1. Необходимые сведения из статистической физики

Актуальная версия листика находится тут (последнее обновление: 22 февраля 2023 г.).

Упражнения

Если не сказано иное, то считайте температуру системы T или $\beta = \frac{1}{k_B T}$ известной.

Упражнение 1. Вывести формулы для потенциала Гиббса и большого термодинамического поенциала:

$$G = \mu N, \quad \Omega = -pV \tag{1}$$

Упражнение 2. В термодинамической системе есть 3 дискретных уровня $E_1 = 0$, $E_2 = \Delta E$, $E_3 = 2\Delta E$ с кратностями вырождения $g_1 = 1$, $g_2 = 2$, $g_3 = 3$.

1. Найдите статистическую сумму Z системы.
2. Найдите среднюю энергию E системы.
3. Найдите теплоёмкость C_V системы. Рассмотреть высокотемпературный $k_B T \gg \Delta E$ и низкотемпературный $k_B T \ll \Delta E$ пределы.

Упражнение 3. Частица находится в потенциале $V(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ (классический одномерный осциллятор) при температуре T.

1. Найдите статистическую сумму Z.
2. Найдите среднюю координату частицы $\langle x \rangle$.
3. Найдите средний импульс частицы $\langle p \rangle$.
4. Найдите среднеквадратичное отклонение (дисперсию) координаты и импульса.
5. Найдите среднюю энергию частицы $\langle E \rangle$ и теплоёмкость C_V.

Упражнение 4. Распределения Максвелла и Больцмана

1. Рассмотрим нерелятивистский классический газ с энергией $E(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}) = \sum\limits_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + U(\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_N)$.

   Из распределения Гиббса получите распределение Максвелла по импульсу $w(\boldsymbol{p})$, по вектору $w(\boldsymbol{v})$ и по модулю скорости $w(v)$. Вычислите $\langle v \rangle$ и $\langle v^2 \rangle$.

2. Если газ идеален, то парными взаимодействиями можно пренебречь $E(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}) = \sum\limits_{i=1}^{N} \left(\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + U(\boldsymbol{r}_i) \right)$.

   Из распределения Гиббса получите распределение Больцмана $w(\boldsymbol{r})$. Выразите плотность числа частиц $n(\boldsymbol{r}) = N w(\boldsymbol{r})$ через n_0 – плотность газа в точке нулевого потенциала.

Задачи

Задача 1. Закон возрастания энтропии

1. Показать, что для замкнутой системы из двух подсистем при установлении равновесия тепло идёт от тела с большей температурой к телу с меньшей, граница раздела подсистем выталкивается в область низкого давления, частицы перетекают в область низкого химпотенциала.

2. Показать, что при термодинамическом равновесии (энтропия максимальна) одновременно выполняются условия:

   - термическое равновесие ($T_1 = T_2 = ...$)
   - механическое равновесие ($p_1 = p_2 = ...$)
   - химическое равновесие ($\mu_1 = \mu_2 = ...$)

3. Пусть в термостат (тело с очень большой теплоёмкостью) помещена система из частиц. Показать, что из закона возрастания энтропии для всей системы (термостат + частицы) следует, что термодинамические величины системы из частиц удовлетворяют

$$T\Delta S - \Delta E - p\Delta V + \mu \Delta N \geq 0 \tag{2}$$

4. При любом отклонении от равновесия системы в термостате должно выполняться (зафиксируем число частиц N):

$$T\Delta S - \Delta E - p\Delta V < 0 \tag{3}$$

   Доказать разложением ΔE в ряд в переменных S, V, что отсюда следуют два термодинамических неравенства:

   - $C_V > 0$.
   - $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$.

   Указание. Воспользуйтесь критерием Сильвестра.

Задача 2. Двухуровневая система
Рассмотрим систему из $N \gg 1$ невзаимодействующих частиц, энергии которых могут принимать только 2 значения $E_1 = 0$ (основное состояние) и $E_2 = \Delta E$ (возбуждённое состояние). Пусть M частиц находятся в возбуждённом состоянии, тогда концентрация возбуждённых частиц $n = \frac{M}{N}$.
Предлагается рассмотреть задачу, используя 2 подхода.
Часть 1. Статистический вес.

1.1. Найдите статистический вес системы $\Delta\Gamma$ как функцию M.

1.2. Считая дополнительно, что $M \gg 1$, $N - M \gg 1$ и используя формулу Стирлинга, найдите энтропию системы S как функцию n.

1.3. Найдите температуру системы, исходя из определения $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$. Показать, что при $n > \frac{1}{2}$ (инверсная заселённость) температура отрицательна. Построить график зависимости T от n.

1.4. Найдите теплоёмкость C_V системы.

