

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ ΜΙΝΑ ΦΤΕ

Ιδανικό μονατομικό αέριο

Το παράδοξο του Gibbs

Ο απλός αρμονικός ταλαντωτής

Παραμαγνητισμός

Ιδανικό μονατομικό αέριο

Αέριο με N πανομοιότυπα μονατομικά μόρια μάζας m σε δοχείο με

όγκο V .
$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$$

(Τα $\vec{r}_i$ στον όγκο V).

Κλασικά:

$$Z' = \frac{1}{h_o^{3N}} \int e^{-\beta \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \right]} d^3r_1 \dots d^3r_N d^3p_1 \dots d^3p_N$$
$$Z' = \frac{1}{h_o^{3N}} \left(\prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} d^3p_i \right) \left(\int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \right)$$

- Έχουμε λοιπόν:

$$Z' = \frac{1}{h_o^{3N}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3 p \right]^N \left(\int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \right)$$

- ο υπολογισμός του δεύτερου
- όρου είναι πολύ δύσκολος
- Εάν όμως $U(\{\vec{r}_i\}) = 0$, (ιδανικό αέριο)

- τότε
$$Z' = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{h_o^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3 p \right]^N \cdot V^N = \zeta^N,$$

- όπου $\zeta \equiv \frac{V}{h_o^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3 p$ είναι η συνάρτηση επιμερισμού ενός μονατομικού μορίου

Προκύπτει λοιπόν $\ln Z' = N \ln \zeta$

Γνωρίζοντας ότι $\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-\frac{1}{2}}$, έχουμε:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3p = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\frac{\beta}{2m} p_x^2} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp_y e^{-\frac{\beta}{2m} p_y^2} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\frac{\beta}{2m} p_z^2} \right) \\ = \left(\frac{\pi 2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}$$

άρα $\zeta = \frac{V}{h_o^3} \left(\frac{\pi 2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}$ και $\ln \zeta = \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h_o^2} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta$

$$\ln Z' = N \ln \zeta = \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h_o^2} \right) \right]$$

Από την $\ln Z'$ υπολογίζουμε:

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z'}{\partial V} = \frac{N}{\beta V} \Rightarrow \bar{p} V = N k_B T \quad \bar{E} = -\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T = N \bar{\epsilon}$$

Θερμοχωρητικότητα: $C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \Big|_V = \frac{3}{2} N k_B$

Εντροπία: $S = k_B (\ln Z' + \beta \bar{E}) = N k_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right]$

$$\sigma \equiv \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h_o^2} \right) + \frac{3}{2}$$

Η έκφραση αυτή για την εντροπία δεν είναι σωστή!

Το παράδοξο του Gibbs

Τι συμβαίνει; Κατ' αρχήν ο υπολογισμός είναι κλασικός και άρα δεν ισχύει σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όπου απαιτείται να δούμε το πρόβλημα κβαντικά.

$$\text{Η } S = Nk_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] \text{ τείνει στο } -\infty, \text{ καθώς } T \rightarrow 0.$$

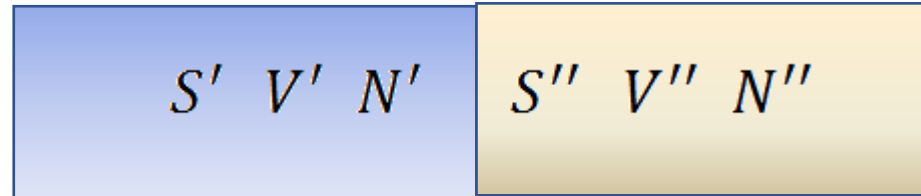
Αντιβαίνει τον 3^ο νόμο της θερμοδυναμικής, αλλά αυτό δεν είναι τόσο ανησυχητικό μια και η έκφραση για την S δεν ισχύει για χαμηλές T .

- Η έκφραση για την S είναι **λανθασμένη**, κατά κύριο λόγο, επειδή δείχνει ότι η S δεν συμπεριφέρεται σωστά ως **εκτατική** παράμετρος.

Εάν αυξήσουμε το σύστημα κατά α ($N \rightarrow \alpha N, V \rightarrow \alpha V$) η $\bar{E} \rightarrow \alpha \bar{E}$ ενώ η S δεν αυξάνει κατά α , λόγω του όρου $N \ln V$.

