Έστω μακροσκοπικό σύστημα αποτελούμενο από μόρια τα οποία μπορούν να βρεθούν σε ένα σύνολο μη εκφυλισμένων καταστάσεων με ενέργεια

$\varepsilon_j = j \times \varepsilon$, όπου j = 0, 1, 2, 3, 4, ….

Σε προηγούμενο παράδειγμα δείξαμε ότι η κυρίαρχη διαμόρφωση ενός τέτοιου συστήματος θα δίνεται από:

$$\{\mathrm{n}_0, \mathrm{n}_1, \mathrm{n}_2, \cdots\} = \left\{N\left(1 - e^{-\varepsilon/kT}\right), N\left(1 - e^{-\varepsilon/kT}\right)e^{-\varepsilon/kT}, N\left(1 - e^{-\varepsilon/kT}\right)e^{-2\varepsilon/kT}, \cdots\right\}$$

Μπορείτε να δείξετε ότι αυξανομένης της θερμοκρασίας το κλάσμα των μορίων του συστήματος που βρίσκεται στην βασική ενεργειακή κατάσταση θα μειώνεται;

Έστω μακροσκοπικό σύστημα αποτελούμενο από μόρια τα οποία μπορούν να βρεθούν σε ένα σύνολο μη εκφυλισμένων καταστάσεων με ενέργεια

$\varepsilon_j = j\times\varepsilon$, όπου j = 0, 1, 2, 3, 4, ….

Σε προηγούμενο παράδειγμα δείξαμε ότι η κυρίαρχη διαμόρφωση ενός τέτοιου συστήματος θα δίνεται από:

$$\{\mathrm{n}_0, \mathrm{n}_1, \mathrm{n}_2, \cdots\} = \left\{N\left(1-e^{-\varepsilon/kT}\right), N\left(1-e^{-\varepsilon/kT}\right)e^{-\varepsilon/kT}, N\left(1-e^{-\varepsilon/kT}\right)e^{-2\varepsilon/kT}, \cdots\right\}$$

Μπορείτε να δείξετε ότι αυξανομένης της θερμοκρασίας το κλάσμα των μορίων του συστήματος που βρίσκεται στην βασική ενεργειακή κατάσταση θα μειώνεται;

Το κλάσμα των μορίων του συστήματος που βρίσκεται στην βασική ενεργειακή κατάσταση δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\mathrm{n}_0}{N} = \frac{N\left(1-e^{-\varepsilon/kT}\right)}{N} \Rightarrow \boxed{\frac{\mathrm{n}_0}{N} = 1-e^{-\varepsilon/kT}}$$

Θέλουμε να δείξουμε ότι αν $T_1<T_2$, τότε θα ισχύει ότι: $\boxed{1-e^{-\varepsilon/kT_1} > 1-e^{-\varepsilon/kT_2}}$

Έχουμε: $$T_1 < T_2 \Rightarrow \frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \Rightarrow \frac{\varepsilon}{kT_1} > \frac{\varepsilon}{kT_2} \Rightarrow e^{\varepsilon/kT_1} > e^{\varepsilon/kT_2} \Rightarrow \frac{1}{e^{\varepsilon/kT_1}} < \frac{1}{e^{\varepsilon/kT_2}} \Rightarrow$$

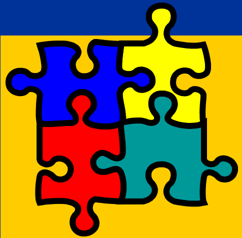
$$e^{-\varepsilon/kT_1} < e^{-\varepsilon/kT_2} \Rightarrow -e^{-\varepsilon/kT_1} > -e^{-\varepsilon/kT_2} \Rightarrow \boxed{1-e^{-\varepsilon/kT_1} > 1-e^{-\varepsilon/kT_2}}$$

Έστω απομονωμένο μακροσκοπικό σύστημα το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία και αποτελείται από όμοια και διακριτά μόρια τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Έστω ότι υπάρχουν λ+1 (όπου $\lambda<N$) επιτρεπτές καταστάσεις (μη εκφυλισμένες) για αυτά τα μόρια.

