

ćwiczenia #13

► ZESPÓŁ KANONICZNY

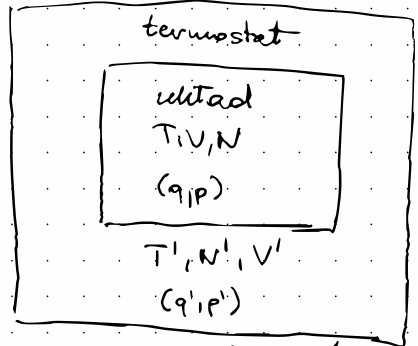
W przypadku zespołu kanonicznego określamy jako ustalone następujące parametry stanu: T, V, N .

Rozważmy układ o temperaturze T znajdujący się w kontakcie z termostatem o temperaturze $T = T'$.

Hamiltonian układu ma postać:

$$\tilde{H}(q, p, q', p') = H(q, p) + H'(q', p') + \delta H(q, p, q', p')$$

$\underbrace{\delta H(q, p, q', p')}_{\substack{\text{oddziaływanie} \\ \text{pomiędzy układem} \\ \text{i termostatem}}}$



pony czym $H(q, p) \gg \delta H(q, p, q', p')$ oraz $H'(q', p') \gg \delta H(q, p, q', p')$,

zatem $\tilde{H}(q, p, q', p') \approx H(q, p) + H'(q', p')$

Korzystając z definicji rozkładu mikrokanonicznego mamy

$$\tilde{\Omega}(\tilde{E}, V, V', N, N') = \int d\tilde{\Gamma} \quad \text{gdzie} \quad \tilde{f}(q, p, q', p') = \begin{cases} 1 & \text{wewnątrz} \\ \tilde{\Omega} & \text{warstwy} \\ 0 & \text{na zewnętrznej} \\ & \text{warstwy} \end{cases}$$

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

warstwy: $\tilde{E} - \frac{\Delta E}{2} \leq \tilde{H} \leq \tilde{E} + \frac{\Delta E}{2}$

Spełniona jest wtedy relacja:

$$f(q, p) = \int \tilde{f}(q, p, q', p') d\tilde{\Gamma}'$$

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

a stąd mamy, że $f(q, p) = \tilde{\Omega}^{-1}(\tilde{E}) \Omega'(\tilde{E} - H(q, p); \Delta \tilde{E})$

Konstatając 2 definicje entropii statystycznej [ćwiczenie #12, wzór (12.5)] otrzymujemy:

$$g(q, p) = \frac{\exp\left(\frac{1}{k_B} S'(\tilde{E} - \mathcal{H}(q, p))\right)}{\exp\left(\frac{1}{k_B} S(\tilde{E})\right)} \approx \frac{e^{\frac{1}{k_B} S'(\tilde{E})} e^{-\frac{1}{k_B} \frac{\partial S'}{\partial \tilde{E}} \mathcal{H}(q, p)}}{e^{\frac{1}{k_B} S(\tilde{E})}}$$

ostatecznie otrzymujemy, że ↑ w granicy temperatury nienieskończonej mamy równość

$$g(q, p) \approx \frac{1}{Q(T, V, N)} e^{-\mathcal{H}(q, p)/k_B T} \quad (13.1.)$$

jest to tzw. rozkład kanoniczny Gibbsa. Zwykle wprowadza się oznaczenie $\beta = 1/k_B T$.

Z warunków normowania: $1 = \int g(q, p) d\Gamma$ mamy, że

$$Q(T, V, N) = \int d\Gamma e^{-\mathcal{H}(q, p)/k_B T} \quad (13.2)$$

jest to tzw. kanoniczna suma statystyczna.

Konstatając że wzór (12.4) z ćwiczeń #12:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \langle \ln g \rangle = -k_B \int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}} \frac{1}{Q} \ln \left(\frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Q} \right) = \\ &= -k_B \int d\Gamma g(q, p) \left[-\beta \mathcal{H}(q, p) - \ln Q(T, V, N) \right] = \\ &= k_B \beta \langle \mathcal{H} \rangle + k_B \ln Q(T, V, N) \int d\Gamma g = k_B \beta + k_B \ln Q(T, V, N) \end{aligned}$$

$\langle \mathcal{H} \rangle$ to średnia energia układu, czyli energia wewnętrzna

$$U = E = \langle \mathcal{H} \rangle = \int d\Gamma \mathcal{H}(q, p) g(q, p) = \int d\Gamma \mathcal{H}(q, p) \frac{e^{-\mathcal{H}(q, p)\beta}}{Q(T, V, N)} \quad (13.3)$$

Mamy, więc $S = \frac{1}{T} U + k_B \ln Q(T, V, N)$, czyli

$$\text{energia swobodna Helmholtza} \rightsquigarrow F(T, V, N) = U - TS = -k_B T \ln Q(T, V, N) \quad (13.4)$$

