

Jednoatomowy gaz doskonały wg termodynamiki statystycznej

W klasycznym gazie doskonałym, atomy gazu nie oddziałują ze sobą ($F = 0 \rightarrow V = 0$). W związku z tym energia całkowita pojedynczego atomu jest równa jego energii kinetycznej. Z rozważań kwantowych wiemy, że energia kinetyczna atomu poruszającego się wzdłuż odcinka o długości L_x (który leży na prostej X) jest skwantowana i wynosi:

$$\varepsilon_i = \frac{i^2 h^2}{8mL_x^2}$$

gdzie $i = 1, 2, 3, \dots$. Pojedynczy atom posiada **nieskończenie wiele** dostępnych poziomów energetycznych. Najniższa wartość energii (**energia stanu podstawowego**) odpowiada liczbie naturalnej $i = 1$ i wynosi:

$$\varepsilon_1 = \frac{h^2}{8mL_x^2}$$

Energia cząstki rośnie proporcjonalnie do i^2 co oznacza, że następujące po sobie poziomy energetyczne są coraz bardziej oddalone od siebie. Różnica energii $\Delta\varepsilon$ pomiędzy dwoma dowolnymi ale sąsiadującymi poziomami energetycznymi wynosi

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i = \frac{(i+1)^2 h^2}{8mL_x^2} - \frac{i^2 h^2}{8mL_x^2} = \frac{(2i+1)h^2}{8mL_x^2}$$

Odstęp między dwoma sąsiadującymi poziomami energetycznymi maleje jeśli długość L_x odcinka wzrasta. Dla $L_x \rightarrow \infty$ zachodzi: $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$. Dla obiektów o dużej masie ($m \rightarrow \infty$) również nie dostrzegamy kwantowania energii ($\Delta\varepsilon \rightarrow 0$), co stanowi treść **zasady korespondencji**, która stwierdza że mechanika klasyczna jest granicznym przypadkiem mechaniki kwantowej dla dużych liczb kwantowych ($i \rightarrow \infty$).

Translacyjna suma statystyczna q_x dla cząstki jednoatomowego gazu doskonałego (np. He, Ne lub Ar) poruszającej się wzdłuż odcinka o długości L_x ma postać:

$$q_x = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Energia i -tego poziomu energetycznego wynosi jednak

$$\varepsilon_i = \frac{i^2 h^2}{8mL_x^2}$$

A więc:

$$q_x = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\frac{i^2 \beta h^2}{8mL_x^2}}$$

Wprowadźmy stałą γ

$$\gamma = \frac{h^2}{8mL_x^2}$$

Wtedy

$$q_x = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-i^2 \beta \gamma}$$

Ponieważ dla pojedynczego atomu dostępnych jest nieskończenie wiele poziomów energetycznych (które leżą bardzo blisko siebie) możemy przyjąć, że powyższa suma jest równa całce (oznaczonej):

$$q_x = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-i^2 \beta \gamma} = \int_1^{\infty} e^{-i^2 \beta \gamma} di \approx \int_0^{\infty} e^{-i^2 \beta \gamma} di$$

Pozostaje do obliczenia całka, którą wyznaczymy przez podstawienie

$$x^2 = i^2 \beta \gamma$$

$$x = \pm i\sqrt{\beta\gamma} = \pm i(\beta\gamma)^{\frac{1}{2}}$$

Wyznaczamy różniczkę - czyli iloczyn pochodnej funkcji i infinitezymalnego (nieskończenie małego) przyrostu zmiennej niezależnej dla lewej i prawej strony powyższego równania

$$dx = (\beta\gamma)^{\frac{1}{2}} di \rightarrow di = \frac{dx}{(\beta\gamma)^{\frac{1}{2}}}$$

Stąd:

$$q_x = \int_0^{\infty} e^{-i^2\beta\gamma} di = \frac{1}{(\beta\gamma)^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx$$

