

Ćwiczenia #12

► FIZYKA STATYSTYCZNA

Celem fizyki statystycznej jest zdobycie informacji o parametrach makroskopowych znanych z termodynamiki fenomenologicznej na podstawie właściwości mikroskopowych układu.

• Formalizm klasycznej mechaniki statystycznej

Przestrzeń fazowa  $\Gamma_f$  jest przestrzenią rozpiętą na położeniach i pędach uogólnionych:  $q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$

$\dim \Gamma_f = 2f$ , gdzie  $f$  to liczba stopni swobody.

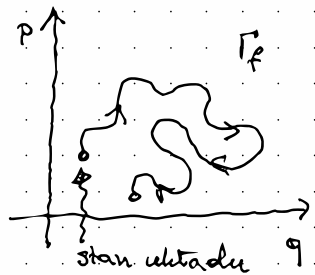
Stan układu zadany jest przez punkt w przestrzeni fazowej. Stan układu ewoluuje zgodnie z formalizmem kanonicznym hamiltonowa:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \mathcal{H} - \text{hamiltonian układu}$$

Pomiar odpowiada procedurze uśredniania. Niech  $A(q, p)$  jest dynamiczną funkcją  $(q, p) = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ .

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} A(q(t), p(t)) dt$$

Przedział uśredniania musi być długi w porównaniu z czasem relaksacji w układzie.



• Procedura uśredniania Gibbsa

Zespół statystyczny - wielka liczba kopii tego samego układu będącego w różnych stanach mikroskopowych.

Każda kopia znajduje się w natrzonym rewetknięciu, takich samych, warunkach. Kopie znajdują się w innych mikrostanach.

W granicy nieskończonej ilości kopii można zadać ciągły rozkład prawdopodobieństwa na przestrzeni fazowej (zmiennne stochastyczne).

$f(q, p, t)$  - gęstość prawdopodobieństwa (funkcja rozkładu) zrealizowania układu w stanie  $(q, p)$  w chwili  $t$ .

Średnia po zespole dla wielkości  $A$  wynosi, wtedy

$$\langle A \rangle = \int A(q, p, t) f(q, p, t) d\Gamma, \quad (12.1.)$$

gdzie  $d\Gamma = dpdq = \prod_{i=1}^f dq_i dp_i$ , a także  $\int f(q, p, t) d\Gamma = 1$ .

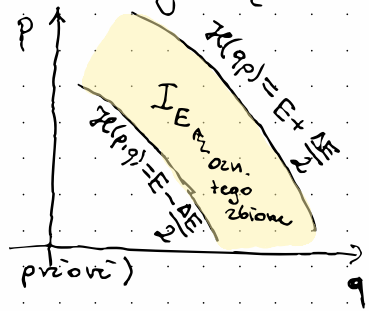
Hipoteza ergodyczna:  $\bar{A} = \langle A \rangle$  (we zawsze musi być to spełnione)

### ► ZESPÓŁ MIKROKANONICZNY

W zespole mikrokanonicznym określone są następujące makroskopowe parametry stanu:  $E$  - energia całkowita,  $V$  - objętość układu,  $N$  - liczba cząstek w układzie. Zakładamy, że rozważane przez nas układy są ergodyczne.

Interesują nas punkty  $(q, p)$  leżące w przedziale energii

$$E - \frac{\Delta E}{2} \leq \mathcal{H}(q, p) \leq E + \frac{\Delta E}{2}$$



Przyjmujemy postulat równych prawdopodobieństw (przyjmowanego a priori) możemy napisać:

$$f(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{dla } (q, p) \text{ leżących w obszarze } E - \frac{\Delta E}{2} \leq \mathcal{H}(q, p) \leq E + \frac{\Delta E}{2} \\ 0 & \text{dla } (q, p) \text{ leżących poza tej warstwie} \end{cases}$$

