

Fizyka Statystyczna A

ZADANIA I ROZWIĄZANIA

Zespołowy projekt studencki pod kierunkiem

prof. dr hab. Krzysztof Byczuka

wykonany przez:

Andrzeja Chrostowskiego

Krzysztofa Dębowskiego

Martynę Terelak

Instytut Fizyki Teoretycznej, Wydział Fizyki,

Uniwersytet Warszawski

Warszawa, 1 lipca 2019 roku

Zadanie 3.2.1 - Martyna Terelak

Zespół mikrokanoniczny - warunki równowagi termodynamicznej podukładów - Układ o ustalonej energii U , objętości V i liczbie cząstek N (zespół mikrokanoniczny) jest podzielony przegrodą pozwalającą na zmianę energii, objętości i liczby cząstek w podukładach, tj. $U_i, V_i, N_i, i = 1$ i 2 , są zmiennymi losowymi, ale $U_1 + U_2 = U, V_1 + V_2 = V$ i $N_1 + N_2 = N$ są ustalone. Niech $\Omega_i(U_i, V_i, N_i)$ są liczbą mikrostanów odpowiadających danemu makrostanowi. Wyznaczyć całkowitą liczbę mikrostanów dla danego makrostanu całego układu. Z zasady maksymalizacji prawdopodobieństwa znaleźć warunki równowagi termodynamicznej dla tych podukładów. Wsk: należy wprowadzić entropię $S = k_B \ln \Omega$ oraz temperaturę $1/T = (\partial S / \partial U)_{V,N}$, ciśnienie $p/T = (\partial S / \partial V)_{U,N}$ i potencjał chemiczny $-\mu/T = (\partial S / \partial N)_{U,V}$.

Rozwiązanie:

Rozważany układ ma ustaloną energię, objętość oraz liczbę cząstek, dlatego parametry dla $i = 2$ możemy zapisać wykorzystując parametry $i = 1$:

$$U_2 = U - U_1,$$

$$V_2 = V - V_1,$$

$$N_2 = N - N_1.$$

Dla zespołu złożonego z dwóch podukładów całkowita liczba mikrostanów w danym makro stanie opisana jest wzorem

$$\Omega(U, V, N) = \sum_{U_1 \leq U, V_1 \leq V, N_1 \leq N} \Omega_1(U_1, V_1, N_1) \Omega_2(U - U_1, V - V_1, N - N_1). \quad (1)$$

Ponieważ zakładamy, że wszystkie mikrostany są tak samo prawdopodobne, to najbardziej prawdopodobny będzie ten makrostan, który opisuje najwięcej mikrostanów. Może on zostać wyznaczony jako ekstremum różniczki $\Omega(U, V, N)$:

$$d(\Omega(U, V, N)) = 0.$$

Rozważmy przez chwilę liczbę makrostanów jako funkcję uogólnionego parametru X , tzn $\Omega(U, V, N) \equiv \Omega(X)$. Możemy wtedy przeprowadzić następujące przekształcenia:

$$\begin{aligned} d\Omega(X) &= d(\Omega_1(X_1) \Omega_2(X - X_1)) = \Omega_1 d(\Omega_2(X - X_1)) + \Omega_2 d\Omega_1(X_1) = \\ &= \Omega_1 (-d\Omega_2(X_1)) + \Omega_2 d\Omega_1(X_1) = \Omega_2 d\Omega_1(X_1) - \Omega_1 d\Omega_2(X_1) = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

gdzie $X = \text{const.}$ Po podstawieniu za uogólnioną zmienną X odpowiednich zmiennych termodynamicznych oraz prostych przekształceniach otrzymujemy więc następujący zestaw równań:

$$\frac{1}{\Omega_1} d\Omega_1(U_1) = \frac{1}{\Omega_2} d\Omega_2(U_1), \quad (3)$$

$$\frac{1}{\Omega_1} d\Omega_1(V_1) = \frac{1}{\Omega_2} d\Omega_2(V_1), \quad (4)$$

$$\frac{1}{\Omega_1} d\Omega_1(N_1) = \frac{1}{\Omega_2} d\Omega_2(N_1). \quad (5)$$

Po obu stronach każdego z powyższych równań można zauważyć pochodną logarytmu, zgodnie ze wzorem

$$\frac{d}{dx} \ln[f(x)] = \frac{1}{f(x)} \frac{\partial f(x)}{\partial x}.$$

W naszym przypadku funkcjami logarytmowanymi są Ω_1 oraz Ω_2 . Jednocześnie możemy skorzystać z wzoru na entropię Boltzmanna:

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (6)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmanna. W ten sposób równania (3), (4) i (5) przyjmują następującą postać:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V,N}, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U,N} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U,N}, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{V,U} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{V,U}. \quad (9)$$

Warto w tym miejscu wprowadzić definicje temperatury: $1/T = (\partial S/\partial U)_{V,N}$, ciśnienia: $p/T = (\partial S/\partial V)_{U,N}$ i potencjału chemicznego: $-\mu/T = (\partial S/\partial N)_{U,V}$. Wielkości te są pochodnymi cząstkowymi entropii po każdej z rozważanych przez nas zmiennych, toteż można za ich pomocą przepisać równania (7), (8) oraz (9), uzyskując w ten sposób **warunki równowagi termodynamicznej między podukładami zespołu**.

- Równanie (7) przyjmuje postać $1/T_1 = 1/T_2$, czyli inaczej

$$T_1 = T_2. \quad (10)$$

Jest to warunek **równowagi termicznej**, tzn. między podukładami nie występuje przepływ energii.

- Równanie (8) przyjmuje postać $p_1/T_1 = p_2/T_2$. Korzystając z równania (10) możemy je przepisać jako

$$p_1 = p_2. \quad (11)$$

Otrzymujemy w ten sposób warunek **równowagi mechanicznej**, mówiący, że nie występują nierównoważone siły.

- Równanie (9) przyjmuje postać $-\mu_1/T_1 = -\mu_2/T_2$. Po raz kolejny korzystamy z (10) i otrzymujemy warunek **równowagi chemicznej**:

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (12)$$

Zadanie 3.2.3 - Andrzej Chrostowski

Liczba stanów dla klasycznego gazu doskonałego w zespole mikrokanonicznym - dla klasycznego gazu doskonałego w $d = 3$ wymiarach wyznaczyć funkcje $\Omega(U, V, N)$ i $\Gamma(U, V, N)$. Znaleźć ich rozwinięcie dla dużej liczby cząstek. Wskazówka: skorzystać ze wzoru Stirlinga $n! = n^n e^{-n}$.

Rozwiązanie:

Rozważmy klasyczny gaz doskonały w trzech wymiarach. Gaz składa się z punktowych cząstek, które nie oddziałują ze sobą. Zadanie będzie rozwiązane w zespole mikrokanonicznym, w którym parametry ekstensywne takie jak: liczba cząstek N , objętość V oraz energia U są ustalone. Ponieważ interesuje nas zachowanie dla dużej liczby cząstek opis mikroskopowy byłby bezużyteczny - ilość danych byłaby zbyt duża, by można było z niej wydobyć istotne informacje. Zamiast tego wykorzystamy podejście statystyczne.

Całkowita liczba stanów dla danej energii U zdefiniowana jest jako

$$\Omega(U, V, N) = \int_0^L d\vec{r}_1 \dots \int_0^L d\vec{r}_N \int d\vec{p}_1 \dots \int d\vec{p}_N \frac{1}{h^{3N} N!} \delta \left(U - \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right). \quad (13)$$

Innymi słowy - energia kinetyczna (a jako że jest to gaz doskonały także całkowita) układu jest ustalona. Należy również zwrócić uwagę na czynnik $\frac{1}{N!}$, który jest konsekwencją nierozróżnialności cząstek.

Obliczenie powyższej wielkości jest dość skomplikowane, dlatego obliczymy inną, prostszą wielkość, a następnie wyznaczymy z niej $\Omega(U, V, N)$. Wielkość, którą będziemy obliczać ma identyczną definicję co Ω , z różnicą taką, że warunek ograniczający pędy jest następujący: $\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq U$. Tak, jak w poprzednim przypadku musielibyśmy obliczyć całkę po powierzchni $3N$ wymiarowej kuli, tak teraz możemy to zastąpić znacznie prostszą całką po objętości $3N$ wymiarowej kuli. Wielkość tę będziemy oznaczać jako Γ . Postać funkcji Γ możemy zapisać w następujący sposób:

$$\Gamma(U, V, N) = \int_0^L d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \frac{1}{h^{3N} N!} \Theta \left(U - \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right), \quad (14)$$

Wspomniany wcześniej warunek jest teraz zakodowany w funkcji $\Theta(x)$, która ma postać:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1, & \text{if } x \geq 0, \\ 0, & \text{if } x < 0. \end{cases}$$

Zauważmy, że jeżeli wzięlibyśmy różnicę między wartością funkcji Γ w punkcie $U + \Delta U$, a wartością w punkcie U , to dążąc z granicą $\Delta U \rightarrow 0$ otrzymalibyśmy wartość $\Omega(U)$, tj. $\Omega(U) = \Gamma(U + \Delta U) - \Gamma(U) = \frac{d\Gamma}{dU} \Delta U$.

Po pierwsze zauważmy, że przy obliczaniu $\Gamma(U, V, N)$ całki są niezależne od położeń. Jeżeli $\int_0^L d\vec{r} = V$, to $\int_0^L d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = V^N$. Uwzględniając to $\Gamma(U, V, N)$ przyjmuje postać:

$$\Gamma(U, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \Theta \left(U - \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right). \quad (15)$$

Jak było już wcześniej wspomniane, całka

$$\int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \Theta \left(U - \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right),$$

jest równoważna całce po objętości $3N$ wymiarowej kuli. W tym celu korzystamy z gotowych wzorów na objętość n -wymiarowej kuli o promieniu R :

$$V_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} R^n, \quad (16)$$

gdzie $\Gamma(n)$ jest funkcją gamma (inną niż wcześniejsza Γ), która dla n całkowitych spełnia $\Gamma(n+1) = n!$.