W zespole kanonicznym ustalona jest temperatura, a energia wewnętrzna układu może fluktuować

wokół wartości $u = \langle \mathcal{H} \rangle$. Fluktuacje te możemy wyznaczyć w następujący sposób:

$$\langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle = \langle \mathcal{H}^2 - 2\langle \mathcal{H} \rangle \mathcal{H} + \langle \mathcal{H} \rangle^2 \rangle = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = \sigma_{\mathcal{H}}^2,$$

gdzie $\sigma_{\mathcal{H}}^2$ jest wariancją energii (kwadratem odchylenia standardowego energii od wartości $\langle \mathcal{H} \rangle$).

$$u = \langle \mathcal{H} \rangle = \int d\Gamma \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} / \int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}} =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{F}{k_B T} \right) = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_{V, N}$$

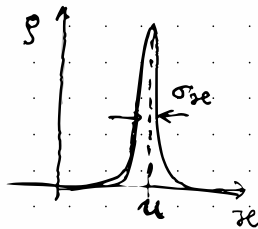
jest to zależność Gibbsa-Helmholtza dla F ; u porównaj z analogiczną zależnością dla G ; H [wzór (8.10), ćwiczenia #8]. Analogicznie postępujemy dla $\sigma_{\mathcal{H}}^2$:

$$\sigma_{\mathcal{H}}^2 = \frac{\int d\Gamma \mathcal{H}^2 e^{-\beta \mathcal{H}}}{\int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}}} - \left(\frac{\int d\Gamma \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}}}{\int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}}} \right)^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\int d\Gamma \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}}}{\int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}}} \right]$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} u = k_B T^2 \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{V, N} = N k_B T^2 c_V$$

Oznacza to, że

$$\frac{\sigma_{\mathcal{H}}}{\langle \mathcal{H} \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 N c_V}}{N u} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$



czyli im większa wielkość układu tym mniejsze rozmiary energii. Okazuje się, że w granicy termodynamicznej wielkości obliczone w różnych zespołach dążą do tych samych wartości. Zespoły statystyczne są równoważne w granicy termodynamicznej.

Prawdopodobieństwo tego, że układ w temperaturze T ma energię E wynosi:

$$p(E) = \int d\Gamma \rho(q, p) \delta(E - \mathcal{H}(q, p)) = \int d\Gamma \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Q} \delta(E - \mathcal{H}) =$$

$$= \int d\Gamma \frac{e^{-\beta E}}{Q} \delta(E - \mathcal{H}) = \frac{1}{Q} e^{-\beta E} \int d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}) = e^{-\beta E} \frac{\omega(E, V, N)}{Q(T, V, N)}$$

$$p(E) \sim e^{-\beta E} \quad (13.5)$$

W ogólnym przypadku hamiltonian układu ma postać:

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \phi_{\text{ext}}(r_i)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{energia kinetyczna cząstek}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{oddziaływanie między cząstkami}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{potencjał zewnętrzny}}$

W tym przypadku suma statystyczna się faktoryzuje:

$$Q(T, V, N) = \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 \vec{r}_i}{N! h^{3N}} \frac{d^3 \vec{p}_i}{h^{3N}} \exp(-\beta [\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \phi_{\text{ext}}(r_i)]) =$$

$$= \left(\int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 \vec{p}_i}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} \right) \left(\int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 \vec{r}_i}{N!} e^{-\beta [\sum_{i < j} \phi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \phi_{\text{ext}}(r_i)]} \right)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\parallel} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{Z(T, V, N) - \text{konfiguracyjna suma}}$

$$\prod_{i=1}^N \left(\int \frac{d^3 \vec{p}_i}{h^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} \right) = \left(\int \frac{d^3 \vec{p}}{h^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \right)^N \quad \text{statystyczna}$$

$$\left(\int \frac{d^3 p}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^N = \left(\int_{\mathbb{R}} \frac{dp_x}{h} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} \right)^{3N} = \frac{1}{\lambda_T^{3N}}$$

\swarrow całka gaussowska

gdzie

$$(13.6) \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

to termiczna długość fali de Broglie'a.

Mamy, więc $Q(T, V, N) = \frac{1}{\lambda_T^{3N}} Z(T, V, N)$.

My jednak nie będziemy zajmować się układami oddziaływanymi i znajdującymi się w zewnętrznym potencjale, bo jest to tematy bardziej zaawansowany. $\sqrt{4}$

• Gas doskonały

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \int_V d^3q_1 \dots \int_V d^3q_N = \frac{1}{N!} \left(\int_V d^3q \right)^N = \frac{V^N}{N!}$$

czyli $Q_{id}(T, V, N) = \frac{V^N}{\lambda_T^{3N} N!} \approx \frac{V^N e^N}{\lambda_T^{3N} (2\pi N)^{1/2} N^N}$

$\left. \begin{array}{l} \text{wzór} \\ \text{Stirlinga} \\ N! \approx (2\pi N)^{1/2} N^N e^{-N} \end{array} \right\}$

