

# Στατιστική Φυσική

Κωνσταντίνος Ζουριδάκης

## Contents

1	Νόμοι της Θερμοδυναμικής	2
2	Πιθανότητες - Στατιστική	4
2.1	Διωνυμική Κατανομή . . . . .	7
3	Λαγκραντζιανή Δυναμική	8
4	Euler-Lagrange	9
5	Ορμή	9
6	Χαμιλτονιανή Μηχανική	9
7	Χώρος Φάσεων	9
8	Εξίσωση Liouville	10
9	Κεντρικό Οριακό Θεώρημα	10
10	Διάχυση ως διαδικασία Markov	10
11	Μικροκαταστάσεις και Μακροκαταστάσεις	11
11.1	Στατιστικό Βάρος . . . . .	11
12	Εντροπία	12
13	Θερμοκρασία	14
14	Ατέλειες Schottky	14
15	Συνάρτηση Επιμερισμού	14

# 1 Νόμοι της Θερμοδυναμικής

## Ορισμός

### Πρώτος νόμος της Θερμοδυναμικής:

Το ποσό θερμότητας ( $Q$ ) που απορροφά ή αποβάλλει ένα θερμοδυναμικό σύστημα είναι ίσο με το αλγεβρικό άθροισμα της μεταβολής της εσωτερικής του ενέργειας και του έργου που παράγει ή δαπανά το σύστημα.

$$dE = \delta Q + \delta W$$

όπου  $E$  είναι η εσωτερική ενέργεια και  $W$  είναι το έργο.

## Σημείωση

Γράφουμε  $\delta$  και όχι  $d$  γιατί η μεταβολή των  $Q$  και  $W$  είναι τόσο μικρή που δεν αλλάζει η **συνάρτηση κατάστασης**. Η συνάρτηση κατάστασης περιέχει όλες τις μεταβλητές που περιγράφουν ένα σύστημα. Π.χ. η εσωτερική ενέργεια  $E$  είναι **συνάρτηση κατάστασης**.

Ο πρώτος νόμος της Θερμοδυναμικής πρόκειται για τον αντίστοιχο νόμος της **αρχή διατήρησης της ενέργειας** της νευτώνιας μηχανικής.

## Σημείωση

### Συναρτήσεις κατάστασης που αναφέρθηκαν:

- Εσωτερική Ενέργεια:  $dE = -P dV + T dS + \sum_i \mu_i dN_i$ ,  $E = E(V, S, N_i)$  όπου  $S$  είναι η εντροπία,  $V$  είναι ο όγκος,  $\mu_i$  είναι το χημικό δυναμικό του τύπου  $i$  και  $N_i$  είναι ο αριθμός των χημικών σωματιδίων τύπου  $i$ . **Σχετίζεται με ανταλλαγή θερμότητας και έργου.**
- Ελεύθερη Ενέργεια (Helmholtz):  $F = E - TS = F(V, T)$ ,  $dF = -P dV - S dT$ . **Σχετίζεται με (μηχανικό και μη-μηχανικό) έργο.**
- Ελεύθερη Ενέργεια (Gibbs):  $G = E + PV - TS = G(P, T)$ ,  $dG = V dP - S dT$ . **Σχετίζεται με μη-μηχανικό έργο.**
- Ενθαλπία:  $H = E + PV = H(P, S)$ ,  $dH = V dP + T dS$ . **Σχετίζεται με ανταλλαγή θερμότητας και μη-μηχανικό έργο.**

### Ορισμός

#### Δεύτερος νόμος της Θερμοδυναμικής:

- Για κλειστό σύστημα και αντιστρεπτή μεταβολή ισχύει  $\delta Q = T/dS$ .
- Η εντροπία ενός κλειστού συστήματος δεν μειώνεται και λαμβάνει την μέγιστη τιμή στην κατάσταση ισορροπίας.
- Δύο (υπο)συστήματα σε θερμοκρασίες  $T_A > T_B$  ανταλλάσσουν θερμότητα  $\delta Q$  και συνολικά είναι  $\delta S = \frac{\delta Q}{T_B} - \frac{\delta Q}{T_A} > 0$ , δηλαδή η θερμότητα ρέει από το θερμό στο ψυχρό.

### Ορισμός

#### Τρίτος νόμος της Θερμοδυναμικής:

Ένας τέλειος κρύσταλλος σε θερμοκρασία μηδέν Κέλβιν έχει εντροπία ίση με το μηδέν.

