

Παναγιώτης Ν. Μουστάνης

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ

Συνοπτική Θεωρία | Ασκήσεις

$$T = T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = -T \left[\frac{5}{2} k + k \ln \left\{ \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right)^{3/2} E^{3/2} V N \right\} \right]$$

- Βασικές αρχές της Στατιστικής
- Κανονική Κατανομή
- Μεγαλοκανονική Κατανομή
- Κατανομές Fermi - Dirac και Bose - Einstein



ISBN 978-960-456-304-3

© Copyright, Οκτώβριος 2011, Π. Μουστάνης, Εκδόσεις Ζήτη

Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.

Φωτοστοιχειοθεσία

**Εκτύπωση
Βιβλιοδεσία**

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18^ο χλμ Θεσσαλονίκης - Περαιάς
Τ.Θ. 4171 • Περαιά Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19
Τηλ.: 2392.072.222 - Fax: 2392.072.229 • e-mail: info@ziti.gr



**ΕΚΔΟΣΕΙΣ
ΖΗΤΗ**

www.ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ - ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΔΙΑΘΕΣΗ:

Αρμενοπούλου 27 - 546 35 Θεσσαλονίκη • Τηλ.: 2310-203.720 • Fax 2310-211.305
e-mail: sales@ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΑΘΗΝΩΝ - ΕΝΩΣΗ ΕΚΔΟΤΩΝ ΒΙΒΛΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ:

Στοά του Βιβλίου (Πεσμαζόγλου 5) - 105 64 ΑΘΗΝΑ • Τηλ.-Fax: 210-3211.097

ΑΠΟΘΗΚΗ ΑΘΗΝΩΝ - ΠΩΛΗΣΗ ΧΟΝΔΡΙΚΗ:

Ασκληπιού 60 - Εξάρχεια 114 71, Αθήνα • Τηλ.-Fax: 210-3816.650 • e-mail: athina@ziti.gr

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ: www.ziti.gr

Πρόλογος

Το βιβλίο αυτό ήρθε και συμπλήρωσε ένα κενό που υπήρχε στην ελληνική βιβλιογραφία, στο χώρο των ασκήσεων Στατιστικής Φυσικής. Στοχεύει επίσης να αποτελέσει μια εισαγωγή στη Στατιστική Φυσική με άμεσο και σαφή τρόπο, χωρίς να προαπαιτείται γνώση της Θερμοδυναμικής.

Και στην παρούσα έκδοση, η ύλη έχει ταξινομηθεί σε τρία κεφάλαια.

Στο *πρώτο* περιέχονται οι θεμελιώδεις έννοιες της Στατιστικής και εξετάζονται συστήματα στα πλαίσια της μικροκανονικής μεθοδολογίας.

Στο *δεύτερο* κεφάλαιο μελετώνται συστήματα στα πλαίσια της κανονικής μεθοδολογίας ενώ τέλος, στο *τρίτο* κεφάλαιο εξετάζεται το φερμιονικό και μποζονικό αέριο, καθώς και η μεγαλοκανονική κατανομή.

Κάθε κεφάλαιο περιέχει τις απαραίτητες έννοιες πάνω στις οποίες βασίζεται η θεωρία και τις ασκήσεις οι οποίες, εν μέρει, συμπληρώνουν τη θεωρία και σκοπίμως δεν έχουν συμπεριληφθεί σε αυτήν προκειμένου να γίνουν άμεσα αντιληπτές οι έννοιες και οι αρχές της Στατιστικής Φυσικής.

Όπου ήταν εφικτό και συγκεκριμένα στα δύο πρώτα κεφάλαια, δόθηκε και μία μεθοδολογία επίλυσης των ασκήσεων. Όσον αφορά τις ασκήσεις θα ήθελα να επισημάνω ότι έχω αποφύγει την λεπτομερή παρουσίαση αρκετών αλγεβρικών πράξεων, ώστε να μην χάνεται η ουσία της άσκησης.

Σεπτέμβρης 2011

Παναγιώτης Μουστάνης

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	9
----------------	---

Κεφάλαιο 1:

Βασικές αρχές της Στατιστικής

1.1 Μακροκατάσταση – Μικροκατάσταση	11
1.2 Στατιστικό βάρος	12
1.3 Αξίωμα των εξ' ορισμού ίσων πιθανοτήτων	13
1.4 Εργοδική υπόθεση.....	14
1.5 Ορισμός εντροπίας κατά Boltzmann	14
1.6 Χώρος των φάσεων	15
1.7 Κβάντωση του χώρου φάσεων	17
1.8 Συλλογές – κατανομές	19
1.9 Θεμελιώδεις νόμοι της θερμοδυναμικής – Ορισμοί	20
<i>Μεθοδολογία</i>	22
<i>Λυμένες Ασκήσεις</i>	24

Κεφάλαιο 2:

Κανονική Κατανομή

2.1 Θεμελιώδεις έννοιες – Ορισμοί	63
2.2 Μέσες τιμές μακροσκοπικών μεγεθών	66
2.3 Θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας	68
2.4 Θερμοχωρητικότητα των στερεών.....	69
<i>Μεθοδολογία</i>	71
<i>Λυμένες Ασκήσεις</i>	73

Κεφάλαιο 3:**Μεγαλοκανονική Κατανομή
Κατανομές Fermi - Dirac και Bose - Einstein**

3.1	Μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού – Μεγαλοκανονική κατανομή	141
3.2	Συνάρτηση επιμερισμού κβαντικού ιδανικού αερίου	142
3.3	Συνάρτηση επιμερισμού μονοσωματιδιακής στάθμης	143
3.4	Κατανομές Fermi - Dirac και Bose - Einstein	144
3.5	Το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων στα μέταλλα	146
3.6	Συμπύκνωση κατά Bose - Einstein	148
3.7	Ακτινοβολία μέλανος σώματος	150
	<i>Λυμένες Ασκήσεις</i>	153
	Μαθηματικό Συμπλήρωμα	187
	Χρήσιμες Σχέσεις – Ορισμοί	189
	Κβαντικό ιδανικό αέριο	191
	<i>Βιβλιογραφία</i>	193
	<i>Ευρετήριο Όρων</i>	195

Εισαγωγή

Οι μακροσκοπικές ιδιότητες ενός σώματος καθορίζονται από τις ιδιότητες των μικροσκοπικών, θεμελιωδών λίθων του, των ατόμων και των μορίων του, καθώς και από τις αλληλεπιδράσεις τους με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Η στατιστική φυσική είναι η γέφυρα που ενώνει το μικρόκοσμο με το μακρόκοσμο, τη συμπεριφορά των ατόμων και των μορίων με τις μακροσκοπικές ιδιότητες του σώματος.

Το πέρασμα αυτό από το μικρόκοσμο στον μακρόκοσμο δεν είναι προφανές ούτε άμεσο, λόγω του μεγάλου αριθμού σωματιδίων που απαρτίζουν ένα μακροσκοπικό σύστημα. Επίσης οι νόμοι που διέπουν τη συμπεριφορά ενός μακροσκοπικού συστήματος είναι εντελώς διαφορετικής φύσης από εκείνους που διέπουν τη συμπεριφορά των μορίων του. Παράδειγμα η μη αντιστρεψιμότητα των φυσικών διαδικασιών (δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής), παρ' όλο που οι εξισώσεις κίνησης του κάθε μορίου είναι αντιστρέψιμες ως προς το χρόνο. Όταν αυξάνεται το μέγεθος ενός συστήματος, έστω $N \sim 10^{23}$, τότε μία δεδομένη ενέργεια, E του συστήματος μπορεί να «διαμοιραστεί» με αναρίθμητους τρόπους ανάμεσα στα διάφορα σωματίδια. Παραδείγματος χάριν, σε ένα ιδανικό αέριο

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N = \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 + \dots + \varepsilon'_N = \dots$$

όπου ε_i , $i = 1, N$ είναι η ενέργεια του i -σωματιδίου.

