije:

$$U = \langle H \rangle = \int_\Gamma H f d\Gamma = \frac{1}{Z} \int_\Gamma H e^{-\beta H} d\Gamma, \tag{2.109}$$

gdje smo uzeli u obzir da je funkcija raspodjele u kanonskom ansamblu data sa (2.81). Parcijalnim diferenciranjem prethodnog izraza po β pri stalnoj zapremini, nalazimo:

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\int_\Gamma H e^{-\beta H} d\Gamma + \frac{1}{Z}\int_\Gamma H e^{-\beta H}(-H) d\Gamma. \tag{2.110}$$

Kako je $Z = \int_\Gamma e^{-\beta H} d\Gamma$ i $\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \int_\Gamma e^{-\beta H}(-H) d\Gamma$, prethodni izraz možemo napisati kao:

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \underbrace{\frac{1}{Z}\int_\Gamma H e^{-\beta H} d\Gamma}_{\langle H \rangle}\underbrace{\frac{1}{Z}\int_\Gamma H e^{-\beta H} d\Gamma}_{\langle H \rangle} - \underbrace{\frac{1}{Z}\int_\Gamma H^2 e^{-\beta H} d\Gamma}_{\langle H^2 \rangle}, \tag{2.111}$$

tj.:

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\langle H^2 \rangle + \langle H \rangle^2 = -\mathcal{D}(H). \tag{2.112}$$

Disperziju energije izrazićemo preko toplotnog kapciteta[16]. Toplotni kapacitet pri stalnoj zapremini jeste $C_V = \left(\partial U/\partial T\right)_V = (-1/kT^2)\partial U/\partial \beta$, pa slijedi:

$$\mathcal{D}(H) = kT^2 C_V. \tag{2.113}$$

Kako je $\mathcal{D}(H) \geq 0$, iz prethodnog izraza vidimo da je toplotni kapacitet nenegativna veličina, tj. da je $C_V \geq 0$ za sve sisteme. Toplotni kapacitet svih sistema jednak je nuli na temperaturi apsolutne nule, kao što slijedi iz trećeg zakona termodinamike.

Relativna fluktuacija energije $\delta(H)$ omjer je standardne devijacije i unutrašnje energije:

$$\delta(H) = \frac{\sigma(H)}{\langle H \rangle}, \tag{2.114}$$

odakle uz (2.113) slijedi da je relativna fluktuacija jednaka:

$$\delta(H) = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{U}. \tag{2.115}$$

Unutrašnja energija i toplotni kapacitet ekstenzivne su veličine, tj. proporcionalne su broju čestica N, pa iz prethodnog izraza slijedi da relativna fluktuacija zavisi od broja čestica N kao:

$$\delta(H) \propto \frac{1}{\sqrt{N}}, \tag{2.116}$$

[16] Unutrašnja energija određena je prvim izvodom statističke sume po temperaturi, relacija (2.98), a fluktuacija energije određena je drugim izvodom.

usljed čega $\delta(H) \to 0$ kad $N \to \infty$. Prema tome, fluktuacije energije zanemarive su za $N \gg 1$, pa se srednja energija može smatrati tačnom energijom sistema oko koje je koncentrisan hamiltonijan, čime se kanonski ansambl može smatrati ekvivalentnim mikrokanonskom.

Kako bismo dali detaljniji uvid u ekvivalentnost ansambala, razmotrićemo funkciju raspodjele po energijama, koju ćemo dobiti iz raspodjele po koordinatama i impulsima. Naime, vjerovatnoća da se sistem čestica nađe u stanju u kom se koordinate nalaze u zadatom intevalu $(q, q+dq)$, a impulsi u intervalu $(p, p+dp)$, data izrazom (2.6), jednaka je vjerovatnoći da se sistem čestica nađe u stanju sa energijom u odgovarajućem intervalu $(E, E+dE)$:

$$dw = f(q,p)d\Gamma = g(E)dE, \tag{2.117}$$

gdje je $g(E)$ gustina vjerovatnoće da sistem ima određenu energiju (funkcija raspodjele po energijama). Prethodni izraz napisaćemo u drugačijem obliku:

$$dw = f(E)\frac{\partial \Gamma}{\partial E}dE = g(E)dE, \tag{2.118}$$

odakle vidimo da je $g(E) = f(E)\frac{\partial \Gamma}{\partial E}$. Prema relaciji (2.43), $\frac{\partial \Gamma}{\partial E}$ jeste gustina mikrostanja $\Omega(E)$, dok je funkcija raspodjele kanonskog ansambla (2.81) data sa $f(E) = \frac{1}{Z}e^{-\beta E}$ (Z ne zavisi od energije), tako da je $g(E)$ dato sa[17]:

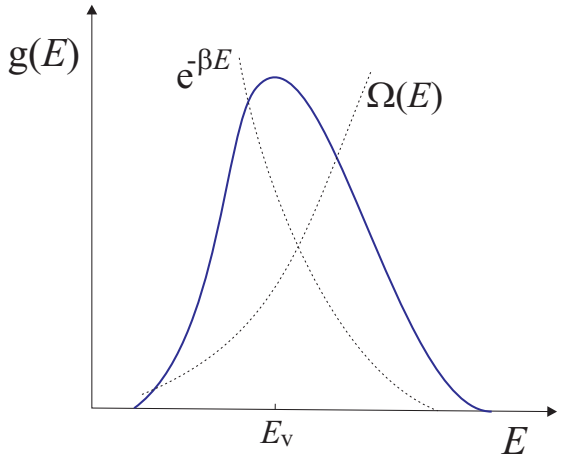
$$g(E) = \frac{1}{Z}\,\Omega(E)e^{-\beta E} = \frac{1}{Z}e^{-\beta E + \ln \Omega(E)}. \tag{2.119}$$

Gustina stanja $\Omega(E)$ je rastuća, stepena funkcija energije[18], dominantna kad $E \to 0$, a $e^{-\beta E}$ je opadajuća funkcija energije, dominantna kad $E \to \infty$. Kako je $g(E) \geq 0$, slijedi da $g(E)$ ima maksimum za neku energiju $E = E_v$, kao što je ilustrovano na slici (2.6). Posmatrani sistem najviše vremena provodi u stanju sa energijom E_v, tj. najveći broj elemenata ansambla nalazi se u mikrostanju sa tom energijom. Najvjerovatniju energiju E_v određujemo iz uslova da je $\frac{\partial g}{\partial E} = 0$:

$$\frac{\partial g(E)}{\partial E} = g(E)\left(-\beta + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right) = 0, \tag{2.120}$$

[17] Gustina stanja $\Omega(E)$ ima dimenziju recipročne energije, pa njen logaritam nije definisan, ali uvijek možemo napisati $\Omega(E) = \frac{1}{E_0}E_0\Omega(E)$, gdje je E_0 jedinična energija, pa sve navedene transformacije vršiti sa $E_0\Omega(E)$, umjesto sa $\Omega(E)$. Dimenziona konstanta proporcionalnosti ne mijenja dalje rezultate, a doprinosi dimenzionalnoj jednakosti.

[18] Gustina vjerovatnoće $g(E)$ za N molekula idealnog gasa u trodimenzionalnom prostoru određena je u referenci [25], odakle se može vidjeti da je u tom slučaju $\Omega(E) \propto E^{\frac{3N}{2}-1}$.



Slika 2.6: Funkcija raspodjele po energiji $g(E)$.

iz kog, izjednačavajući zagradu sa nulom slijedi:

$$\frac{\partial}{\partial E}\left(k\ln\Omega\right)\Big|_{E_v} = \frac{1}{T}. \tag{2.121}$$

Uzimajući u obzir izraze za entropiju (2.49) i (2.50), kao i da ΔE ne zavisi od E, prethodni uslov možemo napisati i kao:

$$\frac{\partial}{\partial E}\left(k\ln\Delta\Gamma\right)\Big|_{E_v} = \frac{1}{T}, \tag{2.122}$$

što je ekvivalentno jednakosti (2.63) koja je uslijedila iz uslova maksimalnosti broja mikrostanja i entropije u termodinamički ravnotežnom stanju sistema mikrokanonskog ansambla, kao i termodinamičkoj relaciji $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}$. U odjeljku 2.3.1 konstatovali smo da je ravnotežna najvjerojatnija energija jednaka srednjoj energiji, tako da je $E_v = U$ u relaciji (2.122). Ova konstatacija računski je pokazana na primjeru idealnog gasa u referenci [25]. Pored toga, $S = k\ln\Delta\Gamma(E_v) = k\ln\Omega(E_v)$ može se smatrati entropijom ravnotežnog stanja razmatranog sistema, što je opravdano jer se termodinamički ravnotežno stanje energije U realizuje sa dominantno većim brojem mikrostanja u odnosu na ostale energije.

Razvijmo sada eksponent u (2.119), $\phi(E) = -\beta E + \ln\Omega(E)$, u red oko maksimuma, zadržavajući najviše kvadratične sabirke po $E - U$:

$$\phi(E) \approx \phi(U) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\phi(E)}{\partial E^2}(E-U)^2, \tag{2.123}$$

gdje smo uzeli u obzir da je prvi izvod jednak nuli u maksimumu. Prvi sabirak jednak je $\phi(U) = -\beta U + \frac{S}{k} = -\beta(U - TS)$, a drugi izvod ϕ po E je $\frac{\partial^2\phi(E)}{\partial E^2} =$

$\frac{\partial^2}{\partial E^2}\ln\Omega(E)$, što primjenom (2.121) daje $\frac{\partial^2\phi(E)}{\partial E^2} = -\frac{1}{kT^2}\frac{\partial T}{\partial E}$. Kako je po definiciji $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$, prethodni izraz može se napisati kao $\frac{\partial^2\phi(E)}{\partial E^2} = -\frac{1}{kT^2 C_V}$, pa je razvoj (2.123) dat sa:

$$\phi(E) \approx -\beta(U - TS) - \frac{1}{2kT^2C_V}(E-U)^2. \tag{2.124}$$

Uvrštavanjem razvoja u eksponent, gustina vjerovatnoće (2.119) poprima oblik Gausove (normalne) distribucije:

$$g(E) = \frac{1}{Z}\, e^{-\beta(U-TS)}\, e^{-\dfrac{(E-U)^2}{2kT^2C_V}}, \tag{2.125}$$

koja je u opštem slučaju data sa:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\dfrac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \tag{2.126}$$

gdje je μ srednja vrijednost od x, a σ standardna devijacija koja određuje širinu distribucije. Poređenjem distribucija (2.125) i (2.126), možemo potvrditi prethodne konstatacije: srednja vrijednost energije U jednaka je najvjerojatnijoj vrijednosti, dok je standardna devijacija energije jednaka $\sigma(E) = \sqrt{kT^2C_V}$, što smo odredili razmatrajući fluktuacije energije (izrazi (2.114) i (2.115)).

Uvedemo li redukovanu varijablu $\frac{E}{U}$, raspodjela se može napisati kao:

$$g(E) = \text{const}\, e^{-\frac{1}{2}\dfrac{\left(\frac{E}{U}-1\right)^2}{\left(\frac{1}{U}\sqrt{kT^2C_V}\right)^2}}, \tag{2.127}$$

što je opet Gausova raspodjela, sa standardnom devijacijom koja je jednaka relativnoj fluktuaciji energije datoj sa (2.115) i koja teži nuli kad $N \to \infty$. U tom slučaju širina raspodjele teži nuli, a Gausova raspodjela prelazi u Dirakovu delta funkciju, što zapravo znači da raspodjela kanonskog prelazi u raspodjelu mikrokanonskog ansambla. Odredimo još statističku sumu Z normiranjem izraza (2.125):

$$Z = e^{-\beta(U-TS)} \int_0^\infty e^{-\dfrac{(E-U)^2}{2kT^2C_V}}\, dE. \tag{2.128}$$

Za $N \gg 1$ aproksimiraćemo integral, tj. površinu ispod krive jedinicom (saglasno sa tim da Gausova raspodjela prelazi u Dirakovu δ funkciju i da je u tom limesu integral jednak jedan), pa je:

$$Z = e^{-\beta(U-TS)} = e^{-\beta F}. \tag{2.129}$$

U eksponentu smo uvrstili termodinamičku definiciju slobodne energije $F = U - TS$, nakon čega prepoznajemo njenu statističku definiciju datu sa (2.106). Ovim je još jednom potvrđena konzistentnost statističke fizike i termodinamike, kao i ekvivalentnost mikrokanonskog i kanonskog ansambla. Entropija koja figuriše u (2.129) jeste entropija koju sistem ima u mikrokanonskom ansamblu, a kako je slobodna energija data sa (2.106) uvedena u kanonskom ansamblu, onda mikrokanonska entropija treba da bude ujedno i kanonska.

2.4.4 Klasični idealni gas

Pretpostavimo da imamo klasičan idealan gas od N jednoatomnih molekula koji se nalaze na temperaturi T u posudi zapremine V. Primjenom kanonskog ansambla odredićemo kaloričku i termičku jednačinu stanja, kao i entropiju gasa. Hamiltonijan sistema jednak je zbiru kinetičkih energija molekula:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} = \sum_i \varepsilon_i \,; \quad \varepsilon_i = \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}, \tag{2.130}$$

a statistička suma, kao integral Bolcmanovog faktora po faznom prostoru, data je sa:

$$Z = \int_\Gamma e^{-\beta H} d\Gamma. \tag{2.131}$$

Primjenjujući Dekartove koordinate, 'element zapremine' faznog prostora možemo napisati kao:

$$d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i d^3\vec{p}_i, \tag{2.132}$$

gdje su za svaku česticu $d^3\vec{p}_i$ i $d^3\vec{r}_i$ dati sa $d^3\vec{p}_i = dp_{ix}dp_{iy}dp_{iz}$ i $d^3\vec{r}_i = dx_i dy_i dz_i$. Uz (2.130) i (2.132) integral (2.131) možemo napisati kao:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \int_{\Gamma_i} \frac{1}{h^3} e^{-\beta\varepsilon_i} d^3\vec{r}_i d^3\vec{p}_i \\ &= \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} Z_i \end{aligned} \tag{2.133}$$

gdje je Z_i 'statistička suma' jedne molekule – jednočestična statistička suma, data sa:

$$Z_i = \frac{1}{h^3} \int_{\vec{r}_i} \int_{\vec{p}_i} e^{-\beta\varepsilon_i} d^3\vec{r}_i d^3\vec{p}_i. \tag{2.134}$$

S obzirom na to da je prethodni integral jednak za sve čestice, tj. da je jednočestična statistička suma ista za sve čestice, proizvod u (2.133) ne zavisi od indeksa $'i'$, pa je ukupna statistička suma jednaka:

$$Z = \frac{(Z_1)^N}{N!}. \tag{2.135}$$

Statističku sumu jedne čestice (2.134), bez indeksa $'i'$, napisaćemo kao:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_V d^3\vec{r} \int_{\vec{p}} e^{-\beta\varepsilon} d^3\vec{p}. \tag{2.136}$$

Prvi integral daje ukupnu zapreminu V u kojoj se nalazi molekul, a integral po impulsnom prostoru, uz $\varepsilon = \frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}$ i $d^3\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$, može se faktorisati na tri integrala:

$$\int_{\vec{p}} e^{-\beta\varepsilon} d^3\vec{p} = \int_{p_x=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{p_y=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{p_z=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z, \tag{2.137}$$

gdje je svaki od integrala u proizvodu Poasonov integral[19] jednak $\sqrt{2\pi mkT}$. Prema tome, jednočestična statistička suma data sa (2.136) jednaka je:

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}, \tag{2.138}$$

a ukupna statistička suma (2.135) postaje:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N, \tag{2.139}$$

gdje je $\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}$ termalna talasna dužina uvedena u odjeljku 2.3.2. Unutrašnju energiju određujemo kao $U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$, odakle uz približnu relaciju za $N!$ nalazimo:

$$U = \frac{3}{2} NkT, \tag{2.140}$$

što predstavlja kaloričku jednačinu stanja. Slobodna energija, $F = -kT \ln Z$, je:

$$F = -NkT \ln \left[\frac{e}{N} \frac{V}{\lambda_T^3} \right], \tag{2.141}$$

odakle iz $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ nalazimo pritisak:

$$pV = NkT \tag{2.142}$$

[19] Integral $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ naziva se Poasonov integral.

tj. termičku jednačinu stanja.

Iz slobodne energije (2.141) uz $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ nalazimo i entropiju:

$$S = Nk \ln\left[\frac{V}{N\lambda_T^3}\right] + Nk - 3NkT\frac{1}{\lambda_T}\left(\frac{\partial \lambda_T}{\partial T}\right)_V, \tag{2.143}$$

a kako je $\left(\frac{\partial \lambda_T}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{2}\frac{\lambda_T}{T}$, za konačan izraz dobijamo:

$$S = Nk\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V}{N\lambda_T^3}\right], \tag{2.144}$$

tzv. Sakur–Tetrodeovu formulu.

Unutrašnja energija, pritisak i entropija idealnog gasa dati izrazima (2.140), 2.142 i 2.144 u okviru kanonskog ansambla poklapaju se sa izrazima (2.76), (2.78) i (2.80) već izvedenim u mikrokanonskom ansamblu.

2.4.5 Klasični realni gas

Razmotrićemo sada realan monoatomni gas, uz pretpostavku da molekuli interaguju u parovima i da interakcija ne zavisi od brzina, već samo od koordinata. Uobičajeno je da molekuli interaguju centralnim silama, pri čemu energija interakcije dvaju molekula ovisi samo o intenzitetu rastojanja između njih: $u_{ij} = u(r_{ij}) = u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$. Hamiltonijan takvog interagujućeg sistema zbir je kinetičke i potencijalne energije:

$$H = \sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} u_{ij}. \tag{2.145}$$

Polazimo od statističke sume, koju računamo kao:

$$Z = \int_\Gamma e^{-\beta H} d\Gamma = \int_\Gamma e^{-\beta\left(\sum\limits_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \sum\limits_{<i,j>} u_{ij}\right)} \frac{\prod_i d^3\vec{p}_i d^3\vec{r}_i}{h^{3N}N!}, \tag{2.146}$$

gdje smo u interakcionom dijelu hamiltonijana, zbog lakše notacije, interakciju napisali kao sumu po svim različitim parovim $< ij >$. Razdvajajući integrale po impulsnom i konfiguracionom prostoru, izraz za Z postaje:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!}\prod_{i=1}^{N}\int_{\vec{p}_i} e^{-\beta\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}} d^3\vec{p}_i \int_{\vec{r}_1}\cdots\int_{\vec{r}_N} e^{-\beta\sum\limits_{<ij>} u_{ij}} \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i. \tag{2.147}$$

Ako u prethodnom izrazu isključimo interakciju, tj. uvrstimo $u_{ij} = 0$ za svaki par molekula $< ij >$, statistička suma realnog gasa postaje statistička suma idealnog:

$$Z_{\text{id}} = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{N} \int_{\vec{p}_i} e^{-\beta \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}} d^3\vec{p}_i \underbrace{\int_{\vec{r}_1} \cdots \int_{\vec{r}_N} \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i}_{V^N}, \tag{2.148}$$

tj.:

$$Z_{\text{id}} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{N} \int_{\vec{p}_i} e^{-\beta \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}} d^3\vec{p}_i. \tag{2.149}$$

Uvrstićemo prethodni izraz u (2.147), nakon čega slijedi:

$$Z = \frac{Z_{id}}{V^N} \int_{\vec{r}_1} \cdots \int_{\vec{r}_N} e^{-\beta \sum\limits_{<ij>} u_{ij}} \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i, \tag{2.150}$$

odakle vidimo da se statistička suma realnog gasa može izraziti kao poizvod statističke sume idealnog i jednog faktora koji sadrži interakciju, a koji nazivamo konfiguracioni integral. Prema tome, napisaćemo:

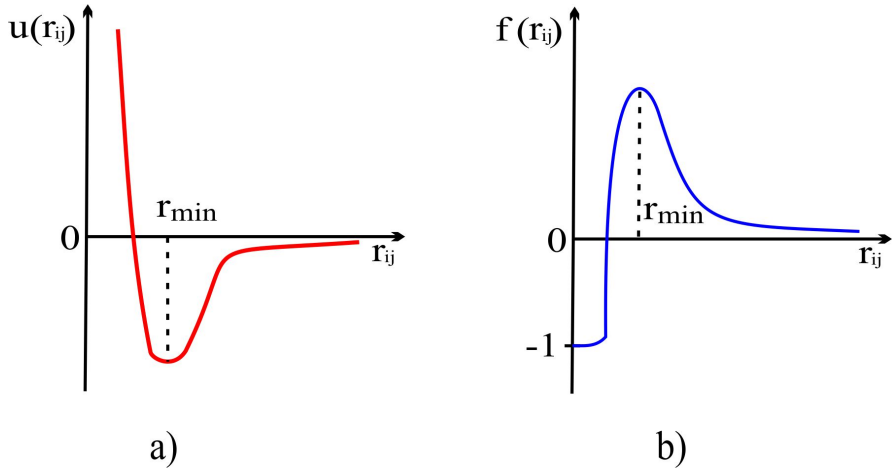
$$Z = Z_{\text{id}} \cdot Z_{\text{int}}, \tag{2.151}$$

gdje je Z_{int} dato sa:

$$Z_{\text{int}} = \frac{1}{V^N} \int_{\vec{r}_1} \cdots \int_{\vec{r}_N} \prod_{<ij>} e^{-\beta u_{i\,j}} \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i. \tag{2.152}$$

Statistička suma Z_{id} već je određena (izraz (2.139)) a da bismo našli statističku sumu realnog gasa treba da nađemo konfiguracioni integral koji zavisi od tipa interakcije molekula. Ako su molekule električki neutralne i nepolarne, interakcija je Lenard–Džonsovog tipa $u_{ij} = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^{6}}$, čija je zavisnost od rastojanja molekula prikazana na slici 2.4.5 *a*). Kako potencijalna energija zavisi od koordinata čestica i i j, integrali u (2.152) ne mogu se potpuno faktorisati, niti egzaktno riješiti. Zato se pristupa približnom rješavanju, a uobičajen metod jeste razvoj podintegralne funkcije u Tejlerov red. Međutim, razvojem $e^{-\beta u_{ij}} = 1 - \beta u_{ij} + \frac{1}{2}\beta^2 u_{ij}^2 + \ldots$ pod integralom (2.152) i rješavanjem integrala ne bi se dobio konvergentan red jer u_{ij} divergira kad r_{ij} teži nuli, slika 2.4.5 *a*). Zato je pogodno uvesti tzv. Majerovu funkciju definisanu sa:

$$f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1 \tag{2.153}$$



Slika 2.7: *a*) Zavisnost tipične interakcije u_{ij} molekula gasa od rastojanja. *b*) Zavisnost Majerove funkcije od rastojanja molekula.