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Q_{id}(T, V, N) = -k_B T N \ln \left(\frac{V e}{N \lambda_T^3} \right) + \frac{1}{2} k_B T \ln(2\pi N)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, V} = \frac{N k_B T}{V}$$

niechłystyczny, ale znikają w granicy termodynamicznej

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{5}{2} N k_B - N k_B \ln(n \lambda_T^3), \quad n = \frac{N}{V}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = k_B T \ln(n \lambda_T^3)$$

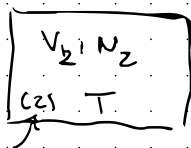
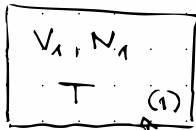
• Paradoks Gibbsa

Zaniechanie $N!$ w paradyksu Gibbsa. Gdy $dF = \frac{dq dp}{N! h^{3N}}$ prowadzi do $d\tilde{F} = \frac{dq dp}{h^{3N}}$, wtedy $\tilde{Q} = \frac{V^N}{\lambda_T^{3N}}$ prowadzi to do:

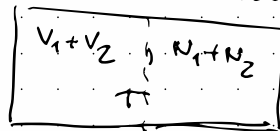
$$\tilde{F}(T, V, N) = -N k_B T \ln \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)$$

$$\tilde{S}(T, V, N) = \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)$$

entropia i energia swobodna zachowują się, wtedy jeśli wielkości niechłystyczne



\Rightarrow



ten sam gaz

tażak dwa zbiorniki z tym samym gazem
 • temperaturę T otrzymujemy, że

$$\tilde{S}_{\text{poza}} = \frac{3}{2}(N_1 + N_2) k_B + N_1 k_B \ln \frac{V_1}{\lambda_T^3} + N_2 k_B \ln \frac{V_2}{\lambda_T^3}$$

$$\tilde{S}_{\text{nowe}} = \frac{3}{2}(N_1 + N_2) k_B + (N_1 + N_2) \ln \frac{(V_1 + V_2)}{\lambda_T^3}$$

czyli

$$\Delta \tilde{S} = k_B N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + k_B N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \left\{ \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = n \right\} =$$

$$= k_B \left[N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right] \neq 0$$

Paradoks Gibbsa jest związany z nierozdzielnością cząstek. Czynniki $N!$ mówi o ilości wszystkich permutacji zbioru N cząstek.

← paradoks Gibbsa

• Kwantowy rozkład kanoniczny

Jeżeli cząstka może znajdować się w dyskretnym zbiorze energii $\{E_n\}$ i układ składający się z N takich cząstek w kontakcie termicznym z termostatem o temperaturze T , wtedy prawdopodobieństwo, że układ znajdzie się w stanie o energii E_n wynosi

$$p(n) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad (13.7)$$

wtedy suma statystyczna ma postać (z warunkiem normalizacji)

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (13.8)$$

przy czym suma jest po wszystkich stanach układu, a nie energiach!

■ ZADANIA

① Dla układu bardzo wielu rozróżnialnych, nieoddziałujących cząstek zawierającego N cząstek i mającego energię E znaleźć najbardziej prawdopodobny

rozkład cząstek $\{n_i\}$ na poziomach energetycznych. Zbadamy, że cząstki mogą zajmować dyskretne poziomy energetyczne o energii E_i i stopniach degeneracji $g_i(E_i)$, a mikrostan układu zapisujemy w reprezentacji liczby obsadzeń $\{n_i\} = \{n_1, n_2, \dots\}$.

Rozwiązanie:

1) Układ zawiera setki liczb $N = \sum_i n_i \gg 1$ cząstek.

2) Cząstki zajmują stany o energii E_i , przy czym całkowita energia układu $\sum_i n_i E_i = E = \text{const}$

3) Mikrostan układu przedstawiamy w postaci liczby obsadzeń wszystkich obsadzeń

$$\{n_i\} = (n_1, n_2, n_3, \dots, n_k) \dots$$

4) Dopuszczamy degenerację poziomów energetycznych E_i tzn. że danemu poziomowi odpowiada g_i stanów różniących się innymi wielkościami (np. pędem, spinem)

g_i - stopień degeneracji poziomu i (wage statystyczne)

Liczba mikrostanów odpowiadająca danemu $\{n_i\}$ (liczba rozłożeń N rozróżnialnych cząstek na różnyde poziomyde E_i pogrupowanych po n_i na danym poziomie).

• przypadek bez degeneracji, tzn. $g_i = 1$

$$\Omega(\{n_i\}) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

(przełożenie n_i cząstek w ramach jednego poziomu nie daje nowego mikrostanu, ale przełożenie cząstek między poziomami już daje).