### Σημείωση

Η **εντροπία** ενός συστήματος τείνει σε μία συγκεκριμένη τιμή όταν η (απόλυτη) θερμοκρασία τείνει στο μηδέν.

Στο μάθημα αυτό θα ασχοληθούμε κυρίως με συστήματα τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία ή κοντά σε ισορροπία. Κοντά σε ισορροπία σημαίνει πολύ αργές μεταβολές ή αλλιώς **ψευδοστατικές μεταβολές**.

### Ορισμός

Λέμε ότι ένα σύστημα βρίσκεται σε **κατάσταση ισορροπίας** όταν οι μακροσκοπικές μεταβλητές του δεν αλλάζουν με τον χρόνο.

Όταν ένα σύστημα βρεθεί σε ανισορροπία, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα θα αναγκαστεί να πλησιάσει την κατάσταση ισορροπίας. Ο χρόνος αυτός ονομάζεται **χρόνος αποκατάστασης, εξισορρόπησης ή εφησυχασμού**  $\tau_i$ . Π.χ. στο νερό αν ρίξουμε μία σταγόνα νερό επιπλέον θα δημιουργηθούν κυματισμοί, οι οποίοι με την πάροδο του χρόνου θα πάψουν να υπάρχουν. Να σημειωθεί ότι ο χρόνος πλήρης ισορροπίας  $T$  είναι πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο αποκατάστασης  $\tau_i$ .

## 2 Πιθανότητες - Στατιστική

### Ορισμός

Για μία τυχαία μεταβλητή  $X$  (μία συλλογή από γεγονότα) ορίζεται η συνάρτηση πιθανότητας:

- $P(X = x_i) = f(x_i)$  για **διακριτές τιμές**  $x_i$ .  $P(X = x_i, \Psi = y_j) = f(x_i, y_j)$  σε δύο διαστάσεις.
- $P(X \in [x, x + dx]) = \phi(x) dx$  και  $P(X \in [a, b]) = \int_a^b \phi(x) dx$  για **συνεχείς τιμές**.  $P(X \in [x, x + dx] \wedge \Psi \in [y, y + dy]) = \phi(x, y) dx dy$  σε δύο διαστάσεις.

### Ορισμός

Για δύο ασυμβίβαστα γεγονότα  $\Gamma_1, \Gamma_2$  η πιθανότητα να μετρήσουμε ή το ένα ή το άλλο είναι:

$$P(\Gamma_1 \vee \Gamma_2) = P(\Gamma_1) + P(\Gamma_2)$$

Γενικότερα, για ασυμβίβαστα γεγονότα  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_i$  ισχύει:

$$P(\Gamma_1 \vee \Gamma_2 \vee \dots \vee \Gamma_i) = P(\Gamma_1) + P(\Gamma_2) + \dots + P(\Gamma_i)$$

Το οποίο για  $i$  δυνατές τιμές μας δίνει:

$$P(\Gamma_1 \vee \Gamma_2 \vee \dots \vee \Gamma_i) = P(\Gamma_1) + P(\Gamma_2) + \dots + P(\Gamma_i) = 1$$

### Ορισμός

Για δύο οποιαδήποτε γεγονότα  $A, B$  η πιθανότητα το να μετρήσουμε και το ένα και το άλλο είναι:

$$P(A \wedge B) = P(A)P(B|A)$$

Όπου  $P(B|A)$  είναι η υπό συνθήκη πιθανότητα να μετρηθεί η τιμή  $B$  αφού έχει μετρηθεί η τιμή  $A$ .

### Πρόταση

Αν τα  $A$  και  $B$  είναι στατιστικώς ανεξάρτητα τότε ισχύει:

$$P(B|A) = P(B)$$

και

$$P(A \wedge B) = P(A)P(B)$$

### Ορισμός

Ισχύει:

$$P(A \vee B) = P(A) + P(B) - P(B \wedge A)$$

### Ορισμός

Μέση τιμή:

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1}^n x_i f(x_i)$$

ή

$$\langle X \rangle = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x \phi(x) dx$$

### Πρόταση

Αν  $X$  και  $\Psi$  τυχαίες μεταβλητές, τότε ισχύει  $\langle X + \Psi \rangle = \langle X \rangle + \langle \Psi \rangle$  και

$$\langle g(X) \rangle = \sum_{i=1}^n g(x_i) f(x_i)$$

ή

$$\langle g(X) \rangle = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} g(x) \phi(x) dx$$