i predstavljenu na slici 2.4.5 *b*), odakle vidimo da je ona svuda konačna, pa i kad $r_{ij} \to 0$. Podintegralnu funkciju u konfiguracionom integralu izrazićemo preko Majerove funkcije:

$$\prod_{<ij>} e^{-\beta u_{ij}} = \prod_{<ij>} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{<ij>} f_{ij} + \sum_{<ij>} \sum_{<kl>}{}' f_{ij} f_{kl} + \cdots , \tag{2.154}$$

gdje $'$ iznad sume označava da je par $< kl >$ različit od para $< ij >$ (pri tome su tri ili sva četiri indeksa međusobno različita). U slučaju razrijeđenog gasa, integral Majerove funkcije (površina koju plava kriva zaklapa sa x osom na slici 2.4.5 *b*)) znatno je manji od zapremine po čestici, a integrali sa proizvodom Majerovih funkcija još su manji i mogu se u odnosu na prethodni zanemariti. Recimo, proizvod $f_{12} f_{15}$ opisuje interakciju čestice 1 sa česticom 2 i česticom 5, i daje značajan doprinos integralu samo ako se te tri čestice istovremeno nađu na malom rastojanju (formiraju klaster), što je u slučaju razrijeđenog gasa malo vjerovatno. Pod pretpostavkom da je gas razrijeđen, u razvoju (2.154) zadržavamo samo linearne sabirke po f_{ij}, što nakon uvrštavanja u (2.152) daje:

$$Z_{\text{int}} = \frac{1}{V^N} \int_{\vec{r}_1} \cdots \int_{\vec{r}_N} \left(1 + \sum_{<ij>} f_{ij} \right) \prod_{i=1}^{N} d^3 \vec{r}_i, \tag{2.155}$$

a nakon preuređivanja:

$$Z_{\text{int}} = \frac{1}{V^N} \prod_{i=1}^{N} \int_{\vec{r}_i} d^3 \vec{r}_i + \frac{1}{V^N} \sum_{<ij>} \int_{\vec{r}_i} \int_{\vec{r}_j} f_{ij} d^3 \vec{r}_i d^3 \vec{r}_j \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i,j}}^{N} \int_{\vec{r}_k} d^3 \vec{r}_k. \tag{2.156}$$

Integraljenje po koordinatama molekula vrši se po zapremini V u kojoj se molekuli nalaze. Integrali u kojima je podintegralna funkcija jednaka jedan isti su i daju V. U prvom sabirku je N takvih integrala u proizvodu, što daje V^N, a u drugom sabirku imamo $N-2$ integrala u proizvodu od kojih je svaki V, što daje V^{N-2}. Prema tome, izraz (2.156) može se napisati kao:

$$Z_{\text{int}} = 1 + \frac{1}{V^2} \sum_{<ij>} \int_{\vec{r}_i} \int_{\vec{r}_j} f_{ij} d^3\vec{r}_i d^3\vec{r}_j, \tag{2.157}$$

odakle, uzimajući u obzir da je interakcija ista za sve parove molekula i da stoga dvočestični integral ne zavisi od i i j, te da postoji $\frac{N(N-1)}{2}$ parova interagujućih molekula, slijedi:

$$Z_{\text{int}} = 1 + \frac{1}{V^2} \frac{N(N-1)}{2} \int_{\vec{r}_1} \int_{\vec{r}_2} f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2. \tag{2.158}$$

Dvočestični integral u prethodnom izrazu možemo riješiti prelaskom u sistem centra mase. Međutim, jednostavnije je postaviti koordinatni početak u jednu česticu, recimo česticu 1, tako da je $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = |\vec{r}_2| \equiv |\vec{r}| = r$, nakon čega integral postaje $\int_{\vec{r}_1} \int_{\vec{r}_2} f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 = \int_{\vec{r}_1} d^3\vec{r}_1 \int_{\vec{r}} f(r) d^3\vec{r} = V \int_{\vec{r}} f(r) d^3\vec{r}$. Kako $f(r)$ ne zavisi od pravca napisaćemo da je $d^3\vec{r} = 4\pi r^2 dr$ i granice integrala po r, koje su određene linearnim dimenzijama posude, produžiti do beskonačnosti. To je opravdano, jer podintegralna funkcija $f(r)$ vrlo brzo opada sa r (slika 2.4.5, b), pa je integral jednak nuli već za rastojanja reda veličine dometa interakcije (što je nekoliko atomskih radijusa). Pored toga, za N vrlo veliko možemo $N-1$ aproksimirati sa N. Uz prethodno razmatranje, (2.158) prelazi u:

$$Z_{\text{int}} = 1 + \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr. \tag{2.159}$$

Uvrstimo li Majerovu funkciju (2.153), dobijamo:

$$Z_{\text{int}} = 1 - \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}\right) 4\pi r^2 dr, \tag{2.160}$$

a uvođenjem tzv. drugog virijalnog koeficijenta definisanog sa:

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}\right) r^2 dr, \tag{2.161}$$

izraz (2.160) može se napisati kao:

$$Z_{\text{int}} = 1 - N\frac{N}{V} B(T). \tag{2.162}$$

Za proizvoljan oblik interakcije, integral Majerove funkcije $B(T)$ vrlo je mali, reda je veličine $r_{\min}^3$, gdje je $r_{\min}$ rastojanje molekula na kom je potencijalna energija minimalna, a Majerova funkcija maksimalna (slika 2.4.5, b). To rastojanje je reda veličine atomskog radijusa (jednog Angstrema). Za razrijeđen gas i koncentracija $\frac{N}{V}$ je mala, pa je ispunjen uslov:

$$\frac{N}{V}B(T) \ll 1, \tag{2.163}$$

uz kojeg se (2.162) može napisati kao:

$$Z_{\text{int}} = \left[1 - \frac{N}{V}B(T)\right]^N, \tag{2.164}$$

gdje smo primijenili razvoj $(1 \pm x)^n \approx 1 \pm nx$ za $x \ll 1$.

Uvrštavajući Z_{int} u ukupnu statističku sumu datu sa (2.151), nalazimo unutrašnju energiju kao:

$$U_{\text{re}} = kT^2\left(\frac{\partial \ln\left(Z_{\text{id}}Z_{\text{int}}\right)}{\partial T}\right)_V = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_{\text{id}}}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_{\text{int}}}{\partial T}\right)_V. \tag{2.165}$$

Prvi sabirak je unutrašnja energija idealnog gasa, pa se uz (2.140) i (2.164), prethodni izraz može napisati kao:

$$U_{\text{re}} = \frac{3}{2}NkT - \frac{N^2kT^2}{V}\left(\frac{\partial B(T)}{\partial T}\right)_V, \tag{2.166}$$

gdje smo primijenili uslov (2.163) i $\ln\left(1 - \frac{N}{V}B(T)\right)$ aproksimirali sa $-\frac{N}{V}B(T)$. Za dalje određivanje unutrašnje energije trebalo bi znati konkretan oblik interakcije, a time i $B(T)$.

Termičku jednačinu stanja, tj. pritisak, nalazimo iz slobodne energije. Kako je $F = -kT\ln Z$, iz relacije (2.150) slijedi da slobodnu energiju realnog gasa možemo napisati kao $F = F_{\text{id}} + F_{\text{int}}$, gdje je $F_{\text{int}} = -kT\ln Z_{\text{int}}$. Interakciona slobodna energija je, na osnovu relacije (2.164), jednaka:

$$F_{int} = -NkT\ln\left[1 - \frac{N}{V}B(T)\right] \approx NkTB(T)\frac{N}{V}, \tag{2.167}$$

gdje smo, kao i prethodno, primijenili aproksimaciju $\ln(1-x) \approx -x$ za $x \ll 1$. Iz slobodne energije nalazimo pritisak realnog gasa kao:

$$p = p_{id} - \left(\frac{\partial F_{int}}{\partial V}\right)_T, \tag{2.168}$$

odakle, uz (2.142) i (2.167) nalazimo:

$$p = \frac{NkT}{V} + \frac{NkT}{V}\frac{N}{V}B(T), \tag{2.169}$$

odnosno:

$$pV = NkT\left[1 + \frac{N}{V}B(T)\right]. \tag{2.170}$$

Uz definiciju (2.161), uvođenjem zapremine po čestici $v = \frac{V}{N}$, prethodni izraz se može napisati kao:

$$PV = NkT\left[1 + \frac{2\pi}{v}\int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}\right) r^2 dr\right]. \tag{2.171}$$

Obično se jednačina stanja piše u obliku virijalnog razvoja po gustini ($\frac{1}{v} \sim \rho$):

$$PV = NkT\sum_{n=0}^{\infty}\frac{B_{n+1}}{v^n} = NkT\left[1 + \frac{B_2}{v} + \frac{B_3}{v^2} + \cdots\right], \tag{2.172}$$

gdje su B_i tzv. virijalni koeficijenti od kojih je $B_1 = 1$. Uz prvi stepen gustine figuriše koeficijent B_2, koji se naziva drugi virijalni koeficijent, kod nas označen sa $B(T)$. Obično se on računa za razne forme potencijalne energije $u(r)$, i obično je negativan pri nižim temperaturama kada privlačna interakcija dominira u odnosu na odbojnu, a pozitivan pri višim.

2.4.6 Maksvelova raspodjela

Maksvelova raspodjela je raspodjela molekula gasa po brzinama na određenoj temperaturi. Iako pojedinačni molekuli sudarima neprekidno mijenjaju pravac i intenzitet brzine, u ravnotežnom stanju u svakom trenutku vremena, isti broj molekula gasa ima brzinu u nekom malom intervalu oko neke zadate brzine. Broj molekula sa brzinom u intervalu od $150\frac{m}{s}$ do $151\frac{m}{s}$, na primjer, ne mijenja se u vremenu, ali je različit od broja molekula sa brzinom u nekom drugom intervalu. Relativni broj molekula $\frac{\Delta N}{N}$ sa brzinom u zadatom intervalu $(v, v + dv)$, u limesu kada broj molekula $N \to \infty$, predstavlja vjerovatnoću da neki od molekula ima brzinu čiji intenzitet pripada zadatom intervalu. Ovdje ćemo, primjenom kanonskog ansambla[20], odrediti vjerovatnoće pojedinih intervala brzina. Pretpostavimo da imamo gas opisan hamiltonijanom koji sadrži kinetičku i potencijalnu

[20]Maksvelovu raspodjelu po brzinama prvobitno je izveo Maksvel dok je radio na kinetičkoj teoriji gasova oko 1860. godine. Desetak godina kasnije, Bolcman je dao dodatna pojašnjenja i izveo raspodjelu po energijama, pa otud uobičajen naziv Maksvel–Bolcmanova raspodjela.

energiju i koji je oblika:

$$H(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \cdots, \vec{p}_N) = E_k(\vec{p}_1, \cdots, \vec{p}_N) + U(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N). \tag{2.173}$$

Označimo li sa $\vec{r} \equiv (\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N)$ i $\vec{p} \equiv (\vec{p}_1, \cdots, \vec{p}_N)$, prethodni hamiltonijan može se jednostavnije napisati kao $H(\vec{r}, \vec{p}) = E_k(\vec{p}) + U(\vec{r})$, gdje pretpostavljamo da je kinetička energija zbir kinetičkih energija pojedinačnih molekula i da potencijalna energija ne zavisi od brzina. Elementarna vjerovatnoća da se sistem od N čestica nađe u stanju u kome se koordinate i impulsi čestica nalaze u nekom zadatom intervalu $(\vec{r}_1+d\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N+d\vec{r}_N, \vec{p}_1+d\vec{p}_1, \cdots, \vec{p}_N+d\vec{p}_N)$ ili skraćeno $(\vec{r}+d\vec{r}, \vec{p}+d\vec{p})$ data je sa:

$$dw(\vec{r}, \vec{p}) = f d\Gamma = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \frac{d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{h^{3N} N!}\,. \tag{2.174}$$

Kako je $Z = \int_\Gamma e^{-\beta H} d\Gamma = \int_\Gamma e^{-\beta H} \frac{d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{h^{3N} N!}$ prethodni izraz može se napisati kao:

$$dw(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{e^{-\beta(E_k(\vec{p})+U(\vec{r}))} d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{\int\limits_{3N} e^{-\beta E_k(\vec{p})} d^3\vec{p} \int\limits_{3N} e^{-\beta U(\vec{r})} d^3\vec{r}}. \tag{2.175}$$

Na impuls jedne čestice, bilo koje, označimo je sa $'1'$, ne utiče ni njena koordinata, niti impulsi i koordinate ostalih čestica, što proizlazi iz pretpostavki o zadatom hamiltonijanu. Stoga vjerovatnoću da impuls čestice $'1'$ bude u određenom intervalu, bez obzira na njenu koordinatu i bez obzira na impulse i koordinate svih ostalih čestica, dobijamo integraljenjem prethodnog izraza po koordinati te čestice, kao i koordinatama i impulsima svih ostalih čestica:

$$dw(\vec{p}_1) = \frac{e^{-\beta \frac{\vec{p}_1^2}{2m}} d^3\vec{p}_1 \left(\prod_{i=2}^N \int e^{-\beta \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} d^3\vec{p}_i \right) \int\limits_{3N} e^{-\beta U(\vec{r})} d^3\vec{r}}{\left(\prod_{i=1}^N \int e^{-\beta \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} d^3\vec{p}_i \right) \int\limits_{3N} e^{-\beta U(\vec{r})} d^3\vec{r}}. \tag{2.176}$$

Integrali po koordinatama u brojiocu i imeniocu se svi pokrate, a integrali po impulsima se pokrate svi, izuzev integrala po impulsu čestice $'1'$, koji ostaje u imeniocu, pa preostaje:

$$dw(\vec{p}_1) = \frac{e^{-\beta \frac{\vec{p}_1^2}{2m}}}{\iiint e^{-\beta \frac{\vec{p}_1^2}{2m}} d^3\vec{p}_1} d^3\vec{p}_1\,. \tag{2.177}$$

Integral u imeniocu prethodnog izraza faktoriše se na tri jednaka integrala Poasonovog tipa, od kojih je svaki jednak $\sqrt{2\pi m k T}$, tako da je vjerovarnoća impulsa

jedne čestice data sa:

$$dw(\vec{p}_1) = \frac{e^{-\beta\frac{\vec{p}_1^2}{2m}}}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} d^3\vec{p}_1. \tag{2.178}$$

Kako je impuls jedne čestice neovisan o njenoj koordinati i koordinatama i impulsima ostalih čestica, do istog izraza mogli smo doći pretpostavljajući da je $dw(\vec{p}_1) = \text{const}\, e^{-\beta\frac{\vec{p}_1^2}{2m}} d^3\vec{p}_1$, te određujući konstantu iz uslova normiranja. Ovo pojednostavljenje slijedi iz toga što je ukupna vjerovatnoća data sa (2.175) proizvod pojedinačnih vjerovatnoća nezavisnih događaja da impuls svakog molekula bude u nekom intervalu. Ukidajući indeks $'1'$ i uzimajući u obzir da je $\vec{p} = m\vec{v}$, što podrazumijeva $p_x = mv_x$, $p_y = mv_y$ i $p_z = mv_z$, element zapremine u impulsnom prostoru možemo napisati preko elementa zapremine u prostoru brzine kao $d^3\vec{p} = dp_x dp_y dp_z = m^3 dv_x dv_y dv_z = m^3 d^3\vec{v}$. Uz to, sa raspodjele po impulsu (2.178) prelazimo na raspodjelu po brzini:

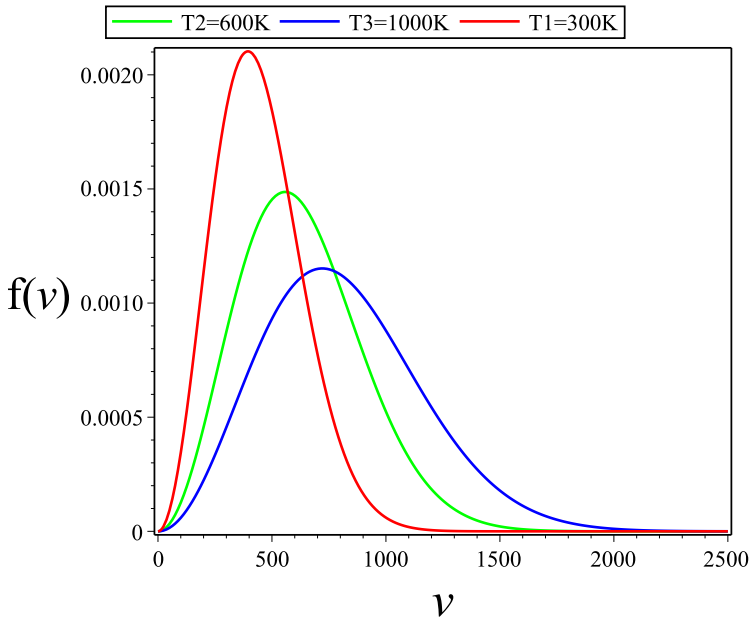
$$dw(\vec{v}) = \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}}_{\mathfrak{f}(\vec{v})} \underbrace{dv_x dv_y dv_z}_{d^3\vec{v}}, \tag{2.179}$$

gdje je $\mathfrak{f}(\vec{v})$ gustina vjerovatnoće da brzina molekula (kao vektor) bude u intervalu od $\vec{v}$ do $\vec{v} + d\vec{v}$. Da bismo našli vjerovatnoću intenziteta brzine, napisaćemo prethodni izraz u sfernim koordinatama, u kojima je $d^3\vec{v} = dv_x dv_y dv_z = v^2 dv \sin\theta\, d\theta dv d\varphi$, a zatim integraliti po svim mogućim pravcima određenim uglovima θ i φ. Kako je $\mathfrak{f}(\vec{v}) = \mathfrak{f}(v)$, podintegralna funkcija ne zavisi od pravca, i integral je jednak 4π. Prema tome, vjerovatnoća da intenzitet brzine jednog molekula bude u intervalu $(v, v + dv)$ data je sa:

$$dw(v) = \underbrace{4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}}_{f(v)} dv, \tag{2.180}$$

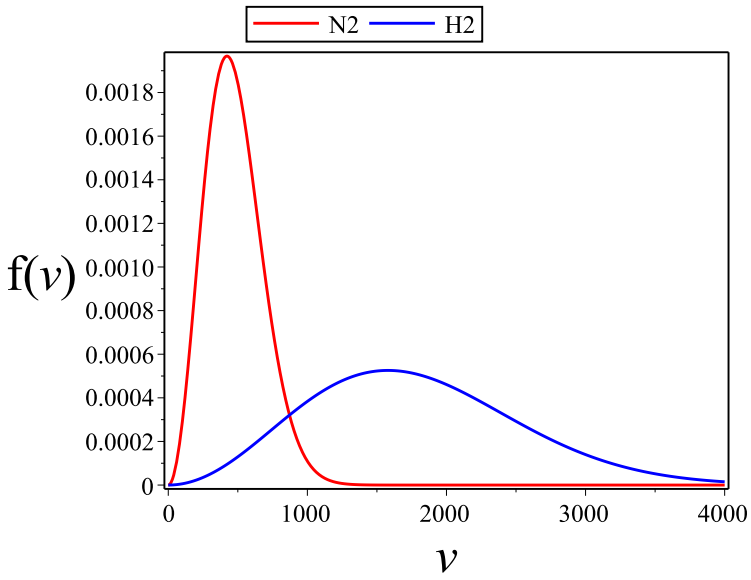
gdje je $f(v)$ Maksvelova funkcija raspodjele ili gustina vjerovatnoće (vjerovatnoća po jediničnom intervalu intenziteta brzine). Prema definiciji vjerovatnoće $dw = \lim_{N\to\infty} \frac{dN}{N}$ vidimo da Maksvelova raspodjela daje dio od ukupnog broja molekula (relativni broj molekula) sa intenzitetom brzine u određenim intrvalu, tako da za gustinu vjerovatnoće možemo pisati:

$$f(v) = \lim_{N\to\infty} \frac{dN}{Ndv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \tag{2.181}$$



Slika 2.8: Maksvelova raspodjela molekula O_2 pri različitim temperaturama.

Ova raspodjela prikazana je na slici 2.8 za molekule kiseonika pri tri različite temperature: $T_1 = 300$K-crvena kriva, $T_2 = 600$K-zelena kriva i $T_3 = 1000$K-plava kriva. Vidimo da mali broj molekula ima vrlo male i vrlo velike brzine, kao i to da raspodjela ima maksimum tj. da postoji određena brzina (najvjerovatnija brzina) koju ima najveći broj molekula. Povećanjem temperature povećava se i najverovatnija brzina, tj. maksimum raspodjele se pomjera udesno, prema većim brzinama. Takođe, pri višim temperaturama maksimalna vrijednost funkcije raspodjele smanjuje se jer se povećava vjerovatnoća većih brzina. Znači, pri višim temperaturama raspodjela se snižava i proširuje, što je posljedica toga da je ukupna vjerovatnoća, kao površina ispod krive, konstantna i jednaka jedan. Na slici 2.8, prikazano je kako se pri istoj temperaturi raspodjela mijenja sa masom molekula. Dati su azot (crveno) i vodonik (plavo) na temperaturi $T = 300$K. Vidimo da lakši molekuli (vodonik) imaju znatno širu raspodjelu, pomjerenu prema većim brzinama. Kvalitativno razmatranje raspodjele sada ćemo detaljnije računski potkrijepiti, određujući tri karakteristične brzine. Prvo ćemo odrediti najvjerovatniju brzinu – brzinu koju ima njveći broj molekula i za koju funkcija



Slika 2.9: Maksvelova raspodjela molekula N_2 i H_2 pri temperaturi $T = 300$K.