Συνέπεια αυτού του γεγονότος είναι ότι οι αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ενεργειακών σταθμών είναι της τάξης του 10^{-N} . Άρα ένα μακροσκοπικό σώμα δεν μπορεί, αυστηρά μιλώντας, να βρεθεί σε μία στάσιμη κατάσταση, για τους εξής δύο λόγους:

1. Υπάρχουν πάντα αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον, έστω απειροελάχιστες, οι οποίες προκαλούν τη μετάβαση του συστήματος από μία ενεργειακή στάθμη σε μία άλλη.
2. Ακόμα και αν θεωρήσουμε το σύστημα κλειστό με κάθε έννοια, για να γνωρίσουμε σε ποια ενεργειακή στάθμη βρίσκεται το σύστημα, πρέπει η αβεβαιότητα, ΔE , στην ενέργεια της μέτρησης να είναι μικρότερη από την απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών σταθμών, η οποία όπως είδαμε, είναι της τάξης 10^{-N} . Λόγω όμως της αρχής της αβεβαιότητας ενέργειας χρόνου, το καλύτερο που μπορούμε να επιτύχουμε είναι:

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim h \quad \text{όπου} \quad \Delta E < 10^{-N}$$

Άρα $\Delta t \sim h / \Delta E \sim h \cdot 10^N \sim h 10^{10^{23}}$, δηλαδή ο χρόνος παρατήρησης πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερος της ηλικίας του σύμπαντος. Άρα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, ένα μακροσκοπικό σύστημα δεν μπορεί να βρίσκεται σε μία στασιμη ενεργειακή στάθμη.

Πάντα λοιπόν υπάρχουν διακυμάνσεις όλων των μεγεθών ενός μακροσκοπικού συστήματος (ενέργεια, μαγνητική ροπή, κ.λπ.) γύρω από κάποια μέση τιμή. Άρα πάντα θα μιλάμε, στη στατιστική φυσική, για υπολογισμό της μέσης τιμής ενός μεγέθους, ακόμα και όταν δε χρησιμοποιούμε εκφράσεις όπως, μέση ενέργεια κ.λπ. αλλά απλά ενέργεια του συστήματος.

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ

1.1 Μακροκατάσταση – Μικροκατάσταση

Έστω ένα μακροσκοπικό σύστημα το οποίο αποτελείται από N σωματίδια (για λόγους απλότητας του ίδιου είδους) και είναι σχεδόν μονωμένο. Μία μακροσκοπική κατάσταση του συστήματος ή **μακροκατάσταση** καθορίζεται από την ενέργεια του E , τον όγκο V και το N .

Όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, η στατιστική μηχανική επιτρέπει τον καθορισμό μίας **μακροκατάστασης** χωρίς να απαιτείται λεπτομερής γνώση των μικροκαταστάσεων του συστήματος, δηλαδή, κλασικά μιλώντας, χωρίς να απαιτείται η γνώση των συντεταγμένων θέσης $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ και των ορμών $\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N$ (αν και αυτό είναι αδύνατο) των σωματιδίων του. Κβαντικά, η **μικροκατάσταση** καθορίζεται από το σύνολο των καλών κβαντικών αριθμών του συστήματος¹.

Σε κάθε μακροκατάσταση ενός συστήματος αντιστοιχεί ένας καθορισμένος αριθμός μικροκαταστάσεων του συστήματος, οι οποίες είναι συμβατές με τη δεδομένη μακροκατάσταση. Με άλλα λόγια, μία μακροκατάσταση μπορεί να προκύψει από ένα πλήθος διαφορετικών μικροκαταστάσεων.

Για παράδειγμα, έστω ότι έχουμε 3 spin $1/2$ μέσα σε μαγνητικό πεδίο H παράλληλο στον άξονα z . Το κάθε spin έχει μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$ με δύο δυνατούς προσανατολισμούς και η ενέργειά του $\varepsilon = \vec{\mu} \cdot \vec{H}$ είναι $\pm \mu H$ ανάλογα αν είναι αντιπαράλληλο ή παράλληλο στο πεδίο H . Το σύστημα αυτό έχει 8 διαφορετικές μικροκαταστάσεις και αντίστοιχες ενέργειες, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

¹ Καλοί κβαντικοί αριθμοί είναι οι ιδιοτιμές των τελεστών που μετατίθενται με τη Hamiltonian και συνεπώς δε μεταβάλλονται με το χρόνο.

	Μικροκαταστάσεις	Ενέργειες
$\uparrow \vec{H}$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$-3\mu H$
	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$-\mu H$
	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$-\mu H$
	$\downarrow\uparrow\uparrow$	$-\mu H$
	$\uparrow\downarrow\downarrow$	$-\mu H$
	$\downarrow\uparrow\downarrow$	μH
	$\downarrow\downarrow\uparrow$	μH
	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$3\mu H$

Έστω ότι η ενέργεια του συστήματος είναι $E = -\mu H$. Αυτό σημαίνει ότι δύο σπιν είναι προσανατολισμένα παράλληλα στο πεδίο H ενώ το τρίτο αντιπαράλληλα. Δηλαδή έχουμε μόνο τρεις μικροκαταστάσεις οι οποίες είναι συμβατές με την ενέργεια $E = -\mu H$:

$\uparrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow \vec{H}$
$\uparrow\downarrow\uparrow$	
$\downarrow\uparrow\uparrow$	

Στο παράδειγμα αυτή η μακροκατάσταση του συστήματος καθορίζεται μόνο από την ενέργειά του (ο όγκος δεν υπεισέρχεται καθόλου). Το πλήθος των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν στη συγκεκριμένη ενέργεια ονομάζεται στατιστικό βάρος της μικροκατάστασης. Εδώ το στατιστικό βάρος της μακροκατάστασης με $E = -\mu H$ είναι 3.

Γενικότερα έχουμε τον ακόλουθο ορισμό:

1.2 Στατιστικό βάρος

Ορισμός

Ο αριθμός των δυνατών ή των πραγματοποιήσιμων μικροκαταστάσεων στις οποίες μπορεί να βρίσκεται ένα μακροσκοπικό σύστημα για δεδομένες τιμές των V , N και ενέργειας στο διάστημα από E έως και $E + \delta E$, ονομάζεται στατιστικό βάρος της μακροκατάστασης και συμβολίζεται με $\Omega(E, \delta E, \Omega, N)$ ή με $\Omega(E, \Omega, N) \delta E$.