Miara przestrzeni fazowej  $d\Gamma = \frac{dpdq}{N! h^{3N}} = \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^f dq_i dp_i$  czynnik  $(N! h^{3N})^{-1}$  uwzględnia nierozróżnialność cząstek i pozwala na uniknięcie paradoksu Gibbsa (patrz wykład).  
Warunek normalizacji:

$$1 = \int f(q, p) d\Gamma = \int_{(q, p) \in \Omega} \Omega^{-1}(E, N, V; \Delta E) d\Gamma = \int_{(q, p) \in \Omega} \Omega^{-1}(E, N, V; \Delta E) d\Gamma$$

mammy stąd, że

$$\Omega(E, N, V; \Delta E) = \int_{(q, p)} d\Gamma \quad (12.2.)$$

$$E - \frac{\Delta E}{2} \leq \mathcal{H} \leq E + \frac{\Delta E}{2}$$

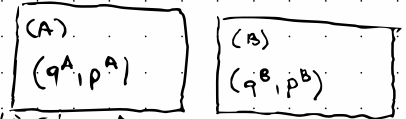
wielkość ta ma interpretację ilości stanów mikroskopowych zgodnych ze stanem makroskopowym  $(E, V, N)$  i bywa nazywana prawdopodobieństwem termodynamicznym.

Uśrednianie wielkości  $A$  po zespole mikrokanonicznym jest wtedy dana relacją:

$$\langle A \rangle = \int_{(q, p) \in I_E} d\Gamma \rho(q, p) A(q, p) = \int_{(q, p) \in I_E} A(q, p) d\Gamma / \int_{(q, p) \in I_E} d\Gamma \quad (12.3.)$$

### • Entropia

Rozważmy dwa nieoddzielające układy  $A$  i  $B$ . Układy te są niezależne, czyli gęstości prawdopodobieństwa dla nich mają postać:



$$S_{AB} = S_A S_B, \quad \text{gdzie } \rho_i = \rho_i(q^i, p^i)$$

↑  
dla układu jako całości

Zauważmy, że  $\ln S_{AB} = \ln S_A + \ln S_B$  jest wielkością addytywną, czego wcale nie ma w przypadku entropii. W związku z tym definiujemy entropię statystyczną:

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle, \quad (12.4.)$$

gdzie  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  ( $k_B = \frac{R}{N_A}$ ) jest stałą Boltzmana.

Dla zespole mikrokanonicznego mamy:

$$S = -k_B \int_{(q, p) \in I_E} d\Gamma \rho(q, p) \ln \rho(q, p) = -k_B \int_{(q, p) \in I_E} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} =$$

$$= -k_B \frac{1}{\Omega} (-\ln \Omega) \int_{(q, p) \in I_E} d\Gamma = k_B \ln \Omega$$

$$S = k_B \ln \Omega \quad (12.5.)$$

# Granica termodynamiczna

Rozważmy pewne graniczne takie, że

$$\left\{ \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \end{array} \right. , \text{ przy czym } n = \frac{N}{V} = \text{const}$$

Możemy tak porobić się efektami bregowymi.  
Granice takie nazywamy granicą termodynamiczną i wprowadzamy oznaczenie

$$\lim_{\infty} (\cdot) = \lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{V \rightarrow \infty} (\cdot)$$

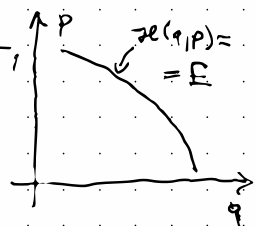
$\underbrace{\quad}_{n = N/V = \text{const}}$   
 $E = E/V = \text{const}$

Entropia statystyczna nie musi być równa entropii fenomenologicznej, ale a posteriori okazuje się, że tak w rzeczy samej jest.

Możemy wprowadzić alternatywne definicje entropii:

Gdy  $\Delta E \rightarrow 0$ , wtedy  $S(q, p) = \frac{S(\mathcal{H}(q, p) - E)}{\omega(E, V, N)}$

wtedy  $\omega(E, V, N) = \int d\Gamma S(\mathcal{H}(q, p) - E)$ ,  
 prowadzi to do  $S = k_B \ln(\omega = E)$ .



Kolejną alternatywą jest

$$\Sigma(E, V, N) = \int_{\mathcal{H} \leq E} d\Gamma \theta(E - \mathcal{H}(q, p)) = \int d\Gamma$$

czyli

$$\begin{aligned} \Omega(E, V, N; \Delta E) &= \Sigma(E + \frac{\Delta E}{2}, V, N) - \Sigma(E - \frac{\Delta E}{2}, V, N) = \\ &= \frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} \Delta E + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2\right), \end{aligned}$$

a także

$$\frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} = \int d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}(q, p)) = \omega(E, V, N)$$

czyli

$$\Omega(E, V, N) = \omega(E, V, N) \Delta E + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2\right),$$

zatem  $S = k_B \ln \Sigma^*$ .