Powyżej mamy do czynienia z **całką Gaussa**, która jest parzysta - a więc symetryczna względem osi pionowej w kartezjańskim układzie współrzędnych.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \rightarrow \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$q_x = \frac{1}{(\beta\gamma)^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{(\beta\gamma)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{(\pi)^{\frac{1}{2}}}{2(\beta\gamma)^{\frac{1}{2}}} = \frac{(\pi)^{\frac{1}{2}}}{(4)^{\frac{1}{2}}(\beta\gamma)^{\frac{1}{2}}} = \frac{(\pi)^{\frac{1}{2}}}{(4\beta\gamma)^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{\pi}{4\beta\gamma}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Powracamy do naszej stałej γ

$$\gamma = \frac{h^2}{8mL_x^2}$$

$$q_x = \left(\frac{\pi}{\frac{4\beta h^2}{8mL_x^2}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8\pi mL_x^2}{4\beta h^2}\right)^{\frac{1}{2}} = (L_x^2)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{1}{2}} = L_x \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

W przypadku pojedynczej cząsteczki doskonałego gaz jednoatomowego, która jest zamknięta w sześciennym naczyniu o długości boków $L_x = L_y = L_z$ (układ izotropowy) możemy zapisać

$$q_x = q_y = q_z$$

Cząsteczkowa suma statystyczna q dla pojedynczej cząsteczki jednoatomowego gazu doskonałego zamkniętego w sześciennym naczyniu o długości boków $L_x = L_y = L_z$ będzie miała postać

$$q = q_x q_y q_z = L_x \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{1}{2}} L_y \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{1}{2}} L_z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{1}{2}} = L_x L_y L_z \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Iloczyn $L_x L_y L_z$ to oczywiście objętość V rozważanego układu. A więc

$$q = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = V \left(\frac{1}{h^2} \cdot \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} = V \left(\frac{1}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{h^3} (2\pi k_B m T)^{\frac{3}{2}}$$

Kanoniczna suma statystyczna Q dla układu składającego się z N identycznych cząsteczek jednoatomowego gazu doskonałego wynosi zatem:

$$Q = q^N = \left[\frac{V}{h^3} (2\pi k_B m T)^{\frac{3}{2}} \right]^N = \frac{V^N}{h^{3N}} (2\pi k_B m T)^{\frac{3}{2}N} = f(N, V, T)$$

Problem Wyznaczmy ile wynosi energia swobodna F (energia swobodna Helmholtza) dla jednoatomowego gazu doskonałego w przestrzeni fizycznej (przypadek 3D). Obliczmy pochodną cząstkową energii swobodnej F względem objętości układu V .

Korzystamy z definicji energii swobodnej F

$$F = -k_B T \ln Q$$

Aby wyznaczyć wartość energii swobodnej F dla jednoatomowego gazu doskonałego należy najpierw obliczyć logarytm naturalny z kanonicznej sumy statystycznej Q . Dla gazu doskonałego

$$Q = \frac{V^N}{h^{3N}} (2\pi k_B m T)^{\frac{3}{2}N}$$

$$\ln Q = \ln \left[\frac{V^N}{h^{3N}} (2\pi k_B m T)^{\frac{3}{2}N} \right]$$

$$\ln Q = \ln \left(\frac{V^N}{h^{3N}} \right) + \ln (2\pi k_B m T)^{\frac{3}{2}N} = \ln V^N - \ln h^{3N} + \frac{3}{2} N \ln (2\pi k_B m T)$$

$$\ln Q = N \ln V - 3N \ln h + \frac{3}{2} N \ln (2\pi k_B m T)$$

A więc:

$$F = -k_B T \left[N \ln V - 3N \ln h + \frac{3}{2} N \ln (2\pi k_B m T) \right]$$

↓

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

Widzimy, że $F = f(N, V, T)$. Obliczmy pochodną cząstkową energii swobodnej F względem objętości układu V

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left[-k_B T N \ln V + 3k_B T N \ln h - \frac{3}{2} N k_B T \ln (2\pi k_B m T) \right]$$

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V} k_B T N \ln V + \frac{\partial}{\partial V} 3k_B T N \ln h - \frac{\partial}{\partial V} \frac{3}{2} N k_B T \ln (2\pi k_B m T)$$

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -k_B T N \frac{\partial}{\partial V} \ln V = -\frac{k_B T N}{V}$$

Z definicji mola n

$$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = nN_A$$

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{nk_B N_A T}{V}$$

Stała Boltzmann k_B jest związana ze stałą gazową R przez stałą Avogadra N_A

$$R = k_B N_A$$

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{nRT}{V} \rightarrow -\frac{\partial F}{\partial V} V = nRT$$

Porównując otrzymany wynik z klasycznym **równaniem Clapeyrona**

$$pV = nRT$$

widzimy, że ujemna pochodna energii swobodnej F gazu doskonałego obliczona względem objętości układu V stanowi definicję ciśnienia p gazu!