Όταν πρόκειται για κβαντικό σύστημα συνήθως το στατιστικό βάρος θα ορίζεται σαν το πλήθος των δυνατών μικροκαταστάσεων στις οποίες μπορεί να βρίσκεται ένα μακροσκοπικό σύστημα για δεδομένες τιμές V , N και $E = \text{σταθ}$. Με άλλα λόγια είναι το πλήθος των μικροκαταστάσεων οι οποίες είναι συμβατές με την μακροκατάσταση E , V , N και θα γράφουμε $\Omega(E, V, N)$ ή μερικές φορές πιο απλά $\Omega(E)$ με $E = \text{σταθ}$.

Ξαναγυρνώντας στο προηγούμενο παράδειγμα βλέπουμε ότι, ενώ σ' αυτή την περίπτωση η ενέργεια του συστήματος και ο αριθμός των σπιν καθορίζουν τη μακροκατάσταση, δεν υπάρχει τρόπος να γνωρίζουμε σε ποια από τις τρεις μικροκαταστάσεις βρίσκεται το σύστημα.

Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να γενικευτεί σε οποιοδήποτε «κλειστό» σύστημα το οποίο έχει φθάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία. Λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων ενός συστήματος (είτε λόγω των συγκρούσεων των ατόμων ενός αερίου είτε λόγω των ταλαντώσεων πλέγματος σ' ένα παραμαγνητικό στερεό, λόγω χάρη) το σύστημα περνά από όλες τις δυνατές μικροκαταστάσεις οι οποίες είναι συμβατές με τη δεδομένη μακροκατάσταση. Άρα λοιπόν συνοψίζοντας, έχουμε το ακόλουθο αξίωμα των εξ' ορισμού ίσων πιθανοτήτων.

1.3 Αξίωμα των εξ' ορισμού ίσων πιθανοτήτων

Όλες οι μικροκαταστάσεις ενός συστήματος που είναι συμβατές με τη δεδομένη μακροκατάσταση είναι εξ' ίσου πιθανές να πραγματοποιηθούν.

■ Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

- i) Έστω ότι ένα μονωμένο σύστημα έχει «απόλυτα καθορισμένη» ενέργεια E . Κάθε κβαντική μικροκατάσταση έχει πιθανότητα να πραγματοποιηθεί ίση με

$$p = \frac{1}{\Omega(E, \Omega, N)}$$

- ii) Έστω ότι γνωρίζουμε την ενέργεια ενός μονωμένου συστήματος με μία αβεβαιότητα δE . Δηλαδή η ενέργειά του βρίσκεται σ' ένα διάστημα E έως $E + \delta E$. Το βασικό αξίωμα της στατιστικής λέει ότι στην κατάσταση ισορροπίας το σύστημα μπορεί να βρίσκεται με την ίδια πιθανότητα σε μία οποιαδήποτε ενεργειακή στάθμη E_r με $E < E_r < E + \delta E$, ή

$$p(E = E_r) = \begin{cases} c, & E < E_r < E + \delta E \\ 0, & \text{σε όλες τις άλλες περιπτώσεις} \end{cases}$$

όπου c σταθερά υπολογίζεται από τη συνθήκη κανονικοποίησης

$$\sum_r p(E = E_r) = 1$$

και το άθροισμα εκτείνεται σε όλες τις καταστάσεις στο διάστημα μεταξύ E και $E + \delta E$.

Άρα:

$$p(E = E_r) = \frac{1}{\Omega(E, \delta E, \Omega, N)}.$$

1.4 Εργοδική υπόθεση

Η μέση τιμή ενός μεγέθους, π.χ. της ενέργειας ενός συστήματος σε ισορροπία μπορεί να υπολογιστεί είτε παρατηρώντας το σύστημα για ένα σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα και εξάγοντας τη μέση τιμή του μεγέθους ως προς το χρόνο παρατήρησης, είτε «μετρώντας» την ίδια χρονική στιγμή τις ενέργειες μίας πολύ μεγάλης συλλογής πανομοιότυπων συστημάτων και εξάγοντας τη μέση τιμή του μεγέθους ως προς τη συλλογή. Το αποτέλεσμα των δύο διαδικασιών υπολογισμού της μέσης τιμής είναι το ίδιο (εργοδική αρχή).

1.5 Ορισμός εντροπίας κατά Boltzmann

Η εντροπία ενός συστήματος ορίζεται ως:

$$S = k \ln \Omega(E) \delta E$$

όπου $\Omega(E) \delta E$ είναι το πλήθος των μικροκαταστάσεων του συστήματος όταν αυτό έχει ενέργεια στο διάστημα από E έως $E + \delta E$.

Για κβαντικό σύστημα το οποίο έχει καθορισμένη ενέργεια E ορίζεται ως

$$S = k \ln \Omega(E).$$

Η εντροπία έχει ορισθεί έτσι ώστε να είναι κατ' αρχήν μία εκτατή ποσότητα. Δηλαδή αν S_1 και S_2 είναι οι εντροπίες δύο ανεξάρτητων συστημάτων, τότε η εντροπία του σύνθετου συστήματος είναι $S_1 + S_2$. Κατά δεύτερον αν είναι πραγματοποιήσιμη μία μόνο μικροκατάσταση $\Omega(E) = 1$ και $S = k \ln 1 = 0$ δηλαδή έχουμε πλήρη τάξη.

1.6 Χώρος φάσεων

Ένα σύστημα μπορεί να περιγραφεί από f γενικευμένες συντεταγμένες και τις αντίστοιχες ορμές, δηλαδή από ένα σύνολο $2f$ παραμέτρων. Το f ονομάζεται αριθμός των βαθμών ελευθερίας του συστήματος. Στην περίπτωση ενός ιδανικού μονοατομικού αερίου $f = 3N$. Ο χώρος $2f$ -διαστάσεων ονομάζεται χώρος των φάσεων του συστήματος. Κλασικά μία κατάσταση του συστήματος καθορίζεται αν καθορίσουμε τις γενικευμένες συντεταγμένες θέσης και ορμής του κάθε σωματιδίου, δηλαδή παριστάνεται από ένα σημείο στο χώρο αυτό. Με την πάροδο του χρόνου, οι γενικευμένες συντεταγμένες q_i και ορμές p_i μεταβάλλονται με αποτέλεσμα το σημείο του χώρου των φάσεων να διαγράφει μία τροχιά στο χώρο αυτό που αντιστοιχεί σε μία επιφάνεια σταθερής ενέργειας (αν το σύστημα είναι μονωμένο).

Ας δούμε ένα απλό παράδειγμα για να κατανοήσουμε καλύτερα τα παραπάνω:

Έστω ένας απλός κλασικός μονοδιάστατος αρμονικός ταλαντωτής συχνότητας ω . Η Χαμιλτονιανή του είναι:

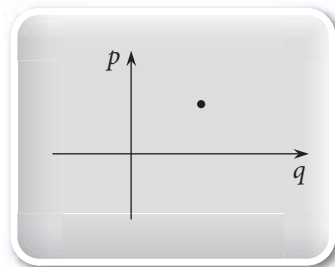
$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2.$$

Όταν η ενέργειά του είναι E μπορούμε να γράψουμε την παραπάνω εξίσωση στη μορφή:

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E/m\omega^2} = 1.$$

Αυτή είναι η εξίσωση μίας έλλειψης στο επίπεδο $q - p$. Δηλαδή εδώ ο χώρος των φάσεων είναι δύο διαστάσεων αφού, όπως ξέρουμε, ένας μονοδιάστατος ταλαντωτής έχει έναν μόνο βαθμό ελευθερίας $f=1$.