### Πρόταση

Αν οι στοχαστικές μεταβλητές  $X$  και  $\Psi$  είναι ανεξάρτητες, τότε ισχύει  $\langle X\Psi \rangle = \langle X \rangle \langle \Psi \rangle$

### Ορισμός

**Διασπορά:**

$$\text{Var}(X) = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle$$

### Ορισμός

**Τυπική Απόκλιση:**

$$\sigma_X = \sqrt{\text{Var}(X)}$$

Ο τύπος της διασποράς μπορεί να γραφτεί:

$$\text{Var}(X) = \sigma_X^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$$

### Πρόταση

Αν  $X$  και  $\Psi$  είναι ανεξάρτητες μεταβλητές, τότε ισχύει  $\sigma_{X+\Psi}^2 = \sigma_X^2 + \sigma_\Psi^2$

### Ορισμός

**Κεντρική Ροπή Βαθμού  $r$ :**

$$\mu_r = \langle (X - \langle X \rangle)^r \rangle$$

### Ορισμός

**Συσχέτιση (ή συνδιασπορά) δύο στοχαστικών μεταβλητών:**

$$\sigma_{X\Psi} = \langle (X - \langle X \rangle)(\Psi - \langle \Psi \rangle) \rangle$$

### Σημείωση

Αν  $X$  και  $\Psi$  είναι στατιστικώς ανεξάρτητες μεταβλητές, τότε ισχύει  $\sigma_{X\Psi} = 0$

### Ορισμός

Συντελεστής συσχέτισης:

$$\rho = \frac{\sigma_{X\Psi}}{\sigma_X \sigma_\Psi} \text{ με } -1 \leq \rho \leq 1$$

## 2.1 Διωνυμική Κατανομή

### Ορισμός

Η πιθανότητα να έχουμε  $x$  επιτυχίες σε  $n$  ανεξάρτητα πειράματα. όπου το κάθε ένα έχει με πιθανότητα επιτυχίας  $p$  κάθε φορά είναι:

$$P(X = x) = \binom{n}{x} p^x (1-p)^{n-x}$$

όπου:

$$\binom{n}{x} = \frac{n!}{x!(n-x)!}$$

### Ορισμός

Μέση Τιμή:

$$\langle X \rangle = \sum_{\nu=1}^n \langle S_\nu \rangle = np$$

όπου  $S_\nu$  είναι μία τυχαία μεταβλητή η οποία παίρνει την τιμή 1 αν στην  $\nu$ -οστή ρίψη έρθει κορώνα και 0 αν έρθει γράμματα σε περίπτωση ρίψης νομίσματος.

### Ορισμός

Τυπική Απόκλιση:

$$\sigma_x^2 = \sum_{\nu=1}^n \sigma_\nu^2 = npq = np(1-p)$$

### 3 Λαγκραντζιανή Δυναμική

#### Ορισμός

Η Λαγκραντζιανή  $L$  δίνεται από τον τύπο:

$$L = T - V$$

Όπου  $T = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$  είναι η κινητική ενέργεια και  $V = V(x, y, z, t)$  η δυναμική ενέργεια.

#### Σημείωση

Ισχύει:

$$\dot{x} = \frac{\partial x}{\partial t}$$

Η λαγκραντζιανή  $L$  δίνεται από τον τύπο:

$$L = T - V$$

Όπου  $T = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$  είναι η κινητική ενέργεια και  $V = V(x, y, z, t)$  η δυναμική ενέργεια.

#### Σημείωση

$$\dot{x} = \frac{\partial x}{\partial t}$$

Η λαγκραντζιανή εξίσωση είναι:

$$L(\{x_i\}, \{\dot{x}_i\}, t) \quad i = 1, \dots, n$$

Όπου  $\{x_i\} = x_1, x_2, \dots, x_n$  είναι οι καρτεσιανές συντεταγμένες του σωματιδίου,  $\{\dot{x}_i\} = \dot{x}_1, \dot{x}_2, \dots, \dot{x}_n$  είναι η ταχύτητα στις καρτεσιανές συντεταγμένες και  $t$  ο χρόνος. Αν π.χ. είμαστε σε τρεις διαστάσεις, η λαγκραντζιανή εξίσωση γίνεται:

$$L(x_1, x_2, x_3, \dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3, t)$$

Το ολοκλήρωμα  $S = \int_{t_1}^{t_2} L(\{x_i\}, \{\dot{x}_i\}, t) dt$  υπολογίζει την **δράση**. Λέμε ότι λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της για την κλασική τροχιά  $x_{cl}(t)$ .