Dla respektu mikrokahonomicznego zoltebowamy, ze  $\Delta E \sim N$  (ekstensywność energii), czyli  $\frac{\Delta E}{E} \sim N^0 \sim 1$ , mamy zatem

$$\lim_{\infty} \frac{S}{N} = \lim_{\infty} \frac{k_B}{N} \ln \Omega(E, V, N; \Delta E) = \lim_{\infty} \left( \frac{k_B}{N} \ln(\omega E) + \frac{k_B}{N} \ln \left( \frac{\Delta E}{E} \right) \right)$$

$$= \lim_{\infty} \left( \frac{k_B}{N} \ln(\omega E) \right) + \lim_{\infty} \left( \frac{k_B}{N} \ln \left( \frac{\Delta E}{E} \right) \right)$$

Podobnie można to pokazać dla  $S = k_B \ln \Sigma$ ,  
 czyli wszystkie te definicje w granicy termodynamicznej są równoważne.

### ZADANIA

1) Wyprowadzić wzór Stirlinga:  
 $\ln N! \approx N \ln N - N + \dots$  dla  $N \rightarrow \infty$ .

Rozwiązanie:

$$\ln N! = \sum_{j=1}^N \ln j \approx \int_1^N \ln x dx \stackrel{\text{pozez reszta}}{=} \left[ x \ln x - x \right]_1^N =$$

$$= N \ln N - N + 1 + \dots, \text{ czyli dla } N \rightarrow \infty$$

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

Zastępując całkę sumą popetniaamy bTeod, ktory możemy oszacować korzystając z tw. Eulera-Mclaurina:

$$\sum_{i=m+1}^n f(i) - \int_m^n f(x) dx = \frac{f(n) - f(m)}{2} + \sum_{k=1+m}^{[P/2]} \frac{B_{2k}}{(2k)!} \left( f^{(2k-1)}(n) - f^{(2k-1)}(m) \right) +$$

gdzie  $B_{2k}$  to tw. liczby Bernoulliego, czyli w tym przypadku:  $+ R_p$  reszta

$$\ln N! - N \ln N + N - 1 = \frac{1}{2} \ln N + \sum_{k=1}^m \frac{B_k (-1)^k}{k(k-1)} \left[ \frac{1}{N^{k-1}} - 1 \right] + R_m$$

$$\Rightarrow \left( \ln N! - N \ln N + N - \frac{1}{2} \ln N \right) = 1 - \sum_{k=2}^m \frac{B_k (-1)^k}{k(k-1)} \left[ \frac{1}{N^{k-1}} - 1 \right] + R_m \sqrt{5}$$

Dla  $N \sim 10^{23}$  dla typowych układów przybliżenie  $\ln N! = N \ln N - N$  jest wystarczające.

2) Wyznacz entropię gazu doskonałego przy wykozystaniu rozkładu mikrokanonowego, korzystając z wyniku wyznaczyc temperaturę układu oraz jego równanie stanu.

Rozwiązanie:

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N; \Delta E) = k_B \ln \left[ \sum(E + \frac{\Delta E}{2}, V, N) - \sum(E - \frac{\Delta E}{2}, V, N) \right]$$

$$S = k_B \ln \sum(E, V, N)$$

$$\begin{aligned} \sum(E, V, N) &= \int d\Gamma \theta(E - \mathcal{H}(q, p)) = \int_{\mathcal{H} \leq E} \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p = \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \cdot K^{3N}(\sqrt{2mE}) = C_{3N}(\sqrt{2mE})^{3N} \frac{V^N}{N! h^{3N}}, \end{aligned}$$

gdzie  $K^{3N}(\sqrt{2mE})$  jest objętością 3N-wymiarowej kuli o promieniu  $R = \sqrt{2mE}$ .