Żeby wykorzystać ten wzór musimy jednak obliczyć promień kuli. W tym celu musimy zmodyfikować warunek $\sum_{i=0}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \leq U$ do postaci $\sum_{i=0}^N \vec{p}_i^2 \leq R^2$. Łatwo jest zobaczyć, że $R^2 = 2mU$, zatem

$$R = \sqrt{2mU}. \quad (17)$$

$$\int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \Theta \left(U - \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mU)^{\frac{3N}{2}},$$

Funkcja $\Gamma(U, V, N)$ przyjmuje więc postać:

$$\Gamma(U, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mU)^{\frac{3N}{2}} = \frac{V^N}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1) N!} \left(\frac{2\pi mU}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (18)$$

Obliczając pochodną po objętości funkcji $\Gamma(U, V, N)$ otrzymujemy:

$$\Omega(U, V, N) = \frac{3NV^N}{2\Gamma(\frac{3N}{2} + 1) N! U} \left(\frac{2\pi mU}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \delta U. \quad (19)$$

W fizyce statystycznej bardziej istotne są dla nas wartości logarytmiczne Ω oraz Γ , które są konieczne do obliczenia entropii, szczególnie dla $N \gg 1$. Współczynnik δU w Ω na tym etapie jest przeważnie pomijany, jako że nie ma on większego wpływu na wyniki.

Obliczając $\ln \Gamma$ i korzystając z własności logarytmów otrzymujemy:

$$\ln \Gamma = \ln \left(\frac{V^N \pi^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N} N!} \right) + \frac{3N}{2} \ln (2mU) - \ln \left(\Gamma \left(\frac{3N}{2} + 1 \right) \right). \quad (20)$$

Dla dużych N możemy założyć, że $\frac{3N}{2}$ będzie liczbą całkowitą, zatem $\left(\Gamma \left(\frac{3N}{2} + 1 \right) N! \right) = \left(\left(\frac{3N}{2} \right)! N! \right)$. Korzystając ze wzoru Stirlinga:

$$n! = n^n e^{-n}, \quad (21)$$

który logarytmując stronami możemy doprowadzić do postaci:

$$\ln(n!) = n \ln(n) - n.$$

Zatem dla $N \gg 1$

$$\begin{aligned} \ln \Gamma &= \ln \left(\frac{V^N \pi^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N} N!} \right) + \frac{3N}{2} \ln (2mU) - \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2}, \\ \ln \Gamma &= N \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln \pi - 3 \ln h - \ln N + 1 + \frac{3}{2} \ln (2mU) - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3}{2} \right), \end{aligned}$$

i ostatecznie:

$$\ln \Gamma = N \left(\ln \frac{V}{N} + \ln \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{h^3} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4mU}{3N} \right) + \frac{5}{2} \right). \quad (22)$$

Istotne jest zauważenie, że pod logarytmami występują wyłącznie wartości intensywne $\frac{V}{N}$ oraz $\frac{U}{N}$, które są stałe.

Podobnie postępujemy z funkcją $\Omega(U, V, N)$.

$$\ln \Omega = \ln \left(\frac{V^N \pi^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N} N!} \right) + \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln (2mU) - \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} + \ln \frac{3N}{2} + \ln (2m\delta U),$$

jak wcześniej wspomniano - wyraz $2m\delta U$ zostanie pominięty:

$$\ln \Omega = N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \pi - 3N \ln h - N \ln N + N + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{4mU}{3N} \right) - \ln (2mU) + \frac{3N}{2} + \ln \frac{3N}{2}$$

i ostatecznie:

$$\ln \Omega = N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \ln \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{h^3} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4mU}{3N} \right) + \frac{1}{N} \ln \left(\frac{3N}{4mU} \right) \right). \quad (23)$$

Mając powyższe wyniki możemy obliczyć entropię dla gazu doskonałego w zespole mikrokanonicznym korzystając z wzoru $S = k_B \ln \Omega$, a wówczas możemy obliczyć istotne parametry takie jak temperatura T , ciśnienie p oraz potencjał chemiczny μ korzystając z następujących własności:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \quad (24)$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \quad (25)$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,U} \quad (26)$$

które otrzymujemy z termodynamiki fenomenologicznej. Dolne parametry poza nawiasami ustalamy jako stałe, tj. w przypadku pierwszego równania stała byłaby objętość V oraz liczba cząstek N .

Zadanie 4.2.1 - Krzysztof Dębowski

Spiny w danej temperaturze i polu magnetycznym w zespole mikrokanonicznym

Dla układu N spinów $1/2$ oddziałujących z zewnętrznym polem magnetycznym B w ramach zespole mikrokanonicznego znaleźć: entropię, energię wewnętrzną, temperaturę, magnetyzację, podatność magnetyczną, ciepło właściwe, oraz przedyskutować wyniki. Omówić problem ujemnych temperatur.

Rozwiązanie:

Rozważamy układ N nieoddziałujących cząstek o spinie $1/2$. Każda cząstka ma ustalone położenie i może znajdować się w jednym z dwóch możliwych stanów $|\uparrow\rangle$ lub $|\downarrow\rangle$, odpowiadającym odpowiednio ustawieniu spinu cząstki w górę lub w dół. Poza tym cząstki znajdują się w zewnętrznym polu magnetycznym $\mathbf{B}$. Wiadomo, że moment magnetyczny takiego układu ma postać

$$\hat{\mu} = -\frac{e}{m_e} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{s}}_i, \quad (27)$$

gdzie e jest wartością ładunku elektronu a m_e jego masą, natomiast $\hat{\mathbf{s}}$ to operator spinu, który jest postaci

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hbar}{2}(\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z) \equiv \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (28)$$

przy czym $\hat{\sigma}_{x,y,z}$ - macierze Pauliego. Możemy teraz zapisać Hamiltonian układu uwzględniając, że pole $\mathbf{B}$ skierowane jest wzdłuż osi z

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\boldsymbol{\mu}}_B \cdot \mathbf{B} = -\frac{e\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^N \hat{\sigma}_{z,i} B \quad (29)$$

gdzie

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}, \quad (30)$$

której wartości własne to 1 oraz -1. Możemy zastąpić teraz kwantowy Hamiltonian klasycznym

$$H = -\mu_B B \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (31)$$

gdzie σ_i może przybierać wartości 1 lub -1, a $\mu_B = e\hbar/2m_e$.

Wprowadźmy oznaczenie N_+ na liczbę spinów ustawionych w górę oraz N_- na pozostałe. Oczywiście jest, że $N = N_+ + N_-$.

Całkowitą energię układu E można wyrazić przez nowe zmienne N_+ , N_-

$$E = -\mu_B B N_+ + \mu_B B N_-. \quad (32)$$

Odwracając tę zależność otrzymujemy

$$N_+ = \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_B B} \right), \quad N_- = \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_B B} \right). \quad (33)$$

Znajdźmy liczbę mikrostanów Ω układu

$$\Omega(E, N) = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+! N_-!}. \quad (34)$$

Możemy teraz policzyć entropię S układu korzystając ze wzoru Boltzmanna

$$\begin{aligned} S(E, N) &= k \log \left(\frac{N!}{N_+! N_-!} \right) = k(N \log N - N_+ \log N_+ - N_- \log N_-) = \\ &= k \left(N_+ \log \left(\frac{N}{N_+} \right) + N_- \log \left(\frac{N}{N_-} \right) \right) \end{aligned} \quad (35)$$

przy czym skorzystano ze wzoru Stirlinga, pozwalającego znaleźć przybliżoną wartość $\log(N!)$ dla dużych N , $\log(N!) \approx N \log(N) - N$.

Po przekształceniach otrzymujemy

$$S(E, N) = \frac{k}{2\mu_B B} \left(N\mu_B B \log \left(\frac{4\mu_B^2 B^2 N^2}{\mu_B^2 B^2 N^2 - E^2} \right) + E \log \left(\frac{N\mu_B B - E}{N\mu_B B + E} \right) \right). \quad (36)$$

Ponieważ liczba cząstek jest ustalona to z warunku

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N, \quad (37)$$

możemy znaleźć temperaturę

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2\mu_B B} \log \left(\frac{N\mu_B B - E}{N\mu_B B + E} \right), \quad (38)$$

oraz energię wewnętrzną

$$E(T, N) = -N\mu_B B \tanh \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right), \quad (39)$$

a także ciepło właściwe

$$C(T, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_B = \frac{N\mu_B^2 B^2}{kT^2} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right). \quad (40)$$

Magnetyzacja M jest sumą wszystkich momentów magnetycznych układu tj.

$$\begin{aligned} M = N_+ \mu_B + N_- (-\mu_B) &= \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_B B} \right) \mu_B - \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_B B} \right) \mu_B \\ &= \frac{E}{B} = N\mu_B \tanh \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right). \end{aligned} \quad (41)$$

Widać, że dla dużych wartości $\mu_B B/kT$ (dla dużych pól B lub niskich temperatur) magnetyzacja wynosi

$$M \approx N\mu_B, \quad (42)$$

co oznacza, że wszystkie spiny są ustawione równolegle w kierunku pola B .

Dla małych wartości $\mu_B B/kT$ otrzymujemy (rozwijając funkcję $\tanh(x)$ w szereg Taylora)

$$M \approx N\mu_B \frac{\mu_B B}{kT}, \quad (43)$$

co oznacza, że magnetyzacja jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury, a więc otrzymaliśmy wyniki zgodne z prawem Curie.

Podatność magnetyczna χ mierzy zmianę magnetyzacji układu pod wpływem zewnętrznego pola i jest zdefiniowana jako

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T, \quad (44)$$

z którego to wzoru łatwo otrzymać

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{kT} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right). \quad (45)$$

Dokonajmy teraz analizy otrzymanych wyników. Gdy $T \rightarrow 0$ to $E \rightarrow -N\mu_B B$, co oznacza, że dla niskich temperatur układ znajduje się w stanie podstawowym. W granicy $T \rightarrow 0$ także entropia układu $S \rightarrow 0$, a więc spełniona jest III zasada termodynamiki i układ jest uporządkowany (najłatwiej jest sprawdzić wartość entropii przyjmując $N_+ = N, N_- = 0$ i podstawiając do wyrażenia (34) na liczbę wszystkich stanów mikroskopowych, otrzymujemy $\Omega = 1$, co prowadzi do wynikania, że entropia $S = 0$).