$f(v)$ ima maksimum. Iz uslova ekstremuma funkcije raspodjele:

$$\frac{df}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left[1 - v^2 \frac{m}{2kT}\right] = 0, \tag{2.182}$$

brzina za koju ta funkcija ima maksimum (sa slike 2.8) jeste brzina za koju je izraz u zagradi jednak nuli:

$$v_{\mathrm{v}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \tag{2.183}$$

Vidimo da se najvjerovatnija brzina povćava sa temperaturom, a smanjuje sa masom molekula. U drugom izrazu, masu jednog molekula izrazili smo preko molarne mase i Avogadrovog broja kao $m = \frac{M}{N_A}$, i uveli smo univerzalnu gasnu konstantu $R = N_A \cdot k$

Srednju brzinu, koja predstavlja aritmetičku sredinu brzina svih molekula, pomoću funkcije raspodjele određujemo kao:

$$\langle v \rangle = \int_{v=0}^{\infty} vf(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{v=0}^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv, \tag{2.184}$$

odakle, uvođenjem smjene $x = \frac{mv^2}{2kT}$ svodimo integral na Γ-funkciju, i dobijamo:

$$\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \underbrace{\int_{v=0}^{\infty} xe^{-x} dx}_{\Gamma(2)=1} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \tag{2.185}$$

Efektivna brzina jeste brzina koja određuje srednju kinetičku energiju jednog molekula. Kinetička energija jednog molekula je $\varepsilon_k = \frac{1}{2}mv^2$, a srednja kinetička energija je $\langle\varepsilon_k\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$, na osnovu čega uvodimo efektivnu brzinu kao $v_{\text{ef}} = \sqrt{\langle v^2\rangle}$. Kod idealnog gasa (zanemarive interakcije) unutrašnja energija je srednja kinetička energija svih molekula i prema (2.140) jednaka je $\langle E_k\rangle = \frac{3}{2}NkT$, i to je ujedno i srednja kinetička energija relanog gasa. Prema tome, srednja kinetička energija jednog molekula je $\langle\varepsilon_k\rangle = \frac{3}{2}kT$. Poređenjem sa prethodnim izrazom u kome je srednja kinetička energija data preko srednje kvadratne brzine, nalazimo da je efektivna brzina jednaka $v_{\text{ef}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$. Efektivna brzina može se odrediti i po definiciji srednje vrijednosti kvadrata brzine uz datu funkciju raspodjele:

$$\langle v^2\rangle = \int_{v=0}^{\infty} v^2 f(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\int_{v=0}^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}dv, \tag{2.186}$$

odakle, kao i pri određivanju srednje brzine, integral rješavamo smjenom:

$$\langle v^2\rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2kT}{m}\right)\underbrace{\int_{v=0}^{\infty} x^{\frac{3}{2}}e^{-x}dx}_{\Gamma(\frac{5}{2})=\frac{3}{4}\sqrt{\pi}} = \frac{3kT}{m}, \tag{2.187}$$

odakle slijedi:

$$v_{\text{ef}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \tag{2.188}$$

Da bismo stekli uvid u red veličine termalne brzine na sobnoj temperaturi, primjenom prethodnog izraza izračunaćemo efektivnu brzinu molekula vodonika i kiseonika. Za molekul vodonika (H_2) čija masa je $m = 2\cdot 1.008\cdot 1.66\cdot 10^{-27}$kg, na $T = 300$K efektivna brzina je $v_{\text{ef}}(H_2) = 1926\frac{\text{m}}{\text{s}}$, a za molekul kiseonika (O_2) na istoj temperaturi $v_{\text{ef}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{O_2}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{H_2}}}\sqrt{\frac{m_{H_2}}{m_{O_2}}} \approx \frac{1}{4}v_{\text{ef}}(H_2)$, tj. $v_{\text{ef}}(O_2) = 483\frac{\text{m}}{\text{s}}$[21].

Pored raspodjele po brzinama, određuje se i raspodjela molekula po kinetičkim energijama. Vjerovatnoća intervala brzina $(v, v+dv)$ jednaka je vjerovatnoći energija koje odgovaraju tim brzinama i pripadaju intervalu $(\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon)$, što možemo napisati kao:

$$dw = f(v)dv = \underbrace{f(v(\varepsilon))\frac{dv}{d\varepsilon}}_{F(\varepsilon)}d\varepsilon = F(\varepsilon)d\varepsilon, \tag{2.189}$$

[21] Termalna brzina vodonika je vrlo velika i molekuli sa brzinom u repu Maksvelove raspodjele imaju brzine jednake ili veće od druge kosmičke brzine, tj. dovoljno velike da napuste Zemljino gravitaciono polje, što je jedan od razloga zašto ih ima znatno manje od težih molekula u Zemljinoj atmosferi.

gdje je $F(\varepsilon)$ gustina vjerovatnoće raspodjele po energijama. Kako je $dw = \frac{dN(\varepsilon)}{N}$, raspodjela molekula po energijama daje srednji broj molekula sa energijom u zadatom intervalu:

$$dN(\varepsilon) = NF(\varepsilon)d\varepsilon. \tag{2.190}$$

Funkciju raspodjele po kinetičkim energijama $F(\varepsilon)$, primjenom (2.189), nalazimo iz raspodjele po brzinama (2.181), znajući da je kinetička energija jednaka $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$ i da je $\frac{dv}{d\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2m\varepsilon}}$:

$$F(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{2.191}$$

I ova raspodjela teži nuli kad $\varepsilon \to 0$ i $\varepsilon \to \infty$ i ima maksimum na nekoj nenultoj energiji koju možemo odrediti iz uslova da prvi izvod funkcije $F(\varepsilon)$ bude jednak nuli. Dobija se da je najvjerovatnija energija (kinetička) jednog molekula jednaka $\varepsilon_{\mathrm{v}} = \frac{kT}{2}$.

2.4.7 Ekviparticioni teorem

Razmotrimo sistem od N jednakih objekata (atoma, molekula, oscilatora i slično) u kom je hamiltonijan svakog objekta h_k, $k = 1, \ldots, N$, kvadratična funkcija nezavisnih generalisanih koordinata i/ili impulsa, dat sa $h_k = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i x_i^2$. Varijablama x_i koje predstavljaju generalisane koordinate i/ili impulse pridružena je energija $\epsilon_i = \alpha_i x_i^2$. Ukupni hamiltonijan $H = \sum_{k=1}^{N} h_k$ sistema od N takvih objekata zbir je pojedinačnih hamiltonijana, pa je srednja energija cijelog sistema zbir pojedinačnih srednjih energija, tj. $\langle H \rangle = \sum_{k=1}^{N} \langle h_k \rangle$. Kako su objekti isti, $\langle H \rangle = N\langle h_k \rangle$. Dalje, kako nema sprezanja koordinata jednog objekta, sljedi da je $\langle h_k \rangle = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \langle x_i^2 \rangle$, pa preostaje da se nađe srednja vrijednost jednog sabirka u energiji objekta, za šta treba funkcija raspodjele koja određuje taj term. Funkcija raspodjele koja određuje jedan term istog je oblika kao ukupna funkcija raspodjele, s tim što umjesto ukupnog hamiltonijana sada figuriše samo energija koja odgovara tom termu[22]:

$$f(x_i) = \mathrm{const}\, e^{-\frac{\alpha_i x_i^2}{kT}}, \tag{2.192}$$

[22] Objekti su nezavisni pa je vjerovatnoća da se cijeli sistem nađe u nekom stanju jednaka proizvodu vjerovatnoća da se svaki podsistem, tj. objekat nađe u određenom stanju. Ukupna funkcija raspodjele i element zapremine faznog prostora cijelog sistema faktorišu se na jednočestične, i dalje na dijelove koji odgovaraju varijablama x_i.

gdje konstantu određujemo iz uslova normiranja:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x_i)dx_i = 1 \quad \Rightarrow \quad \text{const} = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha_i x_i^2}{kT}} dx_i}. \tag{2.193}$$

Pretpostavili smo da varijable mogu imati sve moguće vrijednosti u intervalu $(-\infty, +\infty)$, što je tačno ako su varijable komponente impulsa slobodnih čestica. U slučaju da varijable predstavljaju koordinate i impulse oscilatora koje mogu biti samo u nekom ograničenom intervalu (npr. koordinata oscilatora varira između amplitudnih položaja), integral je jednak nuli već unutar zadatih konačnih granica jer podintegralna funkcija vrlo brzo opada sa varijablom. Produljavanje granica do beskonačnmosti opravdana je aproksimacija. Znajući funkciju raspodjele, srednja vrijednost $\langle x_i^2 \rangle$ određuje se po definiciji:

$$\langle x_i^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x_i^2 f(x_i)dx_i = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x_i^2 e^{-\frac{\alpha_i x_i^2}{kT}} dx_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha_i x_i^2}{kT}} dx_i}, \tag{2.194}$$

gdje je omjer integrala jednak $\frac{1}{2}\frac{kT}{\alpha_i}$, što se može pokazati i bez eksplicitnog računanja integrala[23]. S obzirom na to, srednja vrijednost jednog terma ϵ_i jednaka je:

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \alpha_i \langle x_i^2 \rangle = \frac{1}{2} kT, \tag{2.195}$$

odakle vidimo da svakoj kvadratičnoj varijabli u hamiltonijanu pripada srednja termalna energija $\frac{kT}{2}$. Prema tome, srednja vrijednost hamiltonijana h, tj. ukupne energije jednog objekta data je sa:

$$\langle h \rangle = n \langle \varepsilon_i \rangle = \frac{n}{2} kT, \tag{2.196}$$

gdje je n broj kvadratičnih sabiraka u hamiltonijanu. Prethodna dva iskaza predstavljaju teorem o jednakoj raspodjeli energije po svakoj kvadratičnoj varijabli u hamiltonijanu, koji vrijedi u klasičnoj oblasti.

[23] Ako izvod funkcije: $\frac{d}{dx_i} x_i e^{-\frac{\alpha_i x_i^2}{kT}} = e^{-\frac{\alpha_i x_i^2}{kT}} - \frac{2\alpha_i}{kT} x_i^2 e^{-\frac{\alpha_i x_i^2}{kT}}$ pomnožimo sa dx i integralimo, dobijamo: $x_i e^{-\frac{\alpha_i x_i^2}{kT}} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha_i x_i^2}{kT}} dx_i - \frac{2\alpha_i}{kT} \int_{-\infty}^{+\infty} x_i^2 e^{-\frac{\alpha_i x_i^2}{kT}} dx_i$. Lijeva strana jednakosti jednaka je nuli na obje granice (zbog eksponencijalne funkcije), odakle odmah slijedi traženi omjer.

Teorem možemo primijeniti na idealan gas koji smo već smo razmatrali. Svaki molekul ima tri stepena slobode kretanja u trodimenzionalnom prostoru i prema tome tri komponente impulsa, kojima se pridružuje energija proporcionalna kvadratima komponenti impulsa. Varijable su $x_1^2 \equiv p_x^2$, $x_2^2 \equiv p_y^2$ i $x_3^2 \equiv p_z^2$, i na svaku otpada srednja energija jednaka $\frac{kT}{2}$, a na svaki molekul $\frac{3}{2}kT$, što je srednja kinetička energija translatornog kretanja data sa (2.140) po jednom molekulu.

U slučaju harmonijskog oscilatora u jednoj dimenziji[24], što predstavlja sistem sa jednim stepenom slobode, hamiltonijan je zbir kinetičke i potencijalne energije:

$$h = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2, \tag{2.197}$$

pa je, kako imamo dva kvadratična sabirka, srednja energija oscilatora jednaka $2 \cdot \frac{kT}{2} = kT$ (ukupna unutrašnja energija sistema od N jednodimenzionalnih harmonijskih oscilatora je NkT). Klasičnim harmonijskim oscilatorima opisuju se normalne mode oscilovanja kristalne rešetke (fononi) na visokim temperaturama.

Teorem o jednakoj raspodjeli energije primijenićemo i na dvoatomni molekul, sistem sa šest stepeni slobode. Ako su mase molekula m_1 i m_2, a njihovi vektori položaja $\vec{r}_1$ i $\vec{r}_2$, hamiltonijan se može napisati kao:

$$h = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + u\left(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|\right), \tag{2.198}$$

gdje je $u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ potencijalna energija interakcije atoma u molekulu. Uvođenjem koordinate centra mase $\vec{R}_c = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2}$ i relativnog vektora položaja atoma $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, hamiltonijan se transformiše u:

$$h = \frac{\vec{P}_C^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + u\left(|\vec{r}|\right), \tag{2.199}$$

gdje je $M = m_1 + m_2$ ukupna masa atoma, a $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ redukovana masa. Ovim se kretanje dvaju spregnutih atoma transformiše na translatorno kretanje centra mase čestice ukupne mase i relativno kretanje koje je opisano kretanjem čestice redukovane mase oko centra mase. Kretanje čestice redukovane mase zajedno sa potencijalnom energijom predstavlja 'unutrašnje' stepene slobode – rotaciju i oscilacije. Uvođenjem sfernih koordinata za opis relativnog kretanja, hamiltonijan prelazi u:

$$h = \frac{\vec{P}_C^2}{2M} + \frac{1}{2\mu}\left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2\sin^2\theta}\right) + u(|\vec{r}|). \tag{2.200}$$

[24]Na primjer, tijelo na opruzi koeficijenta elastičnosti $k = m\omega^2$ koje osciluje u pravcu x ose.

Pri oscilovanju atoma dolazi do promjene međuatomskog rastojanja, međutim, u prvoj aproksimaciji, možemo pretpostaviti da je pri rotaciji molekule to rastojanje konstantno i jednako ravnotežnom rastojanju $r = r_0$ (tzv. aproksimacija krutog rotatora). Ova pretpostavka opravdava se činjenicom da su oscilacije puno brže od rotacija, i da samo srednji položaj jezgara, a to je ravnotežni, utiče na rotacije. Uvrštavanjem r_0 u rotaciju opisanu ugaonim dijelom hamiltonijana (2.200), slijedi:

$$h = \underbrace{\frac{\vec{P}_C^2}{2M}}_{h_{\text{trans}}} + \underbrace{\frac{p_\theta^2}{2\mu r_0^2} + \frac{p_\varphi^2}{2\mu r_0^2 \sin^2\theta}}_{h_{\text{rot}}} + \underbrace{\frac{p_r^2}{2\mu} + u(|\vec{r}|)}_{h_{\text{osc}}}, \tag{2.201}$$

Tri stepena slobode pripadaju translacionom kretanju centra mase molekula, dva rotacionom kretanju molekula kao cjeline oko osa normalnih na osu molekula i jedan stepen oscilacijama atoma oko ravnotežnog položaja. U rotacionom dijelu hamiltonijana[25], generalisana koordinata θ i impuls p_φ spregnuti su, ali u sistemu vezanom za rotirajući molekul, što je obično dato u literaturi, hamiltonijan ima oblik:

$$h_{\text{rot}} = \frac{L_1^2}{2I} + \frac{L_2^2}{2I}, \tag{2.202}$$

gdje su L_1 i L_2 komponente momenta impulsa oko trenutnih centralnih osa rotacije normalnih na osu molekula, a $I = \mu r_0^2$ je pripadajući glavni moment inercije (vidjeti dodatak C). U oscilatornom dijelu hamiltonijana (2.201) potencijal $u(r)$ može se predstaviti u harmonijskoj aproksimaciji – razviti u red oko ravnotežnog položaja i zadržati samo kvadratni član razvoja u red (uz pretpostavku da je minimalna potencijalna energija jednaka nuli), čime, uz (2.202), ukupni hamiltonijan (2.201) postaje:

$$h = \frac{1}{2M}\left(P_{cx}^2 + P_{cy}^2 + P_{cz}^2\right) + \frac{L_1^2}{2I} + \frac{L_2^2}{2I} + \left(\frac{p^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2}{2}q^2\right). \tag{2.203}$$

[25] Statistička suma rotacionog kretanja jednog molekula može se napisati kao $z_{\text{rot}} = \frac{1}{h^2}\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} exp\left[-\beta\left(\frac{p_\theta^2}{2\mu r_0^2} + \frac{p_\varphi^2}{2\mu r_0^2 \sin^2\theta}\right)\right] d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi$. Odatle, smjenom koordinata $x_1 = \sqrt{\frac{\beta}{2\mu}}\frac{p_\theta}{r_0}$ i $x_2 = \sqrt{\frac{\beta}{2\mu}}\frac{p_\varphi}{r_0 \sin\theta}$ kao u referenci [12], hamiltonijan postaje zbir dva nezavisna kvadratična sabirka, a element zapremine impulsnog prostora transformiše se kao $dp_\theta dp_\varphi = \frac{2\mu r_0^2}{\beta}\sin\theta dx_1 dx_2$. U prethodnom izrazu za z_{rot}, integracija po φ za homonuklearne molekule (ista jezgra) izvodi se samo u intervalu od nula do π, kako se ista mikrostanja ne bi brojala dvaput. U oba slučaja (heteronuklearnih i homonuklearnih dvoatomnih molekula) za srednju energiju rotacionog kretanja po molekulu dobija se kT, a za toplotni kapacitet k.

Hhamiltonijan sadrži sedam termova sa kvadratičnim varijablama, pa je, prema ekviparticionoj teoremi, srednja energija jednog molekula jednaka $\frac{7}{2}kT$. Odatle je toplotni kapacitet po jednom molekulu na stalnoj zapremini jednak $\frac{7}{2}k$. Međutim, mjerenja na sobnim temperaturama pokazuju da je toplotni kapacitet jednak $\frac{5}{2}k$. Objašnjenje za ovo neslaganje u tome je što na sobnim temperaturama oscilatorni stepen slobode nije pobuđen i ne daje doprinos srednjoj energiji, kao što ćemo vidjeti u narednom poglavlju koje se odnosi na kvantnu statističku fiziku.

Višeatomni molekul koji se sastoji od n atoma, u trodimenzionalnom prostoru ima $3n$ stepeni slobode od čega su tri translatorna, tri rotaciona (dva rotaciona za linearni molekul) i $3n-6$ vibraciona ($3n-5$ za linearni molekul). Označimo li stepene slobode sa i_t, i_r i i_v, prema klasičnoj teoriji toplotni kapacitet po molekulu jednak je $\frac{i_t+i_r+2i_v}{2}k$[26]. I kod nekih višeatomnih molekula mjerenja na sobnim temperaturama pokazuju da vibracioni stepeni ne daju doprinos toplotnom kapacitetu i da je on kod nelinearnih molekula jednak $3k$, odnosno $\frac{5}{2}k$ kod linearnih. Međutim, kod složenijih molekula, smanjuje se vibraciona frekvencija i rastojanje između nivoa, pa vibracioni stepeni djelimično doprinose, kao kod linearnog molekula CO_2 ili nelinearnog etana.

2.5 Veliki kanonski ansambl

Razmatranje ansambala zaključićemo velikim kanonskim ansamblom u kojem sistem, pored energije, razmjenjuje sa okolinom i čestice. Jedna fiksna zapremina gasa, misaono izdvojena kao podsistem većeg sistema, razmjenjuje energiju i čestice sa ostatkom sistema. Ravnotežni sistemi koji imaju fiksnu zapreminu, a razmjenjuju energiju i čestice sa okolinom, pri stalnoj temperaturi i hemijskom potencijalu, respektivno, nalaze se u uslovima velikog kanonskog ansambla. Dakle, kod termodinamički ravnotežnih sistema u uslovima velikog kanonskog anasambla, makroskopsko stanje opisano je konstantnom zapreminom V, temperaturom T i hemijskim potencijalom μ, tj. (V,T,μ). Prema Gibsu, funkcija raspodjele sistema

[26] Toplotni kapaciteti po molekulu mogu se izraziti preko broja atoma u molekulu n kao $c_v^* = \frac{6n-3-r}{2}k$, $c_p^* = c_v^* + k = \frac{6n-1-r}{2}k$ i stepen adijabate $\kappa = \frac{c_p^*}{c_v^*} = \frac{6n-1-r}{6n-3-r}$, gdje je $r=3$ za višeatomne nelinearne molekule i $r=2$ za linearne.

u uslovima velikog kanonskog ansambla data je sa:

$$f_N(q,p) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(H_N(q,p)-\mu N)}, \tag{2.204}$$

gdje je Ξ normalizacioni faktor (velika statistička suma), $\beta = \frac{1}{kT}$, a μ- hemijski potencijal. Funkcija raspodjele određuje vjerovatnoću da se sistem nađe u stanju sa brojem čestica N čije koordinate i impulsi leže u intervalima $(q+dq, p+dp)$ oko nekih fiksnih vrijednosti (q,p) kojima odgovara energija $H_N(p,q)$:

$$dw_N(q,p) = f_N(q,p)d\Gamma_N. \tag{2.205}$$

Pri normiranju, pored integracije po faznom prostoru, sumiramo po svim mogućim brojevima čestica:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} f_N(p,q)d\Gamma_N = 1, \tag{2.206}$$

što uz (2.204) daje:

$$\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta(H_N(q,p)-\mu N)} d\Gamma_N = 1, \tag{2.207}$$

pa za veliku statističku sumu Ξ dobijamo:

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta(H_N(q,p)-\mu N)} d\Gamma_N. \tag{2.208}$$

Preuređen izraz može se napisati kao:

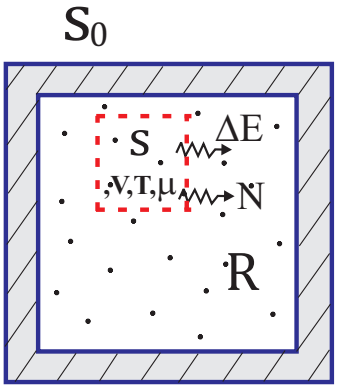
$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \underbrace{\int_{\Gamma_N} e^{-\beta H_N(p,q)} d\Gamma_N}_{Z_N}, \tag{2.209}$$

tj.:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N, \tag{2.210}$$

gdje smo sa Z_N označili statističku sumu sistema od N čestica u kanonskom ansamblu, a sa $z = e^{\beta\mu} = e^{\frac{\mu}{kT}}$ tzv. fugativnost (aktivnost).