Часть 2. Статистическая сумма.

2.1. Вычислить статистическую сумму Z системы.

2.2. Определить свободную энергию F системы.

2.3. Найдите энтропию S и химический потенциал μ системы.

2.4. Найдите теплоёмкость C_V системы.

Сравнить полученные результаты в частях 1 и 2. Какой из подходов Вам показался проще?

Часть 3. Что больше бесконечности?

Рассмотрим тело 1, находящееся при отрицательной температуре $T_1 < 0$. Пусть его приводят в контакт с телом 2, находящимся при положительной температуре $T_2 > 0$.

3.1. От какого тела к какому будет идти тепло и почему?

Задача 3. Квантовый гармонический осциллятор

Рассмотрим систему из $N \gg 1$ невзаимодействующих квантовых осцилляторов со спектром $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right),\ n \in \mathbb{N}_0$. Пусть $M = \sum\limits_{i=1}^{N} n_i$, $n_i \in \mathbb{N}_0$ – номер возбуждения i-го осциллятора. Пусть $n = \frac{M}{N}$.

Предлагается рассмотреть задачу, используя 2 подхода.

Часть 1. Статистический вес.

1.1. Найдите статистический вес системы $\Delta\Gamma$ как функцию M.

1.2. Считая дополнительно, что $M \gg 1$ и используя формулу Стирлинга, Найдите энтропию системы S как функцию n.

1.3. Найдите температуру системы, исходя из определения $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$. Построить график зависимости T от n.

1.4. Найдите теплоёмкость C_V системы.

Часть 2. Статистическая сумма.

2.1. Вычислить статистическую сумму Z системы.

2.2. Определить свободную энергию F системы.

2.3. Найдите энтропию S и химический потенциал μ системы.

2.4. Найдите теплоёмкость C_V системы.

Сравнить полученные результаты в частях 1 и 2. Какой из подходов Вам показался проще?

Часть 3. Сравнение с двухуровневой системой.

3.1. Проверить, что в этой системе отрицательной температуры быть не может. Почему у осцилляторов её нет, а у двухуровневой системы она может быть?

3.2 Сравнить теплоёмкости осциллятора с двухуровневой системой .

Задача 4. Квантовый ротатор
Рассмотрим систему из $N \gg 1$ одинаковых квантовых невзаимодействующих ротаторов, обладающих спектром $E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1),\ l \in \mathbb{N}_0$ – номер возбуждения уровня энергии ротатора, I – момент инерции ротатора. Считаем, что ротаторы находятся в сосуде объёмом V, при температуре T. Из квантовой механики известно, что кратность вырождения g_l уровня энергии E_l равна $g_l = 2l+1$.
Введём характерную температуру $\theta = \frac{\hbar^2}{2k_B I}$.
Часть 1. Предел низких температур.
Рассмотрим случай низких температур $T \ll \theta \Leftrightarrow e^{-\frac{E_l}{k_B T}} = e^{-\frac{\theta}{T} l(l+1)} \ll 1$.

1.1. Приближённо вычислить статистическую сумму Z системы.
Указание. Подумайте начиная с какого l учёт более высоких уровней энергии вносит незначительный вклад которым можно пренебречь?
Далее подразумевается использование приближённого значения статсуммы.

1.2. Найдите среднюю вращательную энергию $E_{\text{вр}}$

1.3. Найдите теплоёмкость C_V системы.

Часть 2. Предел высоких температур
Рассмотрим случай высоких температур $T \gg \theta \Leftrightarrow e^{-\frac{E_l}{k_B T}} = e^{-\frac{\theta}{T} l(l+1)} \sim 1$.

2.1. Приближённо вычислить статистическую сумму Z системы.
Указание. Предлагается при приближённом вычислении Z заменить сумму на интеграл.
Далее подразумевается использование приближённого значения статсуммы.

2.2. Найдите среднюю вращательную энергию $E_{\text{вр}}$ системы.

2.3. Найдите теплоёмкость C_V системы.

Задача 5. Идеальный газ.
Рассмотрим идеальный газ, состоящий из $N \gg 1$ одинаковых невзаимодействующих молекул, находящийся в сосуде объёмом V. Температура системы T. В этой задаче будут рассмотрены вклады различных степеней свободы в теплоёмкость многоатомного газа.
Часть 1. Поступательная степень свободы.
Энергия молекул идеального газа $E(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + U(\boldsymbol{r})$, где $U(\boldsymbol{r})$ – потенциал, создаваемый внешними полями. Считаем, что внешнего поля нет $U(\boldsymbol{r}) = 0$.

1.1. Найдите поступательную статистическую сумму молекулы $Z_1^{\text{пост}}$ и системы $Z^{\text{пост}}$.