Problem ujemnych temperatur

Możemy zapisać energię wewnętrzną E oraz entropię S w zależności od parametru N_+ - liczby spinów ustawionych w kierunku pola magnetycznego:

$$E(N_+, N) = \mu_B B(N - 2N_+), \quad (46)$$

$$S(N_+, N) = k(N \log N - N_+ \log N_+ + (N_+ - N) \log(N - N_+)). \quad (47)$$

Tak samo w przypadku temperatur

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{\partial S}{\partial N_+} \frac{dN_+}{dE} = \frac{k}{2\mu_B B} \log \left(\frac{N_+}{N - N_+} \right), \quad (48)$$

Analizując równanie (48) możemy zobaczyć, że gdy:

$$\frac{N_+}{N - N_+} < 1 \quad \Rightarrow \quad N_+ < \frac{N}{2}, \quad (49)$$

otrzymamy ujemną temperaturę. Oznacza to, że $T < 0$ występuje gdy mniej niż połowa spinów będzie ustawiona w kierunku pola magnetycznego (więcej niż połowa będzie ustawiona przeciwnie). Możemy sprawdzić jeszcze sens fizyczny ujemnej temperatury. Nie trudno zobaczyć, że maksimum entropii odpowiada nieskończonej dodatniej temperaturze (wystarczy przyjąć $E=0$ i podstawić we wzorze (36)). Ponieważ każda cząstka może być tylko w jednym z dwóch możliwych mikrostanów o energii $\epsilon_+ = -\mu_B B$ lub $\epsilon_- = \mu_B B$, a makroskopowo układ może osiągać tylko maksymalne wartości energii $E_+ = -N\mu_B B$ oraz $E_- = N\mu_B B$, to obie te energie odpowiadają zerowej entropii (układ jest uporządkowany). Wynika z tego, że między tymi punktami wykresu $S(E)$ musi znajdować się maksimum S , co oznacza, że $(\frac{\partial S}{\partial E})$ może być ujemne lub dodatnie, a więc w dwóch różnych obszarach mamy różne wartości temperatur. Poniżej przedstawiono wartości energii jakie są osiągane w trzech krytycznych sytuacjach

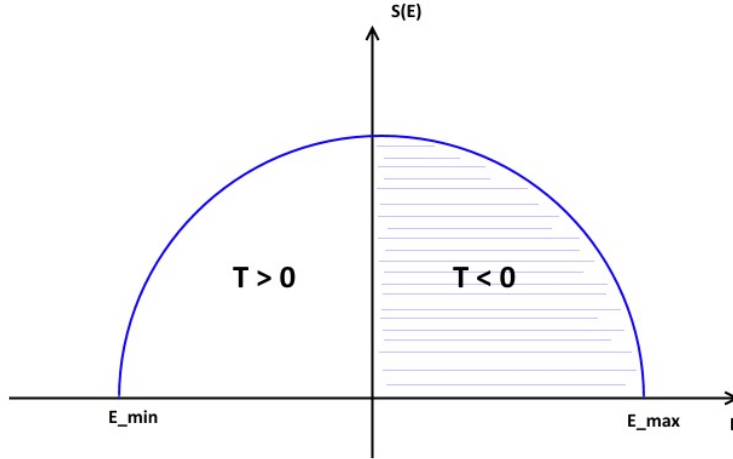
$$\begin{aligned} E(N_+ = N/2) &= 0, \\ E(N_+ = N) &= -N\mu_B B, \\ E(N_+ = 0) &= N\mu_B B. \end{aligned} \quad (50)$$

Porównując powyższe energie z przyporządkowanym im temperaturom, łatwo zauważyć że $T < 0$ jest "gorętsza" niż $T \rightarrow \infty$. Układ o energii z przedziału $0 < E < N\mu_B B$ jest więc bardziej energetyczny. Alternatywnie można zrozumieć ujemną temperaturę poprzez wyobrażenie sobie dwóch układów, z których jeden będzie miał $T < 0$. Wtedy, bez zależności od temperatury drugiego układu, ten z ujemną temperaturą będzie zawsze przekazywał energię drugiemu.

Zadanie 5.2.1 - Krzysztof Dębowski

Spiny w danej temperaturze i polu magnetycznym w zespole kanonicznym.

Dla modelu N spinów Isinga w polu magnetycznym B i w ustalonej temperaturze T znaleźć energię wewnętrzną, namagnesowanie i magnetyzację, energię swobodną, entropię. Podać interpretację wag Boltzmannowskich w tym problemie. Porównać rozwiązanie tego problemu w zespole kanonicznym z rozwiązaniem w zespole mikrokanonicznym aby wykazać równoważność tych zespołów. Omówić problem ujemnych temperatur i spełniania drugiej zasady termodynamiki w układach z $T < 0$.



Rysunek 1: Schematyczne przedstawienie zachowania funkcji entropii $S(E)$, wraz z zaznaczonym obszarem ujemnych temperatur.

Rozwiązanie:

Rozważmy układ N nieoddziałujących spinów $1/2$ w kontakcie z rezerwuarem ciepła o temperaturze T . Energia oddziaływania momentu magnetycznego μ z zewnętrznym polem $\mathbf{B}$ wyraża się przez:

$$E = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B, \quad (51)$$

gdzie μ_z to z-owa składowa μ w kierunku $\mathbf{B}$.

Spin $1/2$ ma dwie orientacje $\mu_z = \pm\mu$. Spiny "zaczepione" są na sieci, więc traktujemy je jako rozróżnialne. Zapiszmy energię N spinów jako

$$E = -\sum_{i=1}^N \mu B s_i, \quad (52)$$

gdzie $s_i = \pm 1$. Możemy teraz znaleźć wyrażenie na sumę statystyczną $Q_N(T, N, B)$ w rozkładzie kanonicznym

$$\begin{aligned} Q_N(T, N, B) &= \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} e^{\beta \mu B \sum_{i=1}^N s_i} = \\ &= \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N e^{\beta \mu B s_i} = \left(\sum_{s_1=\pm 1} e^{\beta \mu B s_1} \right)^N = Q_1(T, N, B)^N, \end{aligned} \quad (53)$$

gdzie $Q_1(T, N, B)^N$ jest sumą statystyczną jednego spinu, którą łatwo znaleźć

$$Q_1(T, N, B) = \sum_{s=\pm 1} e^{-\beta \mu B s} = e^{-\beta \mu B} + e^{\beta \mu B} = 2 \cosh(\beta \mu B). \quad (54)$$

Stąd otrzymujemy

$$Q_N(T, N, B) = (2 \cosh(\beta \mu B))^N. \quad (55)$$

Korzystając ze znanych relacji termodynamicznych otrzymujemy energię swobodną Hemholtza

$$F(T, N, B) = -kT \log Q_N = -NkT \log (2 \cosh(\beta \mu B)), \quad (56)$$

a także energię wewnętrzną

$$E(T, N, B) = -\frac{\partial \log Q_N}{\partial \beta} = -N\mu B \tanh(\beta\mu B). \quad (57)$$

Widać, że energia wewnętrzna $E \rightarrow 0$ gdy $T \rightarrow \infty$.

Ciepło właściwe

$$C(T, N, B) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_B = kN(\beta\mu B)^2 \operatorname{sech}^2(\beta\mu B). \quad (58)$$

Policzmy entropię, którą otrzymamy przy pomocy energii swobodnej Helmholtza

$$S(T, N, B) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{B,N} = -Nk \log(2 \cosh(\beta\mu B)) + NT\mu B \tanh(\beta\mu B). \quad (59)$$

Magnetyzację układu M definiuje się jako

$$M = \mu \sum_{i=1}^N \bar{s}_i \quad (60)$$

Magnetyzację układu M możemy znaleźć zapisując energię wewnętrzną jako:

$$E = -MB. \quad (61)$$

Suma statystyczna przybiera wtedy postać

$$Q_N = \sum_i e^{\beta M_i B}, \quad (62)$$

gdzie M_i jest magnetyzacją mikrostanu "i".

$$\frac{\partial Q_N}{\partial B} = \sum_i \beta M_i e^{\beta M_i B}, \quad (63)$$

stąd średnia magnetyzacja układu wynosi:

$$M = \frac{1}{Q_N} \sum_i M_i e^{\beta M_i B} = \frac{1}{\beta Q_N} \frac{\partial Q}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Q_N}{\partial B} \quad (64)$$

Podstawiając do powyższego wzoru wyrażenie na energię Helmholtza $F = -kT \log Q_N$, otrzymujemy ostateczny wzór na magnetyzację

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B}, \quad (65)$$

skąd łatwo otrzymać:

$$M = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{kT}\right) \quad (66)$$

Na końcu dokonajmy porównania z wynikami z poprzedniego zadania, w którym użyliśmy układu mikrokanonicznego. Otrzymaliśmy takie same wyniki i potwierdziliśmy tym samym równoważność zespołów statystycznych.

Zadanie 6.2.2 - Krzysztof Dębowski

Klasyczny gaz doskonały cząsteczek dwuatomowych.

Dla klasycznego gazu doskonałego cząsteczek dwuatomowych wyznaczyć i przedyskutować: a) energię swobodną Helmholtza F , b) ciepło właściwe przy stałej objętości c_v , c) ciśnienie p i równanie stanu $p(T, V)$.

Rozwiązanie:

Rozważmy model składający się z dwóch atomów o masach m_1 i m_2 połączonych nieważkim sztywnym prętem o długości L . Będzie to model naszej cząsteczki.

Hamiltonian całego układu H wynosi

$$H = \sum_i^N H_i, \quad (67)$$

gdzie H_i jest hamiltonianem i -tej cząsteczki.