Funkcija raspodjele data sa (2.204) izvodi se na sličan način kao i kanonska raspodjela. Pretpostavljamo da imamo sistem $\mathcal{S}_0$ stalnog broja čestica N_0, stalne zapremine V_0 i stalne energije H_0, koji se nalazi u uslovima mikrokanonskg ansambla. Razmotrimo podsistem $\mathcal{S}$ tog sistema (slika 2.10), koji ima stalnu zapreminu V,



Slika 2.10: Podsistem S sistema S_0 koji sa okolinom razmjenjuje energiju i čestice.

ali razmjenjuje čestice i energiju sa ostatkom sistema $\mathcal{S}_0$, koji ćemo označiti sa $\mathcal{S}_R$. Sistem $\mathcal{S}_R$, koji je okolina za sistem $\mathcal{S}$ smatraćemo rezervoarom. Kako se $\mathcal{S}_0$ sastoji od $\mathcal{S}$ i okoline $\mathcal{S}_R$, njegova zapremina data je sa $V_0 = V + V_R$, broj čestica sa $N_0 = N + N_R$ i energija sa $H_0 = H + H_R$, gdje smo interakciju između sistema $\mathcal{S}$ i rezervora zanemarili u odnosu na njihove energije. U prethodnim izrazima veličine V_0, N_0 i H_0 konstantne su, kao i V i V_R ponaosob, dok N, N_R, H i H_R međusobno fluktuiraju. Kako je sistem $\mathcal{S}$ puno manji od sistema $\mathcal{S}_R$, vrijede sljedeće relacije: $1 \ll N \ll N_R$, kao i $H \ll H_R$, prema čemu razmjena energije i čestica znatno mijenja stanje sistema $\mathcal{S}$, a zanemarivo malo mijenja stanje rezervoara. Hamiltonijan sistema $\mathcal{S}$ jeste:

$$H_{N_0}(p, q, p_R, q_R) = H_N(p, q) + H_{N_R}(p_R, q_R), \tag{2.211}$$

a mikrokanonska raspodjela kojom je opisan data je sa:

$$f_{N_0}(p, q, p_R, q_R) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\Gamma_0(N_0, E_0)} & \text{za} \quad E_0 \leq H_N + H_{N_R} \leq E_0 + \Delta E, \\ 0\,, & \text{inače.} \end{cases} \tag{2.212}$$

Gustina vjerovatnoće da se $\mathcal{S}$ nađe u mikrostanju sa N čestica i energijom H dobije se integraljenjem f_{N_0} po svim koordinatama i impulsima rezervoara:

$$f_N(p, q) = \int_{\Gamma_{N_R}} f_{N_0}(p, q, p_R, q_R) d\Gamma_{N_R}. \tag{2.213}$$

Uvrštavanjem funkcije raspodjele f_{N_0} vidimo da ona uslovljava integraciju po faznom prostoru rezervoara na dio prostora koji odgovara mikrostanjima sa ener-

gijom određenom uslovom u (2.212) :

$$f_N(p,q) = \frac{1}{\Delta\Gamma_0(N_0,E_0)} \int\limits_{E_0-H_N\leq H_R\leq E_0-H_N+\Delta E} d\Gamma_{N_R}. \tag{2.214}$$

Označivši faznu zapreminu rezervoara sa $\Delta\Gamma_R(N_0-N,E_0-H_N)$, za funkciju raspodjele sistema S dobijamo:

$$f_N(p,q) = \frac{\Delta\Gamma_R(N_0-N,E_0-H_N)}{\Delta\Gamma_0(N_0,E_0)}. \tag{2.215}$$

Mikrokanonska entropija sistema $\mathcal{S}_0$ je $S_0(N_0,E_0) = k\ln\Delta\Gamma_0(N_0,E_0)$, a kako je $\mathcal{S}_R$ puno veći od $\mathcal{S}_0$, možemo smatrati da je i on u uslovima mikrokanonskog ansambla sa entropijom $S_R(N_0-N,E_0-H_N) = k\ln\Delta\Gamma_R(N_0-N,E_0-H_N)$. Izrazimo li f_N preko entropija, dobijamo:

$$f_N(p,q) = e^{\frac{1}{k}[S_R(N_0-N,E_0-H_N)-S_0(N_0,E_0)]}. \tag{2.216}$$

Razvojem entropije rezervoara $S_R(N_R,E_R) = S_R(N_0-N,E_0-H_N)$ u red i zanemarivanjem viših (od linearnih) članova razvoja, u skladu sa tim da je $H_N = E \ll E_0$ i $N \ll N_0$, slijedi:

$$\begin{aligned} S_R(N_0-N,E_0-H_N) &= S_R(N_0,E_0) - \left.\frac{\partial S_R}{\partial N_R}\right|_{N_0,E_0} N \\ &- \left.\frac{\partial S_R}{\partial E_R}\right|_{N_0,E_0} H_N\,. \end{aligned} \tag{2.217}$$

Iz totalnog diferencijala unutrašnje energije u kom smo broj čestica tretirali kao nazavisnu varijablu, datog sa (1.81), možemo izraziti totalni diferencijal entropije kao $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$, odakle očitavamo parcijalne izvode: $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$ i $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$. Rezervoar je u uslovima mikrokanonskog ansambla u kom je $U = E$, pa poistovjećujući parcijalne izvode u (2.217) sa termodinamičkim, nalazimo:

$$-\left(\frac{\partial S_R}{\partial N_R}\right)_{E_R}\Bigg|_{N_R=N_0,E_R=E_0} = \frac{\mu}{T} \tag{2.218}$$

i

$$\left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R}\right)_{N_R}\Bigg|_{N_R=N_0,E_R=E_0} = \frac{1}{T}. \tag{2.219}$$

Uvrštavanjem prethodnih izraza u (2.217) dobijamo:

$$S_R(N_0-N,E_0-H_N) = S_R(N_0,E_0) + \frac{\mu}{T}N - \frac{1}{T}H_N, \tag{2.220}$$

pa funkcija raspodjele (2.216) postaje:

$$f_N(p,q) = e^{\frac{1}{k}[S_R(N_0,E_0)-S_0(N_0,E_0)]} e^{-\frac{1}{kT}(H_N-\mu N)}, \tag{2.221}$$

tj.

$$f_N(p,q) = \frac{1}{\Xi} e^{-\dfrac{(H_N-\mu N)}{kT}}, \tag{2.222}$$

uz:

$$\frac{1}{\Xi} = e^{\frac{1}{k}[S_R(N_0,E_0)-S_0(N_0,E_0)]}. \tag{2.223}$$

Time smo pokazali Gibsovu teoremu o funkciji raspodjele u velikom kanonskom ansamblu.

2.5.1 Termodinamičke relacije prema velikom kanonskom ansamblu

Formalizam velikog kanonskog ansambla potpuno je analogan formalizmu razvijenom u okviru kanonskog ansambla. Određuju se srednje vrijednosti sa zadatom funkcijom raspodjele i uspostavljaju veze između veličina koje moraju biti jednake vezama definisanim u termodinamici. Pri određivanju srednje vrijednosti neke fizičke veličine Φ, u velikom kanonskom ansamblu integralimo po faznom prostoru od N čestica i sumiramo po svim mogućim brojevima čestica $0 \leq N < \infty$:

$$\langle \Phi \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} \Phi_N f_N(p,q) d\Gamma_N. \tag{2.224}$$

Odatle, uz funkciju raspodjele (2.204), srednja vrijednost hamiltonijana data je sa:

$$U = \langle H \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} H_N e^{-\beta(H_N-\mu N)} d\Gamma_N. \tag{2.225}$$

Da bismo našli vezu između srednje vrijednosti hamiltonijana i velike statističke sume[27], diferenciraćemo veliku statističku sumu datu sa (2.208) po temperaturi, pri stalnom μ i V:

$$\frac{\partial \Xi}{\partial T} = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta(H_N-\mu N)} \frac{H_N-\mu N}{kT^2} d\Gamma_N, \tag{2.226}$$

[27] Ako se umjesto hemijskog potencijala kao nezavisna varijabla uvede fugativnost $z = e^{\frac{\mu}{kT}}$, onda na osnovu relacije (2.225) i izraza za veliku statističku sumu (2.209) odmah slijedi da je $U = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{z,V}$.

što preuređivanjem termova i dijeljenjem cijele jednačine sa Ξ daje:

$$\begin{aligned} kT^2\frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial T} &= \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\int_{\Gamma_N} H_N e^{-\beta(H_N-\mu N)}d\Gamma_N \\ &- \mu\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\int_{\Gamma_N} N e^{-\beta(H_N-\mu N)}d\Gamma_N. \end{aligned} \tag{2.227}$$

Prvi sabirak sa desne strane je $\langle H_N\rangle$, a drugi je $\mu\langle N\rangle$, tako da izraz možemo napisati kao:

$$kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\Xi = \langle H_N\rangle - \mu\langle N\rangle, \tag{2.228}$$

tj.:

$$U = kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\Xi + \mu\langle N\rangle. \tag{2.229}$$

Unutrašnju energiju u velikom kanonskom ansamblu određuje termalni kontakat sa toplotnim rezervoarom opisan prvim sabirkom, analogno izrazu (2.101) u kanonskom ansamblu, kao i kontakt sa rezervoarom čestica čiji uticaj je sadržan u drugom sabirku. U kanonskom ansamblu jednačina (2.101) direktno daje unutrašnju energiju kao funkciju temperature, broja čestica i zapremine, dok se u velikom kanonskom ansamblu primjenom prethodnog izraza pojavljuje i hemijski potencijal. Stoga se jednačina (2.229) upotpunjuje relacijom između hemijskog potencijala, broja čestica i temperature. Krajnji izraz za unutrašnju energiju bilo kog sistema isti je u oba ansambla, kao što ćemo vidjeti u daljem izlaganju.

Kako bismo našli još relacija između varijabli, potražimo entropiju definisanu sa (2.26), uz funkciju raspodjele (2.204):

$$S = -k\sum_{N=0}^{\infty}\int_{\Gamma_N} f_N \ln\left(\frac{e^{-\beta(H_N-\mu N)}}{\Xi}\right)d\Gamma_N. \tag{2.230}$$

Kada se prethodni izraz rasčlani i preuredi, dobija se:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T}\underbrace{\sum_{N=0}^{\infty}\int_{\Gamma_N} H_N f_N d\Gamma_N}_{\langle H_N\rangle = U} - \frac{\mu}{T}\underbrace{\sum_{N=0}^{\infty}\int_{\Gamma_N} N f_N d\Gamma_N}_{\langle N\rangle} \\ &+ k\ln\Xi\underbrace{\sum_{N=0}^{\infty}\int_{\Gamma_N} f_N d\Gamma_N}_{1}, \end{aligned} \tag{2.231}$$

odakle je, na osnovu definicija srednjih vrijednosti hamiltonijana i broja čestica, kao i uslova normiranja, entropija data sa:

$$S = \frac{U}{T} - \frac{\mu\langle N\rangle}{T} + k\ln\Xi. \tag{2.232}$$

Napišemo li prethodni izraz kao:

$$-kT\ln\Xi = U - TS - \mu\langle N\rangle, \tag{2.233}$$

na desnoj strani prepoznajemo veliki termodinamički potencijal Ω dat sa (1.91) u termodinamici, a zbog konzistentnosti, na lijevoj strani treba da bude Ω u statističkoj fizici:

$$\Omega = -kT\ln\Xi. \tag{2.234}$$

Totalni diferencijal od $\Omega(T,V,\mu)$ dat je relacijom (1.90), odakle su varijable S, p i N konjugovane varijablama T, V i μ date parcijalnim izvodima (1.92), koje ćemo napisati još jednom:

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \langle N\rangle = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \tag{2.235}$$

Jednačina (2.234) ($\Omega = \Omega(T,V,\mu)$) i prethodne tri jednačine za parcijalne izvode povezuju sedam veličina, tako da se svaka od tih termodinamičkh veličina može izraziti kao funkcija triju nezavisnih varijabli. Unutrašnja energija $U = \Omega + TS + \mu\langle N\rangle$, kako slijedi iz definicione formule velikog termodinamičkog potencijala (1.91), uz prethodni sistem jednačina može se izraziti kao funkcija od $\langle N\rangle$, T i V.

2.5.2 Primjena velikog kanonskog ansambla: idealan gas

Odredićemo sada veliki termodinamički potencijal idealnog gasa i vidjeti kako kaloričke i termičke jednačina stanja, te entropija, koje smo izračunali u okviru mikrokanonskog i kanonskog ansambla, slijede u okviru velikog kanonskog ansambla. Velika statistička suma data sa (2.210), uz statističku sumu idealnog gasa u kanonskom ansamblu (2.139), može se napisati kao:

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\left(\frac{Ve^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}\right)^N = e^{\frac{Ve^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}}, \tag{2.236}$$

gdje smo uzeli u obzir da je suma u prethodnom izrazu razvoj eksponencijalne funkcije u red, tj. $\sum_{n=0}^{\infty}\frac{x^n}{n!} = e^x$. Na osnovu jednačina (2.236) i (2.234), veliki

termodinamički potencijal idealnog gasa dat je sa:

$$\Omega = -kT\frac{Ve^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}. \tag{2.237}$$

Odatle nalazimo pritisak:

$$p = -\frac{\Omega}{V} = kT\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}, \tag{2.238}$$

i srednji broj molekula:

$$\langle N\rangle = -\frac{\partial}{\partial\mu}\left(-kT\frac{Ve^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}\right)_{T,V} = \frac{Ve^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}. \tag{2.239}$$

Ako iz prethodne jednačine izrazimo fugativnost $z = e^{\beta\mu}$ kao:

$$z = \langle N\rangle\frac{\lambda_T^3}{V}, \tag{2.240}$$

vidimo da ona predstavlja srednji broj čestica u zapremini λ_T^3. U klasičnoj oblasti, u kojoj je $\lambda_T^3 \ll \frac{V}{\langle N\rangle}$, z je znatno manje od jedan. Iz izraza 2.239 možemo naći hemijski potencijal idealnog gasa:

$$\mu\left(\langle N\rangle, T\right) = kT\ln\frac{\langle N\rangle\lambda_T^3}{V}, \tag{2.241}$$

odakle, uz prethodnu konstataciju, slijedi da je u klasičnoj oblasti hemijski potencijal negativan. Kombinujući izraze (2.238) i (2.239) slijedi termička jednačina stanja:

$$PV = \langle N\rangle kT, \tag{2.242}$$

koja je, naravno, ista kao u mikrokanonskom i kanonskom ansamblu, samo što sada umjesto N figuriše srednji broj molekula. Parcijalnim diferenciranjem jednačine (2.237) po T, uzimajući u obzir da je $\beta = \frac{1}{kT}$ i $\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}$, nalazimo entropiju kao funkciju temperature, zapremine i hemijskog potencijala, a eliminišući hemijski potencijal, dobijamo:

$$S = \langle N\rangle k\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V}{\langle N\rangle\lambda_T^3}\right]. \tag{2.243}$$

Kombinovanjem izraza (2.237), (2.239), (2.241) i (2.243) iz $U = \Omega + TS + \mu\langle N\rangle$ nalazimo unutrašnju energiju:

$$U = \frac{3}{2}\langle N\rangle kT. \tag{2.244}$$

Sve termodinamičke funkcije idealnog gasa određene u sklopu velikog kanonskog ansambla, iste su kao i one nađene prethodno u mikrokanonskom i kanonskom ansamblu, čime je konkretnim primjerom potvrđena ekvivalentnost ansambala.

2.5.3 Fluktuacije broja čestica i energije

U velikom kanonskom ansamblu sistem razmjenjuje sa rezervoarom i čestice i energiju. Obje veličine fluktuiraju u vremenu, a mjera odstupanja od srednjih vrijednosti jeste disperzija. Da bismo našli disperziju broja čestica $D(N) = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2$, polazimo od izraza za srednju vrijednost od N:

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\int_{\Gamma_N} N e^{-\beta(H-\mu N)} d\Gamma_N, \tag{2.245}$$

koji ćemo parcijalno diferencirati po hemijskom potencijalu, pri stalnoj temperaturi i zapremini:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} &= -\frac{1}{\Xi^2}\frac{\partial\Xi}{\partial\mu}\sum_{N=0}^{\infty}\int_{\Gamma_N} N e^{-\beta(H-\mu N)} d\Gamma_N \\ &+ \beta\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\int_{\Gamma_N} N^2 e^{-\beta(H-\mu N)} d\Gamma_N.\end{aligned} \tag{2.246}$$

Diferenciranjem velike statističke sume date sa (2.208) i uvrštavanjem u prethodnu jednakost dobijamo:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} &= -\beta\left(\underbrace{\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\int_{\Gamma_N} N e^{-\beta(H-\mu N)} d\Gamma_N}_{\langle N\rangle}\right)^2 \\ &+ \beta\underbrace{\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\int_{\Gamma_N} N^2 e^{-\beta(H-\mu N)} d\Gamma_N}_{\langle N^2\rangle},\end{aligned} \tag{2.247}$$

što možemo napisati kao:

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \beta\left(\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2\right). \tag{2.248}$$

Relativna kvadratna fluktuacija broja čestica, određena disperzijom, data je sa:

$$\delta^2(N) = \frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle^2} = \frac{kT}{\langle N\rangle^2}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}, \tag{2.249}$$

a primjenom lančanog pravila prethodni parcijalni izvod napisaćemo kao:

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial p}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial p}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \tag{2.250}$$

Kako je $p = -\frac{\Omega}{V}$, parcijalni izvod je $\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{\Omega}{V}\right)_{T,V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{\langle N\rangle}{V}$, gdje smo na kraju primijenili zadnju relaciju u (2.235). Uz ovo, prethodni izraz postaje:

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial p}\right)_{T,V}\frac{\langle N\rangle}{V} = \langle N\rangle\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\right)_{T,V}, \tag{2.251}$$

i kako je $\frac{\langle N\rangle}{V}$ intenzivna varijabla, parcijalno diferenciranje po intenzivnoj varijabli pri stalnom V isto je što i diferenciranje pri stalnom $\langle N\rangle$, pa imamo:

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \langle N\rangle\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\right)_{T,\langle N\rangle} = -\frac{\langle N\rangle^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\langle N\rangle}. \tag{2.252}$$

Uz definiciju izotermske kompresibilnosti $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\langle N\rangle}$ i prethodni izraz, relativna kvadratna fluktuacija broja čestica (2.249) postaje:

$$\delta^2(N) = \frac{kT}{V}K_T. \tag{2.253}$$

Iz ove formule izvući ćemo nekoliko zaključaka.

- Kako je lijeva strana jednakosti nenegativna, slijedi da takva mora biti i desna strana, tj. izotermska kompresibilnost uvijek je veća od nule ili je jednaka nuli.

- Sve veličine na desnoj strani su intenzivne, izuzev zapremine koja je ekstenzivna, pa relativna fluktuacija broja čestica ovisi o N kao $\delta(N) \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$ i teži nuli kad $N \to \infty$. Kako je fluktuacija zanemariva, možemo podrazumijevati da je $\langle N\rangle = N$, čime veliki kanonski ansambl postaje istovjetan sa kanonskim.

- Postoje izuzeci kada fluktuacija broja čestica nije zanemariva, a to su sistemi na kritičnoj tački, kod kojih izotermska kompresibilnost divergira. Pri kritičnim vrijednostima parametara pojavljuju se lokalne nehomogenosti gustine, čime fluktuacija čestica postaje vrlo velika. Formiraju se i razgrađuju klasteri čestica u obliku kondenzata na kojima se svjetlost rasijava difuzno (u svim pravcima), te dolazi do pojave kritične opalescencije. Tečnost, inače providna za svjetlost, na kritičnoj temperaturi i zapremini postaje neprovidna, tj. mutna kao opal, pa se i pojava naziva kritična opalescencija.

Fluktuacija energije u velikom kanonskom ansamblu određuje se slično kao u kanonskom, izuzev što je postupak zahtjevniji. Polazi se od unutrašnje energije kao srednje vrijednosti hamiltonijana, odakle se parcijalnim diferenciranjem nalazi disperzija, koja se dalje izražava preko dviju funkcija odziva. Međutim, zbog hemijskog potencijala koji se u velikom kanonskom ansamblu pojavljuje kao dodatna varijabla, račun je znatno komplikovaniji nego u kanonskom. Ovdje ćemo dati gotov izraz, a za detalje izvođenja vidjeti u referencama [8, 14]. Kako su fluktuacije određene funkcijama odziva, fluktuacija energije u velikom kanonskom ansamblu, koja postoji zbog razmjene toplote i čestica sa rezervoarom, određena je toplotnim kapacitetom i izotermskom kompresibilnošću:

$$\frac{D(H_N)}{\langle H_N\rangle^2} = \frac{kT^2}{\langle H_N\rangle^2}C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}\right]^2 \frac{\langle N\rangle^2}{\langle H_N\rangle^2}\frac{kT}{V}K_T. \tag{2.254}$$

Za $N \gg 1$, oba sabirka na desnoj strani opadaju kao $\frac{1}{N}$ pa su fluktuacije energije zanemarive (izuzev u tačkama faznih prelaza kada fluktuacije postaju jako velike – teorijski divergiraju). Energija se može smatrati gotovo konstantnom, zadatom u nekom malom intervalu oko srednje vrijednosti, ekvivalentne fiksnoj vrijednosti u mikrokanonskom ansamblu.

Razmotrili smo tri ekvivalentna ansambla, koje po fiksnim parametrima možemo označiti kao (V, N, E)-mikrokanonski, (V, N, T)-kanonski i (V, μ, T)-veliki kanonski, a ovisno o kontaktu sa okolinom, postoji još ansambala, na primjer (p, N, T)-ansambl kod kog je pritisak fiksiran, a zapremina se može mijenjati. Ovisno o fizičkoj situaciji u kojoj se nalazi razmatrani sistem, odabire se najpogodniji ansambl i primjenjuje njegov formalizam na određivanje funkcija stanja.

3 Kvantna statistička fizika

3.1 Uvod

Statistička fizika je zasnovana na mehaničkom opisu kretanja čestica, za koji ćemo, u ovom dijelu knjige, pretpostaviti da je kvantnomehanički. U klasičnoj statističkoj fizici mikrostanje je zadato generalisanim koordinatama i impulsima svih čestica sistema, a zbog nepoznavanja tačnog mikrostanja (vezanim sa teškoćama nalaženja rješenja Hamiltonovih jednačina, nepoznavanjem početnih uslova i uticajem okoline) uveden je pojam funkcije raspodjele i vjerovatnoće mikrostanja. Za kvantnu mehaniku probabilistički pristup je inherentan – mikrostanje se opisuje vektorom stanja (ili talasnom funkcijom u koordinatnoj reprezentaciji) iz kojeg se određuje vjerovatnoća nalaženja sistema u elementu zapremine oko zadatih prostornih koordinata. Ako bi se tačno poznavale koordinate, ništa se ne bi znalo o impulsima čestica i obrnuto, što je formulisano Hajzenbergovim relacijama neodređenosti. Ovim pojam trajektorije gubi smisao i ne postoji u kvantnoj mehanici, pa time i funkcija raspodjele, ali, slično kao u klasičnoj statističkoj fizici, dodatni indeterminizam u nepoznavanju mikrostanja zaobilazi se uvođenjem statističkog operatora koji određuje vjerovatnoće mikrostanja. Zbog dvostrukog indeterminizma, u kvantnoj statističkoj fizici makroskopske varijable dobijaju se dvostrukim usrednjavanjem. Kvantna mehanika predstavlja tačan opis sistema, koji aproksimativno, u limesu visokih temperatura (ovaj pojam je relativan) i/ili malih gustina prelazi u klasični. U narednom dijelu, nakon elementarnog uvoda u kvantnu statističku fiziku, razmotrićemo neke sisteme i vidjeti kako se ova korespondencija postiže. Odredićemo kvantne raspodjele koje opisuju sisteme identičnih, nerazličivih čestica, analogno Maksvelovoj raspodjeli kod klasičnog monoatomnog gasa.