Κλασικά μια μικροκατάσταση καθορίζεται από την ταυτόχρονη γνώση της θέσης q και της ορμής p και παριστάνεται από ένα σημείο στο χώρο αυτό όπως φαίνεται στο Σχήμα 1:

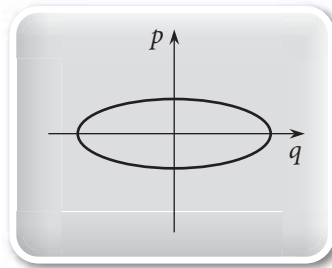


Σχήμα 1

Με την πάροδο του χρόνου η θέση και η ορμή μεταβάλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε να ικανοποιείται πάντα η εξίσωση:

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E/m\omega^2} = 1$$

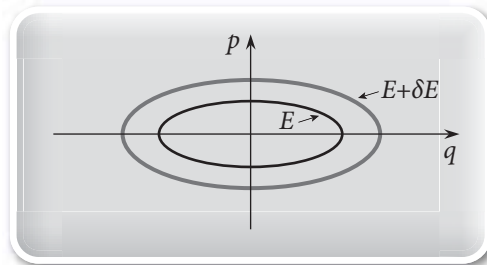
δηλαδή το σημείο θα κινείται σε μία κλειστή καμπύλη και συγκεκριμένα σε μία έλλειψη (Σχήμα 2). Το πλήθος των μικροκαταστάσεων (q, p) που είναι πραγματοποιήσιμες είναι προφανώς όσα τα σημεία της έλλειψης δηλαδή άπειρα.



Σχήμα 2

Θα μπορούσαμε λοιπόν, να ισχυριστούμε ότι η εντροπία ενός συστήματος τέτοιων ταλαντωτών είναι άπειρη;

Κατ' αρχήν εμείς δεν ενδιαφερόμαστε να μελετήσουμε το πρόβλημα ενός αρμονικού ταλαντωτή καθορισμένης ενέργειας E αλλά όταν αυτός αλληλεπιδρά με το περιβάλλον με αποτέλεσμα η ενέργειά του να μην είναι σταθερή αλλά να κυμαίνεται σ' ένα διάστημα από E έως $E + \delta E$. Όταν η ενέργειά του λοιπόν είναι $E + \delta E$ τότε το σημείο του χώρου των φάσεων θα κινείται σε μεγαλύτερη έλλειψη (Σχήμα 3) οπότε όταν η ενέργειά του κυμαίνεται στο διάστημα από E έως $E + \delta E$ μπορεί να βρεθεί σε οποιαδήποτε μικροκατάσταση δηλαδή σε κάθε σημείο του επιπέδου q - p μεταξύ των δύο καμπυλών σταθερής ενέργειας.



Σχήμα 3

Το πλήθος προφανώς των σημείων αυτών είναι άπειρο με συνέπεια να έχουμε άπειρο πλήθος μικροκαταστάσεων Ω άρα και άπειρη εντροπία ανά ταλαντωτή

$$\frac{S}{N} = k \ln \Omega = \infty!$$

Άρα κάτι δεν πάει καλά στην κλασική θεώρηση. Αν θέλουμε να «σώσουμε» την κλασική περιγραφή θα πρέπει να λάβουμε υπ' όψη μας την αρχή της απροσδιοριστίας του Heisenberg και να κβαντώσουμε όπως λέμε τον χώρο των φάσεων.

1.7 Κβάντωση του χώρου φάσεων

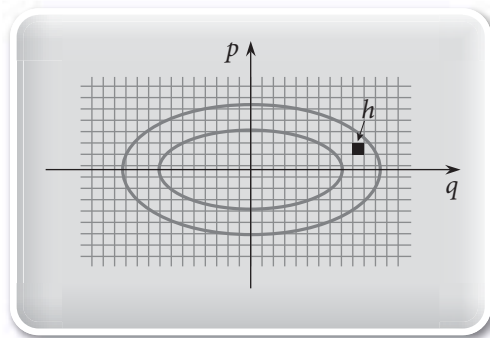
Λόγω της αρχής της αβεβαιότητας δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε ταυτόχρονα τη θέση x και την ορμή p_x ενός σωματιδίου δηλαδή να κάνουμε το γινόμενο αβεβαιοτήτων της θέσης, Δx και της ορμής Δp_x αυθαίρετα μικρό. Αυτό που μπορούμε να επιτύχουμε είναι το πολύ:

$$\Delta p_x \Delta x \approx h$$

όπου h η σταθερά του Planck.

Με απλά λόγια δεν μπορούμε στο χώρο των φάσεων (επίπεδο $x-p$ για τον αρμονικό ταλαντωτή) να διακρίνουμε ένα σημείο (μικροκατάσταση) από ένα άλλο αυθαίρετα κοντινό του. Αυτό που κάνουμε λοιπόν είναι το εξής:

Χωρίζουμε το επίπεδο $x-p$ (ή $q-p$) σε ορθογώνια ακμών Δp_x , Δx δηλαδή εμβαδού h το καθένα και θεωρούμε ότι η **κάθε κυψελίδα αντιστοιχεί σε μία μόνο μικροκατάσταση** δηλαδή δεν έχουμε πλέον άπειρα σημεία – μικροκαταστάσεις σ' αυτήν αλλά μόνο ένα. (Σχήμα 4). Οπότε αν θέλουμε να βρούμε το πλήθος των μι-



Σχήμα 4

κροκαταστάσεων με ενέργειες από E έως $E + \delta E$ θα μετρήσουμε πόσες κυψελίδες υπάρχουν μεταξύ των δύο ελλείψεων.

Συνεπώς:

$$\Omega(E)\delta E = \frac{\text{εμβαδόν μεταξύ δύο ελλείψεων}}{\text{εμβαδόν κυψελίδας}} \quad \text{ή} \quad \Omega(E)\delta E = \frac{\iint dp dq}{h}$$

με τη συνθήκη $E < H < E + \delta E$.

(Να θυμίσουμε ότι το διπλό ολοκλήρωμα $\iint_D dx dy$ εκφράζει το εμβαδόν της περιοχής D του επιπέδου xy).

Αρα λοιπόν γενικεύοντας, αν έχουμε ένα σύστημα με $f = 3N$ βαθμούς ελευθερίας (π.χ. N σωματίδια ιδανικού αερίου σε τρεις διαστάσεις ή N τρισδιάστατους κλασικούς αρμονικούς ταλαντωτές), το στατιστικό βάρος $\Omega(E)\delta E$, δηλαδή το πλήθος των μικροκαταστάσεων που περικλείονται μεταξύ δύο επιφανειών σταθερής ενέργειας, ισούται με τον όγκο που περικλείεται ανάμεσα στις δύο αυτές επιφάνειες, που είναι:

$$\int_{6N} \dots \int dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp_{2x} \dots dp_{N_x} dq_{N_y} dq_{N_z}$$

$$E < H < E + \delta E$$

ή εν συντομία

$$\int_{6N} \dots \int \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i d\vec{q}_i$$

$$E < H < E + \delta E$$

δια τον όγκο της κάθε κυψελίδας h^{3N} (το κάθε γινόμενο $dp dq$ πρέπει να διαιρεθεί δια h).