Το ολοκλήρωμα  $S = \int_{t_1}^{t_2} L(T, V) dt$  επίσης μας δίνει την δράση.

Η δράση είναι ουσιαστικά μία ποσότητα που περιγράφει το μονοπάτι που ακολουθούσε ένα σώμα στο χώρο και τον χρόνο.



## 4 Euler-Lagrange

Euler-Lagrange Ένα μονοπάτι  $q$  είναι στατικό (ελάχιστο) σημείο της  $S$  αν και μόνο αν:

$$\frac{\partial L}{\partial x_i(t)} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i(t)} = 0 \quad i = 1, \dots, n$$

## 5 Ορμή

Η γενικευμένη ορμή  $p_i$  περιγράφεται:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i}$$

## 6 Χαμιλτονιανή Μηχανική

Στην Χαμιλτονιανή μηχανική η περιγραφή της κίνησης γίνεται μέσω την Χαμιλτονιανής:

$$H = H(\{x_i\}, \{p_i\}, t)$$

Όπου για την εναλλαγή από λαγκρανζιανή γίνεται με τον μετασχηματισμό:

$$H(\{x_i\}, \{p_i\}, t) = \sum_i p_i \dot{x}_i - L(x_i, \dot{x}_i, t)$$

Όπου τα  $\dot{x}_i$  εκφράζονται ως  $\dot{x}_i = f(x_i, p_i, t)$  αντιστρέφοντας τη σχέση της γενικευμένης ορμής.

Το ισοδύναμο σύστημα  $2n$  εξισώσεων Euler-Lagrange στον Χαμιλτονιανό φορμαλισμό είναι:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{x}_i \quad , \quad -\frac{\partial H}{\partial x_i} = \dot{p}_i$$

Για ένα μηχανικό σύστημα η αντίστοιχη Χαμιλτονιανή είναι:  $H = T + V$ .

## 7 Χώρος Φάσεων

Ο χώρος φάσεων είναι ο χώρος όλων των πιθανών καταστάσεων του συστήματος. Στις καταστάσεις του συστήματος συμπεριλαμβάνονται ο χώρος, η ταχύτητα και η ορμή του συστήματος.

Η διαγραμματική αναπαράσταση γίνεται με τη χρήση των εξισώσεων:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{x}_i \quad , \quad -\frac{\partial H}{\partial x_i} = \dot{p}_i$$

Όπου στον  $x$  άξονα έχουμε το  $\dot{x}_i$  και στον  $y$  άξονα έχουμε το  $\dot{p}_i$ .

## 8 Εξίσωση Liouville

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + [p, H] = 0$$

Όπου  $[p, H]$  ονομάζεται αγκύλη Poisson. Η εξίσωση Liouville μας λέει ότι ο ολικός ρυθμός μεταβολής της πυκνότητας καταστάσεων στον χώρο των φάσεων είναι ταυτοτικά μηδέν.

## 9 Κεντρικό Οριακό Θεώρημα

Το Κεντρικό Οριακό Θεώρημα συνδέει την \*\*κανονική κατανομή\*\* με οποιαδήποτε άλλη κατανομή. Η συνάρτηση πυκνότητα της κανονικής κατανομής είναι:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Όπου σείναι η τυπική απόκλιση και μη μέση τιμή.

## 10 Διάχυση ως διαδικασία Markov

Γενικά, στοχαστικές διαδικασίες στις οποίες δεν υπάρχει μνήμη από προηγούμενα γεγονότα ονομάζονται αλυσίδες ή διαδικασίες Markov. Η διάχυση δίνεται:

$$\nabla^2 n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t}$$

Όπου  $n(\mathbf{r}, t)$  είναι η πυκνότητα στη θέση  $\mathbf{r}$  τη στιγμή  $t$  και  $D = \frac{a^2}{2\tau}$  με  $a$  το μήκος κάθε τυχαίου βήματος και  $\tau$  ο χρόνος που χρειάζεται κάθε βήμα.