3.2 Aparat kvantne statističke fizike

3.2.1 Osobine kvantnih sistema

U prethodnom dijelu knjige proučavali smo idealan gas, opisujući njegovu dinamiku klasičnom Hamiltonovom funkcijom, jer je takav pristup približno tačan na sobnim temperaturama, a jednostavniji je nego kvantnomehanički. U vezi sa tim, nameće se nekoliko pitanja. Koje su to osobine karakteristične za kvantne sisteme i koje su granice primjenljivosti klasične mehanike, tj. u kojim uslovima klasična aproksimacija prestaje da vrijedi kod proizvoljnog sistema? Jedna od karakteristika kvantnih sistema jeste diskretnost energijskih nivoa, međutim, energijski nivoi nekih stepeni slobode, kao kod translatornog kretanja molekula, toliko su gusti, da se na svim temperaturama mogu tretirati kao kontinuum. Kad god je termalna energija znatno veća od razmaka energijskih nivoa, nivoi se mogu tretirati kao kontinuum. Pored toga, u kvantnoj mehanici dolazi do izražaja čestično-talasna dualnost, kao i princip nerazlikovanja čestica iste vrste koji određuje statistiku čestica i dovodi do potpuno drugačijeg makroskopskog ponašanja kvantnih sistema u odnosu na klasične. I ove karakteristike postaju nebitne pri temperaturama koje su znatno veće od neke karakteristične temperature za svaki sistem. De Brolj je 1924. godine uveo hipotezu o čestično-talasnoj dualnosti, prema kojoj se svakoj čestici pridružuju talasna svojstva i obrnuto. Hipoteza je ubrzo dokazana u eksperimentu sa difrakcijom (talasni fenomen) elektrona koji je otkriven kao čestica određene mase i naelektrisanja krajem devetnaestog stoljeća. Ideja o talasima materije ukomponovana je dalje u kvantnu mehaniku, u kojoj se stanje čestice opisuje talasnom funkcijom i koja se dobija rješavanjem Šredingerove jednačine. Iz talasne funkcije određuje se gustina vjerovatnoće nalaženja čestice u elementu zapremine oko tačke sa zadatim vektorom položaja.

Čestice iste vrste imaju sve svojstvene osobine (masu, naelektrisanje, spin...) iste, i stoga, nemamo nikakvu mogućnost da ih razlikujemo, tj. da znamo koja čestica je u kom jednočestičnom stanju. Ta konstatacija predstavlja iskaz principa nerazlikovanja čestica iste vrste ili nerazlikovanja identičnih čestica. Zamjena mjesta dviju ili više čestica ne daje nikakav mjerljivi efekat i eksperimentalno se ne može utvrditi. Stoga gustina vjerovatnoće sistema identičnih čestica mora biti invarijantna na zamjenu mjesta čestica, što povlači da talasne funkcije pri

takvoj zamjeni mogu ili da ostanu nepromijenjene ili da promjene znak. Ako talasna funkcija ne mijenja znak pri zamjeni mjesta dviju čestica, kažemo da je simetrična, a ako mijenja znak onda je antisimetrična. U relativističkoj kvantnoj teoriji polja pokazuje se da simetrične talasne funkcije opisuju čestice cijelog spina, tj. bozone, a da antisimetrične opisuju čestice polucijelog spina, tj. fermione. Sve elementarne čestice (elektroni, kvarkovi) koje izgrađuju materiju jesu fermioni, a prenosioci interakcija su bozoni (fotoni, $W^{\pm}$, Z). Složene čestice su bozoni ako se sastoje od parnog broja fermiona (mezon, atom ^{4}He, atom H, atom ^{7}Li, molekul H_2, jezgro ^{6}Li), a fermioni, ako se sastoje od neparnog broja fermiona (atom ^{3}He, atom ^{6}Li, jezgro ^{7}Li).

Bozoni i fermioni ispoljavaju potpuno drugačije osobine pri niskim temperaturama. Idealni fermioni, koji zbog antisimetričnosti talasne funkcije ne smiju biti u istom jednočestičnom stanju (što je još ranije nametnuto kao Paulijev princip kod elektrona), na apsolutnoj nuli raspoređuju se u različita jednočestična stanja i ukupna energija različita je od nule. Potpuno različito, bozoni se na apsolutnoj nuli nalaze svi u istom jednočestičnom stanju nulte energije i imaju ukupnu energiju jednaku nuli.

Jedan od kriterijuma na osnovu kog se može procijeniti da li se razmatrani sistem nalazi u klasičnom ili kvantnom domenu, temelji se na poređenju termalne talasne dužine, uvedene u dijelu (2.3) i srednjeg rastojanja između čestica. Termalna talasna dužina određena je masom čestica koje čine sistem i temperaturom na kojoj se nalaze:

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k T}}, \tag{3.1}$$

dok je srednje rastojanje čestica r_0 određeno zapreminom po čestici:

$$r_0 \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \sim \frac{1}{n^{\frac{1}{3}}}, \tag{3.2}$$

gdje smo sa $n = \frac{N}{V}$ označili koncentraciju. Termalna talasna dužina istog je reda veličine kao de Broljeva talasna dužina $\lambda = \frac{h}{p}$, kojom se u kvantnoj mehanici svakoj čestici mase m i impulsa $p = mv$ pripisuju talasna svojstva. Kod termalnog kretanja atoma ili molekula na sobnim temperaturama, brzina je određena Maksvelovom raspodjelom datom u (2.4.6), prema kojoj su srednja termalna i efektivna brzina proporcionalne sa $\sqrt{\frac{kT}{m}}$, pa je pridružena de Broljeva talasna dužina proporcionalna sa λ_T. Iz (3.1) vidimo da je λ_T manja što je viša temperatura i

što je veća masa čestica. Na osnovu (3.1) i (3.2) formulišemo kriterijum prema kome je sistem u klasičnom limesu ako je srednje rastojanje čestica znatno veće od termalne talasne dužine, tj.:

$$r_0 \gg \lambda_T \quad \Rightarrow \quad \lambda_T n^{\frac{1}{3}} \ll 1, \tag{3.3}$$

a u kvantnoj oblasti, ako je srednje rastojanje čestica znatno manje od termalne talasne dužine:

$$r_0 \ll \lambda_T \quad \Rightarrow \quad \lambda_T n^{\frac{1}{3}} \gg 1. \tag{3.4}$$

Ako je srednje rastojanje čestica malo u poređenju sa pridruženom termalnom talasnom dužinom, talasni paketi pridruženi česticama počinju se preklapati i interferirati, čime čestice gube identitet.

Za svaki sistem zadate koncentracije, temperaturu na kojoj kvantni efekti počinju biti značajni određujemo iz uslova:

$$r_0 = \lambda_{T_0} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{T_0} n^{\frac{1}{3}} = 1, \tag{3.5}$$

odakle dobijamo:

$$kT_0 = \frac{h^2}{2\pi m} \cdot n^{\frac{2}{3}}. \tag{3.6}$$

Karakteristična temperatura T_0 veća je utoliko što je veća koncentracija, a manja masa čestica. Pri temperaturama $T \gg T_0$ sistem je dobro opisan klasičnom statističkom fizikom, a pri $T \ll T_0$ treba primijeniti kvantnu statističku fiziku. U drugom slučaju kažemo da je sistem degenerisan u kvantnomehaničkom smislu. U tabeli 3.1 data je karakteristična temperatura T_0, izračunata prema (3.6), za tri statistička sistema zadate koncentracije pri normalnim uslovima. Za gas atoma vodonika karakteristična temperatura vrlo je niska, tako da se vodonik na sobnim temperaturama može smatrati klasičnim gasom. Međutim, elektroni u metalu, zbog male mase i velike koncentracije, imaju vrlo visoku karakterističnu temperaturu, pa se i na sobnim temperaturama moraju tretirati kao kvantni gas. Karakteristična temperatura za tečni helijum vrlo je blizu temeperature na kojoj ^4He postaje superfluidan. Možemo reći da prethodni kriterijum približno dobro daje granice primjenljivosti klasične teorije.

3.2.2 Čisto stanje u kvantnoj mehanici

U cilju lakšeg uvođenja elemenata kvantne statističke fizike, ovdje ćemo ukratko dati relevantne kvantnomehaničke pojmove u matričnoj formulaciji, koristeći Di-

Tabela 3.1: Procjena karakteristične temperature na kojoj sistemi prelaze u kvantnu oblast.

sistem	koncentracija n u cm^{-3}	temperatura T_0 u K
gas H_2	$2 \cdot 10^{19}$	0.05
elektroni u metalu	$1 \cdot 10^{22}$	10^4
tečni He	$2 \cdot 10^{22}$	2

rakovu notaciju, koja je, kako se pokazalo, pogodnija za ovu svrhu. U kvantnoj mehanici stanje sistema predstavlja se vektorom $|\psi\rangle$ u Hilbertovom ($\mathcal{H}$) prostoru[1]. Vektor $|\psi\rangle$ koji sadrži potpunu informaciju o kvantnom sistemu naziva se čisto stanje. Svakoj opservabli A pridružuje se hermitski operator $\hat{A}$ u $\mathcal{H}$ prostoru. Pretpostavićemo, zbog jednostavnosti, da razmatramo opservablu čiji operator ima diskretan i prost spektar, određen svojstvenim problemom:

$$\hat{A}|i\rangle = a_i|i\rangle, \quad i = 1, 2, \ldots. \tag{3.7}$$

Svojstveni vektori $\{|i\rangle\}$ čine ortonormiran bazis po kom se može razviti proizoljan vektor $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i|i\rangle. \tag{3.8}$$

Koeficijente razvoja c_i nalazimo tako da prethodnu jednakost pomnožimo sa lijeve strane bra vektorom $\langle j|$ i primijenimo ortonormiranost bazisa:

$$\langle j|\psi\rangle = \sum_i c_i\langle j|i\rangle = \sum_i c_i\delta_{ij} = c_j. \tag{3.9}$$

Značenje koeficijenata c_i je u tome što njihovi kvadrati modula određuju vjerovatnoću prelaza iz stanja $|\psi\rangle$ u stanja $|i\rangle$, definisanu sa[2]

$$v_i\left(|\Psi\rangle \to |i\rangle\right) = |\langle i|\psi\rangle|^2 = |c_i|^2. \tag{3.10}$$

[1] U Šredingerovoj talasnoj mehanici stanje je zadato talasnom funkcijom, kako je ranije pomenuto.

[2] U Dirakovoj notaciji skalarni proizvod vektora $(|i\rangle, |j\rangle)$ piše se jednostavno kao $\langle i|j\rangle$ i predstavlja skalar, dok se vanjski proizvod piše kao $|i\rangle\langle j|$ i predstavlja operator. Matrični element nekog operatora $\hat{B}$ je $\langle i|\hat{B}|j\rangle$, a trag operatora, kao zbir dijagonalnih elemenata je $\mathrm{tr}\hat{B} = \sum_i \langle i|\hat{B}|i\rangle$.

Pretpostavimo da na kvantnom sistemu, koji se nalazi u proizvoljnom stanju $|\psi\rangle$, mjerimo opservablu A. Kao rezultat mjerenja može se dobiti samo neka od svojstvenih vrijednosti a_i operatora $\hat{A}$. Vjerovatnoća pojavljivanja rezultata a_i jednaka je njegovoj relativnoj frekvenci u limesu kada broj mjerenja teži beskonačnosti. Mjerenje se izvodi tako da se tokom vremena ponavlja proces na jednom te istom sistemu pripremljenom uvijek u istom stanju ili na istovremenom mjerenju mnošva identičnih sistema pripremljenih u istom stanju. Takvo mnoštvo sistema, tj. ansambl zove se čist, a stanje u kome se nalaze svi članovi ansambla se naziva čisto stanje. Dobijanje mjerne vrijednosti a_i znači da je sistem, koji se prije mjerenja nalazio u proizvoljnom stanju $|\psi\rangle$, tokom mjerenja prešao u svojstveno stanje $|i\rangle$ operatora $\hat{A}$ koje odgovara svojstvenoj vrijednosti a_i. To znači da je vjerovatnoća dobijanja rezultata a_i jednaka vjerovatnoći prelaza iz stanja $|\psi\rangle$ u stanje $|i\rangle$, što se zapisuje kao:

$$v_i\left(a_i, \hat{A}, |\psi\rangle\right) = v_i\left(|\psi\rangle \to |i\rangle\right) = |\langle i|\psi\rangle|^2 = |\langle\psi|i\rangle|^2 = |c_i|^2. \tag{3.11}$$

Ako je vektor $|\psi\rangle$ svojstveni vektor $|i\rangle$, onda su i koeficijent c_i i vjerovatnoća rezultata a_i jednaki jedan, a vjerovatnoća bilo koje druge svojstvene vrijednosti a_j jednaka je nuli. Samo u slučaju kad je sistem pripremljen tako da se nalazi u svojstvenom stanju $|i\rangle$ operatora $\hat{A}$, svako ponovljeno mjerenje daće svojstvenu vrijednost a_i.

Napisaćemo sada prethodnu vjerovatnoću u obliku:

$$v_i\left(a_i, \hat{A}, |\psi\rangle\right) = |\langle i|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|i\rangle\langle i|\psi\rangle, \tag{3.12}$$

a, uzmemo li u obzir da je projektor na potprostor koji formira svojsveni vektor $|i\rangle$ dat sa $\hat{P}_i = |i\rangle\langle i|$, izraz postaje:

$$v_i\left(a_i, \hat{A}, |\psi\rangle\right) = \langle\psi|\hat{P}_i|\psi\rangle, \tag{3.13}$$

što ćemo dalje transformisati korištenjem razlaganja jediničnog operatora $\hat{I} = \sum_j |j\rangle\langle j|$, kao:

$$v_i\left(a_i, \hat{A}, |\psi\rangle\right) = \langle\psi|\hat{P}_i\left(\sum_j |j\rangle\langle j|\right)|\psi\rangle = \sum_j \langle\psi|\hat{P}_i|j\rangle\langle j|\psi\rangle. \tag{3.14}$$

Kako je $\langle j|\psi\rangle$ broj (kompleksan), možemo ga premjestiti na poziciju ispred matričnog elementa unutar sume:

$$v_i\left(a_i, \hat{A}, |\psi\rangle\right) = \sum_j \langle j|\left(|\psi\rangle\langle\psi|\hat{P}_i\right)|j\rangle = \mathrm{Tr}\left(|\psi\rangle\langle\psi|\hat{P}_i\right), \tag{3.15}$$

što nam omogućava da vjerovatnoću napišemo kao trag operatora $|\psi\rangle\langle\psi|\hat{P}_i$. Uvedemo li oznaku $\hat{\rho}_0 = |\psi\rangle\langle\psi|$, traženu vjerovatnoću možemo konačno napisati kao:

$$v_i\left(a_i, \hat{A}, |\psi\rangle\right) = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}_0\hat{P}_i\right). \tag{3.16}$$

Operator $\hat{\rho}_0 = |\psi\rangle\langle\psi|$ naziva se statistički operator ili matrica gustine čistog stanja $|\psi\rangle$. U slučaju da je $|\psi\rangle = |i\rangle$, prethodna vjerovatnoća svodi se na trag projektora P_i koji je jednak jedan. Neke od osobina operatora $\hat{\rho}_0$ jesu: ${\hat{\rho}_0}^2 = \hat{\rho}_0$- idempotentnost, ${\hat{\rho}_0}^+ = \hat{\rho}_0$- samoadjungovanost i $\mathrm{Tr}\hat{\rho}_0 = 1$-normiranost.

Kako su svojstvene vrijednosti jedine moguće vrijednosti koje se pojavljuju pri mjerenju opservable $\hat{A}$, znajući odgovarajuće vjerovatnoće određene koeficijentima c_i u (3.9), srednja vrijednost operatora $\hat{A}$ u stanju $|\psi\rangle$, pomoću relacije (3.13), može se napisati kao:

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_i a_i v_i = \sum_i \langle\psi|\hat{P}_i|\psi\rangle a_i = \langle\psi|\left(\sum_i a_i\hat{P}_i\right)|\psi\rangle. \tag{3.17}$$

Izraz u zagradi predstavlja spektralnu formu operatora $\hat{A}$, pa je srednja vrijednost data sa:

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle. \tag{3.18}$$

U slučaju da je $|\psi\rangle$ jedno od svojstvenih stanja $|i\rangle$ operatora $\hat{A}$, srednja vrijednost jednaka je svojstvenoj vrijednosti a_i, pri čemu kažemo da je to oštra vrijednost. Transformišući ovaj dobro poznati izraz u kvantnoj mehanici, ubacujući jedinični operator kao i kod vjerovatnoće prelaza (3.14), srednju vrijednost $\hat{A}$ možemo napisati i kao:

$$\langle\hat{A}\rangle = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}_0\hat{A}\right) = \mathrm{Tr}\left(\hat{A}\hat{\rho}_0\right), \tag{3.19}$$

gdje smo u zadnjoj jednakosti uzeli u obzir invarijantnost traga u odnosu na ciklične zamjene.

3.2.3 Miješano stanje u kvantnoj statističkoj fizici

U kvantnoj statističkoj fizici, kao i u klasičnoj, razmatraju se sistemi koji se sastoje od vrlo velikog broja objekata, u ovom slučaju kvantnih. Poznavanje takvih sistema je nepotpuno, što zbog interakcije objekata u sistemu, što zbog uvijek prisutne barem slabe interakcije sa okolinom. Zato se uvodi ansambl

sistema koji su kopije jednog te istog, i u kome se svi sistemi nalaze pod istim makroskopskim uslovima, ali su u različitim čistim stanjima sa zadatom statističkom vjerovatnoćom. Takvi ansambli nazivaju se miješani (više o tome vidjeti u referenci [27]). Pretpostavimo da imamo ukupno $\mathcal{N}$ elemenata ansambla. Ako se $\mathcal{N}_1$ elemenata ansambla nalazi u stanju $|\psi_1\rangle$, $\mathcal{N}_2$ u stanju $|\psi_2\rangle$, ..., $\mathcal{N}_k$ u stanju $|\psi_k\rangle$, ..., tada omjeri $\mathcal{N}_1/\mathcal{N}$, $\mathcal{N}_2/\mathcal{N}$, ..., $\mathcal{N}_k/\mathcal{N}$, ..., u limesu kada $\mathcal{N} \to \infty$, predstavljaju vjerovatnoće pojavljivanja stanja $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$,..., $|\psi_k\rangle$,.... Dakle, pretpostavljamo da imamo skup čistih stanja:

$$|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \cdots |\psi_k\rangle, \cdots \tag{3.20}$$

u kojima se proizvoljan element ansambla može naći sa vjerovatnoćama:

$$w_1, w_2, \ldots w_k, \ldots, \tag{3.21}$$

koje zadovoljavaju uslov:

$$0 \leq w_k \leq 1 \quad \text{i} \quad \sum_k w_k = 1. \tag{3.22}$$

Ovom distribucijom čistih stanja i pripadajućih vjerovatnoća zadato je miješano stanje. Uopšteno, miješanom stanju se ne može pridružiti jedan vektor čistog stanja. To je moguće isključivo kada je vjerovatnoća jednog od čistih stanja jednaka jedan, pri čemu su vjerovatnoće svih ostalih stanja jednake nuli. Tada su svi članovi ansambla opisani istim vektorom stanja.

Srednja vrijednost neke opservable određuje se, kao u uvijek, kao zbir proizvoda mogućih vrijednosti i pripadajućih vjerovatnoća, samo što su sada moguće vrijednosti kvantno-mehaničke srednje vrijednosti date sa (3.18). Prema tome, srednja vrijednost po ansamblu čistih stanja određuje se kao:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k w_k \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle. \tag{3.23}$$

Prethodni izraz ćemo transformisati tako što ćemo prvo ubaciti jedinični operator:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k w_k \langle \psi_k | \hat{A} \left(\sum_i |i\rangle\langle i| \right) |\psi_k\rangle = \sum_k \sum_i w_k \langle i|\psi_k\rangle\langle\psi_k|\hat{A}|i\rangle \tag{3.24}$$

a zatim izmijeniti redoslijed sumiranja i koristiti prednosti ket-bra notacije:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i \langle i| \left(\sum_k w_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k| \right) \hat{A}|i\rangle = \sum_i \langle i|\hat{\rho}\hat{A}|i\rangle = \mathrm{Tr}\hat{\rho}\hat{A}. \tag{3.25}$$

Sa

$$\hat{\rho} = \sum_k w_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k| \tag{3.26}$$

označili smo statistički operator miješenog stanja, koji se može izraziti preko statističkih operatora čistih stanja kao $\hat{\rho} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} w_k \hat{\rho}_{0k}$. Statistički operator ili matrica gustine, kako se još naziva, daje mogućnost određivanja srednjih vrijednosti opservabli i predstavlja analogon funkcije raspodjele u klasičnoj statističkoj fizici. Ukoliko je neka od vjerovatnoća w_k jednaka jedan (a sve ostale jednake nuli), statistički operator i srednja vrijednost opservable u miješanom stanju redukuju se u odgovarajuće vrijednosti čistog stanja. Neke osobine statističkog operatora, koje ćemo samo navesti (lako se pokazuju, vidjeti na primjer reference [26, 27]) jesu: $\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}$, $\mathrm{Tr}\hat{\rho} = 1$ kao i kod čistog stanja, kao i $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$ i $\mathrm{Tr}\hat{\rho}^2 < 1$ (izuzev u slučaju da je jedna od vjerovatnoća jednaka jedan). Ova zadnja osobina je u čistom stanju jednaka jedan, tako da određivanje traga kvadrata statističkog operatora može poslužiti kao kriterijum za provjeru da li je zadato stanje čisto ili miješano.

Statistički operator ovisi o vremenu preko stanja $|\psi_k\rangle \equiv |\psi_k(t)\rangle$. Diferenciranjem po vremenu operatora $\hat{\rho}$ datog sa (3.26), znajući da je vremenska evolucija vektora stanja određena vremenski zavisnom Šredingerovom jednačinom:

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}|\Psi(t)\rangle, \tag{3.27}$$

dobija se tzv. Fon Nojmanova jednačina:

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \tag{3.28}$$

u kojoj na desnoj strani stoji komutator Hamiltonovog i statističkog operatora. Fon Nojmanova jednačina predstavlja formalnu jednačinu za određivanje statističkog operatora, analogno Liuvilovoj jednačini u klasičoj statističkoj fizici.

