

Zadanie 3.4. Wyprowadź równanie (5.19) opisujące stężenie wakancji. **Wskazówka:** wykorzystaj twierdzenie Stirlinga o treści:

$$\ln(x!) \cong x \ln x - x$$

Rozwiązanie:

$$\Delta S = S_c = k \ln W$$

$$W = \frac{N!}{(N - n_v)! n_v!}$$

czyli:

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{(N - n_v)! n_v!}$$

Z tw. Stirlinga:

$$\Delta S = k[(N \ln N - N) - ((N - n_v) \ln(N - n_v) - (N - n_v)) - (n_v \ln n_v - n_v)]$$

Całkowita entalpia swobodna Gibbsa:

$$G = G_0 + \Delta G = G_0 + n G_v - T \Delta S$$

czyli:

$$G = G_0 + n_v G_v - kT[N \ln N - (N - n_v) \ln(N - n_v) - n_v \ln n_v]$$

Szukamy minimum entalpii swobodnej Gibbsa:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_v}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_v}\right)_T = G_v - kT \left[\ln(N - n_v) - (N - n_v) \frac{-1}{(N - n_v)} - \ln n_v - n \frac{1}{n} \right] = G_v - kT [\ln(N - n_v) - \ln n_v]$$

$$0 = G_v - kT \left[\ln \frac{N - n_v}{n_v} \right]$$

Ponieważ $N \gg n_v$:

$$0 = G_v - kT \left[\ln \frac{N}{n_v} \right] = G_v + kT [\ln C_v]$$

Ostatecznie:

$$C_v = \exp\left(-\frac{G_v}{kT}\right)$$