

Agata Fronczak

Elementy fizyki statystycznej

Skrypt do wykładu i ćwiczeń rachunkowych dla
kierunku Fotonika (rok III, semestr 5) na Wydziale Fizyki PW

Warszawa 2016

Spis treści

1. Termodynamika klasyczna, gaz doskonały	5
1.1. Kalorymetria, termodynamika, fizyka statystyczna	5
1.2. Zasady termodynamiki	6
1.3. Podstawowe pojęcia termodynamiki	7
1.4. Klasyczny gaz doskonały w stanie równowagi	11
1.5. Procesy termodynamiczne w gazie doskonałym: przykłady	13
1.6. Entropia gazu doskonałego	15
1.7. Entropia w procesach nieodwracalnych	17
1.8. Zmiana entropii gazu doskonałego: przykłady	18
1.9. Pytania kontrolne	22
1.10. Przykładowe zadania	23
2. Entropia i potencjały termodynamiczne	25
2.1. Podstawowa relacja termodynamiki	25
2.2. Potencjał chemiczny	27
2.3. Druga zasada termodynamiki raz jeszcze	28
2.4. Energia swobodna Helmholtza	30
2.5. Entalpia, energia swobodna Gibbsa, wielki potencjał termodynamiczny	32

2.6. Zasada pracy minimalnej, potencjały termodynamiczne	34
2.7. Pytania kontrolne	36
2.8. Przykładowe zadania	36
3. Elementy rachunku prawdopodobieństwa i kombinatoryki w fizyce statystycznej	37
3.1. Termodynamika vs fizyka statystyczna	37
3.2. Podstawowe pojęcia fizyki statystycznej	38
3.3. Przestrzeń stanów: przykłady	41
3.4. Podstawy rachunku prawdopodobieństwa	43
3.4.1. Podstawowe pojęcia	43
3.4.2. Definicja prawdopodobieństwa	46
3.4.3. Elementarne własności prawdopodobieństwa	49
3.4.4. Prawdopodobieństwo warunkowe, zdarzenia niezależne	51
3.5. Elementy kombinatoryki	54
3.5.1. Permutacje	54
3.5.2. Kombinacje	55
3.5.3. Wariacje	57
3.5.4. Przykłady	58
3.6. Dyskretnie i ciągłe rozkłady prawdopodobieństwa	61
3.6.1. Schemat Bernoulliego, rozkład dwumianowy	61
3.6.2. Rozkłady prawdopodobieństw dla dyskretnych i ciągłych zmiennych losowych, wartość średnia, wariancja	64
3.6.3. Przegląd znanych rozkładów prawdopodobieństwa	67

3.6.4. Rozkład normalny (Gaussa)	71
3.7. Pytania kontrolne	73
3.8. Przykładowe zadania	74
4. Rozkłady prawdopodobieństw mikrostanów w fizyce statystycznej	77
4.1. Hipoteza ergodyczna, wzór Boltzmann'a i zespół mikrokanoniczny . .	77
4.2. Rozkład mikrokanoniczny: przykłady	80
4.2.1. Prosty model wymiany ciepła	80
4.2.2. Swobodne rozprężanie gazu doskonałego	82
4.2.3. Prosty model paramagnetyka: prawo Curie-Weissa	84
4.2.4. Ciepło właściwe sieci krystalicznej: model Einsteina	85
4.2.5. Klasyczny gaz doskonały: ekwipartycja energii, równanie stanu	87
4.3. Zespół kanoniczny	89
4.3.1. Wyprowadzenie rozkładu kanonicznego	89
4.3.2. Własności rozkładu kanonicznego	92
4.4. Rozkład kanoniczny: przykłady	96
4.4.1. Kilka prostych przykładów	96
4.4.2. Prosty model paramagnetyka	98
4.4.3. Klasyczny gaz doskonały	100
4.4.4. Rozkład Boltzmann'a	102
4.4.5. Rozkład Maxwella*	103
4.5. Funkcja gęstości stanów, definicja i przykłady	104
4.6. Zespół wielki kanoniczny: omówienie i własności	111
4.7. Wielki rozkład kanoniczny: przykłady	114

4.7.1. Klasyczny gaz doskonały	114
4.7.2. Statystyki kwantowe	116
4.7.3. Statystyka Fermiego-Diraca	116
4.7.4. Statystyka Bosego-Einsteina	118
4.8. Termodynamika gazu fotonowego	120
4.8.1. Promieniowanie cieplne	120
4.8.2. Rozkład Plancka	122
4.8.3. Prawo przesunięć Wiena	124
4.8.4. Prawo Stefana-Boltzmanna	124
4.8.5. Równanie stanu gazu fotonowego	125
4.9. Model Isinga	126
4.10. Pytania kontrolne	126
4.11. Przykładowe zadania	127

ROZDZIAŁ 1

Termodynamika klasyczna, gaz doskonały

1.1. Kalorymetria, termodynamika, fizyka statystyczna

Głównym celem tego wykładu jest zapoznanie studentów z metodami fizyki statystycznej. Ponieważ jednak fizyka statystyczna powstała jako mikroskopowa teoria, na gruncie której starano się zrozumieć i wyjaśnić podstawowe obserwacje i prawa termodynamiki, dlatego, aby zrozumieć jej podstawowe idee, dobrze jest w pierwszej kolejności zapoznać się nieco z termodynamiką.

Termodynamika klasyczna wyłoniła się z kalorymetrii - nauki o pomiarze i wytwarzaniu ciepła, oraz zamianie ciepła na pracę (przełom XVIII i XIX wieku). O termodynamice, jako o odrębnej nauce, zaczęto mówić w XIX wieku, gdy zaczęto badać temperaturowe własności ciał stałych, cieczy i gazów oraz zagadnienia związane z przemianami fazowymi. W XX wieku, te zagadnienia stanowiły główną tematykę badań fizyki statystycznej zwanej także termodynamiką statystyczną lub mechaniką statystyczną.

Dzisiaj, pod nazwą termodynamika rozumiemy dział fizyki opisujący własności układów, w których zachodzą różne procesy termodynamiczne, którym towarzyszy makroskopowy transfer energii (pod postacią ciepła lub pracy) i/lub masy.

Nazwa termodynamika jest nieco myląca. Termodynamika nie zajmuje się bowiem dynamiką procesów termodynamicznych, ale własnościami układów termodynamicznych (gazów, cieczy i ciał stałych) w stanie równowagi termodynamicznej, gdy makroskopowe wielkości opisujące stan układu (takie jak temperatura, ciśnienie, objętość, gęstość, energia wewnętrzna, entropia itd.) nie zmieniają się w czasie i nie ma w układzie żadnych ustalonych przepływów energii i masy. Gdy mówimy, że termodynamika zajmuje się procesami termodynamicznymi ¹ z reguły mamy na myśli to, że badamy stany początkowy i końcowy układu, w którym rozważany proces zachodzi.

W termodynamice nie posługujemy się pojęciem czasu. Dlatego, w dalszej części wykładu będziemy zakładać, że zmienne termodynamiczne takie, jak temperatura, objętość, energia wewnętrzna, czy entropia, nie zależą od czasu. Procesy termodynamiczne, w których czas jest ważny stanowią przedmiot zainteresowań fizyki statystycznej stanów nierównowagi. Fizyka statystyczna, którą będziemy się zajmować w ramach tego przedmiotu to fizyka statystyczna stanów równowagi lub równowagowa fizyka statystyczna.

1.2. Zasady termodynamiki

Termodynamikę można podsumować w 4 prawach empirycznych, tzw. zasadach termodynamiki:

0. Zerowa zasada: Jeśli dwa układy są w stanie równowagi termodynamicznej z trzecim układem, wtedy są w równowadze również względem siebie. Istnieje wielkość termodynamiczna, zwana *temperaturą*, którą można się posłużyć by określić, czy układy są w stanie równowagi, czy nie.

¹takimi, jak np. znane ze szkoły średniej izotermiczne sprężanie gazu, adiabatyczne rozprężanie gazu, itd.

1. Pierwsza zasada: Istnieje wielkość termodynamiczna charakteryzująca układ zwana *energiją wewnętrzną*. W układach izolowanych i zamkniętych² jest spełniona zasada zachowania energii wewnętrznej. Energię wewnętrzną można zmieniać np. poprzez dostarczenie ciepła do układu lub wykonując pracę nad układem.
2. Druga zasada: Istnieje wielkość termodynamiczna charakteryzująca układ w stanie równowagi zwana *entropią*. Jeśli układ jest izolowany od otoczenia wtedy, w wyniku spontanicznych procesów termodynamicznych zachodzących w takim układzie, entropia *rośnie* lub pozostaje *stała* tj.

$$\Delta S \geq 0. \quad (1.1)$$

Oznacza to, że w stanie równowagi termodynamicznej entropia układu izolowanego osiąga *maksymalną wartość*.

3. Trzecia zasada: W temperaturze zera bezwzględnego, entropia układu termodynamicznego ma najmniejszą możliwą wartość.

1.3. Podstawowe pojęcia termodynamiki

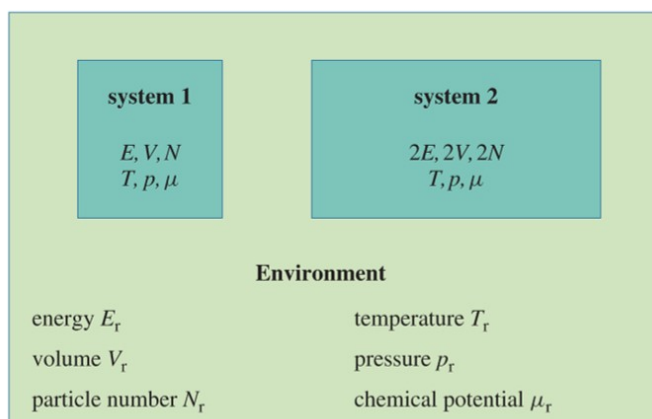
- O układzie termodynamicznym mówimy, że jest w równowadze termodynamicznej, gdy jego stan nie zależy od czasu (tzn. gdy makroskopowe wielkości charakteryzujące układ nie zależą od czasu) i gdy w układzie nie ma strumieni (ukierunkowanych przepływów) energii i materii.
- Parametrami stanu, zmiennymi stanu lub funkcjami stanu układu termodynamicznego nazywamy wielkości makroskopowe, która wykorzystujemy do opisu stanu układu, gdy jest on w stanie równowagi. Przykładami takich zmiennych

²układy izolowane adiabatycznie to takie, które nie mogą wymieniać ciepła z otoczeniem; układy zamknięte to takie, które nie mogą wymieniać materii, np. cząstek, z otoczeniem;

są: temperatura T , ciśnienie p , objętość V , energia wewnętrzna E , entropia S i.in.. Gdy układ jest w stanie równowagi, wielkości te są jednoznacznie określone.

- Parametrami, zmiennymi lub funkcjami procesu termodynamicznego nazywamy wielkości, które charakteryzują procesy termodynamiczne. Przykładami takich funkcji są ciepło i praca. Dostarczając ciepło do układu i/lub wykonując pracę nad układem możemy zmienić jego stan (np. z a na b) i tym samym zmienić jego energię wewnętrzną i entropię (np. z E_a i S_a na E_b i S_b). Zmianę taką możemy jednak zrealizować na wiele sposobów (np. $E_b = E_a + Q_1 + W_1 = E_a + Q_2 + W_2$, gdzie $Q_1 \neq Q_2$ oraz $W_1 \neq W_2$), dlatego ciepło i praca nie są funkcjami stanu, ale zależą od procesów termodynamicznych.
- Proces quasistatyczny (lub odwracalny) to taki proces termodynamiczny w wyniku którego stan układu zmienia się ze stanu a do b , ale dzieje się to bardzo powoli i w taki sposób, że podczas trwania procesu badany układ cały czas jest w stanie równowagi termodynamicznej. Mówiąc dokładniej, układ przechodzi przez różne stany równowagi, w których jego parametry i funkcje stanu (np. temperatura, ciśnienie, energia wewnętrzna, entropia) są dobrze określone. Procesy quasistatyczne są wygodną idealizacją procesów rzeczywistych. Często, dzięki tej idealizacji jesteśmy w stanie cokolwiek policzyć.
- Rozróżniamy dwa rodzaje parametrów (zmiennych lub funkcji) stanu układu termodynamicznego: zmienne intensywne i ekstensywne. Zmienne intensywne, takie jak temperatura i ciśnienie, nie zależą od wielkości układu termodynamicznego. Przykładem zmiennych ekstensywnych, które zależą od wielkości układu, są: energia wewnętrzna i entropia.
- Na rysunku 1.1 pokazano "termodynamiczne spojrzenie na świat", tj. badany układ termodynamiczny i jego otoczenie. W termodynamice zakłada się, że oto-

czenie jest znacznie większe od układu, dzięki czemu stan układu nie wpływa na stan otoczenia, ale otoczenie ma wpływ na układ. Otoczenie charakteryzujemy makroskopowymi zmiennymi opatrzonymi indeksem r (od *rezerwuar*). Układy *sprzężone* z otoczeniem są opisane podobnymi zmiennymi bez indeksów. Układ 2. jest dwa razy większy od układu 1, dlatego jego zmienne ekstensywne są również dwa razy większe.



Rysunek 1.1. Układ termodynamiczny i jego otoczenie.

- Energia wewnętrzna układu termodynamicznego, U lub E , to suma energii kinetycznej drobin składających się na badany układ termodynamiczny oraz energii potencjalnej różnorodnych oddziaływań (np. grawitacyjnych, elektrostatycznych, magnetycznych) między tymi drobinami. Do energii wewnętrznej układu nie wlicza się energii kinetycznej układu traktowanego jako makroskopowa całość, ani też energii potencjalnej wynikającej z działania na układ sił zewnętrznych.
- W termodynamice, pod pojęciem pracy, W , rozumiemy *transfer energii* wynikający z zastosowania siły zewnętrznej. Podobnie, pod pojęciem przekazu ciepła, Q , rozumiemy zmianę energii wewnętrznej wynikającą z transferu energii kinetycznej drobin jednego ciała do drugiego poprzez ich powierzchnię (poprzez zderzenia drobin na poziomie molekularnym).

- Zgodnie z powyższym, pierwsza zasada termodynamiki (zasada zachowania energii wewnętrznej) w układach zamkniętych może być zapisana w postaci równania:

$$dE = dQ + dW, \quad (1.2)$$

gdzie dE oznacza zmianę energii wewnętrznej układu fizycznego podczas procesu termodynamicznego, dQ jest ciepłem dostarczonemu (lub odebranemu) układowi, zaś dW jest pracą wykonaną nad układem (lub przez układ) w czasie tego procesu. O ile jednak, z matematycznego punktu widzenia, dE jest różniczką zupełną (ponieważ E jest funkcją stanu), o tyle dQ i dW są to tzw. różniczki niezupełne (charakteryzujące proces termodynamiczny). Niemniej, jeśli proces jest dobrze określony, wtedy ciepło przekazane układowi w trakcie tego procesu można policzyć całkując przyrosty: $\Delta Q = \int dQ$ (podobnie $\Delta W = \int dW$).

- W szczególności, gdy mamy do czynienia z quasistatycznym sprężaniem (lub rozprężaniem) gazu, wtedy elementarna praca, dW , jest równa:

$$dW = -pdV. \quad (1.3)$$

Powyższy wzór wynika ze znanego wzoru na pracę: $dW = Fdx = \frac{F}{S}(Sdx) = p(-dV) = -pdV$.

- Ponadto w procesach quasistatycznych ³:

$$dQ = \left(\frac{dS}{T} \right)_q, \quad (1.4)$$

gdzie dS jest zmianą entropii układu, zaś T oznacza temperaturę układu, która w procesie quasistatycznym jest równa temperaturze otoczenia. Do entropii i jej zmiany wrócimy jeszcze w dalszej części tego wykładu.