Objętość N-wymiarowej kuli (metoda cetek gaussowskich):

$$\int_{\mathbb{R}^N} e^{-\sum_{i=1}^N x_i^2} \prod_{i=1}^N dx_i = \prod_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}} e^{-x_i^2} dx_i = (\sqrt{\pi})^N = \pi^{N/2}$$

Przechodimy do współrzędnych sferycznych:

$$\int_{\mathbb{R}^N} e^{-\sum_{i=1}^N x_i^2} \prod_{i=1}^N dx_i = \int_0^{\infty} S_N(R) e^{-R^2} dR =$$

$$= \int_0^{\infty} e^{-R^2} R^{N-1} dR N C_N$$

powierzchnia N-wymiarowej sfery

gdzie  $S_N(R) = \frac{d}{dR} (C_N R^N) = N C_N R^{N-1}$

$$\int_0^{\infty} e^{-R^2} R^{N-1} dR = \left\{ \begin{array}{l} u = R^2 \\ du = 2R dR \end{array} \right\} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-u} u^{N/2-1} du =$$

$$= \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right), \text{ czyli}$$

$$\pi^{N/2} = N \cdot C_N \cdot \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) \cdot \frac{1}{2} = C_N \Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right) \Rightarrow C_N = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right)}$$

$$\text{czyli } \begin{cases} K^{2k+1}(R) = \frac{\pi^k 2^{k+1}}{(2k+1)!!} R^{2k+1} \\ K^{2k}(R) = \frac{\pi^k}{k!} R^{2k} \end{cases}$$

Otrzymujemy, więc

$$\sum(E, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{3N/2}$$

Niech  $N$   
będzie  
parzyste

$$\alpha = \frac{V^N}{N! h^{3N}}$$

$$\frac{1}{\alpha} \Omega(E, V, N; \Delta E) = \frac{1}{\alpha} \left( \sum(E + \frac{\Delta E}{2}, V, N) - \sum(E - \frac{\Delta E}{2}, V, N) \right) =$$

$$= \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{3N/2} \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2\right) \approx \frac{1}{\alpha} \sum(E, V, N) \frac{3N \Delta E}{2E}$$

$$S = k_B \ln \sum = k_B \left( \underbrace{N \ln V - N \ln N + N}_{-\ln N! - \text{ przybliżenie Stirlinga}} + \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{2m\pi}{h^2}\right) + \frac{3}{2} N \ln E - \frac{3}{2} N \ln N + \frac{3}{2} N \right) =$$

$$= N k_B \left[ \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{E}{N}\right) + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right) \right]$$

jest to tzw. entropia Sackurá-Tetrode.

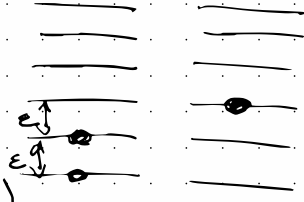
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{\left(\frac{E}{N}\right)} \frac{1}{N} = \frac{3}{2} \frac{N k_B}{E} \Rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} = N k_B \frac{1}{\left(\frac{V}{N}\right)} \frac{1}{N} = \frac{N k_B}{V} \Rightarrow pV = N k_B T$$

3) W modelu Einsteina układu kwantowych oscylatorów policzyć entropię  $S$ , a następnie wyznaczyć zależność energii wewnętrznej układu od temperatury  $T$ . Wyznaczyć ciepło molowe  $C_V$  ciała stałego i zbadać jego zachowanie dla dużych i małych temperatur.

Rozwiązanie:

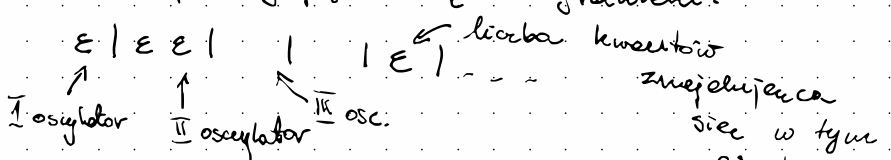
Stany energetyczne oscylatora to poziomy odległe o  $\epsilon = \hbar\omega$ .



Mamy  $N$  oscylatorów oraz  $q$  - kwantów energii ( $E = q \cdot \epsilon$ )

Ile mikrostanów odpowiada mikrostanowi o energii  $E = q \cdot \epsilon$ ?