Jeżeli wprowadzimy degenerację poziomów to pojawi się nowy stopień swobody związany z rozmieszczeniem n_i cząstek danego poziomu w g_i różnych stanach. Pierwszą cząstkę możemy położyć w jedno z g_i miejsc, drugą tak samo w jedno z g_i miejsc, a skoro nie ma ograniczeń na liczbę cząstek, które możemy umieścić w każdym z g_i stanów, więc liczba rozróżnienia n_i cząstek na danym poziomie energetycznym wzrasta o czynnik $g_i^{n_i}$.

$$\Omega(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_i n_i!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_k^{n_k} = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

Szukamy teraz mikrostanu $\{\bar{n}_i\}$, któremu odpowiada największa liczba mikrostanów $\Omega(\{\bar{n}_i\})$ lub maksimum $\ln \Omega(\{\bar{n}_i\})$ (entropii), przy spełnieniu dodatkowych warunków:

$$\sum_i n_i = N = \text{const} \quad (*)$$

$$\sum_i n_i E_i = E = \text{const} \quad (**)$$

Jest to więc szukanie ekstremum związanego, do czego stosuje się metodę mnożników Lagrange'a:

$$\begin{aligned} \ln \Omega(\{n_i\}) &= \ln N! - \ln(\prod_i n_i!) + \ln(\prod_i g_i^{n_i}) = \\ &= \ln N! - \sum_i \ln(n_i!) + \sum_i n_i \ln g_i = \\ &= \left\{ \begin{array}{l} \text{wzór Stirlinga} \\ \ln n! \approx n \ln n - n \end{array} \right\} \approx N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \ln g_i \end{aligned}$$

Dodatkowe wcięż zapisujemy w postaci:

$$f_1(\{n_i\}) = N - \sum_i n_i = 0$$

$$f_2(\{n_i\}) = E - \sum_i n_i E_i = 0$$

Szukamy ekstremum funkcji $F(\{n_i\}, \alpha, \beta)$:

$$F(\{n_i\}, \alpha, \beta) = \ln \Omega(\{n_i\}) - \alpha f_1 - \beta f_2 = \ln \Omega - \alpha (\sum_i n_i - N) - \beta (\sum_i n_i E_i - E)$$

a to oznacza $\delta F(\{n_i\}) = 0$, czyli

$$\forall_j \frac{\partial F}{\partial n_j} = \frac{\partial}{\partial n_j} (N \ln N) + \frac{\partial}{\partial n_j} (\sum_i n_i (\ln g_i - \ln n_i)) - \alpha \frac{\partial}{\partial n_j} (\sum_i n_i) + \beta \frac{\partial}{\partial n_j} (\sum_i n_i E_i) = 0$$

$$\sum_i [s_{ij} (\ln g_i - \ln \bar{n}_i) + n_i (-\frac{1}{\bar{n}_i} \delta_{ij})] - \alpha \sum_i s_{ij} - \beta \sum_i s_{ij} E_i = 0$$

$$\Rightarrow \ln \bar{n}_j = \ln g_j - (\alpha + 1) - \beta E_j \Rightarrow \bar{n}_j = \frac{g_j e^{-(\alpha+1)}}{A} e^{-\beta E_j}$$

$$\Rightarrow \underline{\bar{n}_j = A g_j e^{-\beta E_j}}$$

Wyznaczamy stałą A :

$$\sum_j \bar{n}_j = A \sum_j g_j e^{-\beta E_j} = N \Rightarrow A = \frac{N}{\sum_j g_j e^{-\beta E_j}} = \frac{N}{Z}$$

Wyznaczamy stałą β :

$$\sum_i \bar{n}_i E_i = \frac{N}{Z} \sum_j E_j g(E_j) e^{-\beta E_j} = N \langle E \rangle,$$

$$\text{czyli } \frac{1}{Z} \sum_j g(E_j) e^{-\beta E_j} = \frac{E}{N} = \langle E \rangle$$

Jeżeli patrząc na policzyci lewej stronie to znajdujemy zależność $\beta(E)$. Okazuje się, że stała ta wynosi $\beta = \frac{1}{k_B T}$, co łatwo można zobaczyć dla gazu doskonałego.

Przechodząc do notacji dla ciągłego menu:

$$n_j(E_j) \rightarrow dn(E) = n(E) dE$$

$$g_i(E_i) \rightarrow g(E) dE \quad (g(E) - \text{gęstość stanów})$$

$$Z \rightarrow \int_0^\infty g(E) e^{-\beta E} dE$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \int_0^{\infty} E g(E) e^{-\beta E} dE$$

Dla gazu doskonałego:

- liczba stanów $G(E)$ o energii mniejszej niż E wynosi

$$G(E) = \frac{1}{h^3} \int_V dx dy dz \int_{\mathcal{H} < E} dp_x dp_y dp_z = \frac{1}{h^3} V \left(\frac{4}{3} \pi (2mE)^{3/2} \right)$$

$$\mathcal{H} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

objętość kuli o promieniu $\sqrt{2mE}$

- liczba stanów przypadająca na zakres energii $[E, E+dE]$

$$g(E) dE = \left(\frac{dG}{dE} \right) dE = \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi (2m)^{3/2} \frac{3}{2} E^{1/2} dE =$$