- Η εξάρτηση από το N δεν είναι σωστή
-

- Ας θεωρήσουμε ότι χωρίζουμε το δοχείο σε δύο ίσα μέρη.



$N'=N'', V'=V'', S'=S''$. Τότε $S=S'+S''=2S'$

Η έκφραση για την S που βρήκαμε δεν δίνει την αθροιστική ιδιότητα.
Το δοχείο έχει χωριστεί σε δύο ίσα μέρη ($S'=S''$).

$$S' = S'' = N' k_B \left[\ln V' + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right]$$

- Και κατά συνέπεια, $S = 2N'k_B \left[\ln(2V') + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right]$

- Οδηγούμαστε στο (λανθασμένο) συμπέρασμα ότι

$$S - 2S' = 2N'k_B \ln(2V') - 2N'k_B \ln V' = 2N'k_B \ln 2 = Nk_B \ln 2 \neq 0$$

- **Αυτό είναι το παράδοξο του Gibbs.**

- Τι συμβαίνει στην περίπτωση αυτή;
- Ο λόγος που παρουσιάζεται αυτό το «παράδοξο» είναι ότι έχουμε θεωρήσει ότι τα σωματίδια είναι διαχωρίσιμα.
- Εάν είχαμε μελετήσει το φαινόμενο κβαντομηχανικά, με πανομοιότυπα σωματίδια, τότε δεν θα υπήρχε πρόβλημα.
-

- Εάν θέλουμε να μελετήσουμε το πρόβλημα **κλασικά**, πρέπει να λάβουμε υπόψη το γεγονός ότι τα σωματίδια είναι **πανομοιότυπα** όταν υπολογίζουμε την, Z . **Οι $N!$ δυνατές εναλλαγές των μορίων μεταξύ τους δεν οδηγούν σε διαφορετικές καταστάσεις από φυσική άποψη**. Τότε, η σωστή συνάρτηση επιμερισμού είναι: $Z = \frac{Z'}{N!} = \frac{\zeta^N}{N!}$
- Τότε: $\ln Z = N \ln \zeta - \ln N!$

- Για μεγάλες τιμές του N , ο νόμος του Stirlingμας δίνει: $\ln N! \cong N \ln N - N$
- Κατά συνέπεια, $\ln Z = N \ln \zeta - \ln N! \cong N \ln \zeta - N \ln N + N$
- Η $\bar{p}$ και η $\bar{E}$ δεν αλλάζουν. Η S όμως αλλάζει και γίνεται:

$$S = k_B N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma - \ln N + 1 \right] = k_B N \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_o \right]$$

$$\sigma_o \equiv \sigma + 1 = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h_o^2} \right) + \frac{5}{2}$$

- **Τώρα, δεν υπάρχει πρόβλημα**

Ισοκατανομή της ενέργειας

$$E = E(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$$

- Συνήθως $E = \epsilon_i(p_i) + E'(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_f)$

- Θεωρούμε $\epsilon_i(p_i) = bp_i^2$ ($p_i = \text{ορμή}$)

- $$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} dp_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} \cdot \frac{\int e^{-\beta E'(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_f)} dp_i}{\int e^{-\beta E'(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_f)} dp_i}$$
$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} dp_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} (\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i)}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right\}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy \quad \left(y \equiv \beta^{\frac{1}{2}} p_i \right)$$

Άρα,

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy \right\} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ -\frac{1}{2} \ln \beta + \sqrt{\frac{\pi}{b}} \right\} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T$$

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{2} k_B T \quad \text{Θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας}$$

Ισχύει μόνο στην κλασική στατιστική μηχανική

Ο απλός αρμονικός ταλαντωτής

- Μονοδιάστατος απλός αρμονικός ταλαντωτής σε ισορροπία σε

θερμοκρασία T .
$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$$

Από το θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας, **ισχύει κλασικά:**

- Μέση κινητική ενέργεια:
$$\overline{\frac{p^2}{2m}} = \frac{1}{2} k_B T$$

- Μέση δυναμική ενέργεια:
$$\frac{1}{2} k \overline{x^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

- Τότε:
$$\bar{E} = \overline{\frac{p^2}{2m}} + \frac{1}{2} k \overline{x^2} = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T = k_B T$$

- **Κβαντομηχανικά:** $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$, $n = 0, 1, 2, \dots$, και $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

- Συνάρτηση επιμερισμού: $Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega}$