Συνοψίζοντας σε τρεις διαστάσεις θα έχουμε:

$$\Omega(E)\delta E = \frac{1}{N!} \int_{E < H < E + \delta E} \frac{\prod_{i=1}^N d\vec{p}_i d\vec{q}_i}{h^{3N}}$$

όπου το $N!$ είναι μία επιπλέον διόρθωση που πρέπει να βάλουμε με το χέρι για να σώσουμε την κλασική περιγραφή και οφείλεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια ενός συστήματος (π.χ. αερίου) είναι εν γένει μη διακρίσιμα.

Αν όμως έχουμε εντοπισμένα στο χώρο σωματίδια, όπως για παράδειγμα όταν μελετάμε τις ταλαντώσεις των ιόντων ενός στερεού που έχουμε εντοπισμένους ταλαντωτές σε συγκεκριμένες διακριτές θέσεις τότε:

$$\Omega(E)\delta E = \int_{E < H \leq E + \delta E} \int \prod_{i=1}^N \frac{d\vec{p}_i d\vec{q}_i}{h^{3N}} .$$

Κβαντικά, το στατιστικό βάρος μίας μακροκατάστασης ισούται με τον αριθμό των σημείων (μικροκαταστάσεις) στον χώρο των φάσεων που περικλείονται ανάμεσα σε δύο επιφάνειες σταθερής ενέργειας E και $E + \delta E$, δηλαδή:

$$\Omega(E, \delta E, V, N) = \sum_{E < H < E + \delta E} 1 .$$

☞ Σημείωση:

Το $\Omega(E, dE)$ εξαρτάται προφανώς από το εύρος dE του ενεργειακού διαστήματος. Η ποσότητα $\omega(E) = \Omega(E, dE) / dE$ είναι ανεξάρτητη του dE και ονομάζεται **πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων**. Με άλλα λόγια θεωρούμε ότι:

$$\Omega(E, dE) = \omega(E) dE .$$

Μερικές φορές θα συμβολίζουμε με $\Omega(E)$ το πλήθος των καταστάσεων στο διάστημα από 0 έως E , ή στην περίπτωση όπου το σύστημα έχει καθορισμένη ενέργεια θα δηλώνουμε το πλήθος των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν σε ενέργεια E . Κάθε φορά θα είναι ξεκάθαρο από το κείμενο τι θα εννοούμε.

1.8 Συλλογές - κατανομές

☞ Μικροκανονική συλλογή

Αν θεωρήσουμε ένα πολύ μεγάλο πλήθος από πανομοιότυπα συστήματα, μονωμένα τότε μιλάμε για μικροκανονική συλλογή. Η πιθανότητα να έχει ένα τυχαίο σύστημα της συλλογής ενέργεια στο διάστημα από E έως $E + \delta E$ είναι σταθερά για όλες τις ενέργειες σ' αυτό το διάστημα (μικροκανονική κατανομή) και ίση, όπως

είδαμε ίση με $\frac{1}{\Omega(E, V, N)}$.

⇒ Κανονική συλλογή

Ένα πολύ μεγάλο πλήθος πανομοιότυπων συστημάτων, τα οποία βρίσκονται σε θερμική επαφή το ένα με το άλλο, δηλαδή ανταλλάσσουν ενέργεια, αποτελεί τη λεγόμενη κανονική συλλογή. Αν διαλέξουμε στην τύχη ένα σύστημα, η πιθανότητα αυτό να έχει ενέργεια από E έως $E + \delta E$ είναι ανάλογη με $e^{-E/kT}$ (κανονική κατανομή).

⇒ Μεγαλοκανονική συλλογή

Αν τα πανομοιότυπα συστήματα που θεωρήσαμε προηγουμένως ανταλλάσσουν εκτός από ενέργεια και σωματίδια, τότε έχουμε τη λεγόμενη μεγαλοκανονική συλλογή. Η πιθανότητα να έχει ένα σύστημα ενέργεια στο διάστημα από έως $E + \delta E$ και αριθμό σωματιδίων στο διάστημα από N έως $N + \delta N$ είναι ανάλογο με $e^{-(E-\mu)/kT}$, όπου μ το χημικό δυναμικό (μεγαλοκανονική κατανομή).

1.9 Θεμελιώδεις νόμοι της Θερμοδυναμικής – Ορισμοί

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα μονωμένο σύστημα με οποιοσδήποτε αρχικές συνθήκες (π.χ. έχουμε ένα αέριο το οποίο καταλαμβάνει μόνο το ήμισυ ενός δοχείου όγκου V , με τη βοήθεια ενός χωρίσματος και αφαιρούμε το χωρίσμα). Είναι προφανές ότι μετά την πάροδο ενός χρονικού διαστήματος το σύστημα θα έχει φθάσει σε εκείνη τη μακροκατάσταση στην οποία θα αντιστοιχούν οι περισσότερες μικροκαταστάσεις και άρα το στατιστικό της βάρους θα είναι μέγιστο. Αυτό ισχύει γενικά σε οποιοδήποτε μονωμένο σύστημα, και το φυσικό μέγεθος που καθορίζει τη φορά των φυσικών διεργασιών είναι η εντροπία.

⇒ Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής

Η προσφερόμενη θερμότητα στο σύστημα ισούται με τη μεταβολή της εσωτερικής του ενέργειας συν το έργο που εκτελέστηκε από αυτό

$$\delta Q = dU + \delta W .$$

⇒ Δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

Όταν ένα θερμικά μονωμένο σύστημα μεταβαίνει από μια μακροκατάσταση σε μια άλλη η εντροπία του αυξάνεται πάντα, $\Delta S > 0$, ενώ παραμένει σταθερή, $\Delta S = 0$, μόνο όταν το σύστημα έχει φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας.

⇒ **Τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής**

Όταν η θερμοκρασία ενός συστήματος τείνει στο απόλυτο μηδέν η εντροπία του τείνει στο μηδέν.

Αυτό τον νόμο είναι από να τον καταλάβει κανείς, γιατί για $T=0$ κάθε σύστημα βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση. Άρα:

$$S(T = 0) = k \ln g$$

όπου g ο εκφυλισμός της βασικής κατάστασης.

Επειδή όμως όλα σχεδόν τα συστήματα έχουν μη εκφυλισμένη βασική κατάσταση, δηλαδή $g=1$, συνεπάγεται ότι:

$$S(T = 0) = k \ln 1 = 0 .$$

Ακόμη και για συστήματα όπου η βασική στάθμη είναι εκφυλισμένη, ο εκφυλισμός αυτός δεν είναι ανάλογος του συστήματος, άρα μπορούμε να πούμε ότι:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 .$$

Στατιστικός ορισμός θερμοκρασίας

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

Ορισμός πίεσης

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}$$

Ορισμός χημικού δυναμικού

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, V}$$

Γενικευμένος ορισμός της εντροπίας

$$S = -k \sum_r p_r \ln p_r$$

όπου p_r η πιθανότητα να βρίσκεται το σύστημα σε μία κατάσταση r και το άθροισμα εκτείνεται σε όλες τις καταστάσεις.