↑
gęstość stanów

$$= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2}$$

$$Z = \int_0^{\infty} g(E) e^{-\beta E} dE$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \int_0^{\infty} E g(E) e^{-\beta E} dE = \frac{\int_0^{\infty} E \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} e^{-\beta E} dE}{\int_0^{\infty} \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} e^{-\beta E} dE} =$$

$$= \frac{1}{\beta^{5/2}} \Gamma(5/2) = \frac{3}{4} \pi$$

$$= \frac{1}{\beta^{3/2}} \Gamma(3/2) = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$x = \beta E$$

zamiana
zmiennych

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} x^{z-1} e^{-x} dx$$

- 2) 3N niezależnych oscylatorów harmonicznych o dyskretnych poziomach energetycznych $E_n = n\hbar\omega = n\varepsilon$, znajdując się w równowadze z termostatem o temp. T . Wyznaczyć wartość oczekiwania energii układu

$\langle E \rangle$ oraz jego ciepło molowe c_v .

Rozwiązanie:

$$\langle E \rangle = \sum_n n \epsilon \frac{e^{-n \epsilon \beta}}{Z} = \frac{\sum_n n \epsilon e^{-n \epsilon \beta}}{\sum_n e^{-n \epsilon \beta}}$$

Obliczamy Z :

$$Z = \sum_n e^{-n \epsilon \beta} \stackrel{\uparrow}{=} \sum_n x^n \stackrel{\uparrow}{=} \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{-\epsilon \beta}}$$

$x = e^{-\epsilon \beta}$ szeregi geometryczny

Aby policzyć licznik stosujemy użyteczny trik:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \Rightarrow \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_i (-E_i) e^{-\beta E_i} = - \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}, \text{ czyli}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{1-e^{-\beta \epsilon}} \right) = \frac{-\epsilon e^{-\beta \epsilon}}{(1-e^{-\beta \epsilon})^2}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle E \rangle &= (1-e^{-\beta \epsilon}) \frac{\epsilon e^{-\beta \epsilon}}{(1-e^{-\beta \epsilon})^2} = \frac{\epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1-e^{-\beta \epsilon}} = \\ &= \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \end{aligned}$$

← średnia energia jednego oscylatora

Energia wewnętrzna $3N$ oscylatorów wynosi:

$$U = 3N \langle E \rangle = \frac{3N \hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}$$

Ciepło molowe:

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{V,N} = 3k_B \frac{e^{-\beta E}}{(e^{\beta E} - 1)^2} \frac{-E}{k_B^2 T^2} = 3k_B \left(\frac{E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{E/k_B T}}{(e^{E/k_B T} - 1)^2}$$

1. molu $Nk_B = nR$

Porównaj z zadaniem 3, ćwiczenia #12.

3) Wyznaczyć średnią energię kinetyczną klasycznego oscylatora harmonicznego znajdującego się w temperaturze T .

Rozwiązanie:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k x^2, \text{ czyli}$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle + \frac{1}{2} k \langle x^2 \rangle$$

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{m}{2} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{3}{2} m \langle v_x^2 \rangle$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z e^{-\beta \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \quad v_x^2 =$$

$$= \frac{1}{Z} \int_0^{\infty} dv_x v_x^2 e^{-\beta \frac{m}{2} v_x^2} \int_0^{\infty} dv_y e^{-\beta \frac{m}{2} v_y^2} \int_0^{\infty} dv_z e^{-\beta \frac{m}{2} v_z^2} =$$

$$= \frac{1}{Z_x Z_y Z_z} Z_y Z_z \int_0^{\infty} v_x^2 e^{-\beta \frac{v_x^2}{2m}} dv_x = \int_0^{\infty} v_x^2 e^{-\beta \frac{v_x^2}{2m}} dv_x \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{v_y^2}{2m}} dv_y$$

$$= \frac{1}{\beta m} \quad (\text{porównaj ćwiczenia #11 i #12}).$$

$$\Rightarrow \langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \text{ czyli } \frac{1}{2} k_B T \text{ na stopień swobody}$$

Analogicznie można postąpić dla $\langle E_{pot} \rangle$; dla harmonicznego potencjału dostaje się także $\frac{1}{2} k_B T$ na stopień swobody.

4 Dielektryk zawierający n niezależnych i trwałych momentów dipolowych na jednostkę objętości został umieszczony w polu elektrycznym \vec{E} . Moment dipolowy każdego z dipoli wynosi \vec{p} . Dipole mogą być ustawione pod kątem θ względem kierunku wyznaczonego przez wektor pola elektrycznego, przy czym odpowiada temu energia $E = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos \theta$. Wykorzystując rozkład Boltzmann'a pokażać, że polaryzacja \vec{P} tego dielektryka może być wyrażona równaniem

$$P = np \left(\operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x} \right) = np L(x), \quad x = \frac{pE}{k_B T}$$

Funkcja $L(x)$ jest nazywana funkcją Langevina. Zbadaj zachowanie polaryzacji $P(T)$ w niskich i wysokich temperaturach.