1.2. Найдите среднюю поступательную энергию молекулы $E_1^{\text{пост}}$ и системы $E^{\text{пост}}$. Соотносится ли ответ с законом равнораспределения энергии по степеням свободы?

1.3. Найдите поступательную теплоёмкость молекулы $C_{V1}^{\text{пост}}$ и системы $C_V^{\text{пост}}$.

Часть 2. Газ в поле тяжести.
Пусть газ находится в однородном гравитационном поле $U(\boldsymbol{r}) = mgz$.

2.1. Найдите энергию и теплоёмкость молекулы и системы в этом случае.

2.2. Объясните, с чем связана конфигурационная добавка к энергии и теплоёмкости в сравнении со случаем, когда $g = 0$.

Часть 3. Газ в конусе.
Пусть газ находится в однородном гравитационном поле $U(\boldsymbol{r}) = mgz$ в конусе высоты h (или вверху).

3.1. Считая, что основание конуса расположено внизу, найдите энергию и теплоемкость молекулы и системы в этом случае. Рассмотрите случаи: $mgh \gg k_B T$, $mgh \ll k_B T$.

3.2. Считая, что основание конуса расположено вверху, найдите энергию и теплоемкость молекулы и системы в этом случае. Рассмотрите случаи: $mgh \gg k_B T$, $mgh \ll k_B T$.

3.3. Как в этой задаче перейти от конуса к цилиндру?

Часть 4. Вращательная степень свободы.
Рассмотрим модель двухатомной молекулы: 2 шарика соединены стержнем с моментом инерции I. Вращение может происходить в 2 плоскостях (вкладом вращения вокруг оси стержня пренебрегаем). Вращательная энергия молекулы в сферических координатах $E(\varphi, \theta, p_\varphi, p_\theta) = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I\sin^2\theta}$.

4.1. Найдите вращательную статистическую сумму молекулы $Z_1^{\text{вр}}$ и системы $Z^{\text{вр}}$.
Сравните ответ с задачей 4 про квантовый ротатор.
Найдите статистическую сумму газа, имеющую поступательную и вращательную степени свободы.

4.2. Найдите среднюю вращательную энергию молекулы $E_1^{\text{вр}}$ и системы $E^{\text{вр}}$. Соотносится ли ответ с законом равнораспределения энергии по степеням свободы?

4.3. Найдите вращательную теплоёмкость молекулы $C_{V1}^{\text{вр}}$ и системы $C_V^{\text{вр}}$.
Найдите теплоёмкость газа, имеющую поступательную и вращательную степени свободы.

Часть 5. Колебательная степень свободы.
Рассмотрим модель двухатомной молекулы: 2 шарика соединены пружинкой, колеблющейся с частотой ω. Колебательная энергия молекулы $E(x, p_x) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$.

5.1. Найдите колебательную статистическую сумму молекулы $Z_1^{\text{кол}}$ и системы $Z^{\text{кол}}$.
Сравните ответ с задачей 4 про квантовый ротатор.
Найдите статистическую сумму газа, имеющую поступательную, вращательную и колебательную степени свободы.

5.2. Найдите среднюю колебательную энергию молекулы $E_1^{\text{кол}}$ и системы $E^{\text{кол}}$. Соотносится ли ответ с законом равнораспределения энергии по степеням свободы?

5.3. Найдите колебательную теплоёмкость молекулы $C_{V1}^{\text{кол}}$ и системы $C_V^{\text{кол}}$.
Найдите теплоёмкость газа, имеющую поступательную, вращательную и колебательную степени свободы.

Задача 6. Метод перевала и формула Стирлинга

1. Рассмотрим класс интегралов вида

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{f(t)} dt \tag{4}$$

где $f(t)$ имеет резкие максимумы в t_i. Докажите, что существует приближённая формула для интеграла:

$$I \approx \sum_i \sqrt{\frac{2\pi}{|f''(t_i)|}} e^{f(t_i)} \tag{5}$$

Это главная формула *вещественного метода перевала (метод Лапласа)*. Получите условие её применимости.

2. Естественным обобщением факториала на случай действительных и комплексных значений является *гамма-функция* $\Gamma(z)$. Её интегральное представление:

$$\Gamma(z) = \int\limits_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt \tag{6}$$

Покажите, что гамма-функция удовлетворяет рекуррентному уравнению $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$.

3. Покажите, что асимптотика гамма-функции при $z \gg 1$:

$$\Gamma(z+1) \approx \sqrt{2\pi z} \frac{z^z}{e^z} \tag{7}$$

Для случая натуральных $z = n \in \mathbb{N}$ выполняется *Формула Стирлинга*:

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \tag{8}$$