- Μέση ενέργεια: $\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$

- Θέλουμε την Z και την $\bar{E}$ σε κλειστή μορφή:

$$Z = e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}} (1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + e^{-3\beta\hbar\omega} + \dots)$$
$$\cong \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\left(-\frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{e^{-\beta\hbar\omega}\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right)\hbar\omega$$

Στο όριο $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$) ($\beta\hbar\omega \ll 1$):

$$\bar{E}(T \rightarrow \infty) \cong \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{1 + \beta\hbar\omega + \dots - 1} \right) \hbar\omega \cong \frac{1}{\beta} = k_B T$$

Τείνει (όπως ήταν αναμενόμενο) προς το κλασικό αποτέλεσμα

Στο όριο $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) ($\beta\hbar\omega \gg 1 \Rightarrow e^{\beta\hbar\omega} \gg 1$)

$$\bar{E}(T \rightarrow 0) \cong \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega} \right) \hbar\omega$$

Πολύ διαφορετικό από το κλασικό αποτέλεσμα.

Παραμαγνητισμός

- Σύστημα με N μαγνητικά άτομα με μαγνητική ροπή το καθένα σε ισορροπία σε θερμοκρασία T . Το σύστημα βρίσκεται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{H}$.
- Μαγνητική ενέργεια του ενός ατόμου: $\epsilon_i = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$
- μαγνητική ροπή: $\vec{\mu} = g\mu_o\vec{J}, \hbar\vec{J}$: ολική στροφορμή του ατόμου
- $\epsilon = -g\mu_o\vec{J} \cdot \vec{H} = -g\mu_o H J_z$, όπου $\vec{H} = H\hat{z}$

- Η J_z μπορεί να πάρει $2J + 1$ τιμές , ($m = -J, -J + 1, -J + 2, \dots, J - 1, J$)
- Τότε $\epsilon_m = -g\mu_o H m$
- Συνάρτηση επιμερισμού για το ένα άτομο:

$$\zeta = \sum_{m=-J}^J e^{-\beta \epsilon_m} = \sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_o H m}$$

- Η πιθανότητα να βρίσκεται ένα άτομο στην κατάσταση m είναι

$$P_m = \frac{e^{-\beta \epsilon_m}}{\zeta} = \frac{e^{\beta g \mu_o H m}}{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_o H m}}$$

- Μέση μαγνητική ροπή κατά τον άξονα z :

$$\bar{\mu}_z = \frac{\sum_{m=-J}^J (g\mu_o m) e^{\beta g\mu_o H m}}{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g\mu_o H m}} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \zeta}{\partial H}$$

- Αναζητούμε κλειστή έκφραση για τη ζ

$$\zeta = \sum_{m=-J}^J e^{\eta m} = e^{-\eta J} + e^{-\eta(J-1)} + \dots + e^{\eta J} = \frac{e^{-\eta(J+1)} - e^{\eta(J+1)}}{e^{-\eta/2} - e^{\eta/2}} = \frac{\sinh(J + \frac{1}{2})\eta}{\sinh \frac{\eta}{2}}$$

- $(\eta \equiv \beta g\mu_o H m)$

- Τότε
$$\ln \zeta = \ln \sinh\left(J + \frac{1}{2}\right)\eta - \ln \sinh \frac{\eta}{2}$$

- και άρα
$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \zeta}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial H} = g\mu_o \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \eta}$$

$$= g\mu_o \left[\frac{\left(J + \frac{1}{2}\right) \cosh \left(J + \frac{1}{2}\right) \eta}{\sinh \left(J + \frac{1}{2}\right) \eta} - \frac{\frac{1}{2} \cosh \left(\frac{1}{2} \eta\right)}{\sinh \left(\frac{1}{2} \eta\right)} \right] = g\mu_o J B_J(\eta)$$

- $B_J(\eta) \equiv \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2}\right) \coth \left(J + \frac{1}{2}\right) \eta - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{1}{2} \eta\right) \right]:$ **Συνάρτηση Brillouin**

- Οριακές τιμές της $\coth y = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}}$

- (α) Χαμηλές T : $y \gg 1 \Rightarrow e^{-y} \ll e^y \Rightarrow \coth y \rightarrow 1$

$$\lim_{\eta \gg 1} B_J(\eta) = \frac{1}{J} \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right\} = 1$$