Rozwiążcie:

Prawdo podobieństwo:

$$f(E) dE = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} dE = \frac{1}{Z} e^{-\beta pE \cos \theta} pE \sin \theta d\theta = f(\theta) d\theta$$

$$\langle p \rangle = p \langle \cos \theta \rangle = p \frac{\int_0^\pi f(\theta) \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi f(\theta) d\theta} = \frac{\int_0^\pi e^{-\beta pE \cos \theta} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\beta pE \cos \theta} \sin \theta d\theta} = \frac{\int_0^\pi e^{-\beta pE \cos \theta} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\beta pE \cos \theta} \sin \theta d\theta} =$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} y = \cos \theta \\ dy = -\sin \theta d\theta \\ x = \beta pE \end{array} \right\} = \frac{\int_{-1}^1 e^{-xy} y dy}{\int_{-1}^1 e^{-xy} dy} = \frac{d}{dx} \left(\ln \int_{-1}^1 e^{-xy} dy \right) =$$

$$= \frac{d}{dx} \left[\ln \left(\frac{e^x}{x} - \frac{e^{-x}}{x} \right) \right] = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} = \operatorname{ctgh}(x) - \frac{1}{x} = L(x),$$

czyli $P = np L(x) \leftarrow$ polaryzacja = $\frac{\text{całkowity moment dipolowy}}{\text{objętość}}$

• $kT \gg \epsilon p \Rightarrow x \ll 1$

$$\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} \stackrel{x \ll 1}{=} \frac{1+x+\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{6}+\dots+1-x+\frac{x^2}{2}-\frac{x^3}{6}+\dots}{1+x+\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{6}+\dots-1+x-\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{6}+\dots} = \frac{2+x^2}{2x+\frac{x^3}{3}} = \frac{(2+x^2)(2x-\frac{x^3}{3})}{(2x+\frac{x^3}{6})(2x-\frac{x^3}{6})} = \frac{4x+\frac{4}{3}x^3-\dots}{4x^2-\frac{x^3}{3}+\dots} \sim \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots$$

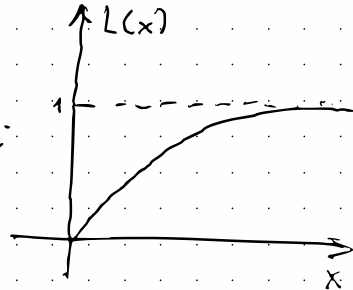
czyli

$$P \xrightarrow{x \ll 1} n p \frac{x}{3} = n p \frac{\epsilon p}{3k_B T} \sim \frac{1}{T}$$

• $kT \ll \epsilon p \Rightarrow x \gg 1$

$$\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} \xrightarrow{x \gg 1} 1, \quad \frac{1}{x} \xrightarrow{x \gg 1} 0, \quad \text{czyli}$$

$$P \xrightarrow{x \gg 1} n p$$



5) Jedna litu Li posiadają 4 nierelatywne orientacje spinu, które zwykle numerujemy za pomocą liczby kwantowej $m = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$. W polu magnetycznym \vec{B} energie tych czterech stanów wynoszą $E = -m\mu B$, gdzie $\mu = 1,05 \times 10^{-7} \text{ eV/T}$.

Układ składający się z N jąder litu został umieszczony w równowadze z termostatem o temperaturze T oraz w polu magnetycznym \vec{B} .

- Oblicz sumę statystyczną Z dla każdego z jąder.
- Oblicz całkowity moment magnetyczny $M(T, B)$ dla tego układu i zbadaj jego zachowanie w niskich i wysokich temperaturach.
- Oblicz stosunek $M(T)/M(0)$ w $T = 1 \text{ K}$ oraz $B = 1 \text{ T}$. Jaka część jąder (z dokładnością przynajmniej 10^{-4}) będzie znajdować się w stanie o $m = 3/2$.

Rozwiązanie:

a) Suma statystyczna: $Z = \sum_m e^{-E_m/k_B T}$, $E_m = -\mu_B B$

$$Z = e^{-\frac{3}{2}\mu_B B} + e^{-\frac{1}{2}\mu_B B} + e^{\frac{1}{2}\mu_B B} + e^{\frac{3}{2}\mu_B B} = \left\{ x = \mu_B B \right\} =$$

$$= 2 \cosh\left(\frac{3}{2}x\right) + 2 \cosh\left(\frac{1}{2}x\right)$$

Możemy ją także zapisać jako:

$$Z = e^{-\frac{3}{2}x} + e^{-\frac{1}{2}x} + e^{\frac{1}{2}x} + e^{\frac{3}{2}x} = e^{-\frac{3}{2}x} (1 + e^x + e^{2x} + e^{3x}) =$$