- Uwaga nt. znaków: Jeśli ciepło jest dostarczane do układu termodynamicznego, wtedy, zgodnie z umową, $dQ > 0$. Podobnie, jeśli siły zewnętrzne wykonują

³dolny indeks q w równ. (1.4) oznacza proces quasistatyczny;

pracę nad układem, wtedy zwiększają jego energię wewnętrzną, dlatego $dW > 0$. Odpowiednio, $dQ < 0$ jeśli układ oddaje ciepło oraz $dW < 0$ gdy układ wykonuje pracę kosztem swojej energii wewnętrznej.

1.4. Klasyczny gaz doskonały w stanie równowagi

Termodynamika i fizyka statystyczna często odwołują się do przykładu klasycznego gazu doskonałego. Dzieje się tak z dwóch powodów. Po pierwsze, termodynamiczne własności tego gazu są intuicyjnie zrozumiałe i łatwe w opisie. Po drugie, gaz ten jest najprostszym układem, przy pomocy którego łatwo można zrozumieć podstawowe metody fizyki statystycznej. W dalszej części wykładu, gdy będziemy analizować własności gazów kwantowych (fermionowych, bozonowych, fotonowych) również wielokrotnie będziemy wracać do klasycznego gazu doskonałego.

Klasyczny gaz doskonały to układ termodynamiczny składający się z cząstek, które mają charakter punktów materialnych (tzn. są obdarzone masą, m , ale ich rozmiar jest zanedbywalnie mały). Cząsteczki zderzają się ze sobą (idealnie sprężyste) oraz ze ściankami naczynia, w którym się znajdują. Poza momentami zderzeń cząsteczki gazu nie oddziałują ze sobą. Oznacza to, że energia wewnętrzna gazu jest jedynie sumą energii kinetycznych jego cząstek.

- Równanie stanu gazu doskonałego ⁴ (zwane też *równ. Clapeyrona*), ma postać:

$$pV = NkT, \quad (1.5)$$

gdzie p jest ciśnieniem gazu, V jego objętością, N liczbą cząsteczek, T temperaturą gazu, zaś $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K nosi nazwę stałej Boltzmanna.

- Ciśnienie, jakie wywiera gaz na ścianki naczynia można wyznaczyć z definicji ciśnienia, jako średniej normalnej siły wywieranej przez cząsteczki gazu na

⁴po raz pierwszy równanie to zostało sformułowane, w oparciu o dane doświadczalne, w 1834;

jednostkę powierzchni ściany. Można pokazać ⁵, że

$$p = \frac{1}{3}mn\langle v^2 \rangle, \quad (1.6)$$

gdzie m jest masą pojedynczej cząstki gazu, $n = N/V$ to gęstość gazu, zaś $\langle v^2 \rangle$ oznacza uśredniony po wszystkich cząsteczkach gazu kwadrat prędkości, tzn.

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2. \quad (1.7)$$

- Energia wewnętrzna gazu doskonałego jest równa sumie energii kinetycznych wszystkich cząstek gazu, tzn.

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} = \frac{m}{2}N\langle v^2 \rangle. \quad (1.8)$$

Podstawiając do powyższej zależności równ. (1.6) dostajemy:

$$E = \frac{3}{2}pV. \quad (1.9)$$

Następnie, wykorzystując równanie Clapeyrona (1.5) dostajemy wyrażenie na energię wewnętrzną monoatomowego ⁶ gazu doskonałego:

$$E = \frac{3}{2}NkT. \quad (1.10)$$

Z ostatniego równania wynika, że energia wewnętrzna gazu zależy jedynie od temperatury. Im wyższa temperatura, tym szybciej (średnio) poruszają się cząsteczki gazu.

⁵aby to pokazać należy zbadać zmianę pędu wszystkich cząstek uderzających w ścianę przedziale czasu dt i skorzystać z drugiej zasady dynamiki; zmiana pędu pojedynczej cząstki jest wprawdzie proporcjonalna do prędkości tej cząstki, ale liczba cząstek uderzających w ścianę w ustalonym przedziale czasu jest proporcjonalna do ich prędkości; z tego powodu siła wywierana na ściankę jest proporcjonalna do kwadratu prędkości;

⁶drobiny gazu monoatomowego są pojedynczymi atomami;

1.5. Odwracalne procesy termodynamiczne w gazie doskonałym: przykłady

Przykład 1.1 Proces izotermiczny, $T = \text{const}$, praca sprężania gazu. Równanie izotermii gazu doskonałego ma postać, por. równ. (1.5):

$$pV = \text{const}. \quad (1.11)$$

Wynika stąd, że na diagramie $p - V$ izotermie mają kształt hiperboli, $p \sim \frac{1}{V}$. Praca sprężania gazu doskonałego w procesie izotermicznym, z objętości V_1 do V_2 wynosi (patrz równ. (1.3)):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = \int_{V_1}^{V_2} (-p) dV \quad (1.12)$$

$$= -NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (1.13)$$

$$= NkT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right), \quad (1.14)$$

gdzie skorzystaliśmy z równ. Clapeyrona. Wyjaśnijmy, że w procesie izotermicznym energia gazu nie zamienia się, dlatego z zachowania energii wynika, że podczas sprężania gazu musi zostać wydzielone ciepło równe pracy sprężania.

Przykład 1.2 Proces adiabatyczny, $dQ = 0$, równanie adiabaty. W procesie adiabatycznym gaz doskonały może wykonywać pracę rozprężania lub siły zewnętrzne mogą wykonywać pracę sprężania gazu. W wyniku procesu adiabatycznego energia wewnętrzna gazu zmienia się:

$$dE = dW = -pdV. \quad (1.15)$$

Ponieważ energia jest funkcją stanu, zmiana energii jest różniczką zupełną, stąd korzystając z równ. (1.9) dostajemy:

$$dE = \frac{3}{2}d(pV) = \frac{3}{2}(Vdp + pdV). \quad (1.16)$$

Porównując (1.15) i (1.16) dostajemy proste równanie różniczkowe, którego rozwiązaniem jest równanie adiabaty gazu doskonałego:

$$\frac{5}{2}pdV = -\frac{3}{2}Vdp, \quad (1.17)$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{5}{3}\frac{dV}{V}, \quad (1.18)$$

$$\ln p = -\frac{5}{3}\ln V + \text{const}, \quad (1.19)$$

$$\ln(pV^{\frac{5}{3}}) = \text{const}, \quad (1.20)$$

$$pV^{\frac{5}{3}} = \text{const}. \quad (1.21)$$

Ostatecznie, równanie adiabaty gazu doskonałego ma postać:

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad \text{gdzie} \quad \gamma = \frac{5}{3}. \quad (1.22)$$

Przykład 1.3 Proces adiabatyczny, $dQ = 0$, praca sprężania gazu. Gdy w procesie adiabatycznym sprężamy gaz (tzn. quasistatycznie zmniejszamy jego objętość z V_1 do V_2), temperatura gazu musi ulec zmianie, tzn. musi wzrosnąć. Wzrost temperatury jest zgodny z zasadą zachowania energii, ponieważ wykonując pracę sprężania gazu zwiększamy jego energię wewnętrzną, która zależy liniowo od temperatury.

Z równania adiabaty (1.22) mamy:

$$pV^\gamma = p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma, \quad (1.23)$$

stąd praca sprężania wynosi:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} (-p)dV = p_1V_1^\gamma \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V^\gamma} \quad (1.24)$$

$$= \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{1 - \gamma} \quad (1.25)$$

$$= \frac{Nk}{1 - \gamma}(T_2 - T_1). \quad (1.26)$$

Przykład 1.4 Pojemność cieplną gazu przy stałej objętości, C_V , definiuje się jako ilość ciepła, jaką należy dostarczyć do układu, by zwiększyć jego temperaturę np. o jeden stopień. Z definicji mamy zatem:

$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V. \quad (1.27)$$

Gdy $V = \text{const}$, mamy $dQ = dE$, stąd dla gazu doskonałego dostajemy:

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} NkT \right) = \frac{3}{2} Nk. \quad (1.28)$$

Przykład 1.5 Pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu, C_p , wynosi

$$C_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_p = \dots = \frac{5}{2} Nk. \quad (1.29)$$

Powyższy wynik dostajemy, podstawiając w definicji: $dQ = dE - dW = dE - pdV = dE - d(pV)$, gdzie $E = \frac{3}{2} NkT$, zaś $pV = NkT$.

1.6. Entropia gazu doskonałego

Rozważmy pewien quasistatyczny proces termodynamiczny, podczas którego do gazu doskonałego jest przekazywane (lub odbierane) ciepło, dQ . Temperatura otoczenia jest równa T . Zbadamy niepozornie wyglądającą wielkość $(dQ/T)_q$, która wyraża transfer ciepła z otoczenia do układu, który to transfer jest modulowany przez temperaturę otoczenia ⁷.

Korzystając z pierwszej zasady termodynamiki, badaną wielkość można zapisać w postaci:

$$\left(\frac{dQ}{T} \right)_q = \frac{dE + pdV}{T}. \quad (1.30)$$

⁷ponieważ proces jest quasistatyczny temperatura otoczenia jest taka sama, jak temperatura układu;

Następnie, wykorzystując równ. (1.9) oraz równanie Clapeyrona (1.5) dostajemy:

$$\left(\frac{dQ}{T}\right)_q = \frac{3}{2} \frac{d(pV)}{T} + p \frac{dV}{T} = \frac{5}{2} p \frac{dV}{T} + \frac{3}{2} V \frac{dp}{T} = Nk \left(\frac{5}{2} \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} \frac{dp}{p} \right). \quad (1.31)$$

Dalej, sumując (a raczej całkując) wszystkie elementarne zmiany $(dQ/T)_q$ (1.31), jakie dokonały się w procesie quasistatycznej wymiany ciepła między gazem i otoczeniem, gdy stan gazu zmienił się z a do b , dostajemy:

$$\int_a^b \left(\frac{dQ}{T}\right)_q = \left[\frac{3}{2} Nk \ln \left(pV^{\frac{5}{3}} \right) \right]_a^b. \quad (1.32)$$

Lewa strona powyższej zależności jest wielkością, którą można zmierzyć w doświadczeniu: jest ona równa ciepłu przekazanemu do układu podczas przemiany quasistatycznej, które to ciepło jest, jak to określiliśmy wcześniej, modulowane przez temperaturę. Prawa strona układu zależy jedynie od stanu początkowego i stanu końcowego gazu. Nie zależy natomiast od charakteru procesu termodynamicznego (izotermiczny, izobaryczny itd.). Jedynym założeniem dotyczącym procesu jest to, że musi to być proces quasistatyczny, z którego to warunku wynika m.in., że temperatura układu jest cały czas równa temperaturze otoczenia. Oznacza to, że wyrażenie po prawej stronie jest funkcją stanu układu. Funkcja ta nosi nazwę **entropii**. Zmiana entropii w procesie quasistatycznym jest równa:

$$\Delta S = \int_a^b \left(\frac{dQ}{T}\right)_q = \int_a^b dS = S(p_b, V_b, N) - S(p_a, V_a, N). \quad (1.33)$$

Powyższa zależność nosi nazwę *całki Clausiusa*. Ma ona charakter uniwersalny i definiuje elementarną zmianę entropii układu podczas procesu quasistatycznego:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_q. \quad (1.34)$$

Podsumowując, entropia gazu doskonałego jest równa (patrz równ. (1.32)):

$$\begin{aligned} S(p, V, N) &= \frac{3}{2} Nk \ln \left(pV^{\frac{5}{3}} \right) + const \\ &= Nk \ln \left(p^{\frac{3}{2}} V^{\frac{5}{2}} \right) + const, \end{aligned} \quad (1.35)$$

i jak wynika z powyższej zależności jest ona określona z dokładnością do stałej *const*, którą można nieco doprecyzować. Aby to zrobić zauważmy, że entropia gazu doskonałego musi być ekstensywną funkcją stanu, tzn. musi liniowo zależeć od rozmiaru układu ⁸ Dlatego, wyrażenie na entropię można przepisać w postaci, która zapewnia ekstensywność entropii i bezwymiarowy charakter argumentu funkcji logarytmicznej:

$$S(p, V, N) = Nk \ln \left(\frac{p^{\frac{3}{2}} V^{\frac{5}{2}}}{C N^{\frac{5}{2}}} \right), \quad (1.36)$$

gdzie *C* jest pewna stałą.

1.7. Entropia w procesach nieodwracalnych

- Ponieważ entropia, $S(p, V, N)$, jest funkcją stanu, jej zmiana, dS , jest różniczką zupełną.
- W termodynamicznych procesach quasistatycznych zmiana entropii jest równa

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_q. \quad (1.37)$$

- Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki, w *układach izolowanych*, podczas spontanicznych procesów termodynamicznych, które rzadko mają charakter procesów quasistatycznych, entropia układu rośnie.
- W procesach niequasistatycznych (nieodwracalnych) zmiana entropii układu jest równa:

$$dS = dS_e + dS_i, \quad (1.38)$$

gdzie dS_e jest zmianą entropii związaną z przekazem ciepła (z otoczenia do układu lub w przeciwnym kierunku)

$$dS_e = \frac{dQ}{T}, \quad (1.39)$$

⁸wniosek ten wynika z prostego rozumowania: w procesie quasistatycznym zmiana entropii jest proporcjonalna do ciepła dostarczonego do układu, a ponieważ ciepło jest formą energii, która jest ekstensywna, wnioskujemy, że entropia też jest wielkością ekstensywną.

gdzie T jest temperaturą otoczenia, zaś dS_i jest zmianą entropii, która wynika z procesów nieodwracalnych zachodzących wewnątrz układu. dS_i nosi nazwę produkcji entropii ⁹.

- Można pokazać, że w każdym procesie spełniona jest relacja:

$$dS_i \geq 0, \quad (1.40)$$

gdzie równość obowiązuje dla procesów quasistatycznych (odwracalnych).

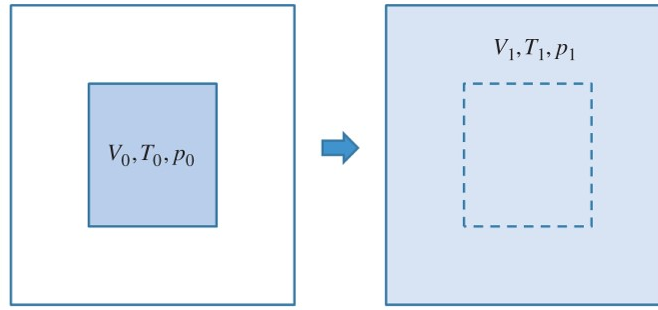
- Gdy w równ. (1.39) $dQ < 0$, tzn. ciepło jest przekazywane przez układ do otoczenia, wtedy $dS_e < 0$. W takiej sytuacji może się zdarzyć, że całkowita zmiana entropii układu $dS = dS_e + dS_i$ będzie mniejsza od zera, $dS < 0$. Nie stoi to jednak w sprzeczności z drugą zasadą termodynamiki w jej podstawowym sformułowaniu, ponieważ badany układ nie jest izolowany, $dQ \neq 0$.
- W układach zamkniętych i izolowanych $dS_e = 0$ ponieważ nie ma wymiany ciepła z otoczeniem. Dlatego zmiana entropii może być jedynie spowodowana produkcją entropii: $dS = dS_i \geq 0$. W takich układach entropia nie może maleć, co jest treścią drugiej zasady termodynamiki.
- Najważniejszym wnioskiem dotyczącym entropii dowolnych układów termodynamicznych (izolowanych i nieizolowanych, zamkniętych i otwartych) jest to, że *w dowolnych procesach spontanicznych (nieodwracalnych) produkcja entropii jest większa od zera. Jest ona równa zero tylko w procesach odwracalnych.*

1.8. Zmiana entropii gazu doskonałego w procesach nieodwracalnych: przykłady

⁹dolne indeksy e oraz i przy zmianie entropii mają pochodzenie anglojęzyczne i można je odczytywać jako *external* oraz *internal*;

Przykład 1.6 Swobodne (nieodwracalne), adiabatyczne rozprężanie gazu.