- (β) Υψηλές T : $y \ll 1 \Rightarrow \coth y \cong \left(1 + \frac{y^2}{2} + \dots \right) \frac{1}{y} \left(1 + \frac{y^2}{6} \right)^{-1} \cong \frac{1}{y} \left[1 + \frac{y^2}{3} \right]$

$$\lim_{\eta \ll 1} B_J(\eta) = \frac{(J+1)}{3} \eta$$

- Μαγνήτιση: $\bar{M}_z = N\bar{\mu}_z = Ng\mu_oJB_J(\eta)$

- Για υψηλές T ($\eta \equiv \frac{g\mu_oH}{kT} \ll 1$) $\lim_{T \text{ υψηλές}} \bar{M}_z = Ng\mu_o \frac{(J+1)}{3} \frac{g\mu_oH}{kT} = \chi H$

- Για χαμηλές T ($\eta \equiv \frac{g\mu_oH}{kT} \gg 1$) $\lim_{T \text{ χαμηλές}} \bar{M}_z = Ng\mu_oJ$

- Μέση ενέργεια ανά άτομο:

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln \zeta}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln \zeta}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial \beta} = -\left(\frac{\partial \ln \zeta}{\partial \eta}\right) (g\mu_o H) = -g\mu_o H J B_J(\eta)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \bar{\epsilon} = -g\mu_o H J \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \bar{\epsilon} = -g\mu_o H \frac{J(J+1)}{3} \frac{g\mu_o H}{kT}$$

- Μέση ενέργεια του συστήματος: $\bar{E} = N\bar{\epsilon} = -N g\mu_o H J B_J\left(\frac{g\mu_o H}{kT}\right)$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \bar{E} = -N g\mu_o H J \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \bar{E} = -N (g\mu_o H)^2 \frac{J(J+1)}{3} \frac{1}{kT}$$

Πιθανότητα κατάληψης: $P(m_i) = \frac{e^{\beta g \mu_o H m_i}}{\sum_{m_i=-J}^J e^{\beta g \mu_o H m_i}} \quad (m_i = -J, -J+1, \dots, J)$