- Μπορείτε να δείξετε ότι, όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν, τότε τα μόρια του συστήματος θα τείνουν να βρεθούν όλα στην βασική θεμελιώδη κατάσταση, ενώ όταν η θερμοκρασία τείνει στο άπειρο, τότε θα τείνουν να ισοκατανεμηθούν σε όλες τις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις;

Έστω απομονωμένο μακροσκοπικό σύστημα το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία και αποτελείται από όμοια και διακριτά μόρια τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Έστω ότι υπάρχουν λ+1 (όπου $\lambda<N$) επιτρεπτές καταστάσεις (μη εκφυλισμένες) για αυτά τα μόρια.

- Μπορείτε να δείξετε ότι, όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν, τότε τα μόρια του συστήματος θα τείνουν να βρεθούν όλα στην βασική θεμελιώδη κατάσταση, ενώ όταν η θερμοκρασία τείνει στο άπειρο, τότε θα τείνουν να ισοκατανεμηθούν σε όλες τις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις;



Η κυρίαρχη διαμόρφωση είναι:

$$\{\mathrm{n}_0,\mathrm{n}_1,\mathrm{n}_2,\cdots,\mathrm{n}_\lambda\}=\left\{\frac{Ne^{-\varepsilon_0/kT}}{\sum\limits_{j=0}^{\lambda}e^{-\varepsilon_j/kT}},\frac{Ne^{-\varepsilon_1/kT}}{\sum\limits_{j=0}^{\lambda}e^{-\varepsilon_j/kT}},\frac{Ne^{-\varepsilon_2/kT}}{\sum\limits_{j=0}^{\lambda}e^{-\varepsilon_j/kT}},\cdots,\frac{Ne^{-\varepsilon_\lambda/kT}}{\sum\limits_{j=0}^{\lambda}e^{-\varepsilon_j/kT}}\right\}$$

Προκειμένου να δείξουμε ότι αν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν, τότε τα μόρια του συστήματος θα τείνουν να βρεθούν όλα στην βασική θεμελιώδη κατάσταση, θα πρέπει να δείξουμε ότι αν $T \rightarrow 0$, τότε $\mathrm{n}_0/N \rightarrow 1$:

$$T\rightarrow 0\Rightarrow\frac{1}{T}\rightarrow\infty\Rightarrow e^{-\varepsilon_i/kT}\xrightarrow{\frac{\varepsilon_i}{k}>0}e^{-\infty}=\frac{1}{e^{\infty}}\rightarrow 0\Rightarrow\boxed{T\rightarrow 0\Rightarrow e^{-\varepsilon_i/kT}\rightarrow 0}$$

Αυτό όμως συνεπάγεται ότι:

$$T\rightarrow 0\Rightarrow e^{-\varepsilon_i/kT}\rightarrow 0\Rightarrow\boxed{\sum_{j=0}^{\lambda}e^{-\varepsilon_j/kT}\rightarrow 0}$$

Συνεπώς:

$$T \to 0 \Rightarrow \frac{\mathrm{n}_0}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{\sum\limits_{j=0}^{\lambda} e^{-\varepsilon_j/kT}} \to \frac{0}{0} \quad ?$$

Προκειμένου να αποφύγουμε αυτήν την απροσδιοριστία προχωρούμε ως εξής:

$$\frac{\mathrm{n}_0}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{\sum\limits_{j=0}^{\lambda} e^{-\varepsilon_j/kT}} = \frac{e^{\varepsilon_0/kT}}{e^{\varepsilon_0/kT}} \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{\sum\limits_{j=0}^{\lambda} e^{-\varepsilon_j/kT}} = \frac{e^{\varepsilon_0/kT} e^{-\varepsilon_0/kT}}{e^{\varepsilon_0/kT} e^{-\varepsilon_0/kT} + e^{\varepsilon_0/kT} e^{-\varepsilon_1/kT} + \cdots + e^{\varepsilon_0/kT} e^{-\varepsilon_\lambda/kT}} \Rightarrow$$

$$\frac{\mathrm{n}_0}{N} = \frac{e^{-(\varepsilon_0-\varepsilon_0)/kT}}{e^{-(\varepsilon_0-\varepsilon_0)/kT} + e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/kT} + \cdots + e^{-(\varepsilon_\lambda-\varepsilon_0)/kT}} \Rightarrow$$