Jest to problem kombinatoryczny, który możemy rozwiązać postępując się diagramem:



Jeżeli mamy  $N$  oscylatorów to musimy wstawić  $N-1$  kresiek i między nie rozdzielić  $q$  kwantów, czyli wszystkich znaków mamy  $N+q-1$ .  $\Omega$  będzie odpowiadał ilości kombinacji bez powtórzeń  $N-1$  "ścianek" z  $N-1+q$  wszystkich znaków, czyli

$$\Omega = \binom{N+q-1}{N-1} = \frac{(N+q-1)!}{(N-1)! q!}$$

Stosujemy wzór Stirlinga:  $n! \approx n^n e^{-n}$  dla  $n \gg 1$ .

$$\Omega = \frac{(N+q-1)!}{(N-1)! q!} \approx \frac{(N+q)^{N+q}}{N^{N-1} q^q} e^{-N-q} = \dots$$



$$= \left( \frac{N+q}{q} \right)^q \left( \frac{N+q}{N} \right)^N = \left( 1 + \frac{N}{q} \right)^q \left( 1 + \frac{q}{N} \right)^N$$

Entropia:

$$S(N, q) = k_B \ln \Omega \approx k_B q \ln \left( 1 + \frac{N}{q} \right) + N k_B \ln \left( 1 + \frac{q}{N} \right) =$$

$$= \left\{ E = q\varepsilon \right\} = k_{BE} \frac{U}{\varepsilon} \ln \left( 1 + \frac{N\varepsilon}{E} \right) + k_B N \ln \left( 1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right)$$

Wyznaczymy temperature:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \left( 1 + \frac{N\varepsilon}{E} \right) + \frac{k_B N}{\varepsilon} \left( - \frac{N\varepsilon}{E^2} \right) \frac{1}{1 + \frac{N\varepsilon}{E}} +$$

$$+ \frac{k_B N}{N\varepsilon} \frac{1}{1 + \frac{E}{N\varepsilon}} = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \left( 1 + \frac{N\varepsilon}{E} \right)$$

czyli  $\frac{E}{k_B T} = \ln \left( 1 + \frac{N\varepsilon}{E} \right) \rightarrow E(T, N) = \frac{N\varepsilon}{e^{E/k_B T} - 1}$

Średnia energia na oscylator:

$$\frac{E}{N} = \frac{\varepsilon}{e^{E/k_B T} - 1} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} k_B T$$

Ciepło molowe: ( $n$  - liczba moli)

$$c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{N\varepsilon}{n} \left( - \frac{\varepsilon}{k_B T^2} \right) e^{E/T} \frac{(-1)}{(e^{E/k_B T} - 1)^2} =$$

$$= \frac{N k_B}{n} \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{E/k_B T}}{(e^{E/k_B T} - 1)^2}$$

W kryształach  $N$  atomach mamy  $3N$  oscylatorów (mamy 3 stopnie swobody na oscylator).

Ponadto  $N k_B = n N_A k_B = n R$ , czyli

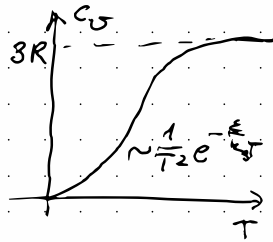
$$c_V(T) = 3R \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{E/k_B T}}{(e^{E/k_B T} - 1)^2}$$

w granicach:

$$C_V(T) \xrightarrow{k_B T \gg \epsilon} 3R \left( \frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\left( 1 + \frac{\epsilon}{k_B T} - 1 \right)^2} = 3R$$

$$C_V(T) \xrightarrow{k_B T \rightarrow 0} 3R \left( \frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2 e^{-\epsilon/k_B T} \rightarrow 0$$

prawo Dulonga-  
Petrita



- 4) Izolowany układ  $N$  niezależnych, rozróżnialnych spinów umieszczono w jednorodnym polu magnetycznym  $\vec{B}$ . Każdy ze spinów układu może ustawić się zgodnie albo przeciwnie do kierunku pola, przy czym energia spinu jest równa  $E_1 = -\mu B$  przy ustawieniu zgodnym, a  $E_2 = +\mu B$  przy ustawieniu przeciwnym do kierunku pola. ( $\mu$  jest wartością momentu magnetycznego związanego z każdym spinem.)
- a) Wyznaczyć liczbę mikrostanów  $\Omega(N, m)$  odpowiadającą stanowi układu, w którym  $m$  spinów jest ustawionych zgodnie z polem oraz energię układu  $E(N, m)$ .