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

Obliczmy jeszcze ile wynosi druga pochodna cząstkowa energii swobodnej F względem temperatury dla jednoatomowego gazu doskonałego

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[-k_B T N \ln V + 3k_B T N \ln h - \frac{3}{2} N k_B T \ln(2\pi k_B m T) \right]$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -k_B N \ln V \frac{\partial}{\partial T} T + 3k_B N \ln h \frac{\partial}{\partial T} T - \frac{3}{2} N k_B \frac{\partial}{\partial T} T \ln(2\pi k_B m T)$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -k_B N \ln V + 3k_B N \ln h - \frac{3}{2} N k_B \left[\ln(2\pi k_B m T) + T \frac{2\pi k_B m}{2\pi k_B m T} \right]$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -k_B N \ln V + 3k_B N \ln h - \frac{3}{2} N k_B [\ln(2\pi k_B m T) + 1]$$

Druga pochodna to pochodna pierwszej pochodnej

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{\partial}{\partial T} k_B N \ln V + 3 \frac{\partial}{\partial T} k_B N \ln h - \frac{3}{2} N k_B \frac{\partial}{\partial T} [\ln(2\pi k_B m T) + 1]$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{3}{2} N k_B \frac{2\pi k_B m}{2\pi k_B m T} = -\frac{3}{2} N k_B \frac{1}{T}$$

A więc:

$$-T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{3}{2} N k_B$$

Z definicji mola

$$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = n N_A$$

$$-T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{3}{2} n k_B N_A$$

Stała Boltzmana k_B jest związana z uniwersalną stałą gazową R przez stałą Avogadra N_A

$$R = k_B N_A$$

$$-T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{3}{2} n R$$

Zapamiętajmy ten wynik!

Zadanie Wyznaczmy ile wynosi energia całkowita E , średnia energia $\langle \varepsilon \rangle$ przypadająca na pojedynczą cząsteczkę oraz molowa pojemność cieplna C_n dla gazu doskonałego?

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)$$

$$Q = \frac{V^N}{h^{3N}} (2\pi k_B m T)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\ln Q = N \ln V - 3N \ln h + \frac{3}{2} N \ln(2\pi k_B m T)$$

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} N \ln V - \frac{\partial}{\partial T} 3N \ln h + \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2} N \ln(2\pi k_B m T) = \frac{3}{2} N \frac{\partial}{\partial T} \ln(2\pi k_B m T)$$

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{3}{2} N \left(\frac{2\pi m k_B}{2\pi m k_B T} \right) = \frac{3N}{2T}$$

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = \frac{3k_B T^2 N}{2T} = \frac{3}{2} k_B T N$$

Definicja mola

$$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = n N_A$$

$$E = \frac{3}{2} n k_B N_A T = \frac{3}{2} n R T$$

Korzystając z równania Clapeyrona możemy otrzymać wyrażenie na energię całkowitą E gazu doskonałego wyrażoną przez objętość V układu.

$$pV = nRT$$

$$E = \frac{3}{2} pV$$

Pojemność cieplna C gazu doskonałego przy stałej objętości V wynosi

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} nR \frac{\partial}{\partial T} T = \frac{3}{2} nR \rightarrow C_n = \frac{3}{2} R$$

Pojemność cieplna C doskonałego gazu jednoatomowego nie zależy od temperatury T ! Ponadto, na podstawie poprzednich rozważań widzimy, że zachodzi następująca relacja

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

W związku z tym, dla jednoatomowego gazu doskonałego, pojemność cieplna C może być zdefiniowana jako ujemny iloczyn temperatury T , w jakiej znajduje się układu i drugiej pochodnej cząstkowej energii swobodnej F układu, względem temperatury.