$$= e^{-\frac{3}{2}x} \frac{1 - e^{4x}}{1 - e^x} (1 + e^x + e^{2x} + e^{3x}) = e^{-\frac{3}{2}x} \frac{1 - e^{4x}}{1 - e^x} =$$

$$= e^{-\frac{3}{2}x} \frac{e^{-x/2}}{e^{-x/2}} \frac{1 - e^{4x}}{1 - e^x} = \frac{e^{-2x}}{e^{-x/2}} \frac{1 - e^{4x}}{1 - e^x} = \frac{e^{-2x} - e^{2x}}{e^{-x/2} - e^{x/2}} = \frac{\sinh(2x)}{\sinh\left(\frac{x}{2}\right)}$$

b) $M = -\frac{N\langle E \rangle}{B}$, gdzie $\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \beta}$

$$x = \mu_B B \Rightarrow \frac{\partial x}{\partial \beta} = \mu_B$$

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{2 \cosh 2x \sinh \frac{x}{2} - \frac{1}{2} \sinh 2x \cosh \frac{x}{2}}{\sinh^2 \frac{x}{2}} =$$

$$= \frac{\cancel{\sinh \frac{x}{2}} \sinh 2x \left(2 \operatorname{ctgh} 2x - \frac{1}{2} \operatorname{ctgh} \frac{x}{2}\right)}{\sinh^2 \frac{x}{2}} = Z \left(2 \operatorname{ctgh} 2x - \frac{1}{2} \operatorname{ctgh} \frac{x}{2}\right),$$

czyli

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} Z \left(2 \operatorname{ctgh} 2x - \frac{1}{2} \operatorname{ctgh} \frac{x}{2}\right) \mu_B =$$

$$= -\mu_B \left(2 \operatorname{ctgh} 2x - \frac{1}{2} \operatorname{ctgh} \frac{x}{2}\right)$$

$$M = N \mu_B \left(2 \operatorname{ctgh} 2x - \frac{1}{2} \operatorname{ctgh} \frac{x}{2}\right) \xrightarrow{x \rightarrow 0} N \mu_B \left(2 \left(\frac{1}{2x} + \frac{2x}{3}\right) - \frac{1}{2} \left(\frac{2}{x} + \frac{x}{2 \cdot 3}\right)\right) =$$

(wysokie T)

$$= \frac{5}{2} N \mu_B x \sim \frac{1}{T}$$

prawo Curie

$$M \xrightarrow{x \rightarrow \infty} N\mu \left(2 - \frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2} N\mu$$

(wisła T)

$$c) M(0K) = \frac{3}{2} \mu N \quad , \quad M(1K) = \frac{5}{4} \frac{N\mu^2 B}{k_B T}$$

$$\frac{M(1K)}{M(0K)} = \frac{\frac{5}{4} (1.03 \cdot 10^{-7} \frac{eV}{T})^2 \frac{1T}{8.62 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{K}}}{\frac{3}{2} (1.03 \cdot 10^{-7} \frac{eV}{K})} =$$

$$= \frac{5}{6} \cdot 1.03 \cdot 10^{-7} \frac{eV}{K} \frac{1T}{8.62 \cdot 10^{-5} eV} = \underline{\underline{9.957 \cdot 10^{-4}}}$$

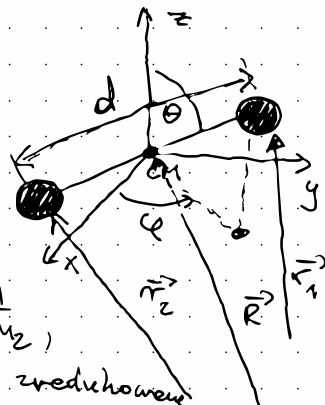
6) Wyznaczyć równanie podstawowe klasycznego gazu doskonałego składającego się z identycznych cząsteczek dwuatomowych typ O_2, N_2 , etc. Potraktuj każdą cząsteczkę klasycznie, tj. jako układ dwóch punktowych mas połączonych niewzajemnie prętami o długości d . Rozważany gaz znajduje się w kontakcie z termostatem o temp. T .

Rozwiązanie:

1^o) Separacja ruchu względnego i ruchu środka masy

$$\begin{cases} \vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M}, & M = m_1 + m_2 \\ \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{r}_1 = \vec{R} - \frac{\mu}{m_1} \vec{r} \\ \vec{r}_2 = \vec{R} - \frac{\mu}{m_2} \vec{r} \end{cases} \quad \left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$$



wtedy $T = \frac{m_1}{2} \dot{\vec{r}}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{\vec{r}}_2^2$, masy zredukowane

$$\dot{\vec{r}}_1^2 = \left(\dot{\vec{R}} - \frac{\mu}{m_1} \dot{\vec{r}} \right)^2 = \dot{\vec{R}}^2 + \left(\frac{\mu}{m_1} \right)^2 \dot{\vec{r}}^2 - 2 \frac{\mu}{m_1} \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{R}}$$

$$\dot{\vec{r}}_2^2 = \dot{\vec{R}}^2 + \left(\frac{\mu}{m_2} \right)^2 \dot{\vec{r}}^2 - 2 \frac{\mu}{m_2} \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{R}}$$