Sytuacja, którą będziemy analizować jest schematycznie przedstawiona na rys. 1.2. W chwili początkowej, gaz jest w stanie równowagi w pojemniku o objętości V_0 . Początkowa temperatura i ciśnienie gazu wynoszą: T_0 i p_0 . W pewnej chwili pojemnik z gazem pęka i gaz, w sposób nieodwracalny, rozpręża się do objętości V_1 . Po ustaleniu się stanu równowagi, temperatura i ciśnienie rozprężonego gazu wynoszą: T_1 i p_1 . O ile zmieniała się entropia gazu?



Rysunek 1.2. Rysunek do przykładu 1.6.

Zmiana entropii jest równa:

$$\Delta S = S(p_1, V_1, N) - S(p_0, V_0, N), \quad (1.41)$$

gdzie $S(p, V, N)$ jest dana wzorem (1.35). Ponieważ jednak badany proces ma charakter adiabatyczny (tzn. nie ma przepływu ciepła między otoczeniem i gazem) i gaz nie wykonuje żadnej pracy (tzn. rozprężanie ma charakter nagły, nieodwracalny), stąd, z pierwszej zasady termodynamiki, wnioskujemy, że podczas rozprężania gazu jego energia (1.10) nie zmienia się. Wynika stąd, że temperatura gazu również pozostaje stała:

$$T_1 = T_0. \quad (1.42)$$

Dlatego zmiana entropii gazu (1.41) wynosi:

$$\Delta S = Nk \ln \left(\frac{(p_1 V_1)^{3/2} V_1}{(p_0 V_0)^{3/2} V_0} \right) \quad (1.43)$$

$$= Nk \ln \left(\frac{(NkT_1)^{3/2} V_1}{(NkT_0)^{3/2} V_0} \right) \quad (1.44)$$

$$= Nk \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right), \quad (1.45)$$

gdzie wykorzystaliśmy równanie stanu gazu doskonałego, $pV = NkT$, oraz równość temperatur przed i po rozprężeniu gazu, równ. (1.42).

Badany proces ma charakter nieodwracalny. Z tego powodu elementarna zmiana entropii jest dana wzorem (1.38), gdzie $dQ = 0$ (proces adiabatyczny). Wynika stąd, że w rozważanym procesie, zmiana entropii gazu doskonałego następuje tylko w wyniku produkcji entropii, $\Delta S = \Delta S_i$.

Uzyskany wynik jest zgodny z drugą zasadą termodynamiki. Ponieważ $V_1 > V_0$, dlatego $\Delta S = \Delta S_i > 0$. W układzie izolowanym, podczas procesów spontanicznych entropia układu rośnie lub pozostaje stała, przy czym stałą, maksymalną wartość osiąga ona dopiero, gdy układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej.

Przykład 1.7 Quasistatyczne, izotermiczne rozprężanie gazu.

Z dydaktycznego punktu widzenia, rozważane w poprzednim przykładzie nieodwracalne adiabatyczne rozprężanie gazu doskonałego dobrze jest porównać z quasistatycznym izotermicznym rozprężaniem, które zachodzi w wyniku wymiany ciepła gazu z otoczeniem.

Z przykładu 1.1. wiemy, że podczas takiego rozprężania gaz wykonuje pracę: $W = NkT \ln(V_2/V_1)$ (1.14). Praca rozprężania odbywa się kosztem ciepła dostarczonego z otoczenia, $Q = W$. Stąd, zmiana entropii podczas quasistatycznego i izotermicznego rozprężania gazu jest spowodowana przepływem ciepła i jest równa, patrz

równ. (1.34):

$$\Delta S = \Delta S_e = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} dQ = \frac{W}{T} \quad (1.46)$$

$$= Nk \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right). \quad (1.47)$$

Ponieważ rozważany proces jest quasistatyczny, dlatego $\Delta S_i = 0$.

Z powyższej zależności widzimy, że zmiana entropii w procesie izotermicznego, odwracalnego rozprężania gazu jest taka sama, jak w przypadku nieodwracalnego adiabatycznego rozprężania z przykładu 1.6. Uzyskana zgodność nie powinna nas dziwić. Początkowy i końcowy stan układu (gazu) są takie same. Z tego powodu zmiana entropii, która jest przecież funkcją stanu, musi być taka sama.

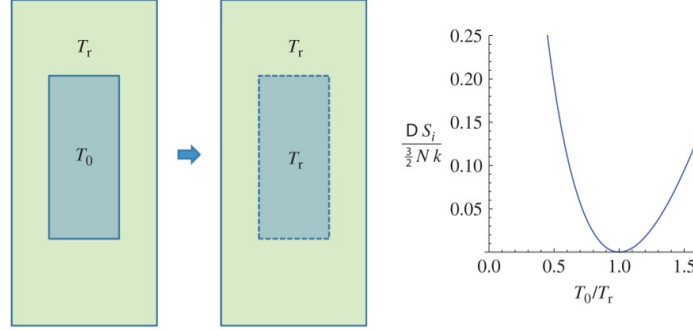
Przykład 1.8 Nieodwracalny przepływ ciepła z otoczenia do gazu doskonałego. Sytuacja, którą będziemy analizować jest schematycznie przedstawiona na rys. 1.3. W chwili początkowej, gaz ma temperaturę T_0 , zaś otoczenie (tzw. *rezewuar* ciepła) ma temperaturę T_r . Zakładamy, że otoczenie jest dużo większe od badanego układu. Chcemy zbadać zmianę entropii układu (gazu) w wyniku nieodwracalnego procesu wyrównywania się temperatur otoczenia i gazu. Zakładamy, że podczas rozważanego procesu liczba cząstek w gazie i jego objętość nie zmieniają się.

Licząc zmianę entropii gazu korzystamy ze wzoru (1.35) i zakładając, że $V = \text{const}$ dostajemy:

$$\Delta S = \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{T_r}{T_0} \right). \quad (1.48)$$

Zauważmy, że wyrażenie (1.48) może być mniejsze lub większe od zera, zależnie od tego, czy iloraz T_r/T_0 jest mniejszy lub większy od jedności. Oczywiście, ponieważ badany układ (gaz) nie jest izolowany (miedzy otoczeniem i układem jest przepływ ciepła), uzyskane wyrażenie nie stoi w sprzeczności z drugą zasadą termodynamiki.

Sprawdźmy teraz, ile entropii "wyprodukowało się" w układzie podczas tego procesu. Pamiętając, że ciepło przekazane do układu podczas tego procesu jest równe



Rysunek 1.3. Rysunek do przykładu 1.8.

zmianie energii wewnętrznej gazu, $E = \frac{3}{2}NkT$, ze woru (1.38) dostajemy:

$$\Delta S_i = \Delta S - \int \frac{dQ}{T_r} \quad (1.49)$$

$$= \Delta S - \frac{\Delta E}{T_r} \quad (1.50)$$

$$= \frac{3}{2}Nk \left[\ln \left(\frac{T_r}{T_0} \right) - \frac{T_r - T_0}{T_r} \right]. \quad (1.51)$$

Łatwo pokazać ¹⁰, że uzyskana wielkość jest zawsze większa od zera, gdy $T_r \neq T_0$ (patrz rys. 1.2). Wynik ten jest zgodny ze wzorem (1.40).

1.9. Pytania kontrolne

1. Omów pierwszą, drugą i trzecią zasadę termodynamiki.
2. Co to jest gaz doskonały. Opisz termodynamiczne własności tego gazu.
3. Co to jest proces odwracalny (nieodwracalny)? Jak zmienia się entropia układu termodynamicznego podczas takiego procesu?

¹⁰można to pokazać rozwijając funkcję logarytmiczną w szereg: $\ln x = (x-1) - \frac{(x-1)^2}{2} + \frac{(x-1)^3}{3} - \dots$

1.10. Przykładowe zadania

1. Oblicz pracę wykonaną przez siły zewnętrzne podczas izotermicznego sprężania gazu doskonałego. Temperatura gazu jest równa T , jego początkowa objętość to V_1 , końcowa V_2 , liczba cząstek gazu N .

Odpowiedź: $W = NkT \ln(V_1/V_2)$.

2. Wyprowadź równanie adiabaty klasycznego gazu doskonałego. Skorzystaj z pierwszej zasady termodynamiki, oraz ze wzoru na energię gazu $E = \frac{3}{2}pV$ i elementarną pracę w procesie quasistatycznym $dW = -pdV$.

Odpowiedź: $pV^{5/3} = \text{const}$.

3. Oblicz pracę wykonaną przez siły zewnętrzne podczas adiabatycznego sprężania gazu doskonałego. Początkowe parametry gazu: p_1, V_1 , zaś końcowe p_2, V_2 , liczba cząstek gazu N .

Odpowiedź: $W = \frac{3}{2}Nk(T_2 - T_1)$, gdzie $T_1 = p_1V_1(Nk)^{-1}$ jest początkową temperaturą gazu, a T_2 końcową.

4. Wyznacz zmianę entropii gazu doskonałego podczas swobodnego (tj. nieodwracalnego) adiabatycznego rozprężania gazu. Początkowe parametry gazu wynoszą: T_1, V_1, p_1 , a końcowe: T_2, V_2, p_2 . Ile entropii wyprodukowało się podczas tego procesu?

Wskazówka: Ponieważ proces jest adiabatyczny: $T_1 = T_2$. Entropia gazu doskonałego jest równa: $S = Nk \ln \left(p^{\frac{3}{2}} V^{\frac{5}{2}} \right) + \text{const}$ (1.35).

Odpowiedź: $\Delta S = Nk \ln(V_2/V_1)$, $\Delta S = \Delta S_i$, tzn. cała entropia zmieniała się na skutek produkcji entropii.

5. Wyznacz zmianę entropii gazu doskonałego podczas nieodwracalnego przepływu ciepła towarzyszącego wyrównywaniu się temperatur gazu i otoczenia. Załóż, że temperatura otoczenia jest stała i wynosi T_r , zaś początkowa temperatura gazu jest równa $T_0 < T_r$. Podczas procesu liczba cząstek gazu oraz jego objętość

pozostają stałe: $N, V = \text{const.}$

Wskazówka: Entropia gazu jest równa: $S(T, V, N) = Nk \ln \left(T^{\frac{3}{2}} V \right) + \text{const.}$

Odpowiedź: $\Delta S = S(T_r, V, N) - S(T_0, V, N) = \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{T_r}{T_0} \right),$

$\Delta S_i = \Delta S - \frac{1}{T_r} \int_{T_0}^{T_r} dQ = \Delta S - \frac{3}{2} Nk (T_r - T_0) / T_r.$

ROZDZIAŁ 2

Entropia i potencjały termodynamiczne

2.1. Podstawowa relacja termodynamiki

Z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że w *procesie quasistatycznym*, podczas którego mamy do czynienia z przekazem ciepła i pracą, w wyniku której zmianie ulega objętość zamkniętego układu termodynamicznego, zmiana energii wewnętrznej tego układu, jest równa (zob. równ. (1.3) i (1.4)):

$$dE = TdS - pdV. \quad (2.1)$$

Gdy proces nie jest quasistatyczny, wtedy oczywiście $dQ \neq TdS$ oraz $dW \neq -pdV$, ale równ. (2.1) wciąż jest prawdziwe. Nie może być inaczej ponieważ równanie to opisuje zmianę energii wewnętrznej układu termodynamicznego wynikającą ze zmiany stanu tego układu. W wyniku takiej zmiany, oprócz energii, zmieniają się również inne funkcje i parametry określające stan układu, w tym również entropia, S , i objętość, V , a ich zmiany są jednoznacznie określone, tak samo, jak zmiany energii. Z tego powodu zależność (2.1) ma charakter uniwersalny i nosi nazwę podstawowego równania termodynamiki dla układów zamkniętych, tzn. takich w których $N = \text{const.}$

W zastosowaniu do układów otwartych podstawowe równanie termodynamiki ma postać:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN, \quad (2.2)$$

gdzie μ jest nowym parametrem intensywnym, który, podobnie jak T i p , charakteryzuje stan równowagi układu termodynamicznego. Parametr ten, tj. μ , nosi nazwę potencjału chemicznego.

W stanie równowagi termodynamicznej, gdy parametry intensywne charakteryzujące układ są stałe, tj. $T, p, \mu = \text{const}$, wtedy całkując równ. (2.2) dostajemy wyrażenie na energię wewnętrzną:

$$E = TS - pV + \mu N + \text{const}. \quad (2.3)$$

Wyrażenie to, zamiennie z równ. (2.2), jest nazywane podstawowym równaniem termodynamiki.

Zauważmy, że równ. (2.2) można przepisać w postaci:

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (2.4)$$

skąd wynika, że będąca funkcją stanu entropia zależy od ¹ E, V i N . Wynika stąd również, że gdybyśmy znali matematyczne wyrażenie na entropię układu termodynamicznego ², potrafilibyśmy wyznaczyć jego temperaturę, ciśnienie i potencjał chemiczny:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad (2.5)$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}, \quad (2.6)$$

oraz

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}. \quad (2.7)$$

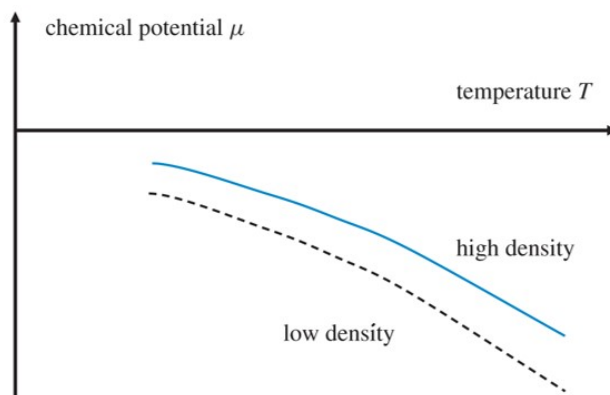
¹zauważmy, że entropia gazu doskonałego (1.36), o energii $E = \frac{3}{2}pV$, jest rzeczywiście zależna od E, V i N ;

²gdy zaczniemy zajmować się fizyką statystyczną poznamy takie wyrażenie; nosi ono nazwę *wzoru Boltzmanna*;

2.2. Potencjał chemiczny

Rozważmy układ zamknięty (np. gaz doskonały), który ma temperaturę T i może oddziaływać termicznie z otoczeniem o temperaturze $T_r \neq T$. Intuicja podpowiada nam, że jeśli $T < T_r$, wtedy ciepło przepływa z otoczenia do układu (oczywiście, gdy $T > T_r$, wówczas przepływ ciepła ma przeciwny kierunek). Przepływ ciepła trwa dopóty, dopóki temperatury układu i otoczenia są różne.

Podrozdział ten rozpoczęliśmy od przypomnienia pewnych intuicji związanych z pojęciem temperatury ponieważ potencjał chemiczny w układach otwartych, które mogą wymieniać cząstki z otoczeniem, pełni podobną funkcję do tej, jaką odgrywa temperatura w układach zamkniętych, które mogą wymieniać ciepło z otoczeniem. Mówiąc dokładniej: Gdy potencjały chemiczne układu, μ , i otoczenia, μ_r , różnią się, wówczas obserwujemy przepływ cząstek w kierunku mniejszego potencjału³. Z reguły, kierunek ten jest zgodny z kierunkiem, w którym gęstość cząstek maleje. Tę cechę potencjału chemicznego można łatwo sprawdzić dla gazu doskonałego.



Rysunek 2.1. Potencjał chemiczny gazu doskonałego.