Korzystając ze znanych wyników mechaniki klasycznej dla ciała sztywnego, wiemy, że Lagranżjan takiego pojedynczego układu jest postaci

$$L_i = \frac{M\dot{\vec{\mathbf{R}}}_i^2}{2} + \frac{1}{2}I(\dot{\Theta}_i^2 + \dot{\phi}_i^2 \sin^2(\Theta_i)), \quad (68)$$

gdzie $M = m_1 + m_2$ jest masą układu, moment bezwładności $I = m_1 l_1^2 + m_2 l_2^2$, a l_1, l_2 są odpowiednio odległościami pierwszego i drugiego atomu od środka masy. $\vec{\mathbf{R}}$ jest położeniem środka masy cząsteczki. Lagranżjan zapisany jest we współrzędnych sferycznych, w których wektory wodzące atomów $\vec{\mathbf{r}}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ i $\vec{\mathbf{r}}_2 = (x_2, y_2, z_2)$

$$\begin{aligned} x_1 &= l_1 \sin \Theta \cos \phi & x_2 &= l_2 \sin \Theta \cos \phi, \\ y_1 &= l_1 \sin \Theta \sin \phi & y_2 &= l_2 \sin \Theta \sin \phi, \\ z_1 &= l_1 \cos \Theta & z_2 &= l_2 \cos \Theta. \end{aligned} \quad (69)$$

Nowymi zmiennymi opisującymi względne położenie cząstek są teraz Θ oraz ϕ . Znajdźmy pędy kanonicznie sprzężone

$$\begin{aligned} p_{\dot{\vec{\mathbf{R}}}} &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{\mathbf{R}}}} = M\dot{\vec{\mathbf{R}}}, \\ p_{\dot{\Theta}} &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\Theta}} = I\dot{\Theta}, \\ p_{\dot{\phi}} &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = I\dot{\phi} \sin^2 \Theta. \end{aligned} \quad (70)$$

Ponieważ $\vec{\mathbf{R}} = (X, Y, Z)$, to mamy jeszcze

$$\begin{aligned} M\dot{X} &= p_X, \\ M\dot{Y} &= p_Y, \\ M\dot{Z} &= p_Z. \end{aligned} \quad (71)$$

Warto zwrócić uwagę, że liczba stopni swobody układu (X, Y, Z, Θ, ϕ) wynosi 5.

Przy pomocy transformaty Legendre'a możemy znaleźć hamiltonian H_i pojedynczej cząsteczki

$$H_i = \frac{1}{2M}(p_{X,i}^2 + p_{Y,i}^2 + p_{Z,i}^2) + \frac{p_{\Theta,i}^2}{2I} + \frac{p_{\phi,i}^2}{2I \sin^2 \Theta_i}. \quad (72)$$

Teraz jesteśmy w stanie zapisać sumę statystyczną

$$\begin{aligned} Q(T, V, N) &= \frac{1}{N! h^{5N}} \int \dots \int dX_1 dY_1 dZ_1 d\Theta_1 d\phi_1 \dots dX_N dY_N dZ_N d\Theta_N d\phi_N \\ &\quad \times \int \dots \int dp_{X,1} dp_{Y,1} dp_{Z,1} dp_{\Theta,1} dp_{\phi,1} \dots dp_{X,N} dp_{Y,N} dp_{Z,N} dp_{\Theta,N} dp_{\phi,N} \\ &\quad \times \exp \left(-\beta \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2M} \vec{p}_i^2 + \frac{p_{\Theta,i}^2}{2I} + \frac{p_{\phi,i}^2}{2I \sin^2 \Theta_i} \right) \right] \right), \quad (73) \\ &= \frac{1}{N! h^{5N}} \prod_{i=1}^N \int dX_i \int dY_i \int dZ_i \int d\Theta_i \int d\phi_i \int dP_{X,i} \int dP_{Y,i} \int dP_{Z,i} \int dP_{\Theta,i} \int dP_{\phi,i} \\ &\quad \times \exp \left(-\beta \left(\frac{1}{2M} \vec{p}_i^2 + \frac{p_{\Theta,i}^2}{2I} + \frac{p_{\phi,i}^2}{2I \sin^2 \Theta_i} \right) \right) \end{aligned}$$

przy czym warto wspomnieć, że całkowanie po Θ przebiega od 0 do 2π , po ϕ od 0 do π a po $\vec{\mathbf{R}}$ po całej objętości V . Łatwo obliczyć ten iloczyn całek

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^5} (2\pi k_B T M)^{3/2} (2\pi k_B T I)^{1/2} 4\pi \right)^N. \quad (74)$$

Dla czytelności wprowadźmy następujące oznaczenia

$$\lambda_M = \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}}, \quad \lambda_I = \frac{h}{\sqrt{2\pi I k_B T}}. \quad (75)$$

Teraz $Q(T, V, N)$ można przepisać jako

$$Q(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{4\pi}{\lambda_M^3 \lambda_I^2} \right)^N \quad (76)$$

a) Energię swobodną Helmholtza można policzyć przy pomocy sumy statystycznej

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -k_B T \log Q(T, V, N) = -k_B T \log \left(\frac{(4\pi N)^N}{N! (\lambda_M^3 \lambda_I^2)^N} \right) \\ &= -k_B T \left(N \log(4\pi V) - \log N! - N \log(\lambda_M^3 \lambda_I^2) \right) \\ &\approx -k_B T \left(N \log(4\pi V) - N \log N + N - N \log(\lambda_M^3 \lambda_I^2) \right) \\ &= -k_B T N \left(\log(4\pi V) - \log N + 1 - \log(\lambda_M^3 \lambda_I^2) \right) \\ &= -k_B T N \left(\log \left(\frac{4\pi V e}{N \lambda_M^3 \lambda_I^2} \right) \right), \end{aligned} \quad (77)$$

gdzie użyliśmy przybliżenia Stirlinga.

b) Ciepło właściwe przy stałej objętości można policzyć ze znanej definicji

$$c_v = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (78)$$

ponieważ

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (79)$$

to

$$c_v = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}. \quad (80)$$

Stąd otrzymujemy

$$c_v = \frac{5}{2} k_B. \quad (81)$$

Wynik ten jest zgodny ze znanym wzorem $c_v = f k_B / 2$, gdzie f to liczba stopni swobody układu, która w naszym przypadku wynosi 5.

c) Ciśnienie spełnia relację termodynamiczną

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{k_B N T}{V}. \quad (82)$$

Otrzymujemy więc takie samo ciśnienie, a więc także i równanie stanu jak dla jednoatomowego gazu doskonałego.

Zadanie 6.3.1 - Martyna Terelak

Z fundamentalnej relacji dla energii swobodnej Helmholtza $dF = -SdT - pdV$ wyprowadzić odpowiednie relacje Maxwella. (Wersja rozszerzona zadania - pozostałe relacje Maxwella)

Rozwiązanie:

Wyjdźmy najpierw od fundamentalnej relacji

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV. \quad (83)$$

Energia wewnętrzna U jest **potencjałem termodynamicznym**, tj wielkością, za pomocą której opisać można termodynamiczny stan układu. Wprowadźmy również pojęcie **zmiennej naturalnej**. Nazywamy tak zmienne potencjału termodynamicznego, które pozostają stałe w interesujących nas procesach, przez co również sam potencjał pozostaje stały. W przypadku energii wewnętrznej zmiennymi naturalnymi są entropia S (ponieważ korzystamy z II prawa termodynamiki, czyli $\delta Q = TdS$) oraz objętość V (z definicji pracy wykonanej na układzie $\delta W = -PdV$). Energia wewnętrzna jest zachowana, kiedy $dU = 0$, a tym samym oba dS i dV muszą zniknąć.

Przypomnijmy teraz definicję różniczki zupełnej z funkcji $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n. \quad (84)$$

W kontekście termodynamiki będą nas interesować pochodne cząstkowe funkcji f po jednej zmiennej przy stałej innej zmiennej, tzn. np. dla $f(x_1, x_2)$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1}.$$

Gdy powyższą postać pochodnych wstawimy do definicji (84), to otrzymujemy

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1} dx_2. \quad (85)$$

Możemy przepisać formę (83) za pomocą (85), przyjmując $x_1 \equiv S$, $x_2 \equiv V$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV = TdS - PdV. \quad (86)$$

Następnie porównajmy współczynniki stojące po obu stronach (86) przy różniczkach zmiennych naturalnych dS i dV :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad (87)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \quad (88)$$

Zajmijmy się pierwszą z powyższych równości. Zróżniczkujemy obie jej strony po V przy stałej entropii S :

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

Ponieważ możemy zmieniać kolejność różniczkowania, lewą stronę tego równania można zapisać jako $\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V U$, czyli

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V U = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

Teraz zróżniczkujemy drugie z równań (87) po S przy stałej objętości V . Analicznie do poprzedniej procedury, możemy od razu zapisać

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V U = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

Porównajmy następnie oba wyrażenia równe $\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V U$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \quad (89)$$

W ten sposób otrzymaliśmy pierwszą z **termodynamicznych relacji Maxwella**.

Wykonajmy analogiczne obliczenia dla kolejnych trzech potencjałów termodynamicznych.