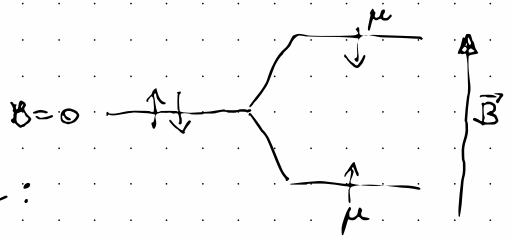
- b) Zakładając  $N \gg 1$  obliczyć entropię  $S_N(E, B)$  układu, jego temperaturę oraz energię wewnętrzną  $E_N(T, B)$ .
- c) Obliczyć pojemność ciepła  $C_B(T)$  tego układu spinów.

Rozwiązanie:

Ponieważ każdy ze spinów może niezależnie przyjmować jedno z 2 ustawień w stosunku

do pola  $\vec{B}$ , więc liczba mikrostanów

$\Omega(N, m)$  jest dana rozkładem dwumianowym:



$$\Omega(N, m) = \binom{N}{m} = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

a energia całego układu wynosi:

$$E(N, m) = mE_1 + (N-m)E_2 = -m\varepsilon + (N-m)\varepsilon = (N-2m)\varepsilon, \text{ gdzie } \varepsilon = \mu B.$$

b) Entropia układu obliczamy ze wzoru

$$S/k_B = \ln \Omega = N \ln N - N - m \ln m + m - (N-m) \ln (N-m) + (N-m) =$$

stosujemy  
wzór Stirlinga

$$= N \ln N - m \ln m - (N-m) \ln (N-m) = \left\{ m = \frac{N}{2} - \frac{E}{2\varepsilon} \right\}$$

$$= N \ln N - \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\varepsilon} \right) \ln \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\varepsilon} \right) - \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\varepsilon} \right) \ln \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\varepsilon} \right) =$$

$$= N \ln N + \frac{1}{2} \ln 2 \left[ N - \frac{E}{\varepsilon} + N + \frac{E}{\varepsilon} \right] - \frac{1}{2} \left[ \left( N - \frac{E}{\varepsilon} \right) \ln \left( N - \frac{E}{\varepsilon} \right) + \left( N + \frac{E}{\varepsilon} \right) \ln \left( N + \frac{E}{\varepsilon} \right) \right], \text{ czyli}$$

$$S(E, N) = k_B N \ln 2N - \frac{1}{2} k_B \sum_{\sigma=\pm 1} \left( N + \sigma \frac{E}{\varepsilon} \right) \ln \left( N + \sigma \frac{E}{\varepsilon} \right)$$

Temperatura:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = - \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \left( \frac{N + E/\varepsilon}{N - E/\varepsilon} \right) = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \left( \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E} \right)$$

ovaz energija wewnetrzna:

$$-\frac{2\varepsilon}{k_B T} = \ln \frac{N + \varepsilon/\varepsilon}{N - \varepsilon/\varepsilon} \Rightarrow \frac{N + \frac{\varepsilon}{\varepsilon}}{N - \frac{\varepsilon}{\varepsilon}} = e^{-\frac{2\varepsilon}{k_B T}}$$

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon} \left( 1 + e^{-2\varepsilon/k_B T} \right) = N \left( e^{-2\varepsilon/k_B T} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow E(N, T) = N\varepsilon \frac{e^{-2\varepsilon/k_B T} - 1}{e^{-2\varepsilon/k_B T} + 1} = -N\varepsilon \operatorname{tgh} \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) =$$

$$= -N\mu_B \operatorname{tgh} \left( \frac{\mu_B}{k_B T} \right)$$

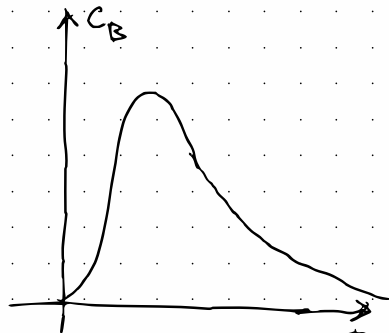
c) Pojemności ciepła:  $x = \frac{\mu_B}{k_B T}$

$$C_B(T) = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_B = \frac{dE}{dx} \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_B$$

$$\frac{d}{dx} \operatorname{tgh}(x) = \frac{1}{\cosh^2(x)} = \frac{4}{(e^x + e^{-x})^2}$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_B = -\frac{\mu_B}{k_B T^2}$$