Μεθοδολογία

Για να υπολογίσουμε την εντροπία ενός συστήματος ή την ενέργειά του συναρτήσει της θερμοκρασίας, στα πλαίσια της μικροκανονικής μεθοδολογίας, υπολογίζουμε πρώτα το στατιστικό βάρος $\Omega(E)$. Σε γενικές γραμμές τα βήματα που ακολουθούμε είναι τα εξής:

Βήμα 1^ο: Για να βρούμε το $\Omega(E)$ διακρίνουμε αν έχουμε
i) κβαντικό ή ii) κλασικό σύστημα.

i) Κβαντικό σύστημα

Γνωρίζοντας τις ενεργειακές στάθμες κάθε σωματιδίου ε_i γράφουμε τη συνολική

ενέργεια του συστήματος $E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$ (για N ανεξάρτητα σωματίδια) και υπο-

λογίζουμε με πόσους δυνατούς τρόπους μπορούμε να πάρουμε τη συγκεκριμένη ενέργεια. Αυτό είναι το Ω το οποίο το εκφράζουμε είτε συναρτήσει της E είτε κάποιας άλλης παραμέτρου.

ii) Κλασικό σύστημα

Το πλήθος των μικροκαταστάσεων του συστήματος υπολογίζεται από τους τύπους:

$$\Omega(E)\delta E = \frac{1}{N!} \int_{E < H < E + \delta E} \int \prod_{i=1}^N \frac{d\vec{p}_i d\vec{q}_i}{h^{3N}}$$

για μη διακρίσιμα σωματίδια (π.χ. ιδανικό αέριο) ή από

$$\Omega(E)\delta E = \int_{E < H < E + \delta E} \int \prod_{i=1}^N \frac{d\vec{p}_i d\vec{q}_i}{h^{3N}}$$

για διακρίσιμα σωματίδια π.χ. (ταλαντωτές).

Σε δύο διαστάσεις το h^{3N} θα πρέπει να αντικατασταθεί με το h^{2N} ενώ σε μία από το h^N .

Βήμα 2°: Έχοντας βρει το στατιστικό βάρος η εντροπία υπολογίζεται από τον ορισμό:

$$S = k \ln \Omega(E) \quad \text{για κβαντικό σύστημα}$$

$$S = k \ln \Omega(E) \delta E \quad \text{για κλασικό σύστημα}$$

Βήμα 3°: Η ενέργεια συναρτήσει της θερμοκρασίας υπολογίζεται σε κάθε περίπτωση από τον ορισμό της θερμοκρασίας:

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

Ασκήσεις στη Μικροκανονική Κατανομή

Άσκηση 1

Να υπολογιστεί ο αριθμός μικροκαταστάσεων, $\Omega(E, dE)$, που αντιστοιχούν σε ενέργειες στο διάστημα από E έως $E + dE$ για ελεύθερο σωματίδιο

- i) στις τρεις διαστάσεις και
- ii) στις δύο διαστάσεις.

Λύση

α' τρόπος

- i) Το πλήθος των μικροκαταστάσεων $\Omega(E)dE$ ενός σωματιδίου σε τρεις διαστάσεις είναι:

$$\Omega(E)dE = \frac{1}{h^3} \int_{E < H < E + dE} \dots \int d\vec{p} d\vec{q} = \frac{1}{h^3} \iiint_V dx dy dz \iiint_{E < H < E + dE} dp_x dp_y dp_z$$

όπου V ο όγκος του δοχείου στο οποίο βρίσκεται το σωματίδιο. Η συνθήκη $E < H < E + dE$ επηρεάζει μόνο τις ορμές και όχι τη θέση του σωματιδίου, για το λόγο αυτό το αρχικό εξαπλό ολοκλήρωμα γράφτηκε σαν γινόμενο των δύο τριπλών ολοκληρωμάτων.

Τώρα το πρώτο ολοκλήρωμα μας δίνει τον όγκο του δοχείου ενώ

$$\iiint_{E < H < E + dE} dp_x dp_y dp_z = dp_x dp_y dp_z.$$

(Για να γίνει αυτό κατανοητό να πούμε ότι όταν έχουμε συνάρτηση μίας μεταβλητής ισχύει $\int_x^{x+dx} f(x)dx = f(x)dx$ γιατί και τα δύο μέλη εκφράζουν εμβαδόν ορθογωνίου βάσης dx και ύψους $f(x)$).

Άρα λοιπόν:

$$\Omega(E)dE = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z.$$

Περνώντας σε σφαιρικές συντεταγμένες

$$d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$$

(κατ' αναλογία με την $dx dy dz = 4\pi r^2 dr$).

Άρα τελικά έχουμε:

$$\Omega(E)dE = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} \quad (1)$$

Επειδή το σωματίδιο είναι ελεύθερο έχει μόνο κινητική ενέργεια

$$E = p^2 / 2m \Rightarrow p^2 = 2mE$$

και διαφορίζοντας παίρνουμε:

$$2p dp = 2m dE \Rightarrow dp = \frac{m dE}{\sqrt{2mE}}.$$

Αντικαθιστώντας το $p^2 = 2mE$ και το dp στην (1) παίρνουμε μετά από πράξεις:

$$\Omega(E, dE) = \frac{2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2}}{h^3} dE.$$

ii) Σε δύο διαστάσεις:

$$\Omega(E)dE = \frac{1}{h^2} \int_{E < H < E+dE} \int d\vec{p} d\vec{q} = \frac{1}{h^2} \iint_A dx dy \iint_{E < H < E+dE} dp_x dp_y = \frac{A}{h^2} 2\pi p dp$$

όπου A το εμβαδόν της περιοχής στην οποία κινείται το σωματίδιο. Επίσης χρειάστηκε να γράψουμε $dp_x dp_y = 2\pi p dp$ σε πολικές συντεταγμένες σε αναλογία με το $dx dy = 2\pi r dr$ και να αμελήσουμε πάλι την ολοκλήρωση αφού το dE είναι απειροστό διάστημα και όχι πεπερασμένο.

Τώρα επειδή όπως έχουμε δει προηγουμένως ότι $p dp = m dE$ παίρνουμε τελικά:

$$\Omega(E)dE = \frac{2\pi mA}{h^2} dE.$$

β' τρόπος

ii) Η Χαμιλτονιανή ενός ελεύθερου σωματιδίου σε δύο διαστάσεις είναι:

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) \quad (1)$$

και θεωρώντας περιοδικές συνθήκες με περίοδο L και στις δύο διευθύνσεις, οι ιδιοτιμές της ορμής είναι:

$$p_x = \frac{h}{L}n_1, \quad p_y = \frac{h}{L}n_2$$

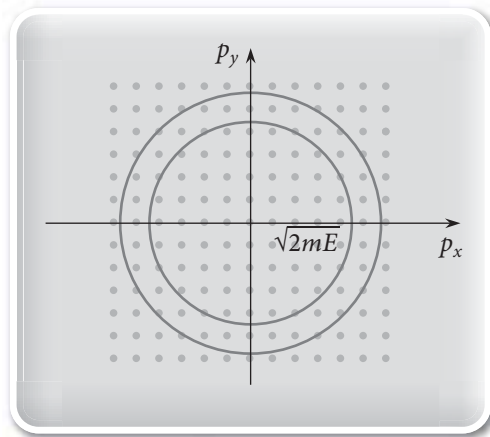
όπου $n_1, n_2 = 0 \pm 1, \pm 2 \dots$

Στο p_x, p_y επίπεδο, η «επιφάνεια» σταθερής ενέργειας E είναι κύκλος ακτίνας $\sqrt{2mE}$, καθώς από την (1) έχουμε:

$$p_x^2 + p_y^2 = (\sqrt{2mE})^2.$$

Για L μεγάλο, έχουμε λοιπόν ότι, ο αριθμός των μικροκαταστάσεων με ενέργειες στο διάστημα από E έως και $E + dE$ ισούται με το εμβαδόν του δακτυλίου ακτίνας $p = \sqrt{2mE}$ και πάχους dp , όπου p το μέτρο της ορμής του σωματιδίου, διαιρεμένου με $(h/L)^2$ (Σχήμα 5). Άρα:

$$\Omega(E, dE) = \frac{2\pi p dp}{(h/L)^2} = \frac{L^2 2\pi m dE}{h^2} \quad (2)$$



Σχήμα 5

όπου χρησιμοποιήσαμε το γεγονός ότι $p^2 = 2mE$ και $p dp = m dE$ για να περάσουμε στην τελευταία ισότητα.