Średnia energia $\langle \varepsilon \rangle$ przypadająca na pojedynczą cząsteczkę gazu doskonałego wynosi:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{\frac{3}{2} k_B T N}{N} = \frac{3}{2} k_B T$$

Liczba stopni swobody f dla pojedynczej cząstki (najmniejsza liczba współrzędnych, która jest potrzebna do jednoznacznego opisu jej położenia) w przypadku trójwymiarowego układu fizycznego wynosi $f = 3$, a więc:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{f}{2} k_B T = f \left(\frac{k_B T}{2} \right)$$

To proste równanie stanowi treść **zasady ekwipartycji energii** (równego podziału energii, łac. *aequus* - równy, *pars* - część) dla jednoatomowego gazu doskonałego - na każdy stopień swobody f cząsteczki gazu doskonałego przypada średnia energia $\langle \varepsilon \rangle$ równa połowie iloczynu stałej Boltzmanna k_B i temperatury T .

Zadanie Ile wynosi entropia S jednoatomowego gazu doskonałego?

Wiemy, że

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

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

Obliczamy pochodną cząstkową energii swobodnej F względem temperatury T .

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} k_B T N \ln V + \frac{\partial}{\partial T} 3k_B T N \ln h - \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2} N k_B T \ln(2\pi k_B m T)$$

$$-\frac{\partial F}{\partial T} = k_B N \ln V \frac{\partial}{\partial T} T - 3k_B N \ln h \frac{\partial}{\partial T} T + \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2} N k_B T \ln(2\pi k_B m T)$$

$$S = k_B N \ln V - 3k_B N \ln h + \frac{3}{2} N k_B \ln(2\pi k_B m T) + \frac{3}{2} N k_B$$

$$S = k_B N \ln V - 3k_B N \ln h + 3 \cdot \frac{1}{2} N k_B \ln(2\pi k_B m T) + \frac{3}{2} N k_B$$

$$S = k_B N \ln V - 3k_B N \ln h + 3k_B N \ln(2\pi k_B m T)^{\frac{1}{2}} + \frac{3}{2} k_B N$$

$$S = k_B N \ln V - 3k_B N (\ln h - \ln \sqrt{2\pi k_B m T}) + \frac{3}{2} k_B N$$

$$S = k_B N \ln V - 3k_B N \ln \frac{h}{\sqrt{2\pi k_B m T}} + \frac{3}{2} k_B N$$

W powyższym równaniu występuje tak zwana **termiczna długość fali de Broglie'a** oznaczana za pomocą wielkiej greckiej litery lambda Λ

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi k_B m T}}$$

Termiczna długość fali de Broglie'a Λ może być również zapisana za pomocą zredukowanej stałej Plancka \hbar .

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi k_B m T}}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \rightarrow h = 2\pi\hbar$$

$$\Lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi k_B m T}} = \frac{\sqrt{4\pi^2 \hbar^2}}{\sqrt{2\pi k_B m T}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}}$$

Po wprowadzeniu definicji termicznej długości fali de Broglie'a Λ , wzór na entropię przyjmuje postać:

$$S = k_B N \ln V - 3k_B N \ln \Lambda + \frac{3}{2} k_B N = k_B N \ln V - k_B N \ln \Lambda^3 + \frac{3}{2} k_B N$$

$$S = k_B N \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} k_B N$$

Z definicji mola

$$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = n N_A$$

$$S = n k_B N_A \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} n k_B N_A = n R \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} n R$$

Entropia molowa S_n - entropia przypadająca na jeden mol substancji.

$$S_n = \frac{S}{n} = R \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} R$$

Okazuje się jednak, że wyznaczona na podstawie powyższych rozważań entropia molowa S_n nie jest addytywna! (patrz **paradoks Gibbsa**).

Paradoks Gibbsa

Przyjmijmy, że mamy zamknięty układ o stałej objętości V , który składa się z n moli cząstek. Podzielmy teraz za pomocą przegrody nasz układ na dwa podukłady o objętościach $V_1 = \frac{1}{2}V$, $V_2 = \frac{1}{2}V$ oraz liczbie moli n_1 i n_2 .