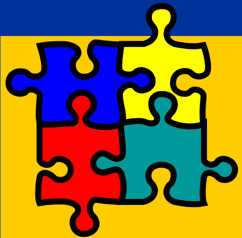
$$\frac{\mathrm{n}_0}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\Delta\varepsilon_1/kT} + \cdots + e^{-\Delta\varepsilon_\lambda/kT}} \Rightarrow \boxed{\frac{\mathrm{n}_0}{N} = \frac{1}{1 + \sum\limits_{j=1}^{\lambda} e^{-\Delta\varepsilon_j/kT}}}$$

Οπότε, τώρα, όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν:

$$T \to 0 \Rightarrow \frac{1}{T} \to \infty \Rightarrow e^{-\Delta\varepsilon_i/kT} \xrightarrow{\frac{\Delta\varepsilon_i}{k} > 0} e^{-\infty} = \frac{1}{e^{\infty}} \to 0 \Rightarrow \boxed{T \to 0 \Rightarrow e^{-\Delta\varepsilon_i/kT} \to 0}$$

Αυτό όμως συνεπάγεται ότι:

$$T \to 0 \Rightarrow e^{-\Delta\varepsilon_i/kT} \to 0 \Rightarrow \boxed{\sum_{j=1}^{\lambda} e^{-\Delta\varepsilon_j/kT} \to 0}$$



Συνεπώς:

$$T \to 0 \Rightarrow \frac{\mathrm{n}_0}{N} = \frac{1}{1+\sum_{j=1}^{\lambda} e^{-\Delta\varepsilon_j/kT}} \to \frac{1}{1+0} \Rightarrow \boxed{T \to 0 \Rightarrow \frac{\mathrm{n}_0}{N} \to 1}$$

Όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν, τότε τα μόρια του συστήματος θα τείνουν να βρεθούν όλα στην πρώτη (βασική) κατάσταση.

Προκειμένου να δείξουμε ότι αν η θερμοκρασία τείνει στο άπειρο, τότε τα μόρια του συστήματος θα τείνουν να ισοκατανεμηθούν σε όλες τις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις, θα πρέπει να δείξουμε ότι αν T → άπειρο, τότε $\mathrm{n}_a = \mathrm{n}_b$ για κάθε a και b:

$$\frac{\mathrm{n}_a}{\mathrm{n}_b} = \frac{\dfrac{Ne^{-\varepsilon_a/kT}}{\sum_{j=0}^{\lambda} e^{-\varepsilon_j/kT}}}{\dfrac{Ne^{-\varepsilon_b/kT}}{\sum_{j=0}^{\lambda} e^{-\varepsilon_j/kT}}} \Rightarrow \frac{\mathrm{n}_a}{\mathrm{n}_b} = \frac{e^{-\varepsilon_a/kT}}{e^{-\varepsilon_b/kT}} = e^{-\varepsilon_a/kT} e^{\varepsilon_b/kT} \Rightarrow \boxed{\frac{\mathrm{n}_a}{\mathrm{n}_b} = e^{(\varepsilon_b-\varepsilon_a)/kT}}$$

$$T \to \infty \Rightarrow \frac{1}{T} \to 0 \Rightarrow e^{(\varepsilon_b-\varepsilon_a)/kT} \to e^0 = 1 \Rightarrow \boxed{T \to \infty \Rightarrow \frac{\mathrm{n}_a}{\mathrm{n}_b} \to 1}$$

Όταν η θερμοκρασία τείνει στο άπειρο, τότε τα μόρια του συστήματος θα τείνουν να ισοκατανεμηθούν στις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις.