- **Entalpia** $H = U + pV$, której różniczka ma postać

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP. \quad (90)$$

Naturalnymi zmiennymi entalpii są entropia S i ciśnienie P , a zatem

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP = TdS + VdP,$$

co daje

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad (91)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (92)$$

Delaj powtarzamy czynności, które wykonaliśmy dla energii wewnętrznej:

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_P H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S,$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_P H = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P,$$

co ostatecznie pozwala nam zapisać relację Maxwella dla entalpii:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (93)$$

- **Energia swobodna Helmholtza** $F = U - TS$, której różniczka ma postać:

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT. \quad (94)$$

Naturalne zmienne to w tym przypadku objętość V i temperatura T . Stąd:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT = -PdV - SdT,$$

a następnie

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad (95)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (96)$$

Znowu wykonujemy różniczkowanie po odpowiednich zmiennych:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V F = \left(\frac{\partial -P}{\partial T}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V F = \left(\frac{\partial - S}{\partial V}\right)_T.$$

Relacja Maxwella dla energii swobodnej Helmholtza ma zatem postać:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (97)$$

- **Energia swobodna Gibbsa** $G = H - TS$, której różniczka to:

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT. \quad (98)$$

Zmiennymi naturalnymi są ciśnienie P oraz temperatura T , toteż:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT = VdP - SdT,$$

zatem

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad (99)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S. \quad (100)$$

Przez odpowiednie różniczkowanie otrzymujemy następnie:

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P G = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P G = \left(\frac{\partial - S}{\partial P}\right)_T$$

i ostatecznie zapisujemy relację Maxwella dla energii swobodnej Gibbsa:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial - S}{\partial P}\right)_T \quad (101)$$

Otrzymaliśmy w ten sposób cztery relacje Maxwella wynikające z czterech potencjałów termodynamicznych ((89), (93), (97), (101)). Są one o tyle istotne fizycznie, że pozwalają na zmianę wielkości szukanych, ale nie mirzalnych w danym układzie, na inne wielkości, np. w sytuacji, kiedy chcemy zbadać $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$, możemy posłużyć się równaniem (101) i w zamian zmierzyć $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

Zadanie 7.2.1 - Andrzej Chrostowski

Rozkład Maxwella; charakterystyka - Znaleźć prędkość typową (najbardziej prawdopodobną), prędkość średnią, średnią prędkość kwadratową i dyspersję dla rozkładu Maxwella. Oszacować te wielkości dla cząsteczek tlenu w warunkach normalnych.

Rozwiązanie

Rozkład Maxwella opisuje rozkład prędkości cząstek dla nieoddziałującego, swobodnego gazu doskonałego. Podstawowa forma rozkładu Maxwella ma postać

$$f(\vec{v}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right), \quad (102)$$

gdzie m jest masą cząsteczki, k_B stałą Boltzmanna, T temperaturą oraz $\vec{v}$ wektorem prędkości.

Czasami wzór ten przedstawia się zmieniając zmienne na współrzędne sferyczne dla prędkości. Rozkład przyjmuje wtedy postać

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right), \quad (103)$$

gdzie v jest teraz modulem prędkości, a wkład $4\pi v^2$ wynika z zamiany zmiennych.

Prędkość najbardziej prawdopodobną (zwana także typową) możemy obliczyć wyznaczając ekstremum rozkładu Maxwella. W tym przypadku łatwiej będzie skorzystać z wzoru 103.

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v} = 0 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left[2v - \frac{mv^3}{k_B T}\right] \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right). \quad (104)$$

Rozwiązaniem tego równania jest

$$v = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (105)$$

Pamiętać należy, że jest to wzór na moduł prędkości.

Średnią prędkość oraz średnią prędkość kwadratową możemy policzyć obliczając n -ty moment i następnie wyznaczając wielkość dla $n = 1$ oraz $n = 2$.

$$\langle v^n \rangle = \int_0^\infty v^n f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^{n+2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (106)$$

Korzystając z podstawienia $u = v^2$ otrzymujemy

$$\langle v^n \rangle = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty u^{\frac{n+1}{2}} \exp\left(-\frac{mu}{2k_B T}\right) du. \quad (107)$$

Całka ta przypomina definicję funkcji Γ , żeby to zobaczyć należy zastosować podstawienie $x = \frac{mu}{2k_B T}$.

$$\langle v^n \rangle = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{n+3}{2}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) \quad (108)$$

Dla $n = 1$ dostajemy średnią prędkość

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (109)$$

natomiast dla $n = 2$ średnią prędkość kwadratową:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (110)$$

Porównując współczynniki zauważamy, że prędkość najbardziej prawdopodobna zawsze przyjmuje najmniejszą wartość, następnie jest średnia prędkość i w końcu średnia prędkość kwadratowa.

Policzmy jeszcze rozrzut (dyspersję) prędkości. Zgodnie z definicją dyspersja dana jest wzorem

$$\Delta_v = \sqrt{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m} - \frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{3\pi - 8}{\pi} \frac{k_B T}{m}}. \quad (111)$$

Warunki normalne dla obliczeń termodynamicznych zachodzą dla temperatury $300K$. Stała Boltzmanna $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$, natomiast masa atomu tlenu to $16u$, gdzie $1u = 0,166 \cdot 10^{-27} kg$. Korzystając z tych wielkości możemy oszacować prędkość typową, średnią oraz średnią kwadratową, a także dyspersję dla atomu tlenu:

$$v_{typowa} \approx 1765,6 \frac{m}{s}, \quad (112)$$

$$\langle v \rangle \approx 1992,3 \frac{m}{s}, \quad (113)$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 2162,4 \frac{m}{s}, \quad (114)$$

$$\Delta_v \approx 840,8 \frac{m}{s}. \quad (115)$$

Jak można było przypuszczać patrząc na sam wzór na dyspersję, rozrzut prędkości jest znaczący. Widzimy także, że faktycznie zachodzi $v_{typowa} < \langle v \rangle < \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Zadanie 7.2.2 - Andrzej Chrostowski

Rozkład Maxwella; równanie stanu gazu doskonałego. W ramach teorii molekularnego chaosu, gdzie zakładamy, że cząstki poruszają się z przypadkowymi prędkościami opisanymi rozkładem Maxwella, wyprowadzić wzór na ciśnienie takiego gazu i sprawdzić równanie stanu dla gazu doskonałego.

Rozwiązanie

Zacznijmy od przypomnienia czym tak naprawdę jest ciśnienie. Ciśnienie zgodnie z definicją to siła działająca prostopadle do pewnej powierzchni podzielona przez tę powierzchnię, zapisujemy to jako

$$p = \frac{F_n}{S}, \quad (116)$$

gdzie S jest powierzchnią, natomiast $F_n = \vec{F} \cdot \vec{n}$, gdzie $\vec{n}$ jest wektorem normalnym powierzchni.

Gdy cząstka uderza o ścianę naczynia dochodzi do jej odbicia. Dla uproszczenia założmy, że wektor normalny powierzchni przyjmujemy jako oś x (zawsze możemy tak zrobić - możemy obrócić nasz układ odniesienia). W wyniku odbicia dojdzie do zmiany pędu cząstki wzdłuż osi x . Pamiętając definicję siły

$$F_{n,1} = \frac{\Delta p_x}{\Delta t}, \quad (117)$$

gdzie $F_{n,1}$ oznacza siłę normalną do powierzchni dla jednej cząstki.

Prędkość cząstki wzdłuż osi x po odbiciu zmienia się z v_x na $-v_x$, co powoduje zmianę pędu równą $\Delta p_x = 2mv_x$. Podsumowując: ciśnienie wywierane na powierzchnię S przez cząstkę o masie m i prędkości v_x wynosi

$$p_1 = \frac{2mv_x}{S\Delta t}. \quad (118)$$

Żeby obliczyć ciśnienie wywierane na ściankę przez wiele cząstek musimy uwzględnić rozkład Maxwella prędkości oraz odległość cząstek do ścianki - cząstki które są odpowiednio daleko od ściany i nie mają wystarczająco dużej prędkości wzdłuż osi x nie będą w stanie do niej dotrzeć w czasie Δt i nie dadzą wkładu do całkowitego ciśnienia.

Z rozkładu Maxwella prędkości $f(\vec{v})$ podanej w poprzednim zadaniu (dzięki jego interpretacji jako prawdopodobieństwa znalezienia cząstki o danej prędkości) możemy obliczyć ile cząstek znajduje się w zakresie prędkości $[v_x, v_x + dv_x]$, mając początkowo N cząstek w układzie

$$N_x = N f(v_x) dv_x. \quad (119)$$

Musimy również uwzględnić wspomniany fakt, że nie wszystkie cząstki zdążą uderzyć o ściankę w czasie Δt . Innymi słowy, wyłącznie cząstki z pewnej objętości

$$V_x = S v_x \Delta t \quad (120)$$

dadzą wkład do ciśnienia. Łącząc powyższy wzór z wzorem na N_x otrzymujemy łączną liczbę cząstek o prędkości v_x dających wkład do ciśnienia jako

$$N_x \frac{V_x}{V} = \frac{N}{V} f(v_x) S v_x \Delta t dv_x. \quad (121)$$

Całkowite ciśnienie od cząstek o prędkości w przedziale $[v_x, v_x + dv_x]$ to

$$p_1 N_x \frac{V_x}{V} = \frac{2m v_x}{S \Delta t} N f(v_x) S v_x \Delta t dv_x = \frac{N}{V} f(v_x) 2m v_x^2 dv_x. \quad (122)$$

W celu otrzymania całkowitego ciśnienia wystarczy wyciągnąć powyższe równanie po wszystkich prędkościach

$$p = \int_0^\infty \frac{N}{V} f(v_x) 2m v_x^2 dv_x. \quad (123)$$

Należy zauważyć, że cząstki o ujemnych prędkościach oddalałyby się od ścianki, zatem nie należy po nich całkować.

Dla przypomnienia rozkład prędkości Maxwella, dla prędkości wzdłuż osi x dany jest przez

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right). \quad (124)$$

Całka na całkowite ciśnienie stanie się łatwiejsza do obliczenia, jeżeli zauważymy, że jest ona symetryczna, zatem zachodzi

$$\int_0^\infty \frac{N}{V} f(v_x) 2m v_x^2 dv_x = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty \frac{N}{V} f(v_x) 2m v_x^2 dv_x. \quad (125)$$

Ostatecznie wzór na całkowite ciśnienie dany jest wzorem

$$p = mn \frac{k_B T}{m} = n k_B T, \quad (126)$$

gdzie $n = \frac{N}{V}$.

Zauważmy, że mnożąc równanie na p stronami przez objętość otrzymujemy

$$pV = N k_B T, \quad (127)$$

co rozpoznajemy jako równanie gazu doskonałego.

Zadanie 7.2.3 - Martyna Terelak

Wzór barometryczny - Znaleźć wzór opisujący zmianę ciśnienia gazu doskonałego z wysokością, zakładając, że temperatura jest stała.