Jeżeli entropia jest addytywna powinna zachodzić relacja:

$$S = S_1 + S_2 \rightarrow S - S_1 - S_2 = 0$$

Entropia układu jako całości

$$S = nR \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} nR$$

Entropia podukładu o objętości V_1

$$S_1 = n_1 R \ln \left(\frac{V_1}{\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} n_1 R$$

Entropia podukładu o objętości V_2

$$S_2 = n_2 R \ln \left(\frac{V_2}{\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} n_2 R$$

$$S_1 + S_2 = n_1 R \ln \left(\frac{V_1}{\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} n_1 R + n_2 R \ln \left(\frac{V_2}{\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} n_2 R$$

$$S_1 + S_2 = n_1 R \ln \left(\frac{V}{2\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} R(n_1 + n_2) + n_2 R \ln \left(\frac{V}{2\Lambda^3} \right)$$

$$S_1 + S_2 = R \ln \left(\frac{V}{2\Lambda^3} \right) (n_1 + n_2) + \frac{3}{2} R (n_1 + n_2) = nR \ln \left(\frac{V}{2\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} nR$$

Oczywiście: $n_1 + n_2 = n$

$$S - S_1 - S_2 = nR \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2} nR - nR \ln \left(\frac{V}{2\Lambda^3} \right) - \frac{3}{2} nR$$

$$S - S_1 - S_2 = nR \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) - nR \ln \left(\frac{V}{2\Lambda^3} \right) = nR \ln 2$$

$$S - S_1 - S_2 \neq 0$$

Związek kanonicznej sumy statystycznej Q z cząsteczkową sumą statystyczną q dla cząstek **rozdzielalnych** (jak np. atomy w pozycjach węzłowych kryształu doskonałego)

$$Q = q^N$$

Związek kanonicznej sumy statystycznej Q z cząsteczkową sumą statystyczną q dla cząstek **nierozdzielalnych** (jak. np. cząsteczki gazu jednoatomowego)

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

W mianowniku powyższego równania występuje czynnik $N!$ (jest to liczba permutacji dla zbioru N -elementowego). Zmodyfikowany zapis kanonicznej sumy statystycznej Q uwzględnia tak zwane **poprawne zliczenie Boltzmanowskie**.

Dla idealnego gazu jednoatomowego kanoniczna suma statystyczna Q przy założeniu, że cząstki są **nierozdzielalne** wynosi zatem

$$Q = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi k_B m T)^{\frac{3}{2}N}$$

W związku z tym

$$\ln Q = \ln \left[\frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi k_B m T)^{\frac{3N}{2}} \right] = \ln \frac{V^N}{N! h^{3N}} + \ln (2\pi k_B m T)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\ln Q = \ln V^N - \ln N! h^{3N} + \frac{3}{2} N \ln(2\pi k_B m T) = N \ln V - (\ln N! + \ln h^{3N}) + \frac{3}{2} N \ln(2\pi k_B m T)$$

$$\ln Q = N \ln V - \ln N! - 3N \ln h + \frac{3}{2} N \ln(2\pi k_B m T)$$

Na podstawie definicji energii swobodnej

$$F = -k_B T \ln Q$$

$$F = -k_B T \left[N \ln V - \ln N! - 3N \ln h + \frac{3}{2} N \ln(2\pi k_B m T) \right]$$

Na podstawie definicji entropii

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$-F = k_B T N \ln V - k_B T \ln N! - 3k_B T N \ln h + \frac{3}{2} k_B T N \ln(2\pi k_B m T)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B N \ln V - k_B \ln N! - 3k_B N \ln h + \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2} k_B T N \ln(2\pi k_B m T)$$

$$S = k_B N \ln V - k_B \ln N! - 3k_B N \ln h + \frac{3}{2} k_B N \ln(2\pi k_B m T) + \frac{3}{2} k_B N$$

Korzystamy teraz z przybliżenia Stirlinga

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$S = k_B N \ln V - k_B (N \ln N - N) - 3k_B N \ln h + \frac{3}{2} k_B N \ln(2\pi k_B m T) + \frac{3}{2} k_B N$$

$$S = k_B N \ln V - k_B N \ln N + k_B N - 3k_B N \ln h + \frac{3}{2} k_B N \ln(2\pi k_B m T) + \frac{3}{2} k_B N$$