Za ravnotežne ansamble $\hat{\rho}$ ne smije zavisiti od vremena, pa je $\frac{d\hat{\rho}}{dt} = 0$. Iz (3.28) onda slijedi da $\hat{\rho}$ komutira sa hamiltonijanom i, prema tome, ima isti svojstveni bazis kao i hamiltonijan. Pored toga, komutiranje sa $\hat{H}$ dovodi do toga da se za ravnotežne ansamble statistički operator može izraziti preko hamiltonijana sistema, tj. $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H})$, u kom slučaju ni $\hat{H}$ ne smije zavisiti od vremena.

3.2.4 Entropija u kvantnoj statističkoj fizici

Analogno entropiji klasičnih ansambala datoj formulom (2.26), definiše se operator entropije kvantnih ansambala:

$$\hat{S} = -k \ln \hat{\rho}, \tag{3.29}$$

a entropija, kao srednja vrijednost operatora entropije u miješanom stanju jeste:

$$S = \langle \hat{S} \rangle = -k \mathrm{Tr} \left(\hat{\rho} \ln \hat{\rho} \right), \tag{3.30}$$

gdje je zadnja jednakost napisana primjenom (3.25).

Pretpostavimo da imamo ravnotežni ansambl, i da za potpun ortonormiran bazis (prethodno svojstveni bazis $\{|i\rangle\}$) operatora $\hat{A}$) po kojem razvijamo proizvoljan vektor Hilbertovog prostora uzmemo svojstveni bazis Hamiltonijana $\hat{H}$, koji ćemo označiti sa $\{|n\rangle\}$. Svojstveni problem hamiltonijana dat je vremenski nezavisnom Šredingerovom jednačinom:

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle. \tag{3.31}$$

Kako statistički operator $\hat{\rho}$ komutira sa $\hat{H}$, ova dva operatora imaju zajednički svojstveni bazis, pa su vektori $|n\rangle$ svojstveni i za $\hat{\rho}$:

$$\hat{\rho}|n\rangle = W_n|n\rangle. \tag{3.32}$$

Svojsvenu vrijednost operatora $\hat{\rho}$ koja odgovara vektoru $|n\rangle$ označili smo sa W_n. U bazisu $\{|n\rangle\}$ operator $\hat{\rho}$ je dijagonalan, sa svojstvenim vrijednostima na dijagonali:

$$\hat{\rho}_{nm} = \langle n|\hat{\rho}|m\rangle = \langle n|W_m|m\rangle = W_m\langle n|m\rangle = W_m\delta_{nm}. \tag{3.33}$$

Spektralna forma operatora $\hat{\rho}$ u svojstvenom bazisu je:

$$\hat{\rho} = \sum_n W_n|n\rangle\langle n|, \tag{3.34}$$

a poređenjem sa jednačinom (3.26) vidimo da W_n imaju značenje vjerovatnoće nalaženja sistema u čistom stanju $|n\rangle$.

Trag je neovisan o izboru bazisa, a u svojstvenom bazisu, uz (3.33), vrlo jednostavno slijedi da je trag od $\hat{\rho}$ jednak jedan, tj.:

$$\mathrm{Tr}\hat{\rho} = \sum_n (\hat{\rho})_{nn} = \sum_n W_n = 1. \tag{3.35}$$

Dalje, iz toga što je svojstveni bazis hamiltonijana svojstven i za $\hat{\rho}$, slijedi da je svojstven i za operator $\ln\hat{\rho}$, sa svojstvenim vrijednostima $\ln W_n$, pa za entropiju dobijamo:

$$S = -k\mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}\right) = -k\sum_n \langle n|\hat{\rho}\ln\hat{\rho}|n\rangle = -k\sum_n W_n \ln W_n. \tag{3.36}$$

Vidimo da entropija ne može biti negativna, s obzirom na to da su vjerovatnoće W_n takve da je $0 \leq W_n \leq 1$, i da je jednaka nuli u slučaju da je jedna od vjerovatnoća jednaka jedan (i sve ostale jednake nuli). Ovakva situacija je ostvariva na apsolutnoj nuli, kada svaki sistem zauzima najniže energijsko stanje – osnovno stanje. Ako je osnovno stanje nedegenerisano, tj. ako postoji samo jedno kvantno stanje koje odgovara najnižoj energiji, vjerovatnoća tog stanja jednaka je jedan i entropija je nula, kao što nalaže treći zakon termodinamike. To odgovara i maksimalnom poznavanju sistema jer tačno znamo u kom je stanju. Ako je stepen degeneracije osnovnog stanja jednak g_0, onda je vjerovatnoća svakog od tih stanja iste energije $1/g_0$. Istovremeno je vjerovatnoća svih ostalih stanja više energije jednaka nuli, pa je entropija osnovnog stanja:

$$S = -k\sum_1^{g_0} \frac{1}{g_0}\ln\frac{1}{g_0} = k\ln g_0. \tag{3.37}$$

Povećanjem temperature povećava se broj dostupnih stanja, a vjerovatnoće W_n za $n \neq 0$ postaju nenulte. Na visokim temperaturama vrlo velik broj stanja postaje pobuđen, i kako je $\sum_n W_n = 1$, vjerovatnoće postaju vrlo male, a entropija velika. Poznavanje sistema tada je malo.

3.3 Ansambli kvantnih sistema

Razmotrićemo ukratko kanonski i veliki kanonski kvantni ansambl, bez dokazivanja ili izvođenja izraza za statistički operator. Postoji potpuna analogija između statističkog operatora i klasične funkcije raspodjele. Za kanonski ansambl statistički operator dat je sa:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{Z}, \tag{3.38}$$

a kako je $\hat{\rho}$ operatorska funkcija od $\hat{H}$, onda su i svojstvene vrijednosti od $\hat{\rho}$ iste takve funkcije svojstvenih vrijednosti hamiltonijana, tj. $W_n = \rho(E_n)$. Na osnovu

toga se vjerovatnoće stanja sa energijom E_n mogu napisati kao:

$$W_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}. \tag{3.39}$$

Vidimo da na fiksnoj temperaturi ($\beta = \frac{1}{kT}$) vjerovatnoća opada sa energijom, te da vjerovatnoća stanja određene energije raste sa temperaturom. Na nižim temperaturama vjerovatnija su stanja niže energije, a povećanjem temperature, povećava se i vjerovatnoća stanja viših energija.

Iz uslova normiranja $\sum_n W_n = 1$ dobijamo statističku sumu:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}, \tag{3.40}$$

koja ide po svim stanjima numerisanim sa n, a to je ujedno i suma po energijskim nivoima, ako su oni nedegenerisani. Ukoliko su energijski nivoi degenerisani i svakoj energiji E_m odgovara g_m stanja, onda je vjerovatnoća da sistem ima energiju E_m data sa:

$$W_m = \frac{g_m e^{-\beta E_m}}{Z}, \tag{3.41}$$

i, kako je za očekivati, povećava se sa g_m. Statistička suma tada se može napisati kao suma po svim energijama kao:

$$Z = \sum_m g_m e^{-\beta E_m}. \tag{3.42}$$

Unutrašnja energija definisana je sa:

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \sum_n W_n E_n, \tag{3.43}$$

a diferenciranjem izraza za $\ln Z$ po temperaturi, uz (3.40) (isto vrijedi i za (3.42)) i vjerovatnoće definisane sa (3.39), dobijamo da se unutrašnja energija može izraziti kao:

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)_V, \tag{3.44}$$

potpuno analogno klasičnoj statističkoj fizici. Polazeći od izraza za entropiju $S = -k \sum_n W_n \ln W_n$, uz vjerovatnoće (3.39), odmah slijedi da slobodna energija treba da bude data izrazom $F = -kT \ln Z$, odakle nalazimo pritisak i zapreminu kao u klasičnoj statističkoj fizici i termodinamici.

U velikom kanonskom ansamblu statistički operator je dat sa:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}_N - \mu\hat{N})}}{\Xi}\,, \tag{3.45}$$

a vjerovatnoća nalaženja sistema u stanju sa brojem čestica N i energijom $E_{N,n}$ jeste:

$$W_{N,n} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_{N,n} - \mu N)}\,. \tag{3.46}$$

Velika statistička suma nalazi se iz uslova normiranja i glasi:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n} e^{-\beta(E_{N,n} - \mu N)}, \tag{3.47}$$

a sve ostale termodinamičke relacije dobijaju se isto kao u klasičnoj statističkoj fizici.

3.4 Oscilator i rotator

U ovom odjeljku primijenićemo metod kanonskog ansambla na sisteme koji se sastoje od neinteragujućih kvantnomehaničkih objekata za koje se Šredingerova jednačina može riješiti egzaktno. Ti objekti su harmonijski oscilator i rotator, koji, iako su 'fiktivni', imaju primjenu kao modeli stvarnih fizičkih objekata i/ili pojava.

Prvo ćemo razmotriti sistem od N kvantnih jednodimenzionalnih harmonijskih oscilatora na temperaturi T. Pretpostavićemo da je svaki oscilator nezavisan 'podsistem', kao i da su oscilatori identični, ali lokalizovani, zbog čega se mogu razlikovati. U tom slučaju statistička suma cijelog sistema može se napisati kao 'statistička suma' jednog oscilatora Z_1 na N-ti stepen:

$$Z = Z_1^N. \tag{3.48}$$

Statistička suma jednog oscilatora data je sa:

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n}, \tag{3.49}$$

gdje se sumiranje vrši po svim stanjima (ujedno i energijama) n jednog oscilatora kojima odgovaraju nedegenerisane energije ε_n. Talasne funkcije kojima se opisuju

moguća stanja svakog oscilatora jesu Ermitovi polinomi $H_n(x)$, a pripadajuće energije date su sa:

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \ldots . \tag{3.50}$$

Uvrštavajući ε_n u (3.49) dobijamo:

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n . \tag{3.51}$$

Kako je $e^{-\beta\hbar\omega} < 1$, prethodna suma je konvergentan, geometrijski red[3], pa izraz za Z_1 postaje:

$$Z_1 = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}. \tag{3.52}$$

Uz (3.48) statistička suma cijelog sistema može se napisati kao:

$$Z = \left[\frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \right]^N , \tag{3.53}$$

odakle primjenom (3.44) za unutrašnju energiju dobijamo:

$$U = \frac{N\hbar\omega}{2} \left[1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right] . \tag{3.54}$$

Analiziraćemo ovaj izraz u oblasti visokih i niskih temperatura. Energijski nivoi jednog oscilatora dati sa (3.50) ekvidistantni su, tj. razlika susjednih nivoa je konstantna i jednaka $\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \hbar\omega$, što predstavlja red veličine termalne energije potrebne da se oscilator pobudi u viša stanja. U skladu sa tim, pod visokim i niskim temperaturama podrazumijevaćemo temperature za koje je $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ i $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$, respektivno.

Razvojem eksponencijalne funkcije u imeniocu po stepenima od $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$, zaključno do trećeg stepena, dobijamo:

$$U = \frac{N\hbar\omega}{2} \left[1 + \frac{2kT}{\hbar\omega} \left\{ 1 + \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{kT} + \frac{1}{6}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 + \ldots \right\}^{-1} \right] . \tag{3.55}$$

[3]Beskonačan geometrijski red dat je sa $\sum_{k=0}^{\infty} q^k$. Za $q < 1$ red je konvergentan sa sumom jednakom $\frac{1}{1-q}$.

Primjenom razvoja $(1+x)^{-1} \approx 1-x$ za $x \ll 1$ i zadržavanjem najviše kvadratičnih sabiraka po $\frac{\hbar\omega}{kT}$, nakon sređivanja izraza slijedi:

$$U \approx NkT \left[1 + \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\right]. \tag{3.56}$$

Pri visokim temperaturama unutrašnja energija približava se energiji klasičnih oscilatora NkT 'odozgo'.

Na niskim temperaturama je $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$ pa u imeniocu jednačine (3.54) možemo zanemariti jedinicu u odnosu na $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}$, nakon čega dobijamo:

$$U \approx \frac{N\hbar\omega}{2}\left[1 + 2e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right]. \tag{3.57}$$

Kad $T \to 0$, unutrašnja energija teži ka $\frac{N\hbar\omega}{2}$, jer je pri $T = 0$ svaki oscilator u osnovnom stanju sa energijom $\frac{\hbar\omega}{2}$.

U limesu visokih i niskih temperatura unutrašnja energija kvantnih oscilatora može se napisati kao:

$$U \approx \begin{cases} NkT\left[1 + \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\right], & \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1 \\ \frac{N\hbar\omega}{2}\left[1 + 2e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right], & \frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1. \end{cases} \tag{3.58}$$

Toplotni kapacitet na svim temperaturama određuje se diferenciranjem unutrašnje energije (3.54) po temperaturi, ali kako nas zanimaju klasični i kvantni limes, iz prethodnog izraza dobijamo:

$$C_V \approx \begin{cases} Nk\left[1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\right], & \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1 \\ Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}, & \frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1. \end{cases} \tag{3.59}$$

Pri visokim temperaturama toplotni kapacitet poprima klasični izraz Nk, a pri niskim temperaturama teži nuli, u skladu sa trećim zakonom termodinamike.

Sistem kvantnih oscilatora primjenjuje se na opisivanje termalnog oscilovanja kristalne rešetke. Naime, sistem spregnutih oscilatora kakvi su atomi (joni) u rešetki transformiše se u sistem nezavisnih oscilatora koji se nazivaju normalne mode. Normalne mode se predstavljaju kvantnim oscilatorima. U Ajnštajnovom modelu čvrstog tijela sve normalne mode imaju istu frekvenciju baš kao u ovom sistemu, pa su unutrašnja energija i toplotni kapacitet dati izrazima (3.58) i (3.59), respektivno (do na faktor tri) što bi odgovaralo trodimenzionalnom prostoru.

Ajnštajnov model ne opisuje dobro rešetku na niskim temperaturama, jer mjerenja pokazuju da toplotni kapacitet rešetke teži nuli kao treći stepen temperature. U Debajevom modelu, u kojem oscilatori imaju različite frekvencije, od nulte do neke maksimalne, toplotni kapacitet slaže se sa eksperimentom i u klasičnom limesu i kad $T \to 0$.

Razmotrićemo sada kvantni rotator. Rotatorom se smatra 'čestica' koja se kreće na konstantnom rastojanju od zadatog centra ili drugačije rečeno, čestica koja se kreće po površini sfere. Svojstvene funkcije hamiltonijana su sferni harmonici $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, kojima odgovaraju energije:

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{3.60}$$

sa degeneracijom[4] $g_l = 2l + 1$. Pretpostavimo da imamo N nezavisnih rotatora na temperaturi T. Sumiranjem po svim energijskim nivoima numerisanim sa l, statistička suma jednog rotatora jeste:

$$Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2IkT} l(l+1)}, \tag{3.61}$$

a uvodeći oznaku $\frac{\hbar^2}{2I} = kT_r$, možemo je napisati kao:

$$Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_r}{T} l(l+1)}. \tag{3.62}$$

Za prethodnu sumu ne postoji egzaktan izraz, pa se pristupa aproksimacijama u limesu visokih i niskih temperatura. Karakteristična rotaciona temperatura T_r predstavlja temperaturu na kojoj je termalna energija kT_r jednaka $\frac{\hbar^2}{2I}$, a to je veličina koja određuje razliku energije prvog pobuđenog i osnovnog stanja $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{I}$. U oblasti visokih temperatura, takvih da je $kT_r \ll kT$, svi nivoi su pobuđeni i suma se može aproksimirati integralom[5]:

$$Z_1 \approx \int_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_r}{T} l(l+1)} dl, \tag{3.63}$$

[4]Sferni harmonici zavise od orbitalnog kvantnog broja l i magnetnog kvantnog broja m, koji za dato l uzima vrijednosti $-l, -l+1, \ldots, l-1, l$ i prema tome ima $2l+1$ mogućih vrijednosti (koje određuju moguće vrijednosti projekcije angularnog momenta na z osu). Energija ne zavisi od projekcije angularnog momenta, tj. od m, pa je broj sfernih harmonika sa istom energijom jednak $2l+1$.

[5]Integral je prvi term tzv. Ojler Mak-Lorenove sumacione formule, koja se koristi da bi se dobile popravke na vodeći term u unutrašnjoj energiji i toplotnom kapacitetu (vidjeti na primjer reference [14, 19]).

koji se smjenom $-\frac{T_r}{T}l(l+1) = x$ lako rješava i daje:

$$Z_1 \approx \frac{T}{T_r}. \tag{3.64}$$

Odatle je ukupna statistička suma data sa:

$$Z = \left(\frac{T}{T_r}\right)^N, \tag{3.65}$$

a unutrašnja energija sistema rotatora pri visokim temperaturama sa:

$$U = NkT. \tag{3.66}$$

Pri niskim temperaturama, za koje vrijedi $kT \ll kT_r$, i pri kojima je $e^{-\frac{T_r}{T}} \ll 1$, vjerovatnoća pobude stanja sa energijom ε_l mala je za veliko l[6], pa ćemo beskonačnu sumu aproksimirati samo sa prva dva sabirka (doprinos osnovnog i prvog pobuđenog nivoa):

$$Z_1 = 1 + 3e^{-2\frac{T_r}{T}} + 5e^{-6\frac{T_r}{T}} + \ldots \approx 1 + 3e^{-2\frac{T_r}{T}}. \tag{3.67}$$

Iz Z_1 određujemo ukupnu statističku sumu kao:

$$Z = \left(1 + 3e^{-2\frac{T_r}{T}}\right)^N, \tag{3.68}$$

a iz nje unutrašnju energiju:

$$U = 6NkT_r e^{-2\frac{T_r}{T}}. \tag{3.69}$$

Unutrašnju energiju u klasičnoj i kvantnoj oblasti sumarno ćemo napisati kao:

$$U \approx \begin{cases} NkT, & T \gg T_r \\ 6NkT_r e^{-2\frac{T_r}{T}}, & T \ll T_r \end{cases} \tag{3.70}$$

odakle je toplotni kapacitet dat sa:

$$C_V \approx \begin{cases} Nk, & T \gg T_r \\ 12Nk\left(\frac{T_r}{T}\right)^2 e^{-2\frac{T_r}{T}}, & T \ll T_r \end{cases}. \tag{3.71}$$

Kao i kod oscilatora, toplotni kapacitet rotatora pri visokim temperaturama prelazi u klasičnu vrijednost, a pri niskim teži nuli.

[6] Vjerovatnoća je proporcionalna sa $e^{-\frac{T_r}{T}l(l+1)} = \left(e^{-\frac{T_r}{T}}\right)^{l(l+1)}$.

3.4.1 Dvoatomni molekuli

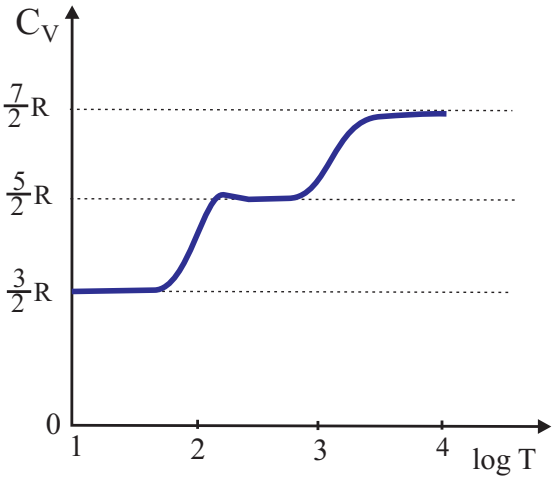
Primijenićemo sada izvedene izraze za toplotni kapacitet oscilatora i rotatora na gas dvoatomnih molekula, koje pored translatornog kretanja imaju i unutrašnje stepene slobode. U odjeljku (2.4.7) vidjeli smo da postoji neslaganje klasične teorije sa eksperimentom. Translatorno kretanje je nezavisno od unutrašnjih stepeni slobode, koje sačinjavaju rotacije, vibracije, elektronska stanja i nuklearna (jezgrena) stanja. Energije koje se odnose na prelaze u stanjima nukleona i elektrona jako su velike, i te stepene slobode možemo smatrati zamrznutim na svim uobičajenim temperaturama, odnosno možemo smatrati da su jezgro i elektronski sistem u osnovnom stanju i da ne daju doprinos specifičnoj toploti (konstantan sabirak u energiji ne daje doprinos specifičnoj toploti). Rotacioni i vibracioni stepeni slobode se u prvoj aproksimaciji mogu smatrati nezavisnim, pa se ukupna statistička suma dvoatomnog molekula može napisati kao proizvod translacionog, rotacionog i vibracionog dijela:

$$Z = Z_{\mathrm{t}} Z_{\mathrm{r}} Z_{\mathrm{v}}. \tag{3.72}$$

Unutrašnja energija, koju iz Z računamo primjenom izraza (3.44), zbir je unutrašnjih energija pojedinih stepeni slobode kretanja, a isto tako i toplotni kapacitet $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$:

$$C_V = C_{\mathrm{t}} + C_{\mathrm{r}} + C_{\mathrm{v}}. \tag{3.73}$$

Translatorno kretanje se i pri vrlo niskim temperaturama može opisati klasično i daje doprinos $c_t = \frac{3}{2}k$ ukupnom toplotnom kapacitetu po molekulu (ili $C_t = \frac{3}{2}N_A k = \frac{3}{2}R$ po jednom molu). Preostaje da razmotrimo vibracione i rotacione doprinose. Pri razmatranju oscilatornog kretanja jezgara, uvodimo karakterističnu temperaturu T_c kao temperaturu na kojoj je termalna energija jednaka karakterističnoj energiji pobude oscilatora, tj. temperaturu T_c na kojoj je $\hbar\omega = kT_c$. Iz frekvencija oscilovanja koje mogu da se mjere, određuju se karakteristične temperature i za dvoatomne molekule reda su veličine $10^3 - 10^4 K$. To znači da je na sobnim temperaturama ispunjen uslov $\frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{T_c}{T} \gg 1$, tj. da su to 'niske' temperature za vibracione stepene slobode, koji, prema tome, nisu pobuđeni. Shodno tome, toplotni kapacitet vibracionog stepena slobode dvoatomog molekula dat je donjim izrazom u (3.59), koji je zbog eksponencijalnog faktora vrlo mali, te je njegov doprinos zanemariv u odnosu na C_t. Tek pri temperaturama znatno



Slika 3.1: Molarna specifična toplota heteronuklearnih dvoatomnih molekula.

višim od sobne, vibracioni stepeni počinju doprinositi toplotnom kapacitetu, a puni doprinos Nk daju na temperaturama bliskim temperaturi disocijacije molekula.