Rozwiązanie

Możemy zacząć od równania gazu doskonałego

$$PV = nRT.$$

Zapiszmy je w postaci molowej, w której $n = m/M$, gdzie m jest masą całkowitą gazu, a M jego masą molową:

$$\begin{aligned} PV &= \frac{m}{M}RT \\ P &= \frac{m}{V} \frac{RT}{M} = \rho \frac{RT}{M}. \end{aligned} \quad (128)$$

Przyjmujemy tutaj znaną, stałą gęstość gazu ρ . Ponadto, gdy przyjmiemy, że ciśnienie jest hydrostatyczne, możemy zapisać jego różniczkę w postaci

$$dP = -\rho g dh', \quad (129)$$

gdzie g jest przyspieszeniem grawitacyjnym, a h' - wysokością. Podzielmy ciśnienie (128) przez jego różniczkę (129):

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg dh'}{RT}.$$

Powyższe równanie całkujemy od powierzchni Ziemi ($h' = 0$) do wysokości $h' = h$:

$$P = P_0 \exp \left\{ - \int_0^h Mg \frac{dh'}{RT} \right\}.$$

Ponieważ temperatura T , masa molowa M i przyspieszenie ziemskie g są znane i stałe, powyższe równanie przyjmuje ostatecznie postać

$$P = P_0 \exp \left\{ - \frac{Mgh}{RT} \right\} \quad (130)$$

P_0 ma tutaj interpretację ciśnienia na poziomie gruntu, tj. $P(h' = 0)$. Aby zależność ciśnienia od wysokości była bardziej widoczna, możemy równanie (130) zapisać w postaci, w której w eksponencie znajdzie się stosunek wysokości:

$$P(h) = P_0 \exp \left\{ \frac{-h}{h_C} \right\},$$

lub równoważnie

$$\frac{P(h)}{P_0} = \exp \left\{ \frac{-h}{h_C} \right\},$$

gdzie h_C jest *wysokością charakterystyczną* wyrażoną stosunkiem stałych M , g i R oraz stałej temperatury T :

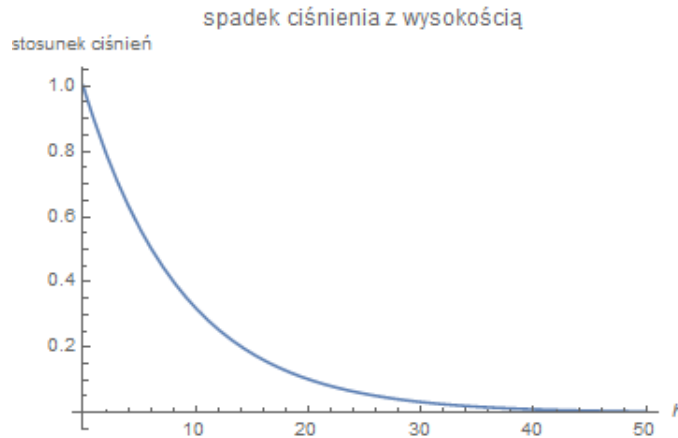
$$h_C = \frac{RT}{Mg}.$$

Wysokość h_C oznacza poziom, na którym ciśnienie atmosferyczne maleje $e-1$ -krotnie. Obliczmy ją w następujących warunkach:

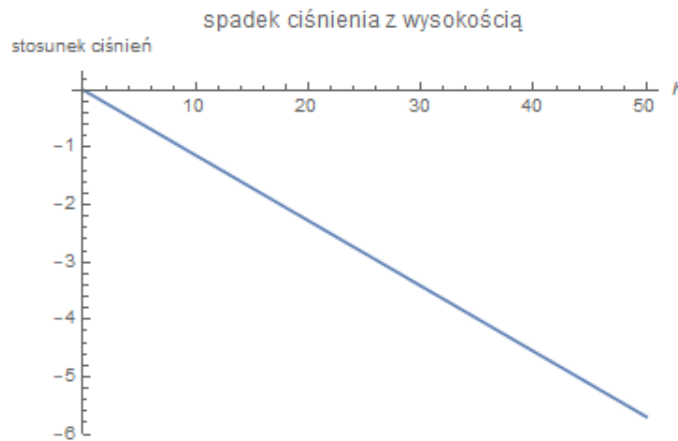
- przyjmijmy, że atmosfera składa się z azotu o masie molowej $M = 28$,
- stała temperatura wynosi 290 K, a co za tym idzie $RT = 8,31415 \cdot 290 \approx 2,41 \cdot 10^3 \frac{J}{mol}$,
- przyspieszenie grawitacyjne wynosi $g = 9,81 \frac{m}{s^2}$.

Dokonujemy obliczeń:

$h_C = \frac{2,41 \cdot 10^3}{28 \cdot 9,81} \approx 8,78 \cdot 10^3 [m] = 8,78 [km]$. Spadek ciśnienia wraz ze wzrostem wysokości obrazują wykresy 2 i 3 (w skali logarytmicznej).



Rysunek 2: Wykres zależności P/P_0 od h



Rysunek 3: Wykres zależności P/P_0 od h w skali logarytmicznej

Należy pamiętać, że powyższe rozważania są jedynie przybliżeniem. W rzeczywistości atmosfera nie pozostaje w stanie równowagi; występują procesy meteorologiczne, takie jak formacje chmur, przyjmowanie ciepła z gleby, ruchy powietrza, etc. Ponadto, nie wzięliśmy w obliczeniach pod uwagę faktu, iż powietrze nie składa się z samego azotu.

Zadanie 9.3.2 - Martyna Terelak

Stała Słoneczna wynosi 1360 J/sm^2 i opisuje ilość na jednostkę powierzchni i jednostkę czasu docierającej do Ziemi energii ze Słońca. Odległość Ziemia-Słońce wynosi $d = 1,3 \cdot 10^8 \text{ m}$, a promień Słońca wynosi $R_S = 7 \cdot 10^8 \text{ m}$. Wyznaczyć moc Słońca i jego temperaturę.

Rozwiązanie

Możemy potraktować promieniowanie Słońca jak promieniowanie ciała doskonale czarnego, a więc wykorzystać prawo Stefana-Boltzmanna. Dla ciała o promieniu R i temperaturze efektywnej T , strumień energii wypromieniowany z jednostki powierzchni tego ciała wynosi

$$\Phi = 4\pi R^2 \sigma T^4, \quad (131)$$

gdzie σ jest stałą Stefana Boltzmanna równą w przybliżeniu $5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$.

Stała słoneczna opisuje ilość energii docierającej do powierzchni Ziemi ze Słońca, z kolei strumień energii Φ opisuje energię docierającą do sfery znajdującej się w infinitezymalnej odległości od powierzchni Słońca. Żeby móc wstawić do wzoru (131) stałą słoneczną musimy więc odpowiednio ją przekształcić. Natężenie promieniowania docierające ze źródła do sfery o promieniu d (a więc do powierzchni Ziemi) łączy się ze strumieniem energii następującym wzorem:

$$I = \frac{\Phi}{4\pi d^2}.$$

Wzór ów możemy przekształcić, aby otrzymać wyrażenie opisujące Φ :

$$\Phi = I \cdot 4\pi d^2. \quad (132)$$

Strumień energii ma wymiar $\text{W/m}^2 \cdot \text{m}^2 = \text{W}$, a więc jest tożsamy z **mocą**. Wyrażenie (132) podstawmy teraz do (131):

$$I \cdot 4\pi d^2 = 4\pi R^2 \sigma T^4.$$

Po prostych przekształceniach otrzymujemy wzór

$$T = \left[\frac{I \cdot 4\pi d^2}{4\pi R^2 \sigma} \right]^{1/4}, \quad (133)$$

do którego należy jedynie podstawić liczbowe wartości zmiennych. Wartość temperatury powierzchni Słońca wyznaczona na podstawie stałej słonecznej wynosi więc $T \approx 5600 \text{ K}$.

Zadanie 12.2.1 - Andrzej Chrostowski

Klasyczny gaz doskonały w wielkim zespole kanonicznym. Dla klasycznego gazu doskonałego w dużym zespole kanonicznym pokazać, że:

1. $\bar{N} = -\beta\Phi(T, V, \mu)$, gdzie $\bar{N} = \langle N \rangle$ jest średnią liczbą cząstek, $\Phi(T, V, \mu)$ jest wielkim potencjałem termodynamicznym;
2. prawdopodobieństwo znalezienia dokładnie N cząstek wynosi $P(N) = \exp(-\bar{N})\bar{N}^N/N!$ (rozkład Poissona).

Rozwiązanie

Wielki zespół kanoniczny to taki, w którym dopuszczamy wymianę energii oraz cząstek z otoczeniem. Zakładamy, że w takim układzie temperatura T oraz potencjał chemiczny μ są stałe. W tym zespole rozkład prawdopodobieństwa wystąpienia danego mikrostanu Ω dany jest przez

$$P(\Omega) = \frac{\exp(-\beta E(\Omega) + \beta\mu N(\Omega))}{\Xi(\beta, \mu)}, \quad (134)$$

gdzie $\Xi(\beta, \mu)$ jest wielką sumą statystyczną, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ i normuje prawdopodobieństwo

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{\Omega} \exp(-\beta E(\Omega) + \beta\mu N(\Omega)). \quad (135)$$

Dla klasycznego gazu doskonałego energią całkowitą jest energia kinetyczna, którą musimy wycałkować po całej przestrzeni fazowej. W zadaniu Ξ przyjmuje więc postać

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}x \int d^{3N}p \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right). \quad (136)$$

Korzystając z separowalności całek możemy dojść do postaci

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (z_1 \exp(\beta\mu))^N, \quad (137)$$

gdzie $z_1 = \frac{V}{h^3} \int d^3p \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right)$ z $V = \int d^3x$. Końcowo $z_1 = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$.