W powyższym równaniu, po prawej stronie każdego z wyrażeń znajduje się iloczyn $k_B N$. Aby je nieco uprościć zapiszmy

$$\frac{S}{k_B N} = \ln V - \ln N + 1 - 3 \ln h + \frac{3}{2} \ln(2\pi k_B m T) + \frac{3}{2}$$

$$\frac{S}{k_B N} = \ln V - \ln N - 3 \ln h + \frac{3}{2} \ln(2\pi k_B m T) + \frac{5}{2}$$

$$\frac{S}{k_B N} = \ln V - \ln N - 3 \ln h + 3 \cdot \frac{1}{2} \ln(2\pi k_B m T) + \frac{5}{2}$$

$$\frac{S}{k_B N} = \ln V - \ln N - 3 \ln h + 3 \ln(2\pi k_B m T)^{\frac{1}{2}} + \frac{5}{2}$$

$$\frac{S}{k_B N} = \ln V - \ln N - 3 \left[\ln h - \ln(2\pi k_B m T)^{\frac{1}{2}} \right] + \frac{5}{2}$$

$$\frac{S}{k_B N} = \ln V - \ln N - 3 \left[\ln \frac{h}{(2\pi k_B m T)^{\frac{1}{2}}} \right] + \frac{5}{2}$$

$$\frac{h}{(2\pi k_B m T)^{\frac{1}{2}}} = \Lambda$$

$$\frac{S}{k_B N} = \ln V - \ln N - 3 \ln \Lambda + \frac{5}{2} = \ln V - \ln N - \ln \Lambda^3 + \frac{5}{2} = \ln \frac{V}{N \Lambda^3} + \frac{5}{2}$$

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \left(\frac{V}{N \Lambda^3} \right) + \frac{5}{2}$$

Powyższe równanie poprawnie opisuje entropię doskonałego gazu jednoatomowego, gdy spełniony jest warunek

$$\frac{V}{N\Lambda^3} \gg 1 \rightarrow \frac{V}{N} \gg \Lambda^3 \rightarrow \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \gg \Lambda$$

W przypadku gdy

$$\frac{V}{N\Lambda^3} \ll 1$$

Entropia dąży do minus nieskończoności ($-\infty$)! Powracamy jednak do naszego równania

$$\frac{S}{k_B N} = \ln\left(\frac{V}{N\Lambda^3}\right) + \frac{5}{2} \ln e = \ln\left(\frac{V}{N\Lambda^3}\right) + \ln e^{\frac{5}{2}}$$

$$\frac{S}{k_B N} = \ln\left(\frac{V e^{\frac{5}{2}}}{N\Lambda^3}\right) \rightarrow S = k_B N \ln\left(\frac{V e^{\frac{5}{2}}}{N\Lambda^3}\right)$$

Powyższa zależność nosi nazwę **równania Sackura-Tetrodego**. Równanie zostało sformułowane w latach 1911-1913 niezależnie przez Ottona Sackura i Hugona Tetrodego i opisuje entropię jednoatomowego gazu doskonałego. Tak wyznaczona entropia jest już addytywna, co oznacza, że spełnia równanie: $S = S_1 + S_2$.

Entropię doskonałego gazu jednoatomowego możemy zapisać również w postaci:

$$S = k_B \ln\left(\frac{V^N e^{\frac{5N}{2}}}{N^N \Lambda^{3N}}\right)$$

Jeżeli powyższe równanie porównamy z definicją entropii Boltzmana: $S = k_B \ln \Omega$, możemy wyznaczyć liczbę mikrostanów Ω dla doskonałego gazu jednoatomowego

$$\Omega = \frac{V^N e^{\frac{5N}{2}}}{N^N \Lambda^{3N}}$$

Zgodnie z definicją **energii swobodnej** F

$$F = -k_B T \ln Q$$

Wiemy już, że dla nieodróżnialnych cząsteczek jednoatomowego gazu doskonałego związek **kanonicznej sumy statystycznej** Q z **cząsteczkową sumą statystyczną** q przedstawia się następująco