$$C_B(T) = Nk_B \left( \frac{\mu_B}{k_B T} \right)^2 \cosh^{-2} \left( \frac{\mu_B}{k_B T} \right) = Nk_B \frac{x^2}{\cosh^2 x} = Nk_B \frac{4x^2}{(e^x + e^{-x})^2}$$



dla  $x \rightarrow 0$  ( $T \rightarrow \infty$ ) mamy:

$$C_B(T) \xrightarrow{x \rightarrow 0} Nk_B \frac{4x^2}{4} = Nk_B x^2 \rightarrow 0$$

dla  $x \rightarrow \infty$  ( $T \rightarrow 0$ ) mamy:

$$C_B(T) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} Nk_B \frac{4x^2}{e^{2x}} = 4Nk_B x^2 e^{-2x} \rightarrow 0$$

5) Niech  $x$  oznacza jednak ze składowych pędu lub położenia uogólnionego jednej z molekuł. Wykazać, że

$$\left\langle x \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle = k_B T,$$

gdzie  $\langle \cdot \rangle$  oznacza średnią wartość względem rozkładu mikrokanonicznego.

Rozwiązanie:

Zgodnie z definicją średniej  $\langle \cdot \rangle$  mamy:

$$\left\langle x \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right\rangle = \frac{1}{\omega(E)} \int x \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \delta(E - \mathcal{H}) d\Gamma$$

Biorąc pod uwagę fakt, że funkcja delta Diraca jest pochodną funkcji Heaviside'a możemy napisać, że

$$\begin{aligned} \left\langle x \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right\rangle &= \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} < E} x \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} d\Gamma = \\ &= \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} < E} d\Gamma \left\{ \frac{\partial}{\partial x} (x \mathcal{H}) - \mathcal{H} \right\} = \\ &= \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} < E} d\Gamma \left\{ \frac{\partial}{\partial x} (x(\mathcal{H} - E)) - (\mathcal{H} - E) \right\} \end{aligned}$$

Pierwsza całka znika, gdyż sprowadza się do wartości pewnego wyrażenia na powierzchni  $\mathcal{H} = E$  (twierdzenie Gaussa). W związku z tym

$$\left\langle x \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right\rangle = - \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} < E} d\Gamma (\mathcal{H} - E)$$

Wykonując teraz różniczkowanie względem  $E$  otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \left\langle x \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right\rangle &= - \frac{1}{\omega(E)} \left\{ \int d\Gamma (\mathcal{H} - E) \delta(\mathcal{H} - E) - \int_{\mathcal{H} < E} d\Gamma \right\} = \\ &= \frac{1}{\omega(E)} \int_{\mathcal{H} < E} d\Gamma = \frac{\Sigma(E)}{\omega(E)} = \frac{\Sigma(E)}{\left( \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \right)} = \left[ \frac{\partial}{\partial E} \ln \Sigma(E) \right]^{-1} \end{aligned}$$

ponieważ  $S(E) = k_B \ln \Sigma(E)$ , a także

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \text{czyli}$$

$$\left\langle X \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial X} \right\rangle = k_B T \quad (12.6)$$

jest to nic innego jak zasada ekwipartycji energii.

N przykładzie molekuly jej hamiltonian wynosi

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V(\vec{r}_{ij})$$

jeżeli  $X$  jest składową prędkości, wtedy

$$p_{ix} \uparrow \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{ix}} = \frac{p_{ix}^2}{m} \Rightarrow \left\langle \frac{p_{ix}^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}$$

składowe prędkości

Jeżeli układ posiada  $f$  stopni swobody, wtedy

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{f}{2} k_B T$$

Dla hamiltonianu będącego formą kwadratową, tj.

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} A_{ij} p_i p_j + \sum_{ij} B_{ij} q_i q_j$$

dostajemy, że

$$\sum_{i=1}^f \left( p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) = 2\mathcal{H}, \quad \text{czyli}$$

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{f}{2} k_B T \Rightarrow c_V = \frac{f}{2} k_B$$

↑ energia wewnętrzna

Dla gazu jednoatomowego:

$$f = 3 \quad (\text{translacje})$$

Dla gazu dwuatomowego:

$$f = 5 \quad (\text{translacje} + \text{rotacje})$$