Zauważmy, że (137) jest rozwinięciem funkcji $\exp(z_1 \exp(\beta\mu))$, zatem

$$\Xi(\beta, \mu) = \exp(z_1 \exp(\beta\mu)). \quad (138)$$

Często z_1 zapisuje się jako $z_1 = \frac{V}{\lambda^3}$, gdzie $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ jest zwane długością charakterystyczną.

Wielki potencjał termodynamiczny $\Phi(T, V, \mu)$ zdefiniowany jest jako

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (139)$$

Średnia liczba cząstek zgodnie z definicją to

$$\bar{N} = \sum_{\Omega} N(\Omega) P(\Omega). \quad (140)$$

Zauważmy, że gdyby zróżniczkować $\Xi(\beta, \mu)$ po $\beta\mu$ dostalibyśmy

$$\frac{\partial \Xi(\beta, \mu)}{\partial \beta\mu} = \sum_{\Omega} N(\Omega) \exp(-\beta E(\Omega) + \beta\mu N(\Omega)), \quad (141)$$

co podzielone przez $\Xi(\beta, \mu)$ byłyby identyczne z definicję $\bar{N}$. Zatem

$$\bar{N} = \frac{1}{\Xi(\beta, \mu)} \frac{\partial \Xi(\beta, \mu)}{\partial \beta \mu}. \quad (142)$$

Korzystając z faktu, że $\frac{\partial \ln(f(x))}{\partial x} = \frac{1}{f(x)} \frac{\partial f(x)}{\partial x}$ dostajemy

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi(\beta, \mu)}{\partial \mu} = - \left(\frac{\partial \Phi(T, V, \mu)}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \quad (143)$$

Ponieważ zachodzi

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \Phi(T, V, \mu)}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial k_B T z_1 \exp(\beta \mu)}{\partial \mu} \right)_{T, V} = z_1 \exp(\beta \mu) = -\beta \Phi(T, V, \mu), \quad (144)$$

zatem równanie z pierwszego punktu zostało udowodnione.

Żeby wykazać drugi podpunkt zauważmy wpierw, że (135) to tak naprawdę suma nieunormowanych prawdopodobieństw wystąpienia mikrostanu Ω . Z (137) widzimy także, że sumę tę można zapisać jako sumę po danej liczbie cząstek. Oznacza to, że prawdopodobieństwo wystąpienia mikrostanu z N cząstkami dane jest przez

$$P(N) = \frac{1}{\Xi(\beta, \mu) N!} (z_1 \exp(\beta \mu))^N. \quad (145)$$

Pamiętając, że $\bar{N} = z_1 \exp(\beta \mu)$ powyższe równanie możemy zapisać jako

$$P(N) = \frac{1}{\Xi(\beta, \mu) N!} \bar{N}^N. \quad (146)$$

Ostatecznie, zauważając że $\Xi(\beta, \mu) = \exp(\bar{N})$ dostajemy

$$P(N) = \exp(-\bar{N}) \frac{\bar{N}^N}{N!}, \quad (147)$$

co jest rozkładem Poissona i kończy dowód.

Zadanie 12.2.2 - Andrzej Chrostowski

Klasyczny gaz doskonały w wielkim zespole kanonicznym. Wyprowadzić związek pomiędzy gęstością cząstek przy powierzchni ziemi i gęstością cząstek na wysokości H korzystając jawnie z sumy statystycznej w wielkim zespole kanonicznym i tego, że w warunkach równowagi potencjał chemiczny na wysokości H jest równy potencjałowi przy powierzchni ziemi. Potencjał pola grawitacyjnego przyjąć w postaci $U = mgz$. Wyprowadzić (wypisać) wzór barometryczny dla ciśnienia. (W zadaniu koncentrujemy się na znalezieniu sumy statystycznej dla cząstek klasycznego gazu doskonałego w pudle sześciennym o bokach długości L w polu grawitacyjnym i będącym na wysokości H .)

Rozwiązanie

Energia pojedynczej cząstki musi teraz uwzględnić wkład od pola grawitacyjnego oraz wkład kinetyczny i dana jest przez

$$H_1 = \frac{p^2}{2m} + mgz. \quad (148)$$

W wielkiej sumie statystycznej musimy wysumować po wszystkich mikrostanach. Podobnie jak w poprzednim zadaniu oznacza to wycałkowanie energii po całej przestrzeni fazowej. Otrzymujemy wówczas wzór

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}x \int d^{3N}p \exp\left(-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + mgz\right)\right). \quad (149)$$

Do obliczeń wygodniej będzie obliczyć wkład od pojedynczej cząstki

$$z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3x \int d^3p \exp\left(-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + mgz\right)\right), \quad (150)$$

wówczas

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) \frac{z_1^N}{N!}$$

Całkę po pędach możemy obliczyć niezależnie od całki po położeniach dzięki separowalności. Podobnie całkę po dx oraz po dy , jako że funkcja pod całką nie zależy od tych współrzędnych. Jako rozważaną objętość przyjmijmy sześcian położony na powierzchni ziemi o długości boku L . Otrzymujemy wtedy

$$z_1 = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} L^2 \int_0^L dz \exp(-\beta mgz). \quad (151)$$

Obliczając całkę dostajemy

$$z_1 = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} L^2 (1 - \exp(-\beta mgL)) \frac{k_B T}{mg}. \quad (152)$$

Dla ułatwienia dalszych zapisów wprowadźmy długość charakterystyczną $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ oraz oznaczmy dla wygody $L_T = \frac{k_B T}{mg}$ i wtedy

$$z_1 = \frac{L^2}{\lambda^3} L_T \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right)\right). \quad (153)$$

Korzystając z własności $\exp(\beta\mu N) = \exp(\beta\mu)^N$ i z rozwinięcia funkcji $\exp(x) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{x^N}{N!}$ dostajemy wyrażenie na wielką sumę statystyczną

$$\Xi(\beta, \mu) = \exp\left(\exp(\beta\mu) \frac{L^2}{\lambda^3} L_T \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right)\right)\right). \quad (154)$$

Możemy teraz obliczyć wielki potencjał kanoniczny $\Phi = -k_B T \ln \Xi$, a następnie obliczyć ciśnienie na powierzchni ziemi ze wzoru

$$p = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T, \mu}. \quad (155)$$

W naszym przypadku $V = L^3$, zatem zmieniając zmienne otrzymujemy

$$p = -\left(\frac{1}{3L^2} \frac{\partial \Phi}{\partial L}\right)_{T, \mu}. \quad (156)$$

Wielki potencjał kanoniczny dany jest jako

$$\Phi = k_B T \exp(\beta\mu) \frac{L^2}{\lambda^3} L_T \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right) \right).$$

Zatem ciśnienie na powierzchni ziemi wynosi

$$p(H=0) = \frac{k_B T}{\lambda^3} \exp(\beta\mu) \left(\frac{2L_T}{3L} \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right) \right) + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right) \right). \quad (157)$$

Przejście na wysokość H polega na zmienieniu granicy całkowania we wzorze 151 z $\int_0^L dz$ do $\int_H^{L+H} dz$, lub równoważnie na zmodyfikowaniu potencjału $U = mgz$ na $U = mg(z+H)$. Wielka suma statystyczna będzie miała teraz postać

$$\Xi(\beta, \mu) = \exp \left(\exp(\beta\mu) \frac{L^2}{\lambda^3} L_T \exp\left(-\frac{H}{L_T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right) \right) \right). \quad (158)$$

Zmiana wzoru na ciśnienie będzie zatem niewielka - różnica będzie w dodatkowym współczynniku $\exp\left(-\frac{H}{L_T}\right)$ przed nawiasem, tj.

$$p(H) = \frac{k_B T}{\lambda^3} \exp(\beta\mu) \exp\left(-\frac{H}{L_T}\right) \left(\frac{2L_T}{3L} \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right) \right) + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right) \right). \quad (159)$$

Zauważmy, że wraz ze wzrostem wysokości H współczynnik $\exp\left(-\frac{H}{L_T}\right)$ będzie malał i w szczególności w granicy $H \rightarrow \infty$ będzie dążył do zera, czego byśmy oczekiwali, jako że przez nieskończoną odległość mielibyśmy tutaj na myśli próżnię kosmiczną dla której ciśnienie dąży do zera. Dla $H \rightarrow 0$ otrzymujemy ciśnienie przy powierzchni ziemi.

Możemy także wyznaczyć średnią liczbę cząstek na danej wysokości ze wzoru

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (160)$$

Przy powierzchni ziemi dostajemy wtedy

$$\bar{N}(H=0) = \exp\{\beta\mu\} \frac{L^2 L_T}{\lambda^3} \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{L_T}\right) \right), \quad (161)$$

natomiast na wysokości H mamy

$$\bar{N}(H) = \bar{N}(0) \exp(-\beta mgH). \quad (162)$$

Oznacza to, że im dalej jesteśmy od powierzchni ziemi tym mniej cząstek znajduje się na danej wysokości (powietrze staje się mniej gęste) i końcowo dotrzemy do próżni kosmicznej, w której liczba cząstek jest w przybliżeniu zerowa. Zauważmy także, że masa cząsteczek również wpływa na ich gęstość i cięższe cząstki będą bliżej powierzchni ziemi.

Zadanie 13.2.1 - Martyna Terelak

Rozkład FD i BE - pokazać, że średnie obsadzenie k -tego stanu wynosi $\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1}$ odpowiednio dla fermionów (+) i bozonów (-).

