Domácí úloha č. 3 - řešení

Vojtěch Votruba

6. ledna 2025

1 Rozložení rychlostí v ideálním plynu

Úkol 1

Uvažujme mikrokanonický soubor pro zadaný makrostav. Aby tedy nějaký mikrostav byl jeho součástí, musí splňovat dvě vazby

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = H(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}) = E, \quad |q_i| \leq \frac{L}{2}. \tag{1}$$

Tyto podmínky nám definují nadplochu ve fázovém prostoru. Dále máme zavedený něco jako počet stavů odpovídající naší nadploše Σ podle vztahu

$$\Sigma = \frac{1}{N!} \int \frac{\mathrm{d}^{3N} p \, \mathrm{d}^{3N} q}{h^{3N}},$$

kde integrujeme přes onu nadplochu.

Co v této úloze chceme zjistit, je, s jakou pravděpodobností bude jedna ze souřadnic jedné částice ležet v zadaném intervalu za podmínky splnění vazeb 1 výše. Tato pravděpodobnost pak vlastně odpovídá poměru počtu stavů, pro které $v_1 \in (v_x, v_x + \mathrm{d}v_x)$ a zároveň (1), ku počtu stavů, kdy platí pouze (1).

Matematicky s využitím principu stejných pravděpodobností tento poměr můžeme vyjádřit ve tvaru

$$w(v_x) \equiv w(v_x|1) = \frac{\Sigma(v_x \cap 1)}{\Sigma(1)},$$

zde se dopouštíme jakéhosi zjednodušení, protože nepožadujeme podmínku $v_1 \in (v_x, v_x + \mathrm{d}v_x)$, ale přímo $v_1 = v_x$. To nám ale nevadí, protože jak později uvidíme, příspěvek $\mathrm{d}v_x$ by ve výsledku byl řádu $\mathcal{O}(\frac{3N-2}{2})$, kde $N \sim 10^{23}$, takže ho můžeme zanedbat.

Než se pustíme do výpočtu, uvědomme si ještě, jak geometricky vypadají množiny, přes které integrujeme. Nadplocha s povrchem $\Sigma(1)$ je v hybnostech sférou s poloměrem $\sqrt{2mE}$, což můžeme triviálně vidět z vazby na hamiltonián. V polohách se pak jedná o jakýsi kvádr nebo vícedimenzionální interval. Neboť jsou p i q plně separovatelné nezávislé souřadnice, můžeme psát

$$\Sigma(1) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{S^{3N}} \mathrm{d}^{3N} p \int_{-L/2}^{L/2} \mathrm{d}q_1 \int_{-L/2}^{L/2} \mathrm{d}q_2 \ldots \int_{-L/2}^{L/2} \mathrm{d}q_{3N} = \frac{1}{h^{3N} N!} \mathcal{S}^{3N}(\sqrt{2mE}) L^{3N},$$

kde $\mathcal{S}^n(r)$ je povrch sféry v příslušné dimenzi. Pro povrch $\Sigma(v_x \cap 1)$ bude situace obdobná, přidáváme pouze vazbu $p_1 = mv_x$, to znamená, že se nám jedna z podmínek přetaví jako

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = E \xrightarrow{p_1 = mv_x} \sum_{i=2}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = E - \frac{p_1^2}{2m},$$
$$\implies \Sigma(v_x \cap 1) = \frac{1}{h^{3N} N!} \mathcal{S}^{3N-1}(\sqrt{2mE - m^2 v_x^2}) L^{3N}.$$

A nyní již můžeme počítat. Píšeme hustotu pravděpodobnosti ve tvaru

$$w(v_x) = \frac{\mathcal{S}^{(3N-1)}(\sqrt{2mE - m^2 v_x^2})}{\mathcal{S}^{3N}(\sqrt{2mE})} = \frac{2\pi^{\frac{3N-1}{2}}}{2\pi^{\frac{3N}{2}}} \frac{\Gamma(\frac{3N}{2})}{\Gamma(\frac{3N-1}{2})} \frac{(2mE - m^2 v_x^2)^{\frac{3N-2}{2}}}{(2mE)^{\frac{3N-1}{2}}},$$

kde jsme využili vzorce pro výpočet povrchu N-rozměrné sféry. Ke konci zamýšlíme spočíst termodynamickou limitu $N \to \infty$, takže se nemusíme bát použít Stirlingův vzorec pro aproximaci gama funkce, dále využijeme kalorimetrickou stavovou rovnici $U = cNk_BT$. Dostáváme tak