Έστω απομονωμένο μακροσκοπικό σύστημα το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία και αποτελείται από όμοια και διακριτά μόρια τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Έστω ότι υπάρχουν λ+1 (όπου λ<*N*) επιτρεπτές καταστάσεις (μη εκφυλισμένες) για αυτά τα μόρια.

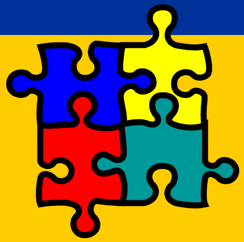
- Μπορείτε να δείξετε ότι, όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν, τότε θα ισχύει:

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{\mathrm{n}_m}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_m / kT}}{\sum_{j=0}^{\lambda} e^{-\varepsilon_j / kT}} \xrightarrow{m \neq 0} 0$$

Έστω απομονωμένο μακροσκοπικό σύστημα το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία και αποτελείται από όμοια και διακριτά μόρια τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Έστω ότι υπάρχουν λ+1 (όπου λ<*N*) επιτρεπτές καταστάσεις (μη εκφυλισμένες) για αυτά τα μόρια.

- Μπορείτε να δείξετε ότι, όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν, τότε θα ισχύει:

$$T \to 0 \Rightarrow \frac{\mathrm{n}_m}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_m/kT}}{\sum\limits_{j=0}^{\lambda} e^{-\varepsilon_j/kT}} \xrightarrow{m \neq 0} 0$$



Αυτό που καλούμαστε να δείξουμε είναι ότι όταν η θερμοκρασία του συστήματος τείνει στο μηδέν τότε, επειδή τα μόρια θα τείνουν να βρεθούν όλα στην πρώτη (βασική) κατάσταση, το κλάσμα των μορίων που θα βρίσκεται σε οποιαδήποτε άλλη υψηλότερης ενέργειας κατάσταση θα τείνει στο μηδέν.

$$\frac{\mathrm{n}_m}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_m/kT}}{\sum\limits_{j=0}^{\lambda} e^{-\varepsilon_j/kT}} = \frac{e^{\varepsilon_m/kT}}{e^{\varepsilon_m/kT}} \frac{e^{-\varepsilon_m/kT}}{\sum\limits_{j=0}^{\lambda} e^{-\varepsilon_j/kT}} = \frac{e^{\varepsilon_m/kT} e^{-\varepsilon_m/kT}}{e^{\varepsilon_m/kT} e^{-\varepsilon_0/kT} + e^{\varepsilon_m/kT} e^{-\varepsilon_1/kT} + \quad + e^{\varepsilon_m/kT} e^{-\varepsilon_\lambda/kT}} \Rightarrow$$

$$\frac{\mathrm{n}_m}{N}=\frac{e^{\varepsilon_m/kT}e^{-\varepsilon_m/kT}}{e^{\varepsilon_m/kT}e^{-\varepsilon_0/kT}+e^{\varepsilon_m/kT}e^{-\varepsilon_1/kT}+\quad+e^{\varepsilon_m/kT}e^{-\varepsilon_\lambda/kT}}\Rightarrow$$

$$\frac{\mathrm{n}_m}{N}=\frac{e^{-(\varepsilon_m-\varepsilon_m)/kT}}{e^{-(\varepsilon_0-\varepsilon_m)/kT}+e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_m)/kT}+\quad+e^{-(\varepsilon_m-\varepsilon_m)/kT}+\quad++e^{-(\varepsilon_\lambda-\varepsilon_m)/kT}}\Rightarrow$$