## 11 Μικροκαταστάσεις και Μακροκαταστάσεις

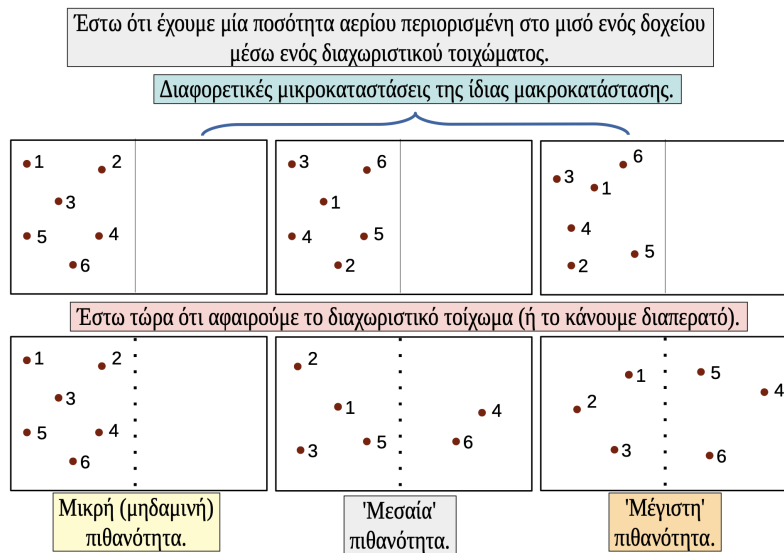


Figure 1:

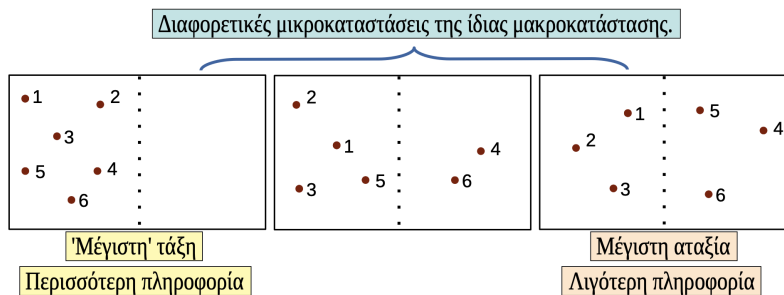


Figure 2:

Όλα τα στιγμιότυπα είναι ισοπίθανα από το νόμο **ίσων πιθανοτήτων**. Οι μακροκαταστάσεις που έχουν περισσότερες μικροκαταστάσεις είναι πιο πιθανές.

### 11.1 Στατιστικό Βάρος

Ορίζουμε ως **στατιστικό βάρος**  $\Omega(E, V, N, a)$  τον αριθμό των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχεί σε μια δεδομένη μακροκατάσταση ενός θερμοδυναμικού συστήματος.  $V$  είναι ο όγκος και  $N$  ο αριθμός των σωμάτων και με ενέργεια σε ένα στενό παράθυρο  $[E, E + \delta E]$ .

Το  $\delta E$  πρέπει να είναι ΤΟΣΟ μικρό ώστε να μην μεταβαίνουμε από μια μακροκατάσταση σε μια άλλη μακροκατάσταση.

Για να φτάσω σε κατάσταση ισορροπίας πρέπει να γίνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων, δηλαδή πρέπει να δημιουργηθούν διάφορες **μικροκαταστάσεις**.

Όταν ένα σύστημα έχει ίσες πιθανότητες να βρίσκεται σε οποιαδήποτε μικροκατάσταση λέμε ότι το σύστημα βρίσκεται σε **ισορροπία**. Ένας άλλος τρόπος να το εκφράσουμε, είναι ότι όταν η κατανομή πιθανότητας των μικροκαταστάσεων ενός συστήματος δεν αλλάζει με τον χρόνο, τότε το σύστημα βρίσκεται σε **ισορροπία**.

Στο παράδειγμα με τους μαγνήτες:

$$\Omega(E, V, N) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Όπου  $N$  ο αριθμός των σωμάτων και  $n$  τα σώματα που έχουν spin παράλληλα στο πεδίο. Για ένα σύστημα  $N$  μαγνητικών διπόλων μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}$  η συνολική ενέργεια του συστήματος είναι:

$$E(n) = (N - 2n)\mu B$$

Με  $n$  δίπολα προσανατολισμένα παράλληλα και  $N - n$  αντιπαράλληλα στο πεδίο.