- i) Για ένα ελεύθερο σωματίδιο στις τρεις διαστάσεις με περιοδικές συνθήκες, περιόδου L , ο ζητούμενος αριθμός μικροκαταστάσεων θα είναι, σε πλήρη αναλογία με το προηγούμενο υποερώτημα, ίσος με τον αριθμό των κύβων ακμής h/L που περικλείονται σε σφαιρικό φλοιό ακτίνας p και πάχους dp , δηλαδή:

$$\Omega(E, dE) = \frac{4\pi p^2 dp}{(h/L)^3} = \frac{V 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE}{h^3} \quad (3)$$

όπου θέσαμε $L^3 = V$ και χρησιμοποιήσαμε τη σχέση

$$p^2 = 2mE \quad \text{και} \quad dp = \frac{\sqrt{2m}}{2E^{1/2}} dE.$$

Άσκηση 2

Για κλασικό ιδανικό αέριο N ατόμων να δειχθεί ότι ο αριθμός των μικροκαταστάσεων (στατιστικό βάρος) που αντιστοιχούν σε ενέργειες από E έως $E+dE$ είναι:

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

όπου χρησιμοποιήσαμε τον ορισμό της Γάμμα συνάρτησης

$$\Gamma(n+1) = n! \equiv \int_0^\infty x^n e^{-x} dx$$

Υπόδειξη: Η επιφάνεια σφαίρας ακτίνας R σε χώρο n διαστάσεων είναι:

$$S_n(R) = \frac{n\pi^{n/2}}{(n/2)!} R^{n-1}.$$

Λύση

Το στατιστικό βάρος της μακροκατάστασης του αερίου είναι εξ' ορισμού

$$\begin{aligned} \Omega(E)dE &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E < H < E+dE} \dots \int d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \iiint_V d\vec{q}_1 \dots \iiint_V d\vec{q}_N \dots \int_{3N} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \end{aligned}$$

Το $3N$ -πλό ολοκλήρωμα υπολογίζεται με τη συνθήκη $E < H < E + dE$.

Όμως για ιδανικό αέριο

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i^2}{2m} \Rightarrow \sum_{i=1}^N \tilde{p}_i^2 = 2mE$$

$$\Rightarrow p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2 + \dots + p_{Nx}^2 + p_{Ny}^2 + p_{Nz}^2 = 2mE.$$

Αυτή είναι εξίσωση σφαίρας ακτίνας $R = \sqrt{2mE}$ σε χώρο $3N$ διαστάσεων. Έτσι λοιπόν το ολοκλήρωμα:

$$\int \dots \int_{\substack{6N \\ E < H < E + dE}} d\vec{q}_1 \dots d\vec{p}_N = S_{3N}(R) dR = \frac{3N\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (\sqrt{2mE})^{3N-1} d\sqrt{2mE} =$$

$$= \frac{\pi^{3N/2} (2mE)^{\frac{3N}{2} - \frac{1}{2}}}{(3N/2)!} \frac{2m dE}{\sqrt{2mE}} = \frac{\pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2} 3N dE}{\left(\frac{3N}{2}\right)! 2E}.$$

Τώρα, το κάθε ολοκλήρωμα $\iiint_V d\vec{q}_i$ ισούται με τον όγκο του δοχείου V .

Άρα τελικά:

$$\Omega(E) dE = \frac{V^N \pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2} 3N dE}{h^{3N} N! (3N/2)! 2E}.$$

Άσκηση 3

Δείξτε ότι η πιθανότητα να έχει ένα συγκεκριμένο άτομο ιδανικού αερίου ενέργεια ε είναι ανάλογη του $e^{-\beta\varepsilon}$ ($\beta = 1/kT$) περιοριζόμενοι στα πλαίσια της μικροκανονικής μεθοδολογίας.

Λύση

Έστω ότι ένα σωματίδιο έχει ενέργεια ε . Τότε το στατιστικό βάρος των υπολοίπων $N-1$ σωματιδίων είναι $\Omega(E - \varepsilon, N - 1)$. Άρα η πιθανότητα να βρεθεί ένα σωματίδιο στην ενεργειακή στάθμη είναι:

$$p(\varepsilon) = \frac{\Omega(E - \varepsilon, N - 1)}{\Omega(E, N)} \sim \left\{ \frac{E - \varepsilon}{E} \right\}^{3N/2} = \exp \left\{ \frac{3}{2} N \ln(1 - \varepsilon/E) \right\}.$$

Περνώντας τώρα στο όριο $E \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ γνωρίζουμε ότι $\frac{E}{N} \rightarrow \frac{3}{2} kT$ για ιδανικό μονοατομικό αέριο.

Αναπτύσσοντας το λογάριθμό και κρατώντας μόνο τον όρο που είναι γραμμικός ως προς ε/E , ($\varepsilon/E \ll 1$)

$$\ln\left(1 - \frac{\varepsilon}{E}\right) \approx -\frac{\varepsilon}{E}$$

έχουμε τελικά:

$$p(\varepsilon) \sim \exp\left\{-\frac{3}{2}N\frac{\varepsilon}{E}\right\} = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

Άσκηση 4

Να υπολογιστεί το πλήθος των μικροκαταστάσεων, $\Omega_0(E)$, ενός ιδανικού μονοατομικού αερίου, N ατόμων, που αντιστοιχούν σε ενέργειες από 0 έως E . Αν $\Omega(E, dE)$ είναι το πλήθος των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν σε ενέργειες από E έως $E + dE$, όπως υπολογίστηκε στην προηγούμενη άσκηση, να συγκριθούν τα μεγέθη $\ln\Omega_0(E)$, $\ln\Omega(E, dE)$.