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

A więc

$$F = -k_B T \ln \frac{q^N}{N!}$$

Możemy również wyznaczyć **gęstość energii swobodnej Helmholtza** f

$$f = \frac{F}{V}$$

Na podstawie **przybliżenia Stirlinga**

$$\ln N! = N \ln N - N$$

Korzystamy z definicji logarytmu naturalnego

$$N! = e^{N \ln N - N} = \frac{e^{N \ln N}}{e^N}$$

Przyjmijmy, że

$$e^{N \ln N} = x$$

Po obustronnym zlogarytmowaniu powyższego równania

$$\ln e^{N \ln N} = \ln x$$

$$N \ln N \ln e = \ln x$$

$$\ln x = N \ln N = \ln N^N$$

$$\ln x = \ln N^N$$

Powyższa równość oznacza, że: $x = N^N$. A więc

$$N! = \frac{N^N}{e^N} = \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

Przybliżenie Stirlinga ma postać

$$N! = N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \approx N^N e^{-N}$$

Biorąc pod uwagę otrzymany wynik możemy zapisać energię swobodną F w postaci

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{q^N}{N!} \right) = -k_B T \ln \left[\frac{q^N}{\left(\frac{N}{e}\right)^N} \right] = -k_B T \ln \left(\frac{q}{\frac{N}{e}} \right)^N = -k_B T \ln \left(\frac{qe}{N} \right)^N$$

$$F = -k_B N T \ln \left(\frac{qe}{N} \right) = -k_B N T [\ln qe - \ln N] = -k_B N T [\ln q + \ln e - \ln N]$$

$$F = -k_B N T [\ln q + 1 - \ln N] = -k_B N T \ln \left(\frac{q}{N} \right) - k_B N T$$

Z definicji mola

$$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = nN_A$$

$$F = -nk_B N_A T \ln\left(\frac{q}{N}\right) - nk_B N_A T$$

Uniwersalna stała gazowa R

$$R = k_B N_A$$

$$F = -nRT \ln\left(\frac{q}{N}\right) - nRT$$

W powyższym równaniu pojawia się iloczyn trzech makroobszawali: nRT , który występuje również w klasycznym równaniu Clapeyrona

$$pV = nRT$$

Dodajmy więc do obu stron powyższej równości iloczyn pV

$$F + pV = -nRT \ln\left(\frac{q}{N}\right) - nRT + pV = -nRT \ln\left(\frac{q}{N}\right) + pV - nRT$$

Na podstawie równania Clapeyrona wiemy, że $pV - nRT = 0$. A więc

$$F + pV = -nRT \ln\left(\frac{q}{N}\right)$$

Sumę makroobszawali która występuje po lewej stronie powyższego równania nazwijmy **entalpią swobodną G** lub **energią swobodną Gibbsa**:

$$G = F + pV$$

A więc

$$G = -nRT \ln \left(\frac{q}{N} \right) = nRT \ln \left(\frac{q}{N} \right)^{-1} = nRT \ln \left(\frac{N}{q} \right)$$

Wiemy, że dla jednoatomowego gazu doskonałego energia swobodna podana jest zależnością

$$F = -k_B N T \ln \left(\frac{q}{N} \right) - k_B N T$$

$$F = -k_B N T (\ln q - \ln N) - k_B N T = -k_B N T \ln q + k_B N T \ln N - k_B N T$$

Obliczmy pochodną cząstkową energii swobodnej F względem liczby cząstek N w układzie

$$\frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \ln q + k_B T \ln N + \frac{k_B N T}{N} - k_B T = -k_B T \ln q + k_B T \ln N + k_B T - k_B T$$

$$\frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \ln \left(\frac{q}{N} \right) = k_B T \ln \left(\frac{q}{N} \right)^{-1} = k_B T \ln \left(\frac{N}{q} \right)$$

Pochodna cząstkowa energii swobodnej F względem liczby cząstek N w układzie nazywana jest potocznie **potencjałem chemicznym** μ

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{N}{q} \right)$$

Ponieważ entalpia swobodna G wynosi

$$G = nRT \ln \left(\frac{N}{q} \right) = \frac{NRT}{N_A} \ln \left(\frac{N}{q} \right) = N k_B T \ln \left(\frac{N}{q} \right)$$

Pomiędzy entalpią swobodną G a potencjałem chemicznym μ zachodzi bardzo prosty związek

$$G = N\mu$$

Mianowicie, entalpia swobodna G układu jest iloczynem jego potencjału chemicznego μ i liczby cząstek N , które znajdują się w rozważanym układzie.