³tak samo, jak podczas przepływu ciepła z układu o wyższej temperaturze do otoczenia o niższej temperaturze;

Potencjał chemiczny gazu doskonałego jest równy (patrz równ. (2.7)):

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = kT \ln \left(\frac{N}{V} \frac{C e^{5/2}}{(kT)^{3/2}} \right), \quad (2.8)$$

gdzie skorzystaliśmy ze wzoru na entropię gazu doskonałego (1.36). Z równ. (2.8) wynika m.in., że potencjał gazu doskonałego jest rosnącą funkcją gęstości gazu, $n = N/V$, co pozwala wnioskować nt. kierunku ruchu cząstek w układzie. Zauważmy również, że równ. (2.8) można zapisać w postaci:

$$\mu = kT \ln \left(n \lambda_T^3 \right), \quad (2.9)$$

gdzie λ_T nosi nazwę *termicznej długości fali de Broglie'a*:

$$\lambda_T^3 = \frac{C e^{5/2}}{(kT)^{3/2}}. \quad (2.10)$$

Z parametrem λ_T spotkamy się jeszcze kilkakrotnie podczas kolejnych wykładów. Zobaczymy wtedy, że potencjał chemiczny jest ważną wielkością charakteryzującą gazy kwantowe. W gazach klasycznych, μ jest mniejsze od zera i jest malejącą funkcją temperatury (zob. rys. 2.1).

2.3. Druga zasada termodynamiki raz jeszcze

W podstawowym sformułowaniu, druga zasada termodynamiki (patrz str. 7) stwierdza, że w *stanie równowagi termodynamicznej, układ izolowany cieplnie i zamknięty maksymalizuje swoją entropię*. Wszelkie procesy termodynamiczne zachodzące w takim układzie przebiegają w kierunku wzrostu entropii układu. Innymi słowy, druga zasada termodynamiki określa *kierunkowość spontanicznych procesów termodynamicznych* w układach izolowanych. Precyzuje ona, które procesy mogą zachodzić (mowa o tych procesach, w wyniku których entropia układu rośnie), a które są niemożliwe do zaobserwowania (to te, podczas których entropia maleje) ⁴.

⁴fizyka statystyczna traktuje tę zasadę w kategoriach rachunku prawdopodobieństwa; procesy, w których entropia układu izolowanego i zamkniętego rośnie są o wiele bardziej prawdopodobne niż te, w których entropia maleje;

Podstawowe sformułowanie drugiej zasady termodynamiki nie mówi jednak nic nt. zachowania się układów, które mogą wymieniać ciepło i/lub cząstki z otoczeniem. Czy dla takich układów można sformułować zasadę, podobną do zasady wzrostu entropii w układach izolowanych, dzięki której możliwe byłoby rozróżnienie między procesami dozwolonymi i niedozwolonymi. Okazuje się, że tak. Szukana prawidłowość w prosty sposób wynika z drugiej zasady dla układów izolowanych, z tym, że podstawową zasadę należy zastosować do *układu + otoczenie* potraktowanych jako izolowana całość.

W zastosowaniu do tak określonego układu izolowanego ($\equiv$ *układ + otoczenie*), zasada wzrostu entropii ma postać:

$$\Delta S + \Delta S_r \geq 0, \quad (2.11)$$

gdzie ΔS jest zmianą entropii układu, zaś ΔS_r jest zmianą entropii otoczenia. Zależność (2.11) można przekształcić w następujący sposób: Zakładając, że otoczenie jest znacznie większe od układu i że jest ono w stanie równowagi, gdy $T_r, p_r, \mu_r = \text{const}$, z podstawowego równania termodynamiki (2.2) wynika, że

$$T_r \Delta S_r = \Delta E_r + p_r \Delta V_r - \mu_r \Delta N_r. \quad (2.12)$$

Mnożąc równ. (2.11) przez T_r , a następnie podstawiając do niego równ. (2.12) i uwzględniając, że $\Delta E = -\Delta E_r$, $\Delta V = -\Delta V_r$ i $\Delta N = -\Delta N_r$, dostajemy:

$$T_r \Delta S - \Delta E - p_r \Delta V + \mu_r \Delta N \geq 0. \quad (2.13)$$

Powyższa zależność jest odpowiednikiem drugiej zasady termodynamiki dla układów nieizolowanych i otwartych, tj. takich, które mogą wymieniać energię (w postaci ciepła i/lub pracy) i cząstki z otoczeniem:

$$\Delta A = \Delta E - T_r \Delta S + p_r \Delta V - \mu_r \Delta N \leq 0. \quad (2.14)$$

Według tej zasady, *spontaniczne procesy termodynamiczne w układach oddziałujących*

z otoczeniem, przebiegają w taki sposób, by zmiana, ΔA , pewnej funkcji ⁵

$$A = E - T_r S + p_r V - \mu_r N, \quad (2.15)$$

była mniejsza od zera. Oznacza to, że w stanie równowagi, gdy parametry układu (temperatura, objętość i potencjał chemiczny) są takie same, jak parametry otoczenia, minimalizowana jest funkcja stanu układu zdefiniowana jako:

$$A = E - TS + pV - \mu N. \quad (2.16)$$

2.4. Energia swobodna Helmholtza

Zdefiniowana w poprzednim podrozdziale funkcja A (2.16) ma dość skomplikowaną postać. Jest to spowodowane tym, że została ona tam wyprowadzona w swojej najbardziej ogólnej postaci, jako funkcja wielu zmiennych. Na szczęście, w większości interesujących nas przypadków, tzn. na potrzeby konkretnych sytuacji termodynamicznych, posługujemy się *uproszczonymi* postaciami tej funkcji. Na przykład, gdy badany układ może wymieniać z otoczeniem energię, przy zachowaniu stałej objętości i liczby cząstek (tzn. gdy w równ. (2.14) wstawimy $\Delta V = 0$ oraz $\Delta N = 0$), wtedy funkcja A upraszcza się do tzw. *energii swobodnej Helmholtza* ⁶, którą oznacza się literą F .

W takiej sytuacji, równ. (2.14) przyjmuje postać:

$$\Delta F = \Delta E - T_r \Delta S, \quad (2.17)$$

⁵równ. (2.16) dostajemy całkując równ. (2.14) przy założeniu $p_r, T_r, \mu_r = \text{const}$;

⁶z energią swobodną Helmholtza spotkamy się jeszcze w fizyce statystycznej, gdy będziemy dyskutować tzw. kanoniczny rozkład prawdopodobieństw mikrostanów;

zaś sama funkcja jest równa (zob. równ. (2.16)) :

$$F = E - TS \quad (2.18)$$

$$= -pV + \mu N. \quad (2.19)$$

Z poprzedniego podrozdziału wiemy, że w stanie równowagi, funkcja F badanego układu ma wartość minimalną. Jej różniczka zupełna, tzn. bardzo mała zmiana tej funkcji, jest równa

$$dF = d(E - TS) \quad (2.20)$$

$$= (TdS - pdV + \mu dN) - (TdS + SdT) \quad (2.21)$$

$$= SdT - pdV + \mu dN, \quad (2.22)$$

skąd wynika, że *naturalnymi zmiennymi* energii swobodnej Helmholtza są temperatura, objętość i liczba cząstek układu ⁷

$$F = F(T, V, N). \quad (2.23)$$

Z równania (2.22) wynika również, że gdybyśmy znali matematyczną postać wyrażenia opisującego tę funkcję stanu, to różniczkując je po odpowiednich zmiennych, moglibyśmy wyznaczyć entropię, ciśnienie i potencjał chemiczny badanego układu ⁸ (por. równ. (2.5) - (2.7)):

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad (2.24)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad (2.25)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}. \quad (2.26)$$

⁷te zmienne stanu są dość oczywiste: V, N są warunkami narzuconymi na układ, który zgodnie z przyjętymi założeniami ma stałą objętość i nie wymienia cząstek z otoczeniem; zależność stanu układu od temperatury wynika natomiast z oddziaływania układu z otoczeniem o zadanej temperaturze $T = T_r$;

⁸z równań (2.24) - (2.26) korzystamy m.in., gdy w opisie termodynamicznych własności układu posługujemy się tzw. rozkładem kanonicznym, który jest jednym z trzech podstawowych rozkładów fizyki statystycznej;

2.5. Entalpia, energia swobodna Gibbsa, wielki potencjał termodynamiczny

Przykład 2.1 Entalpia jest funkcją stanu zdefiniowaną jako

$$H = E + pV \quad (2.27)$$

$$= TS + \mu N. \quad (2.28)$$

Gdybyśmy dla entalpii wykonali dyskusję podobną do tej, jaką przeprowadziliśmy dla energii swobodnej Helmholtza, okazałoby się, że jest ona funkcją stanu, która osiąga minimum w układach, które mają stałą entropię (tzn. takich, które są izolowane adiabatycznie i nie mogą wymieniać ciepła z otoczeniem) i stałą liczbę cząstek, ale są w kontakcie z otoczeniem o stałym ciśnieniu i mogą z nim wymieniać energię, np. poprzez wykonanie pracy, w wyniku której zmienia się objętość układu.

Różniczka zupełna entalpii jest równa:

$$dH = d(E + pV) = \dots \quad (2.29)$$

$$= TdS + Vdp + \mu dN, \quad (2.30)$$

co oznacza, że jej naturalnymi zmiennymi są entropia, ciśnienie i liczba cząstek:

$$H = H(S, p, N). \quad (2.31)$$

Przykład 2.2 Kolejną ważną funkcją stanu jest energia swobodna Gibbsa:

$$G = E - TS + pV \quad (2.32)$$

$$= \mu N, \quad (2.33)$$

która osiąga minimum w równowagowych układach zamkniętych, $\Delta N = 0$, które mogą wymieniać energię (w postaci ciepła i pracy) z otoczeniem mającym zadaną (ustaloną) temperaturę i ciśnienie.

Różniczka zupełna energii swobodnej Gibbsa jest równa:

$$dG = d(E - TS + pV) = \dots \quad (2.34)$$

$$= -SdT + Vdp + \mu dN, \quad (2.35)$$

co oznacza, że jej naturalnymi zmiennymi są: temperatura, ciśnienie i liczba cząstek:

$$G = G(T, p, N). \quad (2.36)$$

Przykład 2.3 Ostatnią funkcją stanu, którą należy omówić jest wielki potencjał termodynamiczny:

$$\Phi = E - TS - \mu N \quad (2.37)$$

$$= pV. \quad (2.38)$$

Funkcja ta osiąga minimum w stanie równowagi w układach, które mogą wymieniać ciepło i cząstki z otoczeniem o ustalonej temperaturze i potencjale chemicznym.

Różniczka zupełna wielkiego potencjału termodynamicznego jest równa:

$$d\Phi = d(E - TS - \mu N) = \dots \quad (2.39)$$

$$= -(SdT + pdV + Nd\mu), \quad (2.40)$$

co oznacza, że jego naturalnymi zmiennymi są: temperatura, objętość i potencjał chemiczny:

$$\Phi = \Phi(T, V, \mu). \quad (2.41)$$

Przykład 2.4 Pokaż, że ciepło zaabsorbowane przez układ zamknięty w procesie quasistatycznym zachodzącym pod stałym ciśnieniem zewnętrznym, p_r , jest równe zmianie entalpii tego układu.

Z podstawowego równania termodynamiki dla układów zamkniętych, równ. (2.1), wynika, że:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q - p_r(V_2 - V_1). \quad (2.42)$$

Przekształcając powyższą zależność dostajemy wynik:

$$Q = (E_2 + p_r V_2) - (E_1 + p_r V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (2.43)$$

Przykład 2.5 Pokaż, że praca wykonana nad układem w odwracalnym procesie izotermicznym, tj. $T_r = T = \text{const}$ (gdzie T_r oznacza temperaturę otoczenia, zaś T temperaturę układu), jest równa zmianie energii swobodnej Helmholtza tego układu.

Z podstawowego równania termodynamiki dla układów zamkniętych, równ. (2.1), wynika, że:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q + W = T(S_2 - S_1) + W. \quad (2.44)$$

Przekształcając powyższą zależność dostajemy wynik:

$$W = (E_2 - TS_2) - (E_1 - TS_1) = F_2 - F_1 = \Delta F. \quad (2.45)$$

2.6. Zasada pracy minimalnej, potencjały termodynamiczne

Z pierwszej zasady termodynamiki (1.2) wynika, że podczas dowolnego procesu termodynamicznego (odwracalnego bądź nieodwracalnego), zmiana energii wewnętrznej układu jest równa

$$dE = dQ + dW + dZ, \quad (2.46)$$

gdzie

$$dZ = \mu dN \quad (2.47)$$

jest zmianą energii układu wynikającą ze zmiany liczby cząstek,

$$dW = -pdV + dW', \quad (2.48)$$

przy czym dW' oznacza pracę, różną od objętościowej, jaką otoczenie musi wykonać nad układem, by zmienić jego stan, zaś

$$dQ = TdS - TdS_i \geq TdS, \quad (2.49)$$

gdzie skorzystaliśmy z równ. (1.38) i (1.40). Podstawiając (2.47), (2.48) oraz (2.49) do równ. (2.46), a następnie przekształcając to równanie, dostajemy zależność, z której wynika zasada pracy minimalnej:

$$dW' \leq dE - TdS + pdV - \mu dN. \quad (2.50)$$

Zasadę wyrażoną przez (2.50) można również zapisać w postaci:

$$W' \leq \Delta E - T\Delta S + p\Delta V - \mu\Delta N. \quad (2.51)$$

Z powyższej zależności wynika, że *aby zmienić stan układu z A do B, której to zmianie odpowiada zmiana energii wewnętrznej: $\Delta E = E_B - E_A$, zmiana entropii: $\Delta S = S_B - S_A$, oraz odpowiednie zmiany objętości układu i liczby cząstek, należy wykonać pracę większą bądź równą W' . Minimalną wartość tej pracy, równą prawej stronie wyrażenia (2.51), uzyskujemy podczas procesów odwracalnych. Gdy procesy mają charakter nieodwracalny, aby uzyskać porządaną zmianę stanu trzeba wykonać większą pracę.*

Podobieństwo prawej strony wyrażenia (2.51) do równ. (2.14) nie jest przypadkowe. Można pokazać, że w zależności od warunków zewnętrznych (np. $T, V, N = \text{const}$), praca minimalna W' jest równa zmianie odpowiedniej funkcji stanu układu: F, H, G lub Φ . Z tego powodu, przez analogie energii potencjalnej w mechanice klasycznej, wymienione funkcje stanu nazywamy potencjałami termodynamicznymi.

2.7. Pytania kontrolne

1. Omów podstawowe równanie termodynamiki dla układów, które mogą wymieniać cząstki z otoczeniem.
2. Omów drugą zasadę termodynamiki układach, które nie mogą wymieniać energii (w postaci ciepła i/lub pracy) oraz cząstki z otoczeniem.
3. W jaki sposób pojęcie *potencjał termodynamiczny* wiąże się z zasadą pracy minimalnej?

2.8. Przykładowe zadania

1. Pokaż, że praca wykonana nad układem w odwracalnym procesie izotermicznym $T_r = T = \text{const}$ (T_r oznacza temperaturę otoczenia, zaś T temperaturę układu) jest równa zmianie energii swobodnej Helmholtza tego układu.
2. Energia swobodna Helmholtza jest zdefiniowana jako $F = E - TS$. Wyznacz różniczkę zupełną tego potencjału termodynamicznego.
3. Wielki potencjał termodynamiczny jest zdefiniowany jako $\Phi = E - TS + \mu N$. Wyznacz różniczkę zupełną tego potencjału termodynamicznego i wykorzystaj ją do znalezienia minimalnej pracy, jaką w warunkach $T, V, \mu = \text{const}$ należy wykonać by stan układu zmienić z A na B .