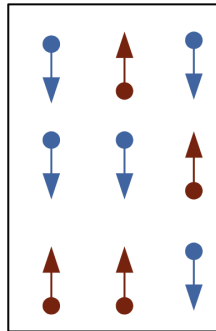


Figure 3:

## 12 Εντροπία

Με την βοήθεια του στατιστικού βάρους μπορούμε να ορίσουμε και την εντροπία  $S$ .

$$S(E, V, N, a) = k \ln \Omega(E, V, N, a)$$

Όπου  $k$  είναι η σταθερά του Boltzmann. Έστω ότι έχουμε το παρακάτω σύστημα με συνολική ενέργεια  $E = E_1 + E_2$ . Θεωρούμε ότι τα παρακάτω υποσυστήματα μπορούν να ανταλλάξουν

μεταξύ τους ενέργεια. Όταν το σύστημα φτάσει σε ισορροπία, η εντροπία του θα πρέπει να μεγιστοποιηθεί, δηλαδή θα πρέπει να ισχύει:

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

Όσο πιο κοντά το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, τόσο μεγαλύτερη η τυχαιότητα.

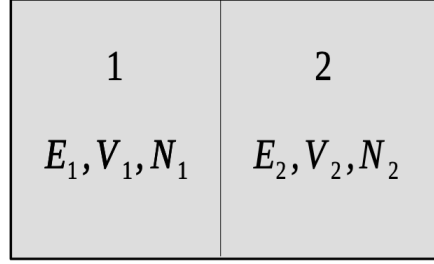


Figure 4:

Για το παραπάνω σύστημα, η συνολική μακροκατάσταση είναι:

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$$

Από το παραπάνω καταλήγουμε στη συνολική εντροπία του συστήματος:

$$S = S_1 + S_2$$

Στο παραπάνω σύστημα, θεωρώντας ότι ο συνολικός όγκος του συστήματος είναι  $V_1 + V_2 = V = \text{σταθερό}$ , αλλά οι επιμέρους όγκοι  $V_1, V_2$  είναι μεταβλητοί. Στην ισορροπία, η μεγιστοποίηση της εντροπίας στην ισορροπία μας δίνει:

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}$$

Ορίζουμε λοιπόν την πίεση:

$$P_i = T_i \frac{\partial S_i}{\partial V_i}, \quad i = 1, 2$$

Ομοίως για  $N_1 + N_2 = N = \text{σταθερό}$ , αλλά οι αριθμοί σωματιδίων  $N_1, N_2$  είναι μεταβλητοί, καταλήγουμε στην εξίσωση του χημικού δυναμικού:

$$\mu_i = \frac{\partial S_i}{\partial N_i}, \quad i = 1, 2$$

## 13 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία μπορεί να οριστεί ως:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{\partial S_i}{\partial E_i}, \quad i = 1, 2$$

## 14 Ατέλειες Schottky

Οι ατέλειες Schottky αφορούν ένα στερεό από το οποίο λείπουν κάποια μόρια σε κάποιες θέσεις. Για  $n$  ατέλειες Schottky με  $N$  αριθμό σωματιδίων, η ενέργεια είναι  $E = ne$  θέτοντας ως μηδέν την ενέργεια ενός στερεού χωρίς ατέλειες. **Ακολουθούμε την προϋπόθεση ότι οι ατέλειες ΔΕΝ αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.**

### Σημείωση

Δημιουργείται χημικός δεσμός → Χαμηλώνει η ενέργεια.  
Σπάει χημικός δεσμός → Ανεβαίνει η ενέργεια.

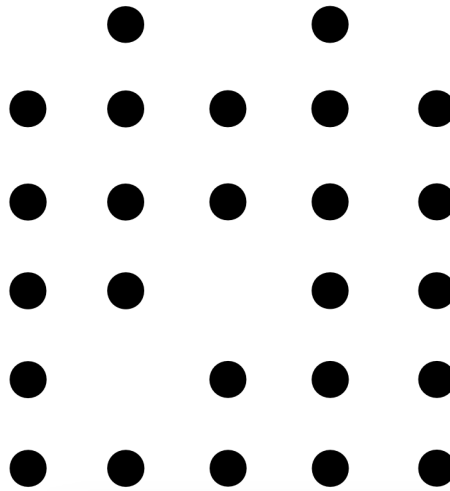


Figure 5:

## 15 Συνάρτηση Επιμερισμού

Η συνάρτηση επιμερισμού ενός συστήματος δίνεται από τον τύπο:

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

## 16 Κατανομή Boltzmann

Μας δίνει την πιθανότητα ένα σύστημα να έχει ενέργεια  $E_r$  αν έχει συγκεκριμένη θερμοκρασία  $T$ .

$$p_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$$