Rozwiązanie:

Rozkład Fermiego-Diraca można w prosty sposób wyprowadzić z wielkiego zespołu kanonicznego (możliwa wymiana cząsteczek z otoczeniem, stała temperatura i potencjał chemiczny). Zgodnie z regułą Pauliego, dwa fermiony nie mogą zajmować tego samego stanu. Jeśli pomyślimy o każdym dostępnym poziomie energetycznym jako o samodzielnym wielkim zespole kanonicznym, to łatwo wyobrazić sobie, że zespoły te mogą przyjmować tylko dwa mikrostanu: brak cząstki ($E = 0$) lub cząstka obecna ($E = \epsilon_k$). Suma statystyczna ma wtedy postać:

$$\begin{aligned} Z &= \exp\{0(\epsilon_k - \mu) \cdot \beta\} + \exp\{1(\epsilon_k - \mu) \cdot \beta\} = \\ &= 1 + \exp\{(\epsilon_k - \mu) \cdot \beta\}. \end{aligned} \quad (163)$$

Średnie obsadzenie k -tego stanu ma być więc opisane wyrażeniem:

$$\bar{n}_k = \beta \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1}. \quad (164)$$

W podobny sposób możemy wyprowadzić rozkład Bosego-Einsteina odnoszący się do bozonów. Kolejne stany energetyczne nadal oznaczamy przez ϵ_k , jednak tym razem w takim stanie może znajdować się więcej niż jedna cząstka. Jeśli energię ϵ_k będzie mieć N bozonów, to podukład taki mieć będzie energię $N\epsilon_k$. Otrzymujemy więc podobną do (163) postać sumy statystycznej:

$$Z = \sum_N \exp\{((N(\epsilon_k - \mu) \cdot \beta))\}. \quad (165)$$

W przypadku suma miała tylko dwa elementy; dla bozonów jednak N może być dowolną liczbą całkowitą, więc sumę (165) możemy potraktować jak nieskończoną sumę geometryczną.

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp\{((N(\epsilon_k - \mu) \cdot \beta))\} = \sum_{N=0}^{\infty} [\exp\{((\epsilon_k - \mu) \cdot \beta)\}]^N = \\ &= \frac{1}{1 - \exp\{(\epsilon_k - \mu) \cdot \beta\}}. \end{aligned} \quad (166)$$

Ponownie skorzystamy z definicji średniego obsadzenia jako pochodnej cząstkowej sumy statystycznej po potencjale chemicznym aby otrzymać rozkład Bose'go-Einsteina:

$$\bar{n}_k = \beta \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}. \quad (167)$$

Zadanie spoza skryptu - gaz Tonksa - Krzysztof Dębowski

Jednowymiarowy gaz z nieskończonym oddziaływaniem między atomami (Tonks gas)
Znaleźć ciśnienie gazu Tonksa tj. jednowymiarowego gazu z nieskończonym odpychającym oddziaływaniem między sąsiednimi atomami. Porównać otrzymane wyniki z wynikami dla gazu doskonałego i gazu van der Waals.

Rozwiązanie:

Rozważmy jednowymiarowy gaz, w którym atomy mają określone położenia i zderzają się doskonale sprężysto t.j. oddziaływanie między nimi opisywane jest potencjałem

$$\Phi(x_i, x_j) = \begin{cases} 0 & \text{dla } |x_i - x_j| \geq \gamma \\ \infty & \text{dla } |x_i - x_j| < \gamma \end{cases}$$

gdzie x_k jest położeniem środka masy k -tego atomu. Możemy zatem interpretować układ jako gaz składający się z twardych kul o średnicy γ (w jednym wymiarze), które mają swobodę ruchu wzdłuż odcinka o długości L .

Hamiltonian układu ma postać

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi(|x_i - x_j|). \quad (168)$$

Problem najłatwiej jest rozwiązać w zespole kanonicznym. Warto jednak wcześniej zobaczyć jak wygląda wielkość

$$\exp(-\beta\Phi(x_i, x_j)) = \Theta(|x_i - x_j| - \gamma) = \begin{cases} 1 & \text{gdy } |x_i - x_j| \geq \gamma \\ 0 & \text{gdy } |x_i - x_j| < \gamma \end{cases} \quad (169)$$

Obliczając sumę kanoniczną należy "zapomnieć" o wyrazie $N!$, ponieważ cząstki w tym przypadku są rozróżnialne, mają ustalone położenie, a mogą jedynie zderzać się z sąsiednimi cząstkami.

Suma kanoniczna ma postać

$$Q(T, L, N) = \frac{1}{\lambda^N} \int_0^L dx_1 \int_0^L dx_2 \dots \int_0^L dx_N, \quad (170)$$

przy czym wyraz $\lambda^N = \sqrt{2\pi\hbar^2/k_B T m}$ pochodzi z całki po wszystkich pędach. Obliczenie powyższej sumy kanonicznej wymaga zauważenia, że położenie poszczególnego atomu x_j jest ustalone i ograniczone z lewej i prawej strony

$$Q(T, L, N) = \frac{1}{\lambda^N} \int_{\gamma/2}^{x_2-\gamma} dx_1 \int_{3\gamma/2}^{x_3-\gamma} dx_2 \dots \int_{N\gamma-\gamma/2}^{L-\gamma/2} dx_N. \quad (171)$$

Dokonując zamiany zmiennych:

$$X_j = x_j - \left(j - \frac{1}{2}\right)\gamma, \quad (172)$$

suma kanoniczna przybiera postać

$$Q(T, L, N) = \frac{1}{\lambda^N} \int_0^{X_2} dX_1 \int_0^{X_3} dX_2 \dots \int_0^{L-N\gamma} dX_N = \frac{(L - N\gamma)}{N!}. \quad (173)$$

Energia swobodna Helmholtza wynosi

$$\begin{aligned} F(T, L, N) &= -k_B T \log(Q) = -k_B T \log\left(\frac{1}{\lambda^N} (L - N\gamma)^N\right) \\ &= -k_B T \left(N \log\left(\frac{L - N\gamma}{\lambda}\right) - N \log(N) + N \right). \end{aligned} \quad (174)$$

Znając energię swobodną Helmholtza F , możemy teraz łatwo znaleźć ciśnienie gazu p

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T,N} = \frac{k_B T N}{L - Na} = \frac{k_B T}{L/N - a} = \frac{k_B T}{v - a}, \quad (175)$$

gdzie $v = L/N$.

Porównajmy otrzymany wzór ze znanymi równaniami stanu gazu idealnego i gazu van der Waalsa w jednym wymiarze:

1. gaz doskonały

$$p(T, v) = \frac{k_B T}{v}, \quad (176)$$

2. gaz van der Waalsa

$$p(T, v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (177)$$

Porównując wzory (175) i (176), możemy zauważyć, że gaz Tonksa jest opisywany równaniem stanu gazu idealnego, którego objętość L pomniejszona jest o objętość atomów $N\gamma$ (twardych kul)

$$pL = Nk_B T \quad \Rightarrow \quad pL_T = Nk_B T, \quad (178)$$

gdzie $L_T = L - N\gamma$.

Warto przypomnieć, że w przypadku gazu idealnego cząsteczki gazu traktujemy jak punkty materialne, a więc ich objętość jest zanedbywana.

Zadanie 14.2.1 - - Krzysztof Dębowski

Rozwinięcie nisko-temperaturowe Sommerfelda dla fermionów

Wyprowadzić rozwinięcie Sommerfelda na całkę z dowolnej funkcji $H(\epsilon)$ pomnożonej przez funkcję Fermiego-Diraca, tzn. pokazać, że w niskich temperaturach mamy:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\epsilon) f_{FD}(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon H(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{dH(\epsilon)}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon=\mu} + \frac{7}{360} \pi^4 (k_B T)^4 \frac{d^3 H(\epsilon)}{d\epsilon^3} \Big|_{\epsilon=\mu} + \dots \quad (179)$$

Rozwiązanie:

Wiemy, że funkcja Fermiego-Diraca jest postaci

$$f_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}}}, \quad (180)$$

gdzie μ jest potencjałem chemicznym.

Szukana wielkość to tak naprawdę wartość oczekiwana funkcji $H(\epsilon)$, która dana jest przez

$$\langle H(\epsilon) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} H(\epsilon) f_{FD}(\epsilon) d\epsilon. \quad (181)$$

Całkując przez części (181) dostajemy

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\epsilon) f_{FD}(\epsilon) d\epsilon = K(\infty) f_{FD}(\infty) - K(-\infty) f_{FD}(-\infty) - \int_{-\infty}^{\infty} K(\epsilon') \frac{df_{FD}(\epsilon')}{d\epsilon'} d\epsilon', \quad (182)$$

przy czym wprowadziliśmy funkcję $K(\epsilon)$ daną przez

$$K(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} H(\epsilon') d\epsilon'. \quad (183)$$

Ponieważ $f(\infty) = 0$ oraz $K(-\infty) = 0$, otrzymujemy

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\epsilon) f_{FD}(\epsilon) d\epsilon = - \int_{-\infty}^{\epsilon} K(\epsilon') \frac{df_{FD}(\epsilon')}{d\epsilon} d\epsilon'. \quad (184)$$

Interesuje nas sytuacja, w której temperatura układu jest mniejsza od energii Fermiego ϵ_F . Jeśli założymy także, że $H(\epsilon)$ jest w miarę wolno zmienna w regionie $\mathcal{O}(k_B T)$ wokół ϵ_F , to możemy dokonać rozwinięcia w szereg Taylora wokół punktu $\epsilon = \mu$

$$K(\epsilon) = K(\mu) + \frac{dK}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon=\mu} (\epsilon - \mu) + \frac{1}{2!} \frac{d^2 K}{d\epsilon^2} \Big|_{\epsilon=\mu} (\epsilon - \mu)^2 + \dots = K(\mu) + H(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2} \frac{dH}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon=\mu} (\epsilon - \mu)^2 + \dots \quad (185)$$

Możemy także policzyć pochodną funkcji Fermiego-Diraca

$$\frac{df_{FD}(\epsilon)}{d\epsilon} = - \frac{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right)}{k_B T \left(\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1\right)^2}. \quad (186)$$

Wstawiając (185) i (186) do (184), i całkując przez części otrzymamy szukane rozwinięcie Sommerfelda. W obliczeniach przydadzą się także poniższe całki

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} dx &= 1, & \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x e^x}{(1 + e^x)^2} dx &= 0, \\ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(1 + e^x)^2} dx &= \frac{\pi^2}{3}, & \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^3 e^x}{(1 + e^x)^2} dx &= 0, \\ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(1 + e^x)^2} dx &= \frac{7\pi^4}{15}, & \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^5 e^x}{(1 + e^x)^2} dx &= 0. \end{aligned} \quad (187)$$