Karakteristična temperatura rotacionih stepeni slobode, određena uslovom $kT_r = \frac{\hbar^2}{2I}$, reda je veličine $1-100K$, pa su sobne temperature 'visoke' za rotacione stepene slobode. Za teže molekule T_r niže je od temperature na kojoj gas prelazi u tečnost, a za lakše, kao H_2 na primjer, karakteristična temperatura je oko $85K$. Vidimo da su rotacioni nivoi, za razliku od oscilatornih, pobuđeni na sobnim temperaturama i daju doprinos toplotnom kapacitetu po gornjem izrazu u (3.71), tj. $c_r = k$ po molekulu. Prema tome, toplotni kapacitet dvoatomnih molekula na sobnim temperaturama jednak je $\frac{5}{2}k$ po molekulu i u skladu je sa mjerenjem, a tek pri temperaturama višim od 10^3K postaje $\frac{7}{2}k$. Pobuđivanje pojedinih stepeni slobode sa temperaturom i povećanje molarne specifične toplote za dvoatomne heteronuklearne molekule prikazano je na slici (3.1).

Kod homonuklearnih dvoatomnih molekula (H_2, N_2, O_2), mjerenja pri nižim temperturama pokazuju odstupanja toplotnog kapaciteta u odnosu na heteronuklearne molekule. Kod njih identičnost jezgara dovodi do spregnutosti nuklearnih stanja sa rotacionim. Uzmimo primjer molekula vodonika H_2. Naime, pri rotaciji molekula oko centra mase koja dovodi do inverzije, identična jezgra mijenjaju mjesta. Pri inverziji dolazi do zamjene koordinata (x, y, z) u $(-x, -y, -z)$, što u sfernim koordinatama znači zamjenu (θ, φ) u $(\pi - \theta, \varphi + \pi)$. Pri tome se sferni

harmonik Y_{lm}, kojim je opisano rotaciono stanje, transformiše kao $Y_{lm}(\pi-\theta,\pi+\varphi)=(-1)^l Y_{lm}(\theta,\varphi)$, tj. ne mijenja znak ako je l parno, a mijenja ako je l neparno. Kako ukupna nuklearno-rotaciona talasna funkcija mora biti antisimetrična na zamjenu mjesta dvaju protona, onda rotaciona stanja uslovljavaju nuklearna. To znači da u proizvod možemo kombinovati simetričnu rotacionu sa antisimetričnom nuklearnom funkcijom i obrnuto. Ukupni spin jezgara od kojih svako ima spin $\frac{1}{2}$ može biti $S=0$ i $S=1$. Stanju sa ukupnim spinom $S=0$ odgovara jedna spinska funkcija (singlet) koja je antisimetrična, a stanju ukupnog spina $S=1$ odgovaraju tri spinske funkcije (triplet) koje su simetrične. Molekul vodonika u kom su jezgra u singletnom stanju naziva se paravodonik, a molekul sa jezgrima u tripletnom stanju je ortovodonik. Kako smo već rekli, parnost rotacionih funkcija Y_{lm} određena je sa $(-1)^l$, pa su, prema tome, te funkcije simetrične za parno l i antisimetrične za neparno l. U ukupnoj nuklearno-rotacionoj talasnoj funkciji, rotacionim stanjim sa $l=0,2,4\ldots$, (simetrična) odgovara jedno spinsko (antisimetrično), a rotacionim stanjima sa $l=1,3,5\ldots$, (antisimetrična) odgovaraju tri spinska stanja (simetrična). Faktori jedan i tri se pojavljuju kao nuklearna degeneracija rotacionih nivoa. Iz tog razloga nuklearno-rotaciona statistička suma (vidjeti [14]) molekula vodonika ima oblik:

$$Z_{1,\mathrm{n-r}}=1\cdot Z_{1\mathrm{r}}^{\mathrm{p}}+3\cdot Z_{1\mathrm{r}}^{\mathrm{n}}, \tag{3.74}$$

gdje je rotaciona statistička suma parnih l-ova data sa:

$$Z_{1\,\mathrm{r}}^{\mathrm{p}}=\sum_{l\ \text{parno}}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{T_r}{T}l(l+1)}, \tag{3.75}$$

a neparnih sa:

$$Z_{1\mathrm{r}}^{\mathrm{n}}=\sum_{l\ \text{neparno}}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{T_r}{T}l(l+1)}. \tag{3.76}$$

Pri višim temperaturama, sume (3.75) i (3.76) približno su jednake i jednake su jednoj polovini sume (3.62), tj. $\frac{T}{2T_r}$, a rotaciono-nuklearna statistička suma (3.74) iznosi:

$$Z_{1,\,\mathrm{n-r}}=4\frac{T}{2T_r}=2\frac{T}{T_r}. \tag{3.77}$$

Konstantan prefaktor u statističkoj sumi ne utiče na unutrašnju energiju i toplotni kapacitet, pa su u visokotemperaturnom limesu te veličine iste za heteronuklearne

i homonuklearne dvoatomne molekule. Međutim, pri niskim temperaturama (približno jednakim T_r i nižim), dolazi do bitnijih razlika. Tretiramo li gas vodonika kao smješu orto- i para-vodonika, ravnotežne koncentracije u smješi određene su omjerom:

$$\frac{n_{\text{orto}}}{n_{\text{para}}} = \frac{3Z_{1\text{r}}^{\text{n}}}{Z_{1\text{r}}^{\text{p}}}. \tag{3.78}$$

Pri višim temperaturama kad je $Z_{1\text{r}}^{\text{n}} \approx Z_{1\text{r}}^{\text{p}}$, ovaj omjer postaje $3:1$, a pri vrlo niskim temperaturama, uzimajući doprinos samo prvog sabirka u (3.75) i (3.76), omjer se može napisati kao:

$$\frac{n_{\text{orto}}}{n_{\text{para}}} = 3e^{-\frac{2T_r}{T}}. \tag{3.79}$$

Vidimo da omjer teži nuli kad $T \to 0$, tj. da su tada svi molekuli vodonika para-vodonici, u stanju sa $l = 0$ i nultom energijom. Međutim, statistička suma (3.74) i omjer koncentracija (3.78) na srednjim temperaturama, daju toplotni kapacitet koji se ne slaže sa eksperimentom. Ispostavlja se, zapravo, da smješa nije ravnotežna, i da treba jako puno vremena da bi se spin protona okrenuo. Izraz koji daje dobro slaganje sa eksperimentom jeste:

$$C = \frac{1}{4}C_{\text{p}} + \frac{3}{4}C_{\text{n}}, \tag{3.80}$$

gdje su C_{p} i C_{n} toplotni kapaciteti po molekulu koji se računaju iz unutrašnjih energija dobijenih na osnovu statističkih suma (3.75) i (3.76).

3.5 Boze–Ajnštajnova i Fermi–Dirakova raspodjela

Razmotrićemo idealan gas identičnih i nerazličivih čestica, kao na primjer 'gas' elektrona ili atoma helijuma, uz pretpostavku da je interakcija između čestica zanemariva. Određivanje stanja sistema idealnih (neinteragujućih) čestica obično je polazni korak pri izučavanju interagujućih čestica, za koje se stanja i energije ne mogu egzaktno odrediti. Hamiltonijan neinteragujućeg sistema zbir je hamiltonijana pojedinačnih čestica:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i, \tag{3.81}$$

za koje pretpostavljamo da znamo riješiti vremenski nezavisnu Šredingerovu jednačinu. Za svaku česticu $'i'$, svojstveni problem hamiltonijana ima isti oblik:

$$\hat{h}\varphi_m(q) = \varepsilon_m \varphi_m(q), \quad m = 1, 2, \ldots, \tag{3.82}$$

gdje smo sa q označili skup svih koordinata kojima su zadata stanja čestice (vektor položaja, spin, itd). Sva moguća stanja jedne čestice φ_m numerišemo sa m, $m = 1, 2, \ldots$, a pripadajuće energije sa ε_m. Talasna funkcija cijelog neinteragujućeg sistema može se napisati kao proizvod jednočestičih talasnih funkcija:

$$\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_N) = \prod_{i=1}^{N} \varphi_{i_{m_i}}(q_i), \tag{3.83}$$

gdje indeks i u $\varphi_{i_{m_i}}$ označava i-tu česticu, $i = 1, 2, \ldots, N$, a m_i označava jednočestično stanje i-te čestice, koje može da bude jedno od stanja iz skupa $\{\varphi_1, \varphi_2, \ldots\}$ kao u (3.82). Funkcija (3.83) zadovoljava Šredingerovu jednačinu N-čestičnog sistema:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{3.84}$$

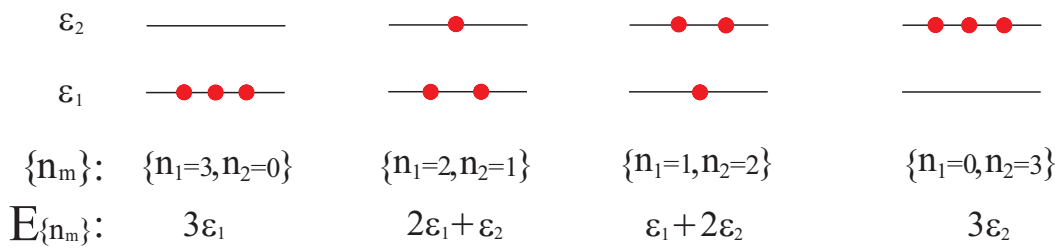
sa svojstvenom vrijednošću E:

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{i_{m_i}}. \tag{3.85}$$

Energija E cijelog sistema suma je energija pojedinačnih čestica, tj. energija jednočestičnih stanja u kojima se čestice nalaze. Međutim, talasna funkcija data sa (3.83), u tom obliku nije dozvoljena funkcija za opisivanje sistema identičnih nerazličivih čestica, već se mora simetrizovati ili antisimetrizovati (detalje vidjeti u referenci [27]). Kao što smo već rekli u odjeljku (3.2.1), sistem identičnih bozona opisuje se simetričnom, a fermiona antisimetričnom talasnom funkcijom. Ovo ne mijenja ukupnu energiju, jer i talasnim funkcijama određene simetrije odgovaraju iste svojstvene energije kao i polaznim nesimetrizovanim funkcijama. Simetrične i antisimetrične talasne funkcije (ili vektori stanja, vidjeti u referencama [8, 27], na primjer) sadrže informacije o tome koja čestica je u kom jednočestičnom stanju (kao i (3.83)), što je, zbog nerazličivosti čestica, irelevantno. Dovoljno je zadati koliko ima čestica u kom jednočestičnom stanju, što se postiže formalizmom brojeva popunjenosti.

Pretpostavićemo da se u svakom jednočestičnom stanju φ_m, $m = 1, 2, 3, \ldots$, sa energijom ε_m, može naći n_m čestica. Broj čestica u pojedinom jednočestičnom stanju nazivamo broj popunjenosti ili okupacioni broj. Brojevi popunjenosti su nenegativni cijeli brojevi, takvi da vrijedi:

$$\sum_{m} n_m = N, \tag{3.86}$$



Slika 3.2: Zadavanje brojeva popunjenosti – raspored triju čestica na dva jednočestična nivoa.

gdje je N ukupan broj čestica. Svaka konfiguracija – raspodjela čestica po jednočestičnim stanjima, određuje jedno moguće mikrostanje N-čestičnog sistema koje označavamo sa $\{n_m\}$ i kome pripada energija

$$E_{\{n_m\}} = \sum_m \varepsilon_m n_m. \tag{3.87}$$

Svaki skup brojeva popunjenosti $\{n_m\}$ jednoznačno određuje mikrostanje N-čestičnog sistema energije $E_{\{n_m\}}$. Radi ilustracije, sve moguće konfiguracije jednog sistema od tri čestice, od kojih se svaka može naći u samo dva kvantna stanja prikazane su na slici 3.2. Kod proizvoljnog sistema svaka čestica može imati proizvoljan (i beskonačan) broj nivoa. U ravnotežnom stanju čestice prelaze sa jednog nivoa na drugi i broj čestica na svakom jednočestičnom nivou fluktuira, ali je srednji broj čestica konstantan u vremenu. Da bismo odredili srednji broj popunjenosti, možemo poći od statističke sume u kanonskom ansamblu date sa (3.40). Statistička suma, primijenjena na razmatrani sistem u kom je energija zadata preko brojeva popunjenosti, a broj čestica fiksiran na N, glasi:

$$Z = \sum_{\{n_m\}}{}' e^{-\beta E_{\{n_m\}}}, \tag{3.88}$$

gdje apostrof u sumi znači da se sumiranje po svim mogućim skupovima brojeva popunjenosti izvodi tako da za svaki skup vrijedi $\sum_m n_m = N$. Međutim, to ograničenje otežava računanje sume i ne dozvoljava da se sumacija po skupovima brojevima popunjenosti izvodi nezavisno po mogućim vrijednostima svakog od brojeva popunjenosti. Veliki kanonski ansambl pokazao se praktičniji u tu svrhu. Velika statistička suma data je sa (3.44), a primjenom na razmatrani sistem imamo:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_m\}}{}' e^{-\beta\left(E_{\{n_m\}} - \mu N\right)}, \tag{3.89}$$

što uz uslove (3.86) i (3.87) postaje:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} {\sum_{\{n_m\}}}' e^{-\beta\left(\sum_m \varepsilon_m n_m - \mu \sum_m n_m\right)} = \sum_{N=0}^{\infty} {\sum_{\{n_m\}}}' e^{-\beta \sum_m (\varepsilon_m - \mu) n_m}. \tag{3.90}$$

Pišući eksponencijalnu funkciju sume kao proizvod eksponencijalnih funkcija, slijedi:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} {\sum_{\{n_m\}}}' \prod_m e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu) n_m}. \tag{3.91}$$

Sumaciju izvodimo tako da u dvostrukoj sumi fiksiramo N i zadajemo sve moguće brojeve popunjenosti za taj ukupni broj čestica: prvo $N = 0$ i $\{n_m\} \equiv \{n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 0 \ldots\}$, zatim $N = 1$ i $\{n_m\} \equiv \{n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 0 \ldots\}$, $\{n_m\} \equiv \{n_1 = 0, n_2 = 1, n_3 = 0 \ldots\}$, $\{n_m\} \equiv \{n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 1 \ldots\}$ ..., zatim $N = 2$ i $\{n_m\} \equiv \{n_1 = 2, n_2 = 0, n_3 = 0 \ldots\}$, $\{n_m\} \equiv \{n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 0 \ldots\}$ itd. Odatle vidimo da će svaki od brojeva popunjenosti poprimiti sve moguće vrijednosti (n_1 uzima vrijednosti 0, 1, 2..., a tako i ostali) i da se sumiranje može izvesti tako da se sumira samo po svim mogućim vrijednostima svakog od brojeva popunjenosti (suma po N se ukida, a suma po brojevima n_m ide po svim mogućim vrijednostima bez ograničenja):

$$\Xi = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_m} \cdots \prod_m e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu) n_m} = \prod_m \sum_{n_m} e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu) n_m}. \tag{3.92}$$

Prethodni izraz dalje možemo napisati kao:

$$\Xi = \prod_m \Xi_m, \tag{3.93}$$

gdje je Ξ_m dato sa:

$$\Xi_m = \sum_{n_m} e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu) n_m} = \sum_{n_m} \left(e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}\right)^{n_m}, \tag{3.94}$$

što ćemo, s obzirom na to da sumiramo po brojevima popunjenosti jednočestičnog stanja, simbolično smatrati velikom statističkom sumom jednočestičnog nivoa. Uz (3.93), veliki termodinamički potencijal $\Omega = -kT \ln \Xi$ može se napisati kao suma 'velikih termodinamičkih potencijala' jednočestičnih nivoa:

$$\Omega = \sum_m \Omega_m, \tag{3.95}$$

gdje je:

$$\Omega_m = -kT \ln \Xi_m. \tag{3.96}$$

Kako je srednji ukupni broj čestica dat sa $\langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\sum_m \left(\frac{\partial \Omega_m}{\partial \mu}\right)_{T,V}$ i $\langle N \rangle = \sum_m \langle n_m \rangle$, poređenjem nalazimo izraz za srednji broj popunjenosti:

$$\langle n_m \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega_m}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \tag{3.97}$$

Razmotrimo prvo bozone, kod kojih na pojedinom jednočestičnom nivou može biti proizvoljan broj čestica. Brojevi popunjensti su $n_m = 0, 1, 2, \ldots \infty$, pa iz izraza (3.94) nalazimo veliku statističku sumu nivoa m:

$$\Xi_m = \sum_{n_m=0}^{\infty} \left(e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}\right)^{n_m}, \tag{3.98}$$

što za $e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)} < 1$ daje:

$$\Xi_m = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}}. \tag{3.99}$$

Da bi red (3.98) bio konvergentan, uslov $e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)} < 1$ mora da vrijedi za svaki energijski nivo, pa i za nivo sa minimalnom energijom, za koju ćemo pretpostaviti da je jednaka nuli, tj. $\varepsilon_0 = 0$. Odatle slijedi da mora biti $e^{\beta\mu} < 1$ tj. da je hemijski potencijal idealnog gasa bozona negativan pri svim temperaturama za koje je Ξ_m konačno. Međutim, hemijski potencijal bozonskog gasa na nekoj temperaturi $T = T_c > 0$ postaje jednak nuli, pri čemu je $e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)} = 1$ za $m = 0$ i $\varepsilon_m = 0$, tako da Ξ_m za $m = 0$ divergira (kao i Ξ). Na temperaturi T_c počinje makroskopsko popunjavanje stanja sa $\varepsilon = 0$ i ta pojava se naziva Boze–Ajnštajnova kondenzacija.

Odredićemo sada Ξ_m za fermione, kod kojih se u svakom jednočestičnom stanju može nalaziti najviše jedan fermion, tj. $n_m = 0, 1$:

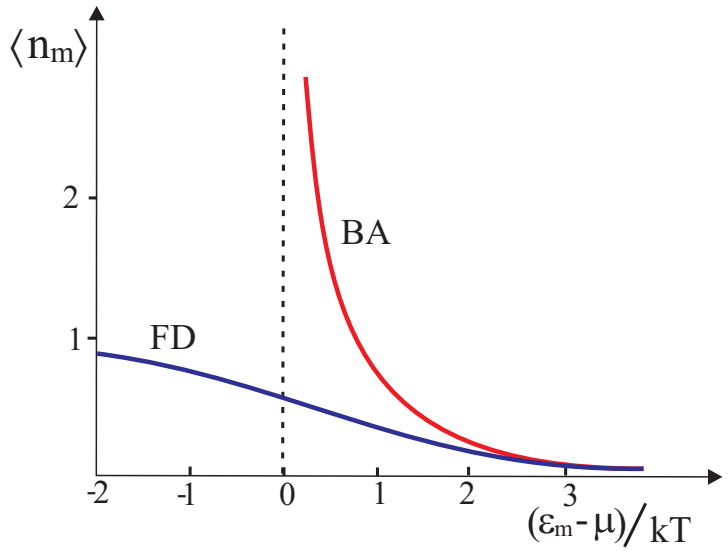
$$\Xi_m = \sum_{n_m=0}^{1} \left(e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}\right)^{n_m} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}. \tag{3.100}$$

Formulu (3.99) za bozone i (3.100) za fermione, napisaćemo zajedno:

$$\Xi_{m_F^B} = \left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}\right)^{\mp 1}, \tag{3.101}$$

gdje gornji znak vrijedi za bozone, a donji za fermione. Odatle, primjenom (3.96) nalazimo:

$$\Omega_{m_F^B} = \pm kT \ln \left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}\right), \tag{3.102}$$



Slika 3.3: Srednji broj popunjenosti jednočestičnog stanja za bozone (crveno) i fermione (plavo) u funkciji $\frac{\varepsilon_m-\mu}{kT}$. Za bozone je $\varepsilon_m - \mu \geq 0$ za svako m.

a, uz (3.97), nalazimo i srednji broj bozona i fermiona u pojedinom jednočestičnom stanju:

$$\langle n_{m_F^B} \rangle = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_m-\mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_m-\mu)}}, \tag{3.103}$$

tj.:

$$\langle n_{m_F^B} \rangle = \left(e^{\beta(\varepsilon_m-\mu)} \mp 1\right)^{-1}. \tag{3.104}$$

Dakle, raspodjela koja daje srednji broj bozona na temperaturi T u jednočestičnom satnju m, a koja se naziva Boze–Ajnštajnova raspodjela, data je sa:

$$\langle n_m \rangle_{BA} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m-\mu}{kT}} - 1}, \tag{3.105}$$

a odgovarajuća raspodjela za fermione, tzv. Fermi–Dirakova raspodjela jeste:

$$\langle n_m \rangle_{FD} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m-\mu}{kT}} + 1}. \tag{3.106}$$

Obje raspodjele prikazane su na slici 3.3 u funkciji $\frac{\varepsilon_m-\mu}{kT}$. Sa slike vidimo da se raspodjele potpuno poklapaju za $\frac{\varepsilon_m-\mu}{kT} \gg 1$ (i ne toliko puno veće), pa u tom limesu simetrija talasne funkcije postaje nebitna, i čestice se ponašaju kao klasične čestice. Uslov primjenljivosti klasične fizike dat sa (3.3) u odjeljku 3.2.1, povlači da je fugativnost $z = e^{\frac{\mu}{kT}}$ u klasičnoj oblasti vrlo mala (hemijski potencijal je negativan i po apsolutnoj vrijednosti znatno veći od kT), tj. $z \ll 1$, kao što slijedi

iz formule (2.240) u odjeljku 2.5.2. Da bismo analizirali izraze (3.105) i (3.106) u klasičnom limesu, napisaćemo ih kao:

$$\langle n_m \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m}{kT}} z^{-1} \mp 1}, \tag{3.107}$$

a kako je u klasičnoj oblasti $z^{-1} \gg 1$, onda za svaki $\varepsilon_m \geq 0$ vrijedi $e^{\frac{\varepsilon_m}{kT}} z^{-1} \gg 1$, pa oba izraza postaju:

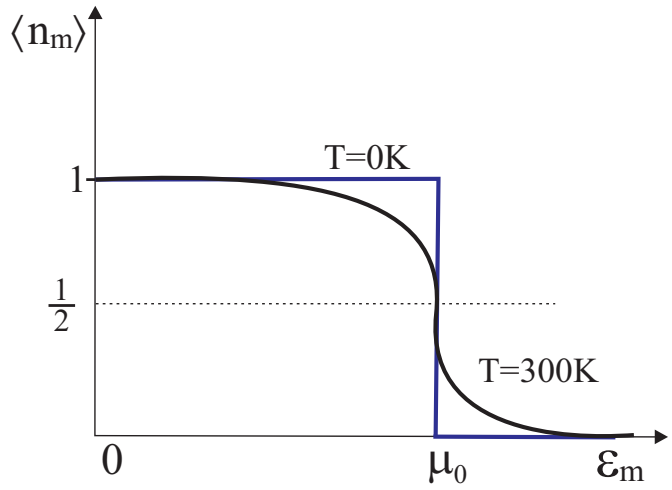
$$\langle n_m \rangle = z e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} \ll 1. \tag{3.108}$$

Kao što vidimo, u klasičnom limesu srednji brojevi popunjenosti bozona i fermiona međusobno su jednaki i vrlo su mali, tj. mala je vjerovatnoća nalaženja čestica u jednočestičnim stanjima. Vjerovatnoću da se čestica nađe u jednočestičnom stanju m sa energijom ε_m možemo napisati kao:

$$p_m = \frac{\langle n_m \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{z e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}}{\sum\limits_m z e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}}{\sum\limits_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}} \tag{3.109}$$

analogno izrazu (2.191), koji smo primjenjivali u klasičnoj statističkoj fizici. Prelaskom sa diskretne na kontinulanu raspodjelu, vjerovatnoća (3.109) prelazi u vjerovatnoću datu sa (2.191). Dakle, u klasičnoj oblasti, srednji brojevi čestica u jednočestičnim stanjima vrlo su mali jer se čestice raspoređuju po mnoštvu nivoa koji povišenjem temperature postaju dostupni. Tada su čestice i prostorno razmaknute pa identičnost postaje irelevantna.