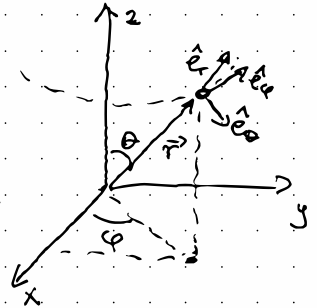
wstawiamy do T, wtedy

$$T = \frac{m_1 + m_2}{2} \dot{R}^2 + \frac{\mu^2}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \dot{r}^2 + (\mu - \mu) \dot{R} \cdot \dot{r} =$$

$$= \frac{M}{2} \dot{R}^2 + \frac{\mu}{2} \dot{r}^2$$

$$\vec{v} = \dot{r} \vec{e}_r + r \dot{\theta} \vec{e}_\theta$$

$$\begin{cases} \hat{e}_r = \sin\theta \cos\varphi \hat{e}_x + \sin\theta \sin\varphi \hat{e}_y + \cos\theta \hat{e}_z \\ \hat{e}_\theta = \cos\theta \cos\varphi \hat{e}_x + \cos\theta \sin\varphi \hat{e}_y - \sin\theta \hat{e}_z \\ \hat{e}_\varphi = -\sin\varphi \hat{e}_x + \cos\varphi \hat{e}_y \end{cases}$$



$$\ddot{\vec{r}} = \dot{\theta} \hat{e}_\theta + \dot{\varphi} \sin\theta \hat{e}_\varphi, \text{ czyli } \ddot{r}^2 = \dot{r}^2 + r^2 (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2\theta)$$

$$\left\{ \frac{d\hat{e}_r}{dt} = \frac{d\hat{e}_r}{d\theta} \dot{\theta} + \frac{d\hat{e}_r}{d\varphi} \dot{\varphi} \right\}$$

0 ← bo molekula nie wykonuje drgań (szybki rotator)

dt. wiązanie

2°) Hamiltonian

$$\text{Lagrangian: } \mathcal{L} = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + d^2 (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2\theta)) + \frac{M}{2} \dot{R}^2$$

pechy uogólnione: $p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}} = M \dot{R}$

$$p_\theta = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}} = 2 \frac{\mu}{2} d^2 \dot{\theta} = I \dot{\theta}$$

$$p_\varphi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = I \dot{\varphi} \sin^2\theta$$

$I = \mu d^2$
moment bezwładności

Pozwala to na zapisanie hamiltonianu:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta} \right)$$

3°) Suma statystyczna

Całka statystyczna układu N identycznych molekuł atomowych wynosi

$$Z = \frac{1}{2^N (N!) h^{5N}} (Z_1)^N,$$

gdzie h^{5N} jest związane z tym, że tym razem przestrzeń fazowa jest szersza mamy dwa dodatkowe stopnie swobody (p_θ i p_φ) w porównaniu z gazem jednoatomowym. Czynniki 2^N jest związane z tym, że dwa atomy w molekule są identyczne i nierozróżnialne (czynnik kombinatoryczny związany z wymianą tych atomów w N miejscach).

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \int_{\substack{\vec{R} \in V \\ \theta \in [0, \pi[\\ \varphi \in [0, 2\pi[}} \exp(-\beta \left[\frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) \right]) d^3 p d^3 R dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi \\
 &= 2\pi V \left(4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2Mk_B T}} p^2 dp \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_\theta^2 / 2Ik_B T} dp_\theta \right) \cdot \\
 &\quad \cdot \left(\int_0^\pi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\varphi^2}{2Ik_B T \sin^2 \theta}} dp_\varphi d\theta \right) = \int \text{całki gaussowskie} \\
 &= 2\pi V \left(2\pi M k_B T \right)^{3/2} \left(2\pi I k_B T \right)^{1/2} \left(2\pi I k_B T \right)^{1/2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta = \\
 &= V \left(2\pi M k_B T \right)^{3/2} 8\pi^2 k_B T I, \text{ czyli} \\
 Z &= \frac{V^N}{2^N N!} \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \right)^N
 \end{aligned}$$

Konstanty z równanie Stirlinga dostajemy:

$$\begin{aligned}
 F(T, V, N) &= -k_B T \ln Z = -N k_B T \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \ln \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \right) + 1 - \ln 2 \right] =
 \end{aligned}$$

$$= -Nk_B T \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \ln T + 1 + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi M k_B}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{4\pi^2 I k_B}{h^2} \right) \right]$$

entropia:

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = Nk_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{7}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi M k_B}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{4\pi^2 I k_B}{h^2} \right) \right]$$

pojemność ciepła:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, N} = \frac{5}{2} Nk_B,$$

czyli dostajemy wynik zgodny z zasadą ekwipartycji energii. (porównaj zadanie 5, ćwiczenie #12)