$$\frac{\mathrm{n}_m}{N}=\frac{1}{\underbrace{e^{(\varepsilon_m-\varepsilon_0)/kT}+e^{(\varepsilon_m-\varepsilon_1)/kT}+\quad+e^{(\varepsilon_m-\varepsilon_{m-1})/kT}}_{\sum\limits_{j=0}^{m-1}e^{\left(\varepsilon_m-\varepsilon_j\right)/kT}}+1+\underbrace{e^{-(\varepsilon_{m+1}-\varepsilon_m)/kT}+\quad++e^{-(\varepsilon_\lambda-\varepsilon_m)/kT}}_{\sum\limits_{j=m+1}^{\lambda}e^{-\left(\varepsilon_j-\varepsilon_m\right)/kT}}}\Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{\mathrm{n}_m}{N}=\frac{1}{\sum\limits_{j=0}^{m-1}e^{\left(\varepsilon_m-\varepsilon_j\right)/kT}+1+\sum\limits_{j=m+1}^{\lambda}e^{-\left(\varepsilon_j-\varepsilon_m\right)/kT}}}$$

$$\boxed{\frac{n_m}{N}=\frac{1}{\sum\limits_{j=0}^{m-1} e^{\left(\varepsilon_m-\varepsilon_j\right)/kT}+1+\sum\limits_{j=m+1}^{\lambda} e^{-\left(\varepsilon_j-\varepsilon_m\right)/kT}}}$$

Αλλά ισχύει ότι:

$$T\to 0 \Rightarrow \frac{1}{T}\to\infty \Rightarrow e^{x/T}\xrightarrow{x>0} e^{\infty}\to\infty$$

Για το πρώτο άθροισμα έχουμε: $m>j\Rightarrow \varepsilon_m>\varepsilon_j\Rightarrow \left(\varepsilon_m-\varepsilon_j\right)/k>0\Rightarrow$

$$T\to 0 \Rightarrow \frac{1}{T}\to\infty \Rightarrow e^{\left(\varepsilon_m-\varepsilon_j\right)/kT}\xrightarrow{\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_j}{k}>0}\infty\Rightarrow \boxed{\sum_{j=0}^{m-1} e^{\left(\varepsilon_m-\varepsilon_j\right)/kT}\to\infty}$$

Ισχύει ότι:

$$T\to 0 \Rightarrow \frac{1}{T}\to\infty \Rightarrow e^{x/T}\xrightarrow{x<0} e^{-\infty}=\frac{1}{e^{\infty}}\to 0$$

Για το δεύτερο άθροισμα έχουμε: $m<j\Rightarrow \varepsilon_m<\varepsilon_j\Rightarrow \left(\varepsilon_j-\varepsilon_m\right)/k>0\Rightarrow$

$$T\to 0 \Rightarrow \frac{1}{T}\to\infty \Rightarrow e^{-\left(\varepsilon_j-\varepsilon_m\right)/kT}\xrightarrow{\frac{-\left(\varepsilon_m-\varepsilon_j\right)}{k}<0} 0\Rightarrow \boxed{\sum_{j=m+1}^{\lambda} e^{-\left(\varepsilon_j-\varepsilon_m\right)/kT}\to 0}$$

Έχουμε δείξει ότι:

$$\boxed{\frac{\mathrm{n}_m}{N}=\frac{1}{\sum\limits_{j=0}^{m-1} e^{\left(\varepsilon_m-\varepsilon_j\right)/kT}+1+\sum\limits_{j=m+1}^{\lambda} e^{-\left(\varepsilon_j-\varepsilon_m\right)/kT}}}$$

$$\boxed{T\rightarrow 0 \Rightarrow \sum_{j=0}^{m-1} e^{\left(\varepsilon_m-\varepsilon_j\right)/kT}\rightarrow\infty}$$

$$\boxed{T\rightarrow 0 \Rightarrow \sum_{j=m+1}^{\lambda} e^{-\left(\varepsilon_j-\varepsilon_m\right)/kT}\rightarrow 0}$$

Άρα:

$$\boxed{T\rightarrow 0 \Rightarrow \frac{\mathrm{n}_m}{N}\rightarrow\frac{1}{\infty+1+0}\rightarrow 0}$$

Όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν, επειδή τα μόρια θα τείνουν να βρεθούν όλα στην πρώτη (βασική) κατάσταση, το κλάσμα των μορίων που θα βρίσκεται σε οποιαδήποτε άλλη υψηλότερης ενέργειας κατάσταση θα τείνει στο μηδέν.