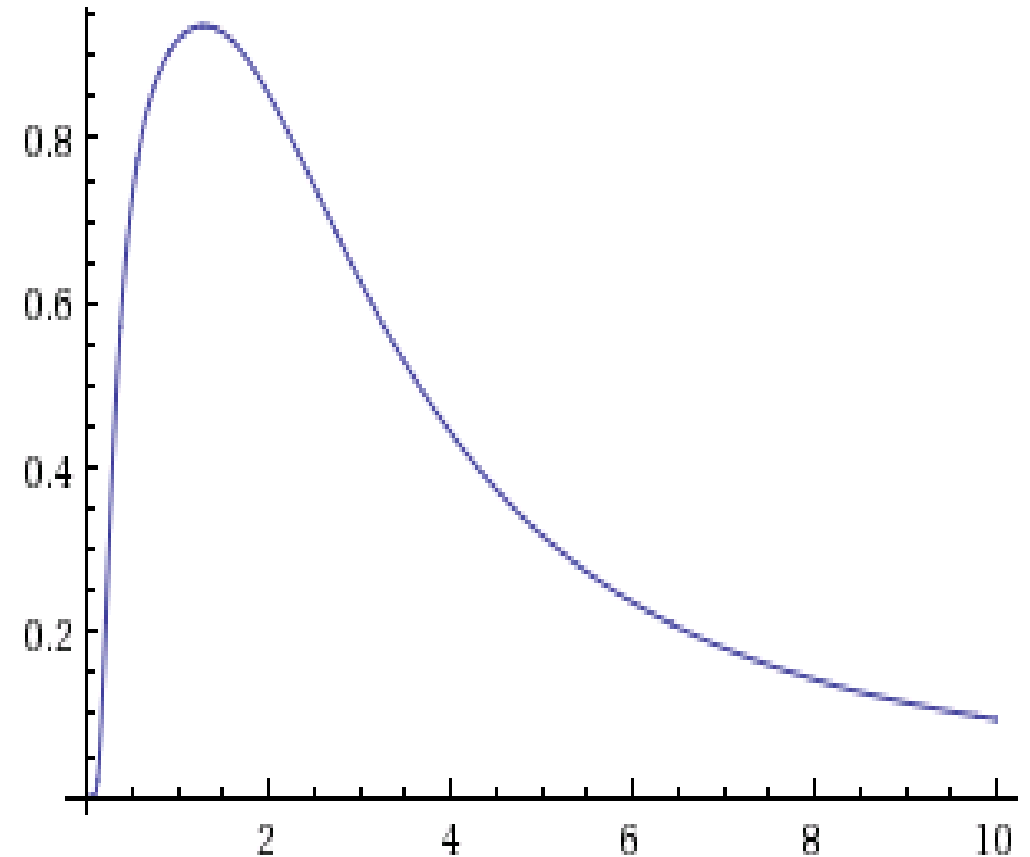
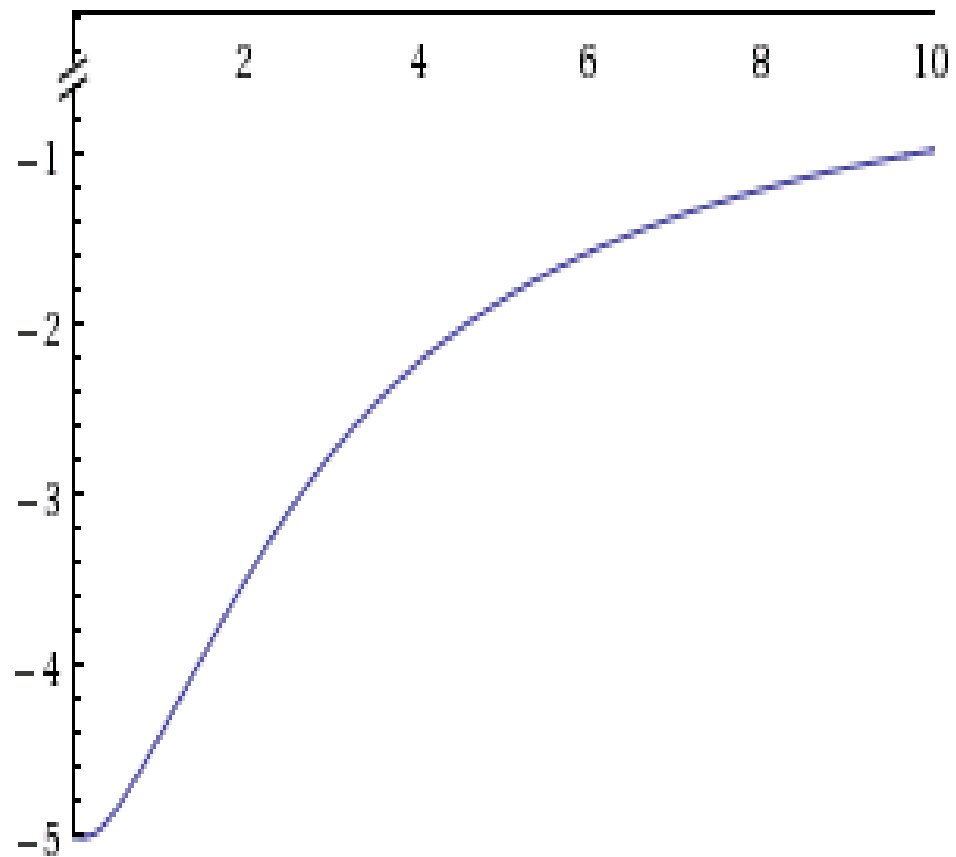
Για υψηλές T : $(\beta \rightarrow 0) \lim_{\beta \rightarrow 0} e^{\beta g \mu_o H m_i} = 1$ για κάθε τιμή του m_i

$$\lim_{T \rightarrow \infty} P(m_i) = \frac{1}{(2J+1)} \quad \text{για κάθε τιμή του } m_i \quad (\text{ισοκατανομη})$$

Για χαμηλές T : $(T \rightarrow 0) \quad P(m_i = J) = 1, \quad P(m_i \neq J) = 0$

Ειδική θερμότητα

$$c_V = \left. \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \right|_V = \frac{(g \mu_o H)^2}{k} \frac{1}{k^2} \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 \left[1 - \coth^2 \left(J + \frac{1}{2} \right) \eta \right] - \frac{1}{4} \left[1 - \coth^2 \frac{\eta}{2} \right] \right\}$$



Μέση ενέργεια συναρτήσει της T Ειδική θερμότητα, συναρτήσει της T

- $J=5$ $2J+1 = 11$ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