Na niskim temperaturama raspodjele se bitno razlikuju. Kako srednji broj čestica u bilo kom stanju m ne smije biti negativan, pa ni u stanju sa $m = 0$ i $\varepsilon_m = 0$, iz Boze-Ajnštajnove raspodjele (3.105) slijedi da je $\mu \leq 0$ za bozone, kao što smo već zaključili. Pored toga, na $T = T_c > 0$, na kojoj je $\mu = 0$, srednji broj čestica u stanju sa $\varepsilon_m = 0$ divergira. U Fermi–Dirakovoj raspodjeli, imenilac je uvijek veći od jedan ili je jednak jedan, s obzirom na to da je $e^{\frac{\varepsilon_m - \mu}{kT}} \geq 0$. To povlači da je $\langle n_m \rangle_{FD} \leq 1$, u skladu sa brojevima popunjenosti $n_m = 0, 1$. Kod fermiona, hemijski potencijal može biti pozitivan i opadajuća je funkcija temperature sa pozitivnom, maksimalnom vrijednosti pri $T = 0$. Srednji broj fermiona u funkciji energije jednočestičnog stanja prikazan je na slici 3.4 pri temperaturi apsolutne nule i sobnoj temperaturi. Kad $T \to 0$, iz (3.106) slijedi da $\langle n_m \rangle \to 1$ za svako stanje sa $\varepsilon_m \leq \mu_0$ i da $\langle n_m \rangle \to 0$ za stanja sa $\varepsilon_m > \mu_0$, tj. da raspodjela postaje step funkcija. Hemijski potencijal na apsolutnoj nuli (μ_0) ima značenje najvišeg



Slika 3.4: Fermi–Dirakova raspodjela u zavisnosti od ε_m pri temperaturi $T = 0$ (plava kriva) i $T = 300K$ (crna kriva). Pretpostavljeno je da je $\mu(T = 300K) \approx \mu_0$.

popunjenog energijskog nivoa. Obično se μ_0 naziva Fermijev nivo i označava sa $\mu_0 \equiv \varepsilon_f$. U osnovnom stanju, na apsolutnoj nuli, fermioni redom zauzimaju stanja najnižih energija do Fermijevog nivoa. Na $T > 0$ mali broj fermiona sa energijom oko Fermijevog nivoa biva pobuđen u viša stanja, pa se raspodjela rasplinjava, kako je prikazano na slici (3.4).

Izvedene raspodjele primjenjuju se na određivanje termodinamičkih funkcija idealnih kvantnih gasova. Na osnovu formula (3.95) i (3.102), veliki termodinamički potencijal sistema idealnih bozona i fermiona dat je izrazom:

$$\Omega_F^B = \pm kT \sum_m \ln\left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}\right), \tag{3.110}$$

dok je ukupni srednji broj čestica, u skladu sa (3.86), dat sa:

$$\langle N\rangle_F^B = \sum_m \langle n_m\rangle = \sum_m \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m - \mu}{kT}} \mp 1}. \tag{3.111}$$

Unutrašnja energija, na osnovu (3.87), određuje se kao:

$$U_F^B = \sum_m \langle n_m\rangle \varepsilon_m = \sum_m \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m - \mu}{kT}} \mp 1} \varepsilon_m. \tag{3.112}$$

Kako se srednji broj čestica može smatrati jednakim fiksnom zadatom broju čestica sistema, izraz (3.111) implicitna je jednačina za određivanje hemijskog

potencijala u funkciji N, V i T, kao u klasičnom velikom kanonskom ansamblu. Na osnovu jednačina (3.110), (3.111) i (3.112) određuju se sve termodinamičke veličine idealnog gasa bozona i fermiona.

Za slobodne čestice, svojstvene funkcije φ_m iz (3.82) jesu ravni talasi, koje numerišemo kvantnim brojevima $\vec{k}$ i σ, tj. $m \equiv \vec{k}, \sigma$. Ovi brojevi predstavljaju talasni vektor (tj. impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ slobodne čestice) i projekciju spina. Odgovarajuće svojstvene energije kinetičke su energije translatornog kretanja, date sa $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ za nerelativističke čestice. U svim izrazima sume se aproksimiraju integralima koji se ne mogu egzaktno izračunati, pa se koriste razvoji u red koji vrijede pri visokim i niskim temperaturama. Pri visokim temperaturama, postoje male razlike u termodinamičkim funkcijama bozona i fermiona, koje se pojavljuju kao male korekcije u odnosu na klasične izraze. Pri niskim temperaturama, ponašanje bozona i fermiona potpuno je različito. Sve to se detaljno proučava u okviru specifičnih predmeta i prateće literature.

Boze–Ajnštajnova raspodjela primjenjuje se pri izučavanju zračenja crnog tijela i toplotnih oscilacija rešetke. I jedna i druga pojava mogu se opisati idealnim, fiktivnim, kvantnim oscilatorima koji se mogu razlikovati, ali kvanti pobude tih oscilatora, fotoni i fononi, nerazličivi su bozoni sa $\mu = 0$[7].

Fermi–Dirakova raspodjela primjenjuje se na proučavanje elektronskog gasa u metalima pri sobnim temperaturama, kao i kod tečnog ^3He pri niskim temperaturama. Pored toga, primjenjuje se u astrofizici na proučavanje bijelih patuljaka

[7]Postoje različita obrazloženja nulte vrijednosti hemijskog potencijala fotonskog gasa u šupljini. U poređenju sa običnim gasom kod kog se broj čestica može proizvoljno zadati, držati konstantnim ili mijenjati neovisno o ostalim parametrima, broj fotona u šupljini ne može se proizvoljno zadati i mijenjati. Po uspostavljanju termodinamičke ravnoteže fotonskog gasa i zidova šupljine, srednji broj fotona određen je temperaturom i zapreminom. Povišenjem temperature pri istoj zapremini, povećava se i srednji broj fotona. Razmatrajući sisteme kod kojih je broj čestica promjenljiv, u termodinamici smo (odjeljak 1.5.1) uveli hemijski potencijal kao varijablu konjugovanu broju čestica N–nezavisnoj varijabli. Ukoliko N nije nezavisna varijabla, onda se formalno uzima da je $\mu = 0$. Sa druge strane, pri fiksnoj temperaturi fotoni se razmjenjuju sa zidovima šupljine, koji kao da su rezervoar čestica, ali za razliku od velikog kanonskog ansambla gdje pretpostavljamo da je ukupan broj čestica sistema i rezervoara fiksan, kod zračenja crnog tijela to nije slučaj. U literaturi obično piše da je hemijski potencijal jednak nuli kad god ukupni broj čestica nije očuvan. Više o hemijskom potencijalu na jednom mjestu može se naći u referenci [29].

i neutronskih zvijezda, koji su, zbog velike gustine, i pored visokih temperatura, degenerisan fermionski gas.

Dodatak A Ležandrove transformacije

Ležandrovom transformacijom (vidjeti još u referencama [1, 5]) ostvaruje se prelaz sa jedne funkcije na drugu, zamjenom varijable njenim parcijalnim izvodom. Neka je data funkcija $f(x_1, x_2)$, njen totalni diferencijal je:

$$df = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 \quad \text{gdje su} \quad X_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} \quad \text{i} \quad X_2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1}. \tag{A.1}$$

Kažemo da su x_1 i X_1 kao i x_2 i X_2 parovi konjugovanih varijabli. Ako sada želimo naći novu funkciju čija nezavisna varijabla je, na primjer, X_1, ta funkcija data je sa:

$$g = f - X_1 x_1, \tag{A.2}$$

a njen totalni diferencijal je:

$$dg = df - x_1 dX_1 - X_1 dx_1 = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 - x_1 dX_1 - X_1 dx_1, \tag{A.3}$$

tj.:

$$dg = X_2 dx_2 - x_1 dX_1. \tag{A.4}$$

Funkcija $g = g(X_1, x_2)$ predstavlja Ležandrovu transformaciju funkcije f po varijabli x_1. Na sličan način uvodi se transformacija po drugoj varijabli ili po obje, a i generalizira se postupak na funkcije od proizvoljno mnogo varijabli.

Hamiltonova funkcija $H(q_i, p_i)$, $i = 1, 2, \ldots, N$ u klasičnoj mehanici je Ležandrova transformacija Lagranževe funkcije $L(q_i, \dot{q}_i)$, $i = 1, 2, \ldots, N$. Termodinamički potencijali su Ležandrove transformacije jedni drugih. Recimo, sa unutrašnje energije $U = U(S, V)$, čiji totalni diferenijal jeste $dU = TdS - pdV$, prelazimo na slobodnu energiju $F(T, V) = U - TS$, čija je nezavisna varijabla T umjesto S.

Dodatak B Zapremina hiperlopte

U ovom dodatku prvo ćemo odrediti zapreminu lopte u n-dimenzionalnom prostoru, a onda pokazati da je u prostoru velike dimenzije približno sva zapremina koncentrisana u sloju oko površine.

Da bismo odredili hiperzapreminu, mogli bismo, po analogiji sa površinom u dvodimenzionalnom i zapreminom u trodimenzionalnom prostoru, uvesti 'sferni' koordinatni sistem, ali, kao i u većini literature, pojednostavićemo problem i odmah poći od toga da je zapremina jednaka $V_n = C_n R^n$, gdje je R radijus hiperlopte, pa odrediti konstantu C_n. Konstanta se određuje računanjem pogodnog integrala u Dekartovim i sfernim koordinatama. Razmotrimo n-terostruki integral:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \sum_{k=1}^{n} x_k^2} \prod_{k=1}^{n} dx_k \tag{B.1}$$

koji, uzeši u ozbzir da je $e^{-\alpha \sum_{k=1}^{n} x_k^2} = \prod_{k=1}^{n} e^{-\alpha x_k^2}$, možemo napisati kao:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{k=1}^{n} e^{-\alpha x_k^2} \prod_{k=1}^{n} dx_k = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{k=1}^{n} e^{-\alpha x_k^2} dx_k. \tag{B.2}$$

Podintegralna funkcija proizvod je funkcija od kojih svaka zavisi samo od jedne varijable, pa je n-terostruki integral jednak proizvodu jednostrukih:

$$I = \prod_{k=1}^{n} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x_k^2} dx_k, \tag{B.3}$$

a kako su svi integrali u proizvodu jednaki, integral je:

$$I = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right)^n, \tag{B.4}$$

gdje smo izostavili indeks k. U zagradi se pojavljuje Poasonov integral jednak $\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$, pa je konačno:

$$I = \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{n}{2}}. \tag{B.5}$$

Razmotrimo sada isti integral (B.1) u sfernim koordinatama, u kojima je $\sum_{k=1}^{n} x_k^2 = R^2 \Rightarrow e^{-\alpha \sum_{k=1}^{n} x_k^2} = e^{-\alpha R^2}$ i $\prod_{k=1}^{n} dx_k = dV_n$. Kako je $V_n = C_n R^n$, slijedi da je $dV_n = nC_n R^{n-1} dR$. Uvršavanjem ovih smjena u (B.1) i uzimanjem u obzir da su integrali po cijelom hiperprostoru, u sfernim koordinatama imamo sljedeći izraz:

$$I = nC_n \int_0^{+\infty} R^{n-1} e^{-\alpha R^2} dR. \tag{B.6}$$

Smjenom $\alpha R^2 = t$, integral se svodi na Γ-funkciju:

$$I = \frac{nC_n}{2} \alpha^{-\frac{n}{2}} \underbrace{\int_0^{+\infty} t^{\frac{n}{2}-1} e^{-t} dt}_{\Gamma(\frac{n}{2})}, \tag{B.7}$$

i konačna vrijednost je:

$$I = C_n \alpha^{-\frac{n}{2}} \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right), \tag{B.8}$$

gdje smo uzeli u obzir rekurentnu relaciju koju Γ-funkcija zadovoljava: $\frac{n}{2}\Gamma(\frac{n}{2}) = \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)$. Poređenjem prethodnog izraza sa (B.5) nalazimo konstantu:

$$C_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}, \tag{B.9}$$

pa je zapremina hiperlopte u n-dimenzionalnom prostoru data sa:

$$V_n = C_n R^n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} R^n. \tag{B.10}$$

Razmotrimo sada zapremine hiperlopti radijusa R i $R - \Delta R$, gdje je $\Delta R \ll R$, u n-dimenzionalnom prostoru u kom je $n \gg 1$. Te zapremine date su sa $V_n(R) = C_n R^n$ i $V_n\big(R - \Delta R\big) = C_n\big(R - \Delta R\big)^n$, respektivno. Zapremina sloja između hiperlopti jeste:

$$\Delta V_n = V_n\left(R\right) - V_n\left(R - \Delta R\right) = C_n R^n \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)^n\right]. \tag{B.11}$$

Transformacijom izraza $\left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)^n \approx \left(e^{-\frac{\Delta R}{R}}\right)^n$ za $\frac{\Delta R}{R} \ll 1$, vidimo da on brzo teži nuli kad $n \to \infty$ s obzirom na to da je $e^{-\frac{\Delta R}{R}} < 1$, ma kako malo bilo $\frac{\Delta R}{R} > 0$. Prema tome, zapremina ΔV_n približno je jednaka ukupnoj zapremini hiperlopte:

$$\Delta V_n \approx C_n R^n = V_n, \tag{B.12}$$

odnosno sva zapremina koncentrisana je oko površine.

Dodatak C Rotator

Rotacija krutog tijela detaljno se izučava u klasičnoj mehanici (vidjeti na primjer [28]). U sistemu vezanom za rotirajuće tijelo (uz pretpostavku da je koordinatni početak sistema u centru mase tijela), kinetička energija rotacije data je sa[1]:

$$T^{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_{ij} \omega_i \omega_j, \tag{C.1}$$

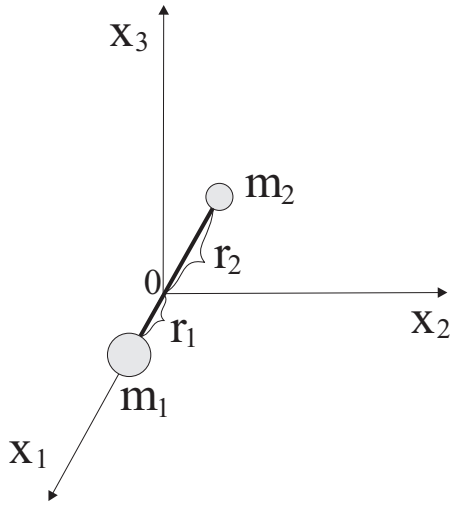
gdje su I_{ij} komponente tenzora inercije, a ω_i i ω_j komponente vektora ugaone brzine. Tenzor inercije ima dijagonalnu formu ako se sistem vezan za tijelo pogodno odabere, i takve koordinatne ose x_1, x_2 i x_3 zovu se glavne ose inercije, a pripadajuće dijagonalne komponente tenzora inercije zovu se glavni momenti inercije. Za dvoatomni molekul (linearni sistem) jedna od glavnih centralnih osa jeste os molekule, a druge dvije centralne glavne ose normalne su na nju, kao što je ilustrovano na slici C.1. Rastojanje između atoma (koje ćemo smatrati tačkastim masama) fiksno je i jednako r_0, i kako se os molekule poklapa sa x_1 osom (slika C.1), koordinate atoma mase m_1 i m_2 u $x_1x_2x_3$ sistemu mogu se izraziti kao $(r_1, 0, 0)$ i $(-r_2, 0, 0)$, respektivno, gdje su:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r_0 \quad \text{i} \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_0 \tag{C.2}$$

rastojanja atoma od centra mase (koordinatnog početka). U ovom sistemu glavni moment inercije I_{11} jednak je nuli (zbog malih dimenzija atoma moment inercije molekule oko njene ose zanemarivo je mali), dok su preostala dva glavna momenta inercije I_{22} i I_{33} međusobno jednaka:

$$I_{22} = I_{33} = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} r_0 \right)^2 + m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} r_0 \right)^2. \tag{C.3}$$

[1] Podrazumijeva se sumacija po ponovljenom indeksu.



Slika C.1: Rotacija dvoatomne molekule u rotirajućem sistemu, sa glavnim centralnim osama.

Ovakav sistem sa dva rotaciona stepena slobode naziva se rotator. Uvođenjem redukovane mase $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$, prethodni izraz može se napisati kao:

$$I_{22} = I_{33} = \mu r_0^2 = I. \tag{C.4}$$

Uz nađene komponente tenzora momenta inercije, rotaciona kinetička energija (C.1) poprima jednostavan oblik:

$$T^{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega_2^2 + \frac{1}{2} I \omega_3^2. \tag{C.5}$$

Komponente momenta impulsa rotirajućeg tijela date sa:

$$L_1 = I_{1j}\omega_j, \quad L_2 = I_{2j}\omega_j \quad \text{i} \quad L_3 = I_{3j}\omega_j, \tag{C.6}$$

u sistemu glavnih osa, za dvoatomni molekul, postaju:

$$L_1 = 0, \quad L_2 = I\omega_2 \quad \text{i} \quad L_3 = I\omega_3, \tag{C.7}$$

pa se kinetička energija rotacije (C.5) preko njih može napisati kao:

$$T^{\text{rot}} = \frac{L_2^2}{2I} + \frac{L_3^2}{2I}. \tag{C.8}$$

Literatura

[1] S. M. Milošević, Osnovi fenomenološke termodinamike, IŠRO, Privredno-finansijski vodič, Beograd, 1979.

[2] E. Fermi, Thermodynamics, Dover Publications, Inc. New York, 1956.

[3] D. V. Schroeder, An Introduction to Thermal Physics, Addison Wesley Longman, 2000.

[4] E. Poisson, Statistical Physics 1, University of Guelph, 2000, https://archive.org/details/flooved3238.

[5] W. Greiner, I. L. Neise, I. H. Stöcker, Thermodynamics and statistical mechanics (Translated by D. Rischke), Springer-Verlag New York, Inc., 1995.

[6] A. Y. Klimenko, Teaching the Third Law of Thermodynamics, The Open Thermodynamics Journal **6** (1), pp. 1–14, 2012.

[7] R. Kubo, Thermodynamics-An advanced course with problems and solutions, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1968.

[8] I. Živić, Statistička mehanika, Prirodno-matematički fakultet Kragujevac, 2006.

[9] A. Čerkić, S. Odžak, D. Hadžiahmetović, Statistička fizika, Prirodno-matematički fakultet Sarajevo, 2013.

[10] V. Šips, Osnove statističke fizike, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 1983.

[11] B. Tošić, Statistička fizika, IŠP Privredno-finansijski vodič, Beograd, 1978.

[12] J. D. Walecka, Fundamentals of Statistical Mechanics: Manuscript and Notes of Felix Bloch, Imperial College Press, London, 2000.

[13] S. J. Blundell, K. M. Blundell, Concepts in Thermal Physics, Oxford University Press, Oxford, 2006.

[14] R. K. Pathria, P. D. Beale, Statistical mechanics, Elsevier, Oxford UK, 2011.

[15] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Statistical Physics, (Transalted by J. B. Sykes and M. J. Kearsley) Pergamon Press Ltd. Oxford, 1969.

[16] Y. B. Rumer, M. Sh. Ryvkin, Thermodynamics, Statistical Physics and Kinetics, Mir Publishers Moscow, 1980.

[17] M. Kardar, Statistical Physis of Particles, Cambridge University Press, New York, 2007.

[18] Juyeon Yi, M.J. Choi, On the thermodynamic entropy in the microcanonical ensemble of classical systems, Journal of the Korean Physical Society **84**, pp. 165–172, 2024.

[19] F. Schwabl, Statistical Mechanics (Translated by W. Brewer), Springer-Verlag, Berlin, 2006.

[20] M. Scott Shell, Thermodynamics and Statistical Mechanics-an integrated approach, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2015.

[21] R. Kubo, Statistical Mechanics-An advanced course with problems and solutions, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1965.

[22] K. Huang, Statistical mechanics, J. Wiley & Sons, New York, 1987.

[23] D. Styer, Statistical Mechanics, Open Education Resorce LibreTexts Project, 2022.

[24] V. Filip, Introductory Thermal Physics, Universitatii din Bucuresti, https://www.fizica.unibuc.ro/Fizica/Studenti/Cursuri/doc/VFilip/VFThPh.pdf

[25] D. Marčetić, Zbirka zadataka iz statističke fizike sa termodinamikom, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Banjoj Luci, 2024.

[26] F. Schwabl, Quantum Mechanics (Translated by R. Kates), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

[27] M. Pantić, Kvantna mehanika 2, Prirodno-matematički fakultet Novi Sad, 2024.

[28] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Mechanics, (Transalted by J. B. Sykes and J. S. Bell), Butterworth-Heinenann, Oxford, 1960.

[29] R. Baierlein, The elusive chemical potential, Am. J. Phys., pp. 423–434, 2001.

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна и универзитетска библиотека
Републике Српске, Бања Лука

531.19(0.034.2)
536.7(0.034.2)

МАРЧЕТИЋ, Душанка, 1972-
Osnovi statističke fizike sa termodinamikom [Elektronski izvor] / Dušanka Marčetić. - Onlajn izd. - El. knjiga. - Banja Luka : Univerzitet u Banjoj Luci : Prirodno-matematički fakultet, 2025

Način pristupa (URL): https://pmf.unibl.org/epublikacije. - Опис извора дана 10.6.2025. - Насл. са насл. екрана. - Ел. публикација у ПДФ формату опсега 141 стр. - Библиографија: стр. 139-141.

ISBN 978-99976-49-87-4

COBISS.RS-ID 142711553