$$\frac{(2\pi)^{\frac{3N-1}{2}}}{(2\pi)^{\frac{3N}{2}}} \frac{\Gamma(\frac{3N}{2})}{\Gamma(\frac{3N-1}{2})} \frac{(2mE - m^2v_x^2)^{\frac{3N-2}{2}}}{(2mE)^{\frac{3N-1}{2}}} \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2\pi\frac{3N-2}{2}}{2\pi\frac{3N-3}{2}}} \frac{\left(\frac{3N-2}{2e}\right)^{\frac{3N-2}{2}}}{\left(\frac{3N-3}{2e}\right)^{\frac{3N-3}{2}}} \frac{\sqrt{2mE}}{2mE - m^2v_x^2} \left(1 - \frac{mv_x^2}{2E}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2e\pi}} \sqrt{\frac{3N-2}{3N-3}} \left(\frac{3N-2}{3N-3}\right)^{\frac{3N}{2}} \sqrt{\frac{(3N-3)^3}{(3N-2)^2}} \frac{\sqrt{2mE}}{2mE - m^2v_x^2} \left(1 - \frac{mv_x^2}{2k_BT}\frac{1}{cN}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2e\pi}} \left(\frac{3N-2}{3N-3}\right)^{\frac{3N}{2}} \sqrt{\frac{3N-3}{3N-2}} \sqrt{\frac{2mcNk_BT(3N-3)}{(2mcNk_BT - m^2v_x^2)^2}} \left(1 - \frac{mv_x^2}{2k_BT}\frac{1}{cN}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2e\pi}} \left(\frac{1-2/(3N)}{1-1/N}\right)^{\frac{3N}{2}} \sqrt{\frac{3-3/N}{3-2/N}} \sqrt{\frac{2mck_BT(3-3/N^2)}{(2mck_BT - m^2v_x^2/N)^2}} \left(1 - \frac{mv_x^2}{2k_BT}\frac{1}{cN}\right)^{\frac{3N}{2}}.$$

Dosaďme za $c = \frac{3}{2}$, čímž předpokládáme, že zadaný plyn je jednoatomový, a spočítejme limitu. V několika výrazech poznáváme jednu z definic exponenciály $\exp(x) = \lim_{n\to\infty}\left(1 + \frac{x}{n}\right)^n$

$$\sqrt{\frac{1}{2e\pi}} \lim_{N\to\infty} \left[1 - \frac{1}{\frac{3}{2}N}\right]^{\frac{3N}{2}} \left(\lim_{N\to\infty}\left[1 - \frac{1}{N}\right]^N\right)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{3}{3}} \sqrt{\frac{9mk_BT}{9m^2k_B^2T^2}} \lim_{N\to\infty}\left(1 - \frac{mv_x^2}{2k_BT}\frac{1}{\frac{3}{2}N}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2e\pi}} \frac{e^{3/2}}{e} \sqrt{\frac{1}{mk_BT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_BT}\right) = \sqrt{\frac{1}{2\pi mk_BT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_BT}\right),$$

což je téměř hledané Maxwellovo rozdělení. Abychom získali tvar ze zadání, stačí nám vztáhnout hustotu pravděpodobnosti nikoliv na hybnost, ale na rychlost

$$\mathrm{d}P(v_x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi mk_BT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_BT}\right) \mathrm{d}p_x = \underline{\underline{\sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_BT}\right)\mathrm{d}v_x}}.$$

Úkol 2

Máme-li zadanou velikost rychlosti $v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = v^2$ jedné částice plynu, budeme postupovat identicky jako v úkolu 1 pouze s jinou podmínkou pro objem v čitateli. Platí tak

$$\Sigma(v \cap 1) = \frac{1}{h^{3N}N!}\mathcal{S}^{3N-3}(\sqrt{2mE - m^2v^2}).$$

A můžeme dále počítat stejně jako v prvním úkolu

$$\frac{\mathcal{S}^{3N-3}(\sqrt{2mE - m^2v^2})}{\mathcal{S}^{3N}(\sqrt{2mE})} \approx \frac{1}{(\pi)^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi(3N-2)}}{\sqrt{\pi(3N-5)}} \frac{\left(\frac{3N-2}{2e}\right)^{\frac{3N-2}{2}}}{\left(\frac{3N-5}{2e}\right)^{\frac{3N-5}{2}}} \sqrt{\frac{2mE}{(2mE - m^2v^2)^4}} \left(\frac{2mE - m^2v^2}{2mE}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$= \frac{1}{(2e\pi)^{3/2}} \left(\frac{3N-2}{3N-5}\right)^{\frac{3N}{2}} \sqrt{\frac{3-5/N}{3-2/N}} \sqrt{\frac{2mE(3N-5)^3}{(2mE - m^2v^2)^4}} \left(1 - \frac{mv^2}{2k_BT}\frac{1}{\frac{3}{2}N}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$= \frac{1}{(2e\pi)^{3/2}} \left(1 - \frac{2}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \left[\left(1 - \frac{5}{3N}\right)^N\right]^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{3-5/N}{3-2/N}} \sqrt{\frac{3mk_BT(3-5/N)^3}{(3mk_BT - \frac{m^2v^2}{N})^4}} \left(1 - \frac{mv^2}{2k_BT}\frac{1}{\frac{3}{2}N}\right)^{\frac{3N}{2}},$$

což se v limitě rovná výrazu

$$\frac{1}{(2e\pi)^{3/2}} \frac{e^{5/2}}{e}(1)\frac{1}{(mk_BT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right) = \frac{1}{(2\pi mk_BT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right).$$

A dostáváme tak po vynásobení hmotností jakousi 3D analogii výsledku minulého úkolu

$$\mathrm{d}P(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \mathrm{d}^3 v.$$

Na závěr ještě můžeme přejít do reprezentace integrující čistě přes velikost rychlosti $\mathrm{d}v$ pomocí sférických souřadnic (v, θ, φ) ve tvaru

$$\begin{aligned} v_x &= v \sin\theta \cos\varphi, \\ v_y &= v \sin\theta \sin\varphi, \\ v_z &= v \cos\theta, \\ v \in [0, \infty), &\quad \theta \in [0, \pi], \quad \varphi \in [0, 2\pi], \end{aligned}$$

kdy jakobián je $|J| = v^2 \sin\theta$. Tudíž

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

což je hledaná hustota pravděpodobnosti.

Úkol 3

Střední hodnotu z veličiny A ve fázovém prostoru obecně počítáme jako

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N!} \int \frac{\mathrm{d}^{3N} p \, \mathrm{d}^{3N} q}{h^{3N}} A(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}) w(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}).$$

V předchozích úkolech jsme si ale hustotu přepočítali do „rychlostní reprezentace“ a stačí nám tak integrovat přímo přes element rychlosti.

Začněme se střední hodnotou $\langle \boldsymbol{v} \rangle$. Díky tomu, že je hustota analogická pro složky x, y, z, stačí nám integrovat pouze přes jednu z nich a další dvě budou identické.

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_x \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right) v_x,$$

kam jsme dosadili za hustotu pravděpodobnosti z úkolu 1. Tento integrál vyřešíme jednoduchou substitucí $u = -\frac{m v_x^2}{2k_B T}$, $\mathrm{d}u = -\frac{m v_x}{k_B T} \mathrm{d}v_x$.

$$\langle v_x \rangle = -\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \frac{k_B T}{m} \int \mathrm{d}u \exp(u) = -\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \left[\exp(-\frac{m v_x^2}{2k_B T})\right]_{-\infty}^{\infty} = 0,$$

z čehož tedy vyplývá, že $\underline{\underline{\langle \boldsymbol{v} \rangle = \boldsymbol{0}}}$. Dále počítáme střední hodnotu $\langle v \rangle$, pro tu zase využijeme rozdělení spočítané v úkolu 2

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \mathrm{d}v \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^3$$

kde může využít stejnou substituci za u jako výše. Tudíž

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \frac{2k_B^2 T^2}{m^2} \int \mathrm{d}u \exp\left(u\right) u = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} \left[\exp(-\frac{mv^2}{2k_B T})(-\frac{mv^2}{2k_B T} - 1)\right]_0^{\infty}$$

a získáváme

$$\underline{\underline{\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}}}.$$

Poslední střední hodnota, kterou máme vypočíst, je $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$. Tu napíšeme jako

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \mathrm{d}v \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^4,$$

tento integrál se zdá trochu obtížnější než předchozí, protože bychom se museli jedné mocniny nejspíš zbavit pomocí per partes. Můžeme ale provést podobnou substituci za u jako výše (akorát bez -), čímž dostaneme

$$\langle v^2 \rangle = \frac{4k_BT}{\sqrt{\pi}m} \int_0^\infty \mathrm{d}u \exp{(-u)}\, u^{\frac{3}{2}} = \frac{4k_BT}{\sqrt{\pi}m} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{4k_BT}{\sqrt{\pi}m} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} = \frac{3k_BT}{m},$$

kde jsme využili definici gama funkce. Nakonec tedy

$$\underline{\underline{\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}.}}$$

2 Relativistický plyn

Úkol 1

Z přednášky víme, že pro velký počet částic dává mikrokanonický a kanonický popis izolovaného systému stejné výsledky. Pro jednoduchost výpočtu tak zvolme kanonický soubor. V něm platí

$$F(\beta, V, N) = -\frac{1}{\beta} \log Z_c, \quad Z_c = \frac{1}{N!} \int \frac{\mathrm{d}^{3N}p \, \mathrm{d}^{3N}q}{h^{3N}} \exp(-\beta H(p, q)),$$

kde integrujeme přes fázový prostor a hamiltonián je $H(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}) = \sum_j^N cp_j$. Zaprvé víme, že podobně jako v předchozí úloze hamiltonián nezáleží na poloze, a tak se nám prostorové integrály všechny pronásobí na V^N. Zadruhé víme, že mezi částicemi nejsou žádné interakce, a proto můžeme stavovou sumu faktorizovat jako

$$Z_c = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\int \mathrm{d}^3 p_1 \exp(-\beta c p_1) \right) ... \left(\int \mathrm{d}^3 p_N \exp(-\beta c p_N) \right).$$

Přechodem do sférických souřadnic ve tvaru

$$\begin{aligned} p_x &= p \sin\theta \cos\varphi, \\ p_y &= p \sin\theta \sin\varphi, \\ p_z &= p \cos\theta, \\ p \in [0, \infty), \quad & \theta \in [0, \pi], \quad \varphi \in [0, 2\pi] \end{aligned}$$

a s ohledem na to, že hamiltonián nezávisí na úhlech θ, φ dostaneme

$$Z_c = \frac{(4\pi V)^N}{h^{3N} N!} \left(\int_0^\infty \mathrm{d}p_1 \, p_1^2 \exp(-\beta c p_1) \right) ... \left(\int_0^\infty \mathrm{d}p_N \, p_N^2 \exp(-\beta c p_N) \right)$$

neboli

$$Z_c = \frac{(4\pi V)^N}{h^{3N} N!} \left(\int_0^\infty \mathrm{d}p \, p^2 \exp(-\beta c p) \right)^N.$$

Provedeme-li substituci $u = \beta cp$ (víme, že $\beta > 0$), poznáváme zase v jednotlivých integrálech gama funkce, resp. faktoriály $2! = 2$

$$Z_c = \frac{(4\pi V)^N}{h^{3N} N!} \left(\frac{1}{(\beta c)^3} \int_0^\infty \mathrm{d}u \, u^2 \exp(-u) \right)^N = \frac{(8\pi V)^N}{(\beta hc)^{3N} N!}.$$

S použitím Stirlingovy aproximace $\log N! = N(\log(N) - 1)$ a dosazením do rovnice pro volnou energii výše pak získáváme

$$F = -\frac{1}{\beta}(N \log(8\pi V) - 3N \log(\beta hc) - N \log(N) + N) = N k_B T \left[3 \log\left(\frac{hc}{k_B T}\right) + \log\left(\frac{N}{8\pi V}\right) - 1 \right].$$

V tomto bodě řešení bude již potřeba vystoupat ze světa statistické fyziky do světa termodynamiky a vzpomenout si na definice vnitřní energie a tlaku, platí totiž

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

a tedy

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -Nk_B\left[3\log\left(\frac{hc}{k_BT}\right) + \log\left(\frac{N}{8\pi V}\right) - 4\right] \implies \underline{\underline{U(T,V,N) = 3Nk_BT}}.$$

Což je hledaná kalorimetrická rovnice. Pro tlak potom

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -Nk_BT\frac{\partial}{\partial V}(-\log(V)) = \underline{\underline{\frac{Nk_BT}{V}}},$$

což je stejná termická stavová rovnice jako pro ideální plyn.

Úkol 2

Stavové rovnice jsme již spočítali výše a stačí se tak odvolat na Mayerův vztah, co známe z termodynamiky

$$C_p - C_V = TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \quad \alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Pro koeficient teplotní roztažnosti dostáváme

$$\alpha = \frac{Nk_BT}{pV} = \frac{Nk_B}{pV} = \frac{1}{T}$$

a pro izotermickou kompresibilitu

$$\kappa_T = \frac{Nk_BT}{p^2V} = \frac{1}{p}.$$

Celkem

$$C_p - C_V = TV\frac{1}{T^2}p = \underline{\underline{Nk_B}}.$$

Vidíme tedy že i zde je situace stejná jako pro klasický ideální plyn.