ROZDZIAŁ 3

Elementy rachunku prawdopodobieństwa i kombinatoryki w fizyce statystycznej

3.1. Termodynamika vs fizyka statystyczna

Cały otaczający nas świat, wszystko co postrzegamy przy pomocy naszych zmysłów, składa się z przedmiotów makroskopowych, tj. takich, których rozmiary są olbrzymie w porównaniu z rozmiarami atomów. Na przykład, w warunkach normalnych 1cm^3 dowolnego gazu zawiera około 10^{19} cząsteczek. Gdybyśmy chcieli śledzić ruch wszystkich tych cząsteczek, stosując mechanikę Newtona musielibyśmy rozwiązać 10^{19} różniczkowych równań ruchu. Jest to zadanie karkołomne, które jeszcze przez wiele lat będzie przekraczało możliwości najszybszych komputerów. Z drugiej strony, nawet gdybyśmy potrafili to zrobić, wyniki uzyskane na gruncie termodynamiki sugerują, że nasz wysiłek byłby raczej bezużyteczny. Dlaczego bezużyteczny? Dlatego, ponieważ zachowanie się pojedynczej cząstki nie może mieć wpływu na własności całego układu. Gdyby było inaczej, termodynamika fenomenologiczna, która opiera się na podejściu makroskopowym, w którym używa się zaledwie kilku, łatwo mierzalnych makroskopowych wielkości, nie miałaby racji bytu. Ponieważ jednak termodynamika dobrze radzi sobie z opisem termicznych własności gazów, cieczy i ciał stałych, stanowi

to ważny argument wskazujący na prawdziwość hipotezy mówiącej o tym, że szczególne mikroskopowe zachowania się pojedynczych cząstek są nieistotne ¹. Ważne jest typowe (tj. średnie) zachowanie się tych cząstek i wynikający z tego zachowania statystyczny (tj. oparty na rachunku prawdopodobieństwa) opis własności badanych układów.

Statystyczny opis makroskopowych układów fizycznych opiera się na podejściu mikroskopowym, w którym używa się wielkości o pierwotnym znaczeniu fizycznym, takich jak prędkość, pęd, czy energia cząstki. Celem tego opisu nie jest znalezienie konkretnych wartości tych wielkości dla i -tej cząstki, ale znalezienie ich rozkładów prawdopodobieństw oraz różnych wielkości uśrednionych po tych rozkładach i charakteryzujących całą zbiorowość cząstek ². Dział fizyki teoretycznej stosujący taki opis nazywa się fizyką statystyczną. Inaczej mówiąc, fizyka statystyczna wiąże stany mikroskopowe układu fizycznego (tzw. *mikrostan*) z jego własnościami makroskopowymi (z tzw. *makrostanami*) i wykorzystuje do tego celu metody probabilistyczne. Zanim jednak omówimy metody wypracowane przez fizykę statystyczną i zastosujemy je do konkretnych układów, zapoznamy się z najbardziej podstawowymi pojęciami fizyki statystycznej, rachunku prawdopodobieństwa i kombinatoryki oraz pokażemy, w jaki sposób można je zastosować w pewnych prostych problemach fizycznych.

3.2. Podstawowe pojęcia fizyki statystycznej

- Makrostanem, Γ , nazywany stan układu fizycznego jako całości, określony przez podanie wartości różnych wielkości fizycznych mierzonych na poziomie makroskopowym. Takimi wielkościami mogą być, na przykład: ciśnienie, temperatura,

¹stwierdzenie to jest prawdziwe w interesujących nas jednorodnych układach fizycznych, takich jak typowe gazy, ciecze i ciała stałe; nie zawsze jest ono jednak prawdziwe w tzw. *układach złożonych* (ang. *complex systems*); przykładami takich układów są sieci bezskalne, takie jak Internet, sieć połączeń lotniczych i większość sieci społecznych;

²zob. np. równ. (1.6)

energia wewnętrzna, wektor magnetyzacji.

- Mikrostan, Ω , układu, w przeciwieństwie do makrostanu, jest zdefiniowany na poziomie mikroskopowym, poprzez podanie stanu wszystkich cząstek tworzących badany układ. Oczywiście, stan tych cząstek określa się w sposób odpowiedni dla przyjętego modelu fizycznego, który może być zgodny z mechaniką klasyczną lub kwantową.
- Zbiór wszystkich mikrostanów, $\{\Omega\}$, układu fizycznego tworzy jego przestrzeń stanów lub przestrzeń fazową. W tej przestrzeni, makrostany są reprezentowane przez zbiory punktów, które odpowiadają mikrostanom mającym określone cechy makroskopowe.
- Mikroskopowy stan układu fizycznego może zmieniać się (mówimy: ewoluować) w czasie:

$$\Omega = \Omega(t). \quad (3.1)$$

Taką ewolucję można przedstawić graficznie w postaci zbioru punktów w przestrzeni stanów. Sekwencja mikrostanów, które badany układ przyjmuje w czasie obserwacji tworzy trajektorię fazową³.

- Chwilowa wartość dowolnej wielkości fizycznej X (np. energii wewnętrznej) charakteryzującej rozważany układ, zależy od mikrostanu układu w danej chwili:

$$X(t) = X(\Omega(t)). \quad (3.2)$$

Przy pomiarze tej wielkości fizycznej, który trwa zwykle pewien czas τ , otrzymujemy wynik $\langle X \rangle$ będący uśrednieniem tej wielkości po pewnym odcinku trajektorii fazowej. Można to zapisać w następujący sposób:

$$\langle X \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty, \Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X(\Omega(i\Delta t)) \simeq \frac{1}{\tau} \int_0^\tau X(\Omega(t)) dt. \quad (3.3)$$

³badania przebiegu trajektorii fazowej układu pozwalają znaleźć jego podstawowe własności dynamiczne; wiele metod takich badań zostało opracowanych w związku z badaniem tzw. dynamicznych układów nieliniowych i ich chaotycznym zachowaniem;

Niestety, powyższy wzór ma jedynie charakter poglądowy ponieważ wykonanie całkowania opisanego równ. (3.3) jest z reguły bardzo trudne. Z tego powodu opracowano inny sposób znajdowania średnich wartości różnych wielkości makroskopowych charakteryzujących układy fizyczne w stanie równowagi. Sposób ten wiąże się bezpośrednio z ideą tzw. *zespołu statystycznego*, którą omawiamy poniżej.

- W równowagowej fizyce statystycznej zamiast zajmować się pojedynczym układem $\mathcal{A}$, rozważamy zbiór składający się z bardzo dużej liczby $\mathcal{N}$ układów, które są do siebie *podobne*⁴. Mówiąc o podobieństwie układów mamy na myśli to, że każdy z nich spełnia te same warunki, które wg naszej wiedzy są spełnione przez układ $\mathcal{A}$. Oznacza to, że każdy układ z tego zbioru został przygotowany w taki sam sposób co układ $\mathcal{A}$ i że wykonujemy na nim takie samo doświadczenie, jakie wykonujemy na układzie $\mathcal{A}$. Taki zbiór nosi nazwę zespołu statystycznego.
- Dysponując zespołem statystycznym zdefiniowanym jak wyżej możemy postawić pytanie: W ilu układach wchodzących w skład tego zespołu otrzymamy określoną wartość wielkości X . Dla ustalenia uwagi załóżmy, że spośród $\mathcal{N}$ układów zespołu została ona zaobserwowana w $\mathcal{N}_X$ układach. Wtedy ułamek

$$P(X) = \frac{\mathcal{N}_X}{\mathcal{N}}, \quad \text{gdzie} \quad \mathcal{N} \rightarrow \infty, \quad (3.4)$$

który można uzyskać w wyniku obserwacji *zespołu* interpretujemy jako prawdopodobieństwo wystąpienia wyniku X w *pojedynczym układzie* $\mathcal{A}$.

Znając prawdopodobieństwo $P(X)$ (3.4) możemy łatwo wyznaczyć średnią ważoną wielkości X w badanym zespole:

$$\langle X \rangle = \sum_X X P(X). \quad (3.5)$$

Średnia ta nosi nazwę średniej po zespole. Równość średniej po zespole, równ. (3.5), i średniej po czasie, równ. (3.3), jest jednym z podstawowych postulatów fizyki statystycznej.

⁴w zasadzie wyobrażamy sobie, że $\mathcal{N}$ jest dowolnie duże, tzn. $\mathcal{N} \rightarrow \infty$;

- W końcu zauważmy, że ponieważ chwilowa wartość wielkości X (3.2) zależy od mikrostanu Ω , w jakim przebywa badany układ, oznacza to, że średnią po zespole wyrażoną równ. (3.5) można również traktować jak średnią po mikrostanach. Wyprzedzając nieco wyłożony w dalszej części tego rozdziału materiał dotyczący podstawowych pojęć rachunku prawdopodobieństwa, można powiedzieć, że: jeśli mikrostany mają charakter dyskretnych zmiennych losowych ⁵, wtedy wyrażenie (3.5) można przepisać w postaci:

$$\langle X \rangle = \sum_{\Omega \in \Gamma} X(\Omega) P(\Omega), \quad (3.6)$$

gdzie $P(\Omega)$ jest rozkładem prawdopodobieństwa mikrostanów badanego układu, zaś Γ jest zbiorem dostępnych mikrostanów. Gdy natomiast mikrostany są ciągłymi zmiennymi losowymi ⁶, wtedy średnia po zespole jest równa

$$\langle X \rangle = \int_{\Gamma} X(\Omega) P(\Omega) d\Omega, \quad (3.7)$$

gdzie $P(\Omega)$ jest odpowiednią funkcją gęstości prawdopodobieństwa.

- Wyznaczenie rozkładów prawdopodobieństw mikrostanów, $P(\Omega)$, opisujących różne układy fizyczne jest podstawowym celem fizyki statystycznej.

3.3. Przestrzeń stanów: przykłady

Przykład 3.1 Klasyczny gaz doskonały. W przypadku cząstki klasycznej określenie jej stanu fizycznego polega na podaniu wektora położenia, $\vec{r} = [x, y, z]$, i wektora pędu $\vec{p} = [p_x, p_y, p_z]$. Z tego powodu mikrostan klasycznego gazu doskonałego złożonego z N cząstek określa się podając $6N$ liczb (dla każdej cząstki należy podać 3 współrzędne

⁵patrz Przykład 3.2, str.42;

⁶patrz Przykład 3.1, str.41;

położenia i 3 składowe wektora pędu):

$$\begin{aligned}\Omega &= \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N\} \\ &= \{x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1}, \dots, p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}\}.\end{aligned}\quad (3.8)$$

Przykładowym makrostanem gazu doskonałego może być makrostan, w którym gaz ma określoną wartość energii wewnętrznej $E = \text{const.}$ Makrostan taki:

$$\Gamma_E = \{\Omega\}_E, \quad (3.9)$$

jest reprezentowany przez zbiór mikrostanów, dla których spełniony jest warunek:

$$\sum_{i=1}^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) = 2mE, \quad (3.10)$$

gdzie $p_{x_i} = p_{x_i}(\Omega)$, $p_{y_i} = p_{y_i}(\Omega)$ oraz $p_{z_i} = p_{z_i}(\Omega)$, zaś m jest masą pojedynczej cząstki.

Przykład 3.2 Prosty model paramagnetyka. Teoretyczne modele paramagnetyzmu zakładają, że paramagnetyczne atomy mają własne momenty magnetyczne $\vec{\mu}_i$ o wartości $|\vec{\mu}_i| = \mu_0$, które nie oddziałują ze sobą ⁷. Zewnętrzne pole magnetyczne, $\vec{B}$, przeciwdziała bezładnemu, cieplnemu ruchowi tych momentów i dąży do uporządkowania ich kierunków zgodnie z polem.

W najprostszych modelach magnetyzmu zakłada się, że pojedyncze momenty mogą ustawić się tylko w dwóch kierunkach: w kierunku zgodnym z polem zewnętrznym i przeciwnie do pola. W dalszej części tego wykładu pokażemy, że już w takim najprostszym modelu jest spełnione prawo Curie-Weissa, mówiące o tym, że w paramagnetykach wektor magnetyzacji, $\vec{M}$, jest proporcjonalny do zewnętrznego pola i odwrotnie proporcjonalny do temperatury: $\vec{M} \sim \vec{B}/T$.

We wspomnianym, najprostszym modelu, mikroskopowy stan paramagnetyka określa się podając kierunki wszystkich momentów magnetycznych:

$$\Omega = \{s_1, s_2, \dots, s_N\}, \quad (3.11)$$

⁷brak oddziaływania między momentami magnetycznymi oznacza, że stan jednego momentu nie ma wpływu na stan innych, w szczególności sąsiednich, momentów;

gdzie

$$s_i = \pm 1 \quad (3.12)$$

nosi nazwę zmiennej spinowej lub krótko spinu ⁸. Przykładowym makrostanem tego układu jest zbiór wszystkich mikrostanów, w których magnetyzacja, zdefiniowana jako sumaryczny moment magnetyczny układu spinów,

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i = \mu_0 \sum_{i=1}^N s_i, \quad (3.13)$$

ma określoną wartość, tj.

$$\Gamma_M = \{\Omega\}_M. \quad (3.14)$$

3.4. Podstawy rachunku prawdopodobieństwa

3.4.1. Podstawowe pojęcia

Omówione w poprzednim podrozdziale pojęcia mikrostanu, makrostanu i przestrzeni stanów można bezpośrednio powiązać z podstawowymi pojęciami rachunku prawdopodobieństwa. I tak, *mikrostany* to po prostu zdarzenia elementarne, tzn. takie zdarzenia, których nie da się rozłożyć na prostsze. Pojęcie *makrostanu* odpowiada natomiast pojęciu zdarzenia losowego. Zdarzenie losowe łączymy zazwyczaj z wynikiem pewnej obserwacji lub doświadczenia (np. wyrzucenie dokładnie sześciu oczek w rzucie kostką do gry, uzyskanie co najmniej jednego orła w trzykrotnym rzucie monetą lub ustawienie większości momentów magnetycznych w paramagnetyku w kierunku przeciwnym do zewnętrznego pola magnetycznego). W końcu, *przestrzeń stanów* układu fizycznego bezpośrednio odpowiada przestrzeni zdarzeń elementarnych.

⁸w tym wypadku notacja wektorowa jest zbędna; w mikro stanie (3.11), dla $B > 0$, i -ty moment magnetyczny ma kierunek zgodny z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego, gdy jego zmienna spinowa $s_i = +1$; gdy $s_i = -1$ wtedy kierunek i -tego momentu jest przeciwny do tego pola;

W dalszej części tego rozdziału przedstawimy kilka formalnych definicji z rachunku prawdopodobieństwa i kombinatoryki matematycznej, które są przydatne w fizyce statystycznej⁹. Większość pojęć zostanie zilustrowana przykładami.

Definicja 3.1 Niech $\{\Omega\}$ będzie ustalonym *zbiorem zdarzeń elementarnych* (zbiór taki nazywamy również *przestrzenią* zdarzeń elementarnych). *Zdarzeniami losowymi* nazywamy podzbiory zbioru $\{\Omega\}$, które tworzą rodzinę (tj. zbiór zbiorów) $\mathcal{G}$ taką, że

- i. $\emptyset \in \mathcal{G}$, gdzie $\emptyset$ oznacza zbiór pusty,
- ii. jeżeli $A \in \mathcal{G}$, to $\bar{A} = \{\Omega\} \setminus A \in \mathcal{G}$,
- iii. jeżeli $\forall_i A_i \in \mathcal{G}$, to $A_1 \cup A_2 \cup \dots \cup A_n \in \mathcal{G}$.