Ποιο φυσικό συμπέρασμα προκύπτει;

Λύση

Το πλήθος των μικροκαταστάσεων $\Omega_0(E)$ που αντιστοιχούν σε ενέργειες από 0 έως E ισούται με:

$$\Omega_0(E) = \frac{\text{όγκος σφαίρας στο χώρο των ορμών ακτίνας } \sqrt{2mE}}{N! (h^3/V)^N} \quad (1)$$

Ο όγκος μίας $3N$ -διάστατη σφαίρας ακτίνας $\sqrt{2mE}$ είναι:

$$\int_0^{\sqrt{2mE}} S_{3N}(R) dR = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} R^{3N} = \frac{\pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2}}{(3N/2)!}$$

Άρα:

$$\Omega_0(E) = \frac{V^N \pi^{3N/2} (3mE)^{3N/2}}{h^{3N} N! (3N/2)!} \quad (3)$$

Συγκρίνοντας την παραπάνω εξίσωση με την έκφραση $\Omega(E)$ της άσκησης 2 καταλήγουμε στην:

$$\Omega(E, dE) = \frac{\Omega_0(E) 3N/2}{E} dE \quad (4)$$

Άρα
$$\ln\Omega(E, dE) = \ln\Omega_0(E) + \ln\frac{3}{2} + \ln\frac{NdE}{E}$$

$$\text{ή} \quad \ln \Omega(E, dE) \approx \ln \Omega_0(E) + \ln \frac{NdE}{E} \quad (5)$$

δεδομένου ότι τόσο το $\Omega(E)$ όσο και το $\Omega_0(E)$ είναι μεγάλοι αριθμοί, το $\ln 3/2$ μπορεί κάλλιστα να αμεληθεί. Τώρα

$$\ln \frac{NdE}{E} = \ln \frac{dE}{\varepsilon}$$

όπου $\varepsilon = E/N$ είναι η ενέργεια ανά σωματίδιο.

Στην ακραία περίπτωση όπου το dE είναι αρκετά μεγάλο ώστε να ισχύει $dE \sim E = N\varepsilon$, τότε:

$$\ln \frac{dE}{\varepsilon} = \ln \frac{N\varepsilon}{\varepsilon} = \ln N$$

και μπορεί επίσης να αμεληθεί αυτός ο όρος (για $N \sim 10^{23}$), στο δεύτερο μέλος της εξίσωσης (5).

Από την άλλη μεριά, αν το dE είναι τόσο μικρό ώστε το γινόμενο των αβεβαιοτήτων ενέργειας χρόνου να πάρει την ελάχιστη τιμή, έστω $dE \cdot t = h \Rightarrow dE = h/t$ τότε:

$$\left| \ln \frac{dE}{\varepsilon} \right| = \left| \ln \frac{h}{t\varepsilon} \right|.$$

Για να είναι συγκρίσιμος αυτός ο όρος με τον πρώτο όρο της εξίσωσης (5) ώστε να μην μπορεί να αμεληθεί, θα πρέπει:

$$\left| \ln \frac{h}{t\varepsilon} \right| \sim N \sim 10^{23}$$

δηλαδή το t θα ξεπερνά την ηλικία του σύμπαντος.

Άρα λοιπόν σε κάθε περίπτωση

$$\ln \Omega(E, dE) \approx \ln \Omega_0(E).$$

Το φυσικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι, η εντροπία ενός συστήματος μπορεί να υπολογιστεί είτε σαν $k \ln \Omega(E, dE)$ είτε σαν $k \ln \Omega_0(E)$. Σε κάποιες ασκήσεις, η εντροπία θα υπολογίζεται σαν k επί το λογάριθμο του αριθμού των καταστάσεων του συστήματος που αντιστοιχούν σε ενέργειες από 0 έως E .

Μαθηματικό Συμπλήρωμα

Τύπος του Stirling

Από τις ιδιότητες των λογαρίθμων έχουμε: $\ln n! = \sum_{x=1}^n \ln x$

Για $n \gg 1$, μπορούμε να αντικαταστήσουμε το άθροισμα με ολοκλήρωμα οπότε σε πρώτη προσέγγιση:

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln x dx = n \ln n - n + 1 \approx n \ln n - n$$

που είναι ο τύπος του Stirling.

Συνάρτηση Γάμμα

Αρκετά ολοκληρώματα υπολογίζονται εύκολα με τη βοήθεια της συνάρτησης Γάμμα. Η συνάρτηση Γάμμα ορίζεται ως:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-(rx)^m} dx = \frac{1}{mr^{n+1}} \Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)$$

Αποδεικνύεται ότι η $\Gamma(k)$ έχει την ιδιότητα: $\Gamma(k+1) = k\Gamma(k)$

Αν k είναι φυσικός τότε: $\Gamma(k+1) = k!$

Επίσης $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(1) = 1$.

Μερικά χρήσιμα ολοκληρώματα

Ολοκληρώματα της μορφής:

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx, \quad \alpha > 0$$

υπολογίζονται εύκολα, παραγωγίζοντας διαδοχικά ως προς α τα ολοκληρώματα:

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad I_1 = \int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2\alpha}$$

έως ότου εμφανιστεί η επιθυμητή δύναμη του x .

Γενικευμένο διώνυμο Newton

$$(x_1 + x_2 + \dots + x_N)^M = \sum_{n_1, \dots, n_N} \frac{M!}{n_1! n_2! \dots! n_N!} x_1^{n_1} \dots x_N^{n_N}$$

όπου η άθροιση είναι πάνω σε όλους τους μη αρνητικούς ακέραιους n_1, n_2, \dots, n_N για τους οποίους ισχύει $n_1 + n_2 + \dots + n_N = M$.

Χρήσιμα αναπτύγματα σε δυναμοσειρές

$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \quad x < 1$	$\tan x = x + \frac{x^3}{3} + \frac{2x^5}{15} + \dots$
$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$	$\cot x = \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x^2}{3} - \frac{x^4}{45} - \dots \right)$
$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots$	$\tanh x = x - \frac{x^3}{3} + \frac{2x^5}{15} - \dots$
$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{4!} - \dots$	$\coth x = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{3} - \frac{x^4}{45} + \dots \right)$

Χρήσιμες Σχέσεις – Ορισμοί

Ορισμοί εντροπίας	$S = k \ln \Omega$
Γενικευμένος ορισμός εντροπίας	$S = -k \langle \ln p_r \rangle = -k \sum_r p_r \ln p_r$
Ορισμός θερμοκρασίας	$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$
Πίεση	$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}$
	$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N}$
	$p = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T, \mu}$
Χημικό δυναμικό	$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}$
	$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T, V}$
Κανονική συνάρτηση επιμερισμού	$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$
Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz	$F = -kT \ln Z$
	$F = E - TS$
Μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού	$\Xi = \sum_{N, E} e^{-\beta(E - \mu N)}$
Μεγάλο δυναμικό	$J = -kT \ln \Xi$
	$J = E - TS - \mu N$
	$J = -PV$

Μέση ενέργεια	$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{T, N}$	Κανονική συλλογή
	$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\lambda, \nu}$	Μεγαλοκανονική συλλογή
Μέσος αριθμός σωματιδίων για μεγαλοκανονική συλλογή	$N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, \nu}$	

Κβαντικό Ιδανικό Αέριο

$$f(E)dE = (2s+1) \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} dE \quad \text{σε } 3-d$$

Συνάρτηση επιμερισμού μονοσωματιδιακής στάθμης \dot{i} .

$$Z_i = [1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}]^\pm 1$$

όπου + για φερμιόνια και - για μποζόνια.

Κατανομές Fermi-Dirac και Bose-Einstein:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \pm 1}$$

όπου + για κατανομή Fermi-Dirac και - για Bose-Einstein.

Συνάρτηση επιμερισμού κβαντικού αερίου

$$Z = \prod_{i=1}^{\infty} Z_i$$

Μέση ενέργεια $E = \int_0^{\infty} E f(E) \langle n \rangle dE$

Αριθμός σωματιδίων για φερμιονικό αέριο $N = \int_0^{\infty} f(E) \langle n \rangle dE$.