Prosty przykład 1: Rzucamy jeden raz monetą. Możliwe wyniki pojedynczego rzutu to: orzeł O i reszka R . Oznacza to, że zbiorem zdarzeń elementarnych jest $\{\Omega\} = \{O, R\}$, a zbiór możliwych zdarzeń losowych (tj. zbiór wszystkich podzbiorów zbioru $\{\Omega\}$) ma postać: $\mathcal{G} = \{\{\Omega\}, O, R, \emptyset\}$.

Prosty przykład 2: Rzucamy monetą do chwili pojawienia się orła. Przestrzeń zdarzeń elementarnych jest zbiorem o nieskończonej, ale przeliczalnej¹⁰ liczbie elementów: $\{\Omega\} = \{O, RO, RRO, RRRO, \dots\}$. Wśród elementów zbioru $\mathcal{G}$ są takie zdarzenia losowe jak: A_n - liczba reszek poprzedzających pojawienie się orła jest większa od n , B_n - liczba reszek w zdarzeniu elementarnym jest podzielna przez n , itd.

Definicja 3.2

⁹nie wszystkie z podanych definicji zostaną użyte się w dalszej części wykładu; podanie tych definicji w takim zakresie, jak zostało to zrobione w tym skrypcie uważam jednak za ważne, ponieważ w przyszłości mogą się one przydać tym studentom, którzy zechcą kontynuować naukę na drugim stopniu studiów na dowolnym kierunku technicznym, ścisłym lub przyrodniczym;

¹⁰*przeliczalna* liczba elementów oznacza, że elementów jest nie więcej niż liczb naturalnych;

- i. *Zdarzeniem przeciwnym* $\bar{A}$ do zdarzenia A nazywamy zdarzenie polegające na tym, że nie zachodzi zdarzenie A , tzn. $\bar{A} = \{\Omega\} \setminus A$.
- ii. *Zdarzeniem pewnym* jest zdarzenie, które zawiera wszystkie elementy przestrzeni zdarzeń elementarnych.
- iii. *Zdarzenie niemożliwe* to takie, które nie może zajść. Odpowiada mu zbiór $\emptyset$.
- iv. Mówimy, że *zdarzenie A pociąga za sobą zdarzenie B* , gdy z zajścia zdarzenia A wynika zajście zdarzenia B .
- v. *Sumą zdarzeń $A_1, A_2, \dots, A_n$* nazywamy zdarzenie polegające na zajściu co najmniej jednego z nich, czyli odpowiadające sumie zbiorów:

$$A_1 \cup A_2 \cup \dots \cup A_n = \bigcup_{i=1}^n A_i.$$

- vi. *Iloczynem zdarzeń $A_1, A_2, \dots, A_n$* nazywamy zdarzenie polegające na jednoczesnym zajściu wszystkich wymienionych zdarzeń i oznaczamy je:

$$A_1 \cap A_2 \cap \dots \cap A_n = \bigcap_{i=1}^n A_i.$$

- vii. Zdarzenia A i B nazywamy *wykluczającymi się*, jeżeli ich iloczyn jest zdarzeniem niemożliwym, tzn.

$$A \cap B = \emptyset.$$

- viii. *Różnicą zdarzeń A i B* nazywamy zdarzenie polegające na zajściu zdarzenia A i nie zajściu zdarzenia B . Różnica zdarzeń spełnia poniższą zależność:

$$A \setminus B = A \setminus (A \cap B). \quad (3.15)$$

Prosty przykład: Niech A i B będą dowolnymi zdarzeniami losowymi. Za pomocą $A, B, \bar{A}, \bar{B}$ i odpowiednich działań na zbiorach zapisz następujące zdarzenia: Spośród zdarzeń A i B :

- i. zaszło co najmniej jedno,
- ii. zaszły oba,
- iii. zaszło tylko zdarzenie A ,
- iv. zaszło dokładnie jedno zdarzenie, ale nie wiadomo które,
- v. nie zaszło żadne ze zdarzeń.

Rozwiązanie:

- i. zaszło A lub zaszło B , tzn. $A \cup B$,
- ii. zaszło A i zaszło B , tzn. $A \cap B$,
- iii. zaszło A i nie zaszło B , tzn. $A \cap \bar{B}$,
- iv. zaszło A i nie zaszło B lub zaszło B i nie zaszło A , tzn. $(A \cap \bar{B}) \cup (B \cap \bar{A})$,
- v. nie zaszło A i nie zaszło B , tzn. $\bar{A} \cap \bar{B} = \{\Omega\} \setminus (A \cup B)$.

3.4.2. Definicja prawdopodobieństwa

Istnieje wiele różnych definicji prawdopodobieństwa. Poniżej przytoczymy dwie najprostsze, które nie wymagają wprowadzenia nowych pojęć matematycznych.

Definicja 3.3 Klasyczna definicja prawdopodobieństwa dla jednakowo prawdopodobnych zdarzeń elementarnych. Niech przestrzeń $\{\Omega\}$ składa się ze skończonej liczby zdarzeń elementarnych i zajście każdego z nich jest *jednakowo możliwe*. Jeśli

- i. $\mathcal{N}_A$ jest liczbą zdarzeń elementarnych sprzyjających zajściu zdarzenia A , zaś
- ii. $\mathcal{N}$ jest liczbą wszystkich zdarzeń elementarnych,

to *prawdopodobieństwem* zdarzenia A nazywamy liczbę ¹¹:

$$P(A) = \frac{\mathcal{N}_A}{\mathcal{N}}. \quad (3.16)$$

Definicja 3.4 *Przestrzeń probabilistyczną* nazywamy trójkę postaci:

$$(\{\Omega\}, \mathcal{G}, P), \quad (3.17)$$

gdzie $\{\Omega\}$ jest zbiorem zdarzeń elementarnych, $\mathcal{G}$ oznacza zbiór zdarzeń losowych, a P jest prawdopodobieństwem określonym dla wszystkich elementów zbioru $\mathcal{G}$.

Prosty przykład 1: W pojedynczym rzucie monetą mamy: $\{\Omega\} = \{O, R\}$ i $\mathcal{G} = \{\{\Omega\}, O, R, \emptyset\}$. Jeśli moneta jest symetryczna wtedy prawdopodobieństwo kolejnych zdarzeń losowych jest równe: $P(\{\Omega\}) = 1$, $P(O) = P(R) = \frac{1}{2}$, $P(\emptyset) = 0$.

Prosty przykład 2: W pojedynczym rzucie kostką do gry przestrzenią zdarzeń elementarnych jest zbiór: $\{\Omega\} = \{\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_6\}$, gdzie Ω_n oznacza wyrzucenie n oczek. Jeśli kostka jest symetryczna wtedy wszystkie zdarzenia elementarne mają takie samo prawdopodobieństwo: $P(\Omega_n) = \frac{1}{6}$. Przykładowym zdarzeniem losowym w tym doświadczeniu może być zdarzenie $A_n = \{\Omega_{n+1}, \dots, \Omega_6\}$ odpowiadające wyrzuceniu liczby oczek większej od n . Prawdopodobieństwo takiego zdarzenia jest równe $P(A_n) = 1 - \frac{n}{6}$ (3.16), ponieważ liczba zdarzeń elementarnych sprzyjających temu zdarzeniu jest równa $\mathcal{N}_{A_n} = 6 - n$, a liczba wszystkich zdarzeń elementarnych wynosi $\mathcal{N} = 6$.

W definicji 3.3 poczyniliśmy założyliśmy, że wszystkie zdarzenia elementarne w zbiorze $\{\Omega\}$ są jednakowo prawdopodobne. Nie zawsze jednak to założenie jest prawdziwe. Na przykład, w powyższych przykładach moglibyśmy mieć do czynienia z niesymetryczną monetą i z kostką do gry mającą obciążone ścianki. W takich sytuacjach, zamiast posługiwać się definicją 3.3 posługujemy się ogólniejszą definicją:

¹¹por. równ. (3.4);

Definicja 3.5 Uogólnienie klasycznej definicji prawdopodobieństwa na zdarzenia elementarne różnoprawdopodobne. Niech przestrzeń zdarzeń elementarnych składa się ze skończonej liczby wzajemnie wykluczających się zdarzeń: $\{\Omega\} = \{\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N\}$, przy czym prawdopodobieństwa każdego z tych zdarzeń wynoszą odpowiednio:

$$P(\Omega_1) = p_1, \quad P(\Omega_2) = p_2, \quad \dots, \quad P(\Omega_N) = p_N. \quad (3.18)$$

Prawdopodobieństwo dowolnego zdarzenia losowego $A = \{\Omega_{i_1}, \Omega_{i_2}, \dots, \Omega_{i_k}\}$ jest w tej przestrzeni probabilistycznej równe

$$P(A) = \sum_{j=1}^k p_{i_j}. \quad (3.19)$$

Prosty przykład: Według rozkładu pociąg z Warszawy do Krakowa odjeżdża z Dworca Centralnego o godz. 10.00. Można zadać pytanie: Jaka jest szansa, że pociąg odjedzie z Warszawy bez opóźnień? lub Jaka jest szansa, że opóźnienie nie będzie większe niż 15 min. W tej sytuacji, gdy opóźnienie pociągu liczymy w minutach, przestrzeń zdarzeń elementarnych ma postać: $\{\Omega\} = \{\Omega_0, \Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_{60}, \Omega_{61}, \dots\}$, gdzie Ω_n oznacza, że pociąg ma n minut opóźnienia. Naturalnym jest oczekiwanie, że $P(\Omega_1) \neq P(\Omega_{61})$.

Definicja 3.6 Aksjomatyczna definicja prawdopodobieństwa wg Kołomo-
gorowa, 1931; Niech $\{\Omega\}$ będzie przestrzenią zdarzeń elementarnych, a $\mathcal{G}$ zbiorem zdarzeń losowych¹². *Prawdopodobieństwem* nazywamy funkcję $P : \mathcal{G} \rightarrow R$, która przypisuje zdarzeniom liczby rzeczywiste, taką że

i. dla każdego $A \in \mathcal{G}$ zachodzi $0 \leq P(A) \leq 1$,

ii. $P(\{\Omega\}) = 1$,

¹²patrz Definicja 3.1;

iii. jeżeli dla dowolnych $i \neq j$ mamy $A_i \cap A_j = \emptyset$, wówczas ¹³

$$P\left(\bigcup_i A_i\right) = \sum_i P(A_i). \quad (3.20)$$

3.4.3. Elementarne własności prawdopodobieństwa

Z podanych definicji prawdopodobieństwa wynika, że ma ono następujące własności:

i. Prawdopodobieństwo zdarzenia niemożliwego wynosi 0:

$$P(\emptyset) = 0. \quad (3.21)$$

ii. Prawdopodobieństwo dowolnego zdarzenia jest nie większe od 1:

$$P(A) \leq 1. \quad (3.22)$$

iii. Jeżeli zdarzenie A pociąga zdarzenie B , tzn. $A \subseteq B$ (A jest podzbiorem B), to:

$$P(A) \leq P(B). \quad (3.23)$$

iv. Prawdopodobieństwo różnicy zdarzeń wyraża się wzorem (zob. równ. (3.15)):

$$P(B \setminus A) = P(B) - P(A \cap B). \quad (3.24)$$

v. Jeżeli zdarzenie A pociąga zdarzenie B , $A \subseteq B$, wtedy:

$$P(B \setminus A) = P(B) - P(A). \quad (3.25)$$

vi. Prawdopodobieństwo sumy dwóch zdarzeń jest równe:

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B). \quad (3.26)$$

¹³warunek (3.20) oznacza, że dla ciągu parami wykluczających się (rozłącznych) zdarzeń, prawdopodobieństwo sumy zdarzeń jest równe sumie ich prawdopodobieństw;

- vii. Gdy zdarzenia A i B wykluczają się wzajemnie, tzn. $A \cap B = \emptyset$ (tj. $P(A \cap B) = 0$), wtedy z poprzedniej własności wynika, że (zob. równ. (3.20))

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B). \quad (3.27)$$

- viii. Suma prawdopodobieństw zdarzeń przeciwnych jest równa jedności:

$$P(A) + P(\bar{A}) = 1. \quad (3.28)$$

Prosty przykład 1: Niech $P(A) = \frac{3}{4}$, $P(B) = \frac{1}{3}$. Czy zdarzenia A i B mogą się wykluczać?

Rozwiązanie: Zdarzenia wykluczające się spełniają równ. (3.27). Podstawiając do tego równania prawdopodobieństwa podane w tym przykładzie dostajemy: $P(A \cup B) = \frac{13}{12} > 1$, co jest sprzeczne z równ. (3.22). Oznacza to, że zdarzenia A i B nie mogą się wykluczać.

Prosty przykład 2: Opiekun roku ocenia szanse studenta na zdanie wymaganych egzaminów: z Matematyki i z Podstaw Fizyki. Wiadomo, że egzamin z Matematyki poprzednio zdało 80% zdających, więc prawdopodobieństwo zdania tego egzaminu można ocenić na 0,8. Na podstawie wyników z poprzednich lat, wiadomo jeszcze, że szansa zdania co najmniej jednego egzaminu wynosi 0,9, a obydwu: 0,5. Jakie jest prawdopodobieństwo zdania egzaminu z Podstaw Fizyki.

Rozwiązanie: Niech M oznacza zdarzenie polegające na tym, że losowy student zdał egzamin z Matematyki, a F niech oznacza zdarzenie odpowiadające zaliczeniu Podstaw Fizyki. Z równ. (3.26) dostajemy:

$$P(F) = P(M \cap F) + P(M \cup F) - P(M) = 0,8.$$

Prosty przykład 3: Żwirek i Muchomorek chodzą na wykład z Elementów Fizyki Statystycznej. Żwirek chodzi na co drugi wykład. Muchomorek opuszcza tylko 10%

wykładów. Wiadomo również, że na 45% wykładów są obecni obydwaj. Oblicz prawdopodobieństwo, że:

- i. choć jeden z nich jest na wykładzie,
- ii. dokładnie jeden z nich jest na wykładzie,
- iii. żaden z nich nie jest obecny na wykładzie.

Rozwiązanie: Niech Z oznacza zdarzenie polegające na tym, że Żwirek jest na wykładzie, zaś M niech oznacza, że Muchomorek jest na wykładzie. Z treści przykładu wynika, że $P(Z) = 0,5$, $P(M) = 0,9$ i $P(Z \cap M) = 0,45$.

i. Z równ. (3.26) mamy: $P(Z \cup M) = 0,95$.

ii. Zdarzenie to można zapisać jako $C = (Z \cup M) \setminus (Z \cap M)$. Ponieważ dla dowolnych zbiorów Z i M mamy $Z \cap M \subseteq Z \cup M$, dlatego z równ. (3.25) wynika:

$$P(C) = P(Z \cup M) - P(Z \cap M) = 0,95 - 0,45 = 0,5.$$

iii. Zdarzenie to odpowiada zdarzeniu $C = \bar{Z} \cap \bar{M} = \{\Omega\} \setminus (Z \cup M)$. Korzystając z równ. (3.25) dostajemy:

$$P(C) = P(\{\Omega\}) - P(Z \cup M) = 1 - 0,95 = 0,05.$$

3.4.4. Prawdopodobieństwo warunkowe, zdarzenia niezależne

W tym podrozdziale podamy dwie ważne definicje teorii prawdopodobieństwa: definicję prawdopodobieństwa warunkowego oraz definicję zdarzeń niezależnych. W wielu modelach zdarzeń losowych, przykładem których są modele wykorzystywane przez firmy ubezpieczeniowe do szacowania ryzyka zaistnienia określonych zdarzeń, wszelkie okoliczności, które mogą mieć wpływ na te zdarzenia są brane pod uwagę. To dlatego kwestionariusze firm ubezpieczeniowych są tak bardzo szczegółowe: Ich celem jest uzyskanie jak największej ilości informacji, które powinny być wzięte pod uwagę

podczas ustalania wysokości składki ubezpieczenia. Na przykład, gdy chcemy ubezpieczyć dom na wypadek powodzi, będzie miało znaczenie, jak często w określonym miejscu występuje zagrożenie powodzią. Gdy zechcemy wykupić ubezpieczenie zdrowotne na wypadek zachorowania na określoną chorobę, będzie miało znaczenie, czy w naszej rodzinie ktoś chorował na tę chorobę i czy charakter wykonywanej przez nas pracy sprzyja zachorowaniu.

Jeśli wynik jednego zdarzenia *nie ma wpływu* na zajście drugiego, o takich zdarzeniach mówimy, że są *niezależne*. W równowagowej fizyce statystycznej, idea zdarzeń niezależnych jest na przykład wykorzystywana podczas badania układów składających się z nieoddziałujących ze sobą cząstek (podukładów). Przykładami takich układów są gaz doskonały oraz kryształ paramagnetyczny.

Definicja 3.7 *Prawdopodobieństwo warunkowe*, $P(A|B)$, zajścia zdarzenia A pod warunkiem, że zaszło zdarzenie B definiuje się jako iloraz prawdopodobieństwa iloczynu zdarzeń $A \cap B$ przez prawdopodobieństwo zdarzenia ¹⁴ B :

$$P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}. \quad (3.29)$$

Można pokazać, że $P(\bar{A}|B) = 1 - P(A|B)$.

Definicja 3.8 Mówimy, że zdarzenia A i B są *niezależne*, gdy

$$P(A \cap B) = P(A)P(B). \quad (3.30)$$

Powyższa równość nie wyklucza sytuacji, gdy $P(A) = 0$ lub $P(B) = 0$. Gdy natomiast $P(A) > 0$ i $P(B) > 0$ wtedy z definicji prawdopodobieństwa warunkowego dla zdarzeń niezależnych dostajemy następujące równania:

$$P(A|B) = P(A) \quad \text{oraz} \quad P(B|A) = P(B), \quad (3.31)$$

które stanowią warunek konieczny i dostateczny niezależności zdarzeń A i B .

¹⁴pisząc wzór (3.29) zawsze milcząco zakładamy, że $P(B) > 0$;

Definicja 3.9 Mówimy, że zdarzenia $A_1, A_2, \dots, A_n$ są niezależne, gdy

$$P(A_{i_1} \cap A_{i_2} \cap \dots \cap A_{i_m}) = P(A_{i_1})P(A_{i_2}) \dots P(A_{i_m}) \quad (3.32)$$

dla każdego $m \leq n$ i każdego m -wyrazowego rosnącego ciągu liczb naturalnych $1 \leq i_1, i_2, \dots, i_m \leq n$.

Prosty przykład 1: Wykonano trzy rzuty monetą, podczas których otrzymano nieparzystą liczbę orłów (zdarzenie B). Jaka jest szansa, że wypadły dokładnie 3 orły (zdarzenie A)?

Rozwiązanie: Wiemy, że uzyskano nieparzystą liczbę orłów. Oznacza to, że spośród 8 zdarzeń elementarnych 4 sprzyjają zdarzeniu B : (O, O, O) , (O, R, R) , (R, O, R) i (R, R, O) . Zdarzeniu $A \cap B$ sprzyja tylko jedno spośród wymienionych zdarzeń: (O, O, O) . Dlatego:

$$P(A|B) = \frac{1}{4}.$$

Oczywiście, powyższy wynik można również uzyskać korzystając bezpośrednio ze wzoru (3.29), gdzie $P(B) = \frac{4}{8}$ (cztery spośród ośmiu zdarzeń elementarnych sprzyja zdarzeniu B) i $P(A \cap B) = \frac{1}{8}$ (jedno spośród ośmiu zdarzeń sprzyja zdarzeniu $A \cap B$).

Prosty przykład 2: Losujemy jedną rodzinę spośród 4 rodzin z dwojgiem dzieci:

$$\{\Omega\} = \{(ch, ch), (ch, dz), (dz, ch), (dz, dz)\}.$$

Zdarzenie $\Omega = (dz, ch)$ oznacza, że w tej rodzinie starszym dzieckiem jest dziewczynka: dz , a młodszym chłopiec: ch . Jakie jest prawdopodobieństwo, że wylosowano rodzinę z dwoma chłopcami (zdarzenie A), jeśli wiemy, że ta rodzina spełnia dodatkowe warunki (zdarzenie B):

- i. starsze dziecko jest chłopcem,
- ii. jest co najmniej jeden chłopiec.

Rozwiązanie:

i. Jeśli starsze dziecko jest chłopcem wtedy: $B = \{(ch, ch), (ch, dz)\}$ zaś $A \cap B = \{(ch, ch)\}$. Dostajemy stąd: $P(A|B) = \frac{1}{2}$.

ii. Jeśli w wybranej rodzinie jest co najmniej jeden chłopiec wtedy: $B = \{(ch, ch), (ch, dz), (dz, ch)\}$ zaś $A \cap B = \{(ch, ch)\}$. Dostajemy stąd: $P(A|B) = \frac{1}{3}$.

Prosty przykład 3: Czy jeśli B zwiększa szansę zajścia A , to A zmniejsza szansę zajścia B ?

Rozwiązanie: Jeśli zajście zdarzenia B zwiększa szansę zajścia zdarzenia A , to zachodzi nierówność: $P(A|B) > P(A)$. Wynika stąd, że $P(A \cap B) > P(A)P(B)$, co po podstawieniu do wzoru na prawdopodobieństwo warunkowe $P(B|A)$ prowadzi do nierówności: $P(B|A) > P(B)$. Innymi słowy, jest spełniona równoważność:

$$P(A|B) > P(A) \Leftrightarrow P(B|A) > P(B), \quad (3.33)$$

z której wynika, że jeśli zajście zdarzenia A zwiększa szansę zajścia zdarzenia B , gdy również B zwiększa szansę zajścia A .

Prosty przykład 4: Zdarzenia $A_1, A_2, \dots, A_n$ są niezależne i mają jednakowe prawdopodobieństwo p . Jaka jest szansa, że zajdzie choć jedno z nich?

Rozwiązanie: $P(\bigcup_{i=1}^n A_i) = 1 - (1 - p)^n$.

3.5. Elementy kombinatoryki

3.5.1. Permutacje

Definicja 3.10 Zbiór składający się z n elementów uporządkowanych i różnych nazywamy n -elementową *permutacją bez powtórzeń*.

Liczba wszystkich permutacji zbioru n -elementowego jest równa

$$P_n = n!. \quad (3.34)$$

Symbol $n!$ oznacza iloczyn kolejnych liczb naturalnych od 1 do n włącznie, tzn.

$$n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1) \cdot n. \quad (3.35)$$

Dodatkowo przyjmuje się, że

$$0! = 1 \quad \text{oraz} \quad 1! = 1. \quad (3.36)$$

Definicja 3.11 Zbiór składający się z n elementów uporządkowanych, wśród których pewne elementy powtarzają się odpowiednio $n_1, n_2, \dots, n_k$ razy, nazywamy n -elementową *permutacją z powtórzeniami*.

Liczba wszystkich permutacji z powtórzeniami zbioru n -elementowego jest równa

$$P_n^{n_1, n_2, \dots, n_k} = \frac{n!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_k!}, \quad (3.37)$$

gdzie $n_1, n_2, \dots, n_k$ oznaczają odpowiednie liczby powtórzeń.

Prosty przykład: Ile różnych wyrazów (mających sens lub nie) można utworzyć przedstawiając litery w słowie: i. FIZYKA, ii. KOMBINATORYKA.

i. W słowie FIZYKA nie ma powtarzających się liter. Dlatego, liczba słów, które można utworzyć z $n = 6$ różnych liter jest równa $P_6 = 6! = 720$.

ii. Słowo KOMBINATORYKA składa się z $n = 13$ liter, wśród których 3 litery powtarzają się. Na przykład, litera K występuje w tym słowie $n_K = 2$ razy. Pozostałe krotności wynoszą: $n_O = 2$ oraz $n_A = 2$. Dlatego, liczba słów, które można utworzyć przedstawiając litery w słowie KOMBINATORYKA, jest równa: $P_{13}^{2,2,2} = \frac{13!}{2! \cdot 2! \cdot 2!}$.

3.5.2. Kombinacje

Definicja 3.12 *Kombinacją k -elementową bez powtórzeń* ze zbioru n -elementowego, mającego wszystkie elementy różne, nazywamy każdy k -elementowy podzbiór tego zbioru.

Liczba wszystkich k -elementowych kombinacji bez powtórzeń zbioru n -elementowego jest równa,

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!} \stackrel{\text{ozn}}{=} \binom{n}{k}, \quad (3.38)$$

gdzie $k \leq n$. Symbol $\binom{n}{k}$ jest nazywany symbolem Newtona lub współczynnikiem dwumianowym i czytany: n nad k , n po k lub k z n .

Prosty przykład: Na ile sposobów możemy skreślić "szóstkę" w Dużym Lotku?

Podczas losowań w Dużym Lotku losowanych jest 6 spośród 49 ponumerowanych kul. Kolejność, w jakiej losowane są te kule, nie ma znaczenia. Wynikiem losowania są zatem 6-elementowe podzbiory zbioru 49-elementowego, dlatego liczba możliwych wyników jest równa liczbie 6-elementowych kombinacji bez powtórzeń ze zbioru 49-elementowego

$$C_{49}^6 = \binom{49}{6} = \frac{49!}{43! \cdot 6!} = \frac{43! \cdot 44 \cdot 45 \cdot 46 \cdot 47 \cdot 48 \cdot 49}{43! \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6} = 13\,983\,816.$$

Definicja 3.13 *Kombinacje z powtórzeniami* różnią się od kombinacji bez powtórzeń tym, że ten sam element zbioru n -elementowego, składającego się z różnych elementów, może kilkakrotnie pojawić się w zbiorze k -elementowym.

Liczba takich kombinacji jest równa:

$$\bar{C}_n^k = \binom{n+k-1}{k}. \quad (3.39)$$

W tym przypadku k może być większe od n .

Prosty przykład: Mamy cztery rodzaje owoców: jabłka, gruszki, śliwki i morele. Robimy paczki po pięć owoców. Ile różnych paczek można przygotować postępując w taki sposób?

Pytanie o liczbę różnych paczek jest równoważne pytaniu o liczbę 5-elementowych kombinacji z powtórzeniami ze zbioru 4-elementowego. Liczba różnych paczek jest

zatem równa

$$\bar{C}_4^5 = \binom{8}{5} = 56.$$

3.5.3. Wariacje

Definicja 3.14 *Wariacją bez powtórzeń k -elementową ze zbioru n -elementowego ($k \leq n$) nazywamy uporządkowany ciąg składający się z k różnych elementów wybranych spośród n różnych elementów.*

Liczba k -elementowych wariacji bez powtórzeń ze zbioru n -elementowego jest równa:

$$V_n^k = \frac{n!}{(n-k)!}. \quad (3.40)$$

Prosty przykład: W pewnych zawodach bierze udział 15 zawodników. Ile jest możliwych obsadzeń miejsc medalowych?

Zakładając, że jeden zawodnik nie może uzyskać dwóch medali, liczba możliwych obsadzeń miejsc medalowych (złoto, srebro, brąz) jest równa liczbie 3-elementowych wariacji bez powtórzeń ze zbioru 15-elementowego:

$$V_{15}^3 = \frac{15!}{12!} = 2730.$$

Definicja 3.15 *Wariacją z powtórzeniami k -elementową ze zbioru n -elementowego nazywamy uporządkowany ciąg składający się z k różnych lub takich samych elementów wybranych spośród n różnych elementów.*

Liczba k -elementowych wariacji z powtórzeniami ze zbioru n -elementowego jest równa:

$$\bar{V}_n^k = n^k. \quad (3.41)$$

Prosty przykład: Podczas egzaminu ze "Podstaw fizyki" można uzyskać jedną z czterech ocen $\{5, 4, 3, 2\}$. Ile możliwych wersji protokołu z ocenami może sporządzić egzaminator jeśli wiadomo, że wszyscy studenci, $N = 39$, przystąpili do egzaminu?

Lista studentów jest imienna i zapewne uporządkowana alfabetycznie. Oznacza to, że kolejność ocen w protokole ma znaczenie. Każdy student może uzyskać jedną z 4 ocen. Wniosek: Liczba możliwych wersji protokołu jest równa liczbie 29-elementowych wariacji z powtórzeniami ze zbioru 4-elementowego:

$$V_4^{29} = 4^{29}.$$

3.5.4. Przykłady

Przykład 3.3 Rozważ układ o stałej energii E oraz o stałej liczbie cząstek N . Oblicz liczbę możliwych mikrostanów $\mathcal{W}$ tego układu. Załóż, że energia układu jest liczbą naturalną i jest skwantowana $\Delta E = 1$. Nie nakładaj żadnych ograniczeń na energię pojedynczej cząstki oraz potraktuj cząstki jako rozróżnialne.

Rozwiązanie: Dla skupienia uwagi przyjmijmy, że energia układu jest równa $E = 8$, zaś liczba cząstek wynosi $N = 6$. Jeśli symbolem $*$ oznaczymy kwant energii, wtedy schemat

$$|***|*|||****| \quad (3.42)$$

reprezentuje taki mikrostan badanego układu, w którym energie kolejnych cząstek wynoszą odpowiednio 3, 1, 0, 0, 0, 4. W powyższym schemacie, obszary pomiędzy pionowymi kreseczkami odpowiadają rozróżnialnym cząstkom układu. Zauważmy, że chociaż każdy schemat postaci (3.42) rozpoczyna się i kończy kreseczką, to pozostałe symbole tj. $N - 1$ kresczek oraz E gwiazdek mogą występować w dowolnym porządku. Wynika stąd, że liczba rozróżnialnych rozmieszczeń E kwantów energii pomiędzy N cząstek, czyli liczba mikrostanów badanego układu, jest równa liczbie możliwych wyborów E elementów spośród $N - 1 + E$ elementów

$$\mathcal{W} = \binom{N - 1 + E}{E} = \frac{(N - 1 + E)!}{(N - 1)!E!}. \quad (3.43)$$

Przykład 3.4 Ile wynosi liczba mikrostanów układu rozważanego w poprzednim zadaniu jeśli żadna cząstka nie ma energii równej zero?

Rozwiązanie: Zadanie to ma rozwiązanie tylko wtedy, gdy $E \geq N$. Każda z cząstek badanego układu ma energię różną od zera, jeśli żadne dwie kreski w schematach (3.42) nie sąsiadują ze sobą. Tworząc odpowiednie schematy rozmieszczeń mamy zatem do dyspozycji E symboli $*$ oraz $E - 1$ pozycji między tymi symbolami, które to pozycje należy wypełnić kreseczkami $|$. Wynika stąd, że liczba możliwych mikrostanów układu, w których żadna cząstka nie ma zerowej energii, jest równa

$$\mathcal{W} = \binom{E-1}{N-1}. \quad (3.44)$$

Przykład 3.5 Rozważ układy N niezależnych cząstek

- i. klasycznych,
- ii. kwantowych o spinie całkowitym (tj. bozonów),
- iii. kwantowych o spinie połówkowym (tj. fermionów).

Zakładając, że pojedyncza cząstka może przebywać w R stanach jednocząstkowych, oblicz, ile wynosi liczba mikrostanów każdego z wymienionych układów.

Wskazówki:

- i. Zadanie to można sprowadzić do kombinatorycznego problemu rozmieszczania kul w pudełkach. Cząstki klasyczne należy traktować jako rozróżnialne, natomiast kwantowe jako nierozróżnialne.
- ii. Fermiony (np. elektrony) są cząstkami kwantowymi, które spełniają zakaz Pauliego, mówiący o tym, że w jednym stanie kwantowym może przebywać co najwyżej jeden fermion. Bozony (np. fotony) nie spełniają zakazu Pauliego.

Rozwiązanie:

- i. Pamiętając o tym, że stan pojedynczej cząstki nie zależy od stanu pozostałych cząstek układu, w przypadku cząstek klasycznych mamy:

$$\mathcal{W} = \underbrace{R \cdot R \cdot \dots \cdot R}_N = R^N. \quad (3.45)$$

- ii. W przypadku nierozróżnialnych cząstek kwantowych o spinie całkowitym liczba mikrostanów wynosi

$$\mathcal{W} = \binom{R - 1 + N}{N}. \quad (3.46)$$

Równ. (3.46) można wyznaczyć w podobny sposób, jak w Przykładzie 3.3 traktując nierozróżnialne cząstki jak kule, które należy przyporządkować odpowiednim pudełkom (tj. rozróżnialnym stanom jednocząstkowym).

- iii. Zgodnie z zakazem Pauliego, żadne dwie cząstki kwantowe (nierozróżnialne) o spinie połówkowym nie mogą przebywać w tym samym stanie jednocząstkowym. Oznacza to, że liczba możliwych mikrostanów układu N cząstek jest równa liczbie możliwych wyborów N elementów ze zbioru R -elementowego

$$\mathcal{W} = \binom{R}{N}, \quad (3.47)$$

gdzie $N \leq R$.

Przykład 3.6 Rozważmy jeszcze raz kryształ paramagnetyczny z Przykładu 3.2. Ile wynosi liczba mikrostanów (3.11) w najprostszym modelu paramagnetyka jeśli wiemy, że w układzie jest N momentów magnetycznych, a magnetyzacja układu wynosi M (3.13)?

Rozwiązanie: Jeśli magnetyzacja układu jest znana i równa M oznacza to, że w mikro stanie $\Omega = \{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ ustalona liczba zmiennych spinowych ma wartość $s_i = +1$. Liczba ta, którą oznaczmy N_+ , spełnia równanie (3.13):

$$\mu_0 \sum_{i=1}^N s_i = \mu_0 [(+1) \cdot N_+ + (-1) \cdot (N - N_+)] \quad (3.48)$$

$$= \mu_0 (2N_+ - N) = M. \quad (3.49)$$

Rozwiązując to równanie dostajemy:

$$N_+ = \frac{N}{2} + \frac{M}{2\mu_0}. \quad (3.50)$$

Szukana liczba mikrostanów jest równa liczbie możliwych wyborów N_+ spinów spośród N różnych spinów, tzn. spośród N różnych pozycji w uporządkowanym ciągu $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$. Zakładamy, że wybrane spiny mają wartość $+1$, a pozostałe -1 . Oznacza to, że liczba mikrostanów jest równa liczbie N_+ -elementowych kombinacji bez powtórzeń ze zbioru N -elementowego:

$$\mathcal{W} = \binom{N}{N_+}, \quad (3.51)$$

gdzie N_+ jest dane równ. (3.50).

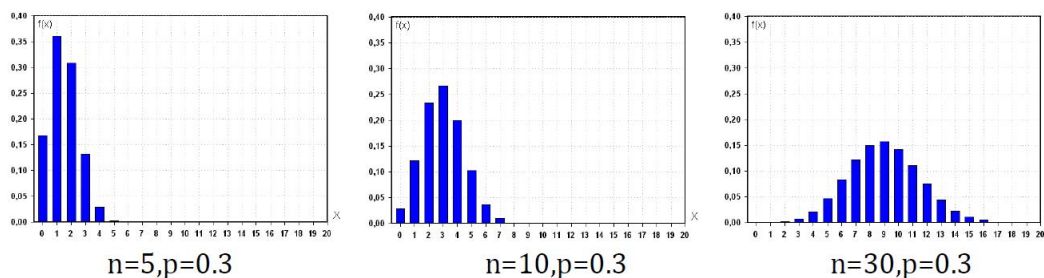
3.6. Dyskretne i ciągłe rozkłady prawdopodobieństwa

3.6.1. Schemat Bernoulliego, rozkład dwumianowy

Schematem Bernoulliego nazywamy ciąg niezależnych, wielokrotnych powtórzeń tego samego doświadczenia losowego, w wyniku którego mogą zajść tylko dwa zdarzenia A i $\bar{A}$. Prawdopodobieństwa tych zdarzeń są równe: $P(A) = p$ (gdzie $0 \leq p \leq 1$) oraz $P(\bar{A}) = q = 1 - p$. W schemacie Bernoulliego zakłada się, że wyniki kolejnych prób są zdarzeniami niezależnymi. Jeżeli zajście zdarzenia A nazwiemy sukcesem, zaś $\bar{A}$ porażką, to prawdopodobieństwo uzyskania dokładnie k sukcesów w n próbach wyraża się wzorem Bernoulliego:

$$P_n(k) = \binom{n}{k} p^k q^{n-k}, \quad (3.52)$$

gdzie symbol Newtona, $\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$, oznacza liczbę k -elementowych kombinacji bez powtórzeń ze zbioru n -elementowego (tzn. liczbę różnych k -elementowych, nieuporządkowanych podzbiorów zbioru n -elementowego).



Rysunek 3.1. Przykładowe realizacje rozkładu dwumianowego dla różnych wartości n i p .

Wzór (3.52) nazywa się często rozkładem dwumianowym. Jest on przykładem *dyskretnego rozkładu prawdopodobieństwa* dla zmiennej losowej k , reprezentującej liczbę umownych sukcesów w n niezależnych doświadczeniach losowych, których wynikiem może być wspomniany sukces lub zdarzenie przeciwne do sukcesu, określane jako porażka. Zmienna ta może przyjmować dyskretne wartości $k = 0, 1, \dots, n$ i dla każdej z tych wartości jest określone prawdopodobieństwo realizacji $P_n(k)$.

Rozkład dwumianowy jest *umormowany*¹⁵, tzn.

$$\sum_{k=0}^n P_n(k) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} p^k q^{n-k} = (p+q)^n = 1, \quad (3.53)$$

co jest konsekwencją tego, że zmienne losowe opisywane przez ten rozkład reprezentują tzw. zupełny układ zdarzeń losowych, których suma jest zdarzeniem pewnym.

Traktując prawdopodobieństwa $P_n(k)$ jak *wagi* odpowiednich wartości zmiennej

¹⁵umormowanie rozkładu dwumianowego wynika ze znanego wzoru: $(a+b)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} a^k b^{n-k}$;

losowej k , można policzyć *średnią ważoną* tej zmiennej:

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^n k P_n(k) \quad (3.54)$$

$$= \sum_{k=0}^n k \binom{n}{k} p^k q^{n-k} \quad (3.55)$$

$$= \sum_{k=1}^n k \binom{n}{k} p^k q^{n-k} \quad (3.56)$$

$$= np \sum_{k=1}^n \frac{(n-1)!}{(k-1)!(n-k)!} p^{k-1} q^{n-k} \quad (3.57)$$

$$= np \sum_{k=1}^n \binom{n-1}{k-1} p^{k-1} q^{n-k} \quad (3.58)$$

$$= np, \quad (3.59)$$

i jej *odchylenie standardowe* σ_k od wartości średniej, którego kwadrat jest zdefiniowany w następujący sposób:

$$\sigma_k^2 = \sum_{k=0}^n (k - \langle k \rangle)^2 P_n(k) \quad (3.60)$$

$$= \sum_{k=0}^n (k^2 - 2\langle k \rangle k + \langle k \rangle^2) P_n(k) \quad (3.61)$$

$$= \sum_{k=0}^n k^2 P_n(k) - 2\langle k \rangle \sum_{k=0}^n k P_n(k) + \langle k \rangle^2 \sum_{k=0}^n P_n(k) \quad (3.62)$$

$$= \langle k^2 \rangle - 2\langle k \rangle \langle k \rangle + \langle k \rangle^2 \quad (3.63)$$

$$= \langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2, \quad (3.64)$$

i który dla rozkładu dwumianowego jest równy:

$$\sigma_k^2 = npq. \quad (3.65)$$

W przypadku dowolnych rozkładów prawdopodobieństwa opisujących dyskretne zmienne losowe, *średnią ważoną*, zdefiniowaną równ. (3.54), nazywa się średnią lub wartością oczekiwaną rozkładu, zaś kwadrat odchylenia standardowego, zdefiniowany

równ. (3.60) i (3.64), nazywa się wariancją rozkładu. Średnia i wariancja to dwa najważniejsze parametry charakteryzujące dyskretny i ciągły rozkłady prawdopodobieństwa.

Prosty przykład 1: Rzucono 10 razy kostką. Jaka jest szansa otrzymania:

i. 6 oczek co najmniej raz?

ii. 5 oczek dokładnie 3 razy?

Odpowiedź: i. $1 - \left(\frac{1}{6}\right)^{10}$, ii. $\binom{10}{3} \left(\frac{1}{6}\right)^3 \left(\frac{5}{6}\right)^7$.

Prosty przykład 2: Dwie osoby rzucają po n razy symetryczną monetą. Jakie jest prawdopodobieństwo, że każda z nich otrzyma tę samą liczbę orłów?

Rozwiązanie: Prawdopodobieństwo, że pojedyncza osoba otrzyma k orłów jest równe: $P_1(k) = \binom{n}{k} \frac{1}{2^n}$. Ponieważ badane osoby rzucają kostkami niezależnie, prawdopodobieństwo, że każda z nich uzyska dokładnie k orłów jest równe $P_2(k) = P_1(k)^2$. Liczba orłów nie jest z góry ustalona, ale może wynosić: $k = 0, 1, \dots, n$, dlatego szukane prawdopodobieństwo wynosi: $P_2 = \sum_{k=0}^n P_2(k) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k}^2 \frac{1}{4^n} = \binom{2n}{n} \frac{1}{4^n}$.

3.6.2. Rozkłady prawdopodobieństw dla dyskretnych i ciągłych zmiennych losowych, wartość średnia, wariancja

Zmienna losowa jest to funkcja przypisująca zdarzeniom elementarnym liczby. Dzięki pojęciu zmiennej losowej, rozważania nt. prawdopodobieństwa różnych zjawisk losowych możemy łatwo opisać posługując się aparatem matematycznym.

Prostym przykładem zmiennej losowej jest ocena uzyskana przez i -tego studenta podczas egzaminu, $x_i = \{5, 4, 3, 2\}$. Ocena 5 jest najwyższą oceną pozytywną i świadczy o doskonale zdanym egzaminie. Ocena 2 odpowiada negatywnemu wynikowi egzaminu. W tym przypadku, zamiast pytać: *Jakie jest prawdopodobieństwo, że losowo wybrany student nie zdał egzaminu?*, możemy zapytać: *Ile wynosi $P(x_i = 2)$?* Innym przykładem zmiennej losowej, która została zdefiniowana w tym rozdziale, jest

zmienna spinowa $s_i = \pm 1$ (3.12), patrz Przykłady 3.2 i 3.6. Zmienna ta opisuje ustawienie i -tego momentu magnetycznego względem zewnętrznego pola magnetycznego. W tym przypadku, zamiast pytać: *Jakie jest prawdopodobieństwo, że magnetyzacja paramagnetyka jest większa od zera?*, możemy zapytać: *Ile wynosi $P\left(N_+ > \frac{N}{2}\right)$?*, tzn. jakie jest prawdopodobieństwo, że liczba zmiennych spinowych o wartości $+1$ jest większa od $\frac{N}{2}$. Pojęcie zmiennej losowej ułatwia opis zjawisk losowych.

Rozkład prawdopodobieństwa określa prawdopodobieństwo przyjęcia każdej możliwej wartości przez zmienną losową (jeśli jest ona *dyskretna*), lub jej prawdopodobieństwo znalezienia się w konkretnym przedziale (jeśli jest *ciągła*).

Definicja 3.16 *Rozkład prawdopodobieństwa* dyskretnej zmiennej losowej X jest zbiorem par $\{x_i, p_i\}$, gdzie x_i jest wartością zmiennej X , zaś

$$p_i = P(x_i) \quad (3.66)$$

jest prawdopodobieństwem jej wystąpienia.

Jeśli $x_1, x_2, \dots, x_N$ oznaczają wszystkie różne wartości dyskretnej zmiennej losowej X ¹⁶ oraz

$$\sum_{i=1}^N P(x_i) = 1, \quad (3.67)$$

wtedy mówimy, że *rozkład jest unormowany*.

Wartość średnią (oczekiwaną) dyskretnego rozkładu prawdopodobieństwa wyznacza się w następujący sposób¹⁷:

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^N x_i P(x_i). \quad (3.68)$$

Wariancja dyskretnego rozkładu prawdopodobieństwa, będąca kwadratem odchylenia

¹⁶ N może być nieskończone;

¹⁷zob. równ. (3.54);

nia standardowego zmiennej losowej X od wartości średniej, jest równa ¹⁸:

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \sigma_X^2 = \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2 P(x_i), \quad (3.69)$$

gdzie

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{i=1}^N x_i^2 P(x_i). \quad (3.70)$$

Definicja 3.17 *Funkcją gęstości prawdopodobieństwa* ciągłej zmiennej losowej X (lub krótko: gęstością zmiennej losowej) nazywamy funkcję $p(x)$ określoną na zbiorze liczb rzeczywistych, taką że: $p(x) \geq 0$ (jest ona nieujemna) oraz dla dowolnych $a < b$ zachodzi

$$\int_a^b p(x) dx = P(a < X < b), \quad (3.71)$$

gdzie $P(a < X < b)$ jest prawdopodobieństwem, że zmienna X jest z przedziału (a, b) .

Dla dowolnej funkcji $p(x)$, będącej gęstością prawdopodobieństwa zachodzi zależność (warunek unormowania):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1. \quad (3.72)$$

Wartość średnią (oczekiwaną) ciągłej zmiennej losowej o gęstości $p(x)$ wyznacza się w następujący sposób:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xp(x) dx. \quad (3.73)$$

Wariancja ciągłej zmiennej losowej jest równa:

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \sigma_X^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle x \rangle)^2 p(x) dx. \quad (3.74)$$

gdzie

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x) dx. \quad (3.75)$$

¹⁸por. równ. (3.60)-(3.64);

3.6.3. Przegląd znanych rozkładów prawdopodobieństwa

Przykład 3.7 *Dyskretny rozkład zero-jedynkowy.* Zmienna losowa w tym rozkładzie może przyjmować dwie wartości 0 lub 1. Prawdopodobieństwa tych wartości zmiennej losowej są równe: $P(0) = 1 - p$ oraz $P(1) = p$. Wartość oczekiwana wynosi: $\langle x \rangle = 0 \cdot (1 - p) + 1 \cdot p = p$, a wariancja jest równa: $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = p - p^2 = p(1 - p)$.

Przykład 3.8 *Rozkład jednostajny dyskretny* to taki, w którym jednakowe prawdopodobieństwo przypisane jest do n różnych liczb rzeczywistych $k_1, k_2, \dots, k_n$, a inne liczby mają przypisane prawdopodobieństwo równe zero. Niekiedy zakłada się dodatkowo, że $k_1, k_2, \dots, k_n$ są wszystkimi liczbami całkowitymi z pewnego przedziału $[a, b]$. Przy takim założeniu mamy:

$$P(k) = \begin{cases} \frac{1}{n} & \text{dla } a \leq k \leq b \\ 0 & \text{w przeciwnym wypadku} \end{cases}, \quad (3.76)$$

gdzie

$$n = b - a + 1, \quad (3.77)$$

zaś kolejne liczby k_i dla $i = 1, 2, \dots, n$ są dane wzorem

$$k_i = a + i - 1. \quad (3.78)$$

Wartość oczekiwana tego rozkładu jest równa:

$$\langle k \rangle = \sum_{i=1}^n k_i \frac{1}{n} = \dots = \frac{a + b}{2}, \quad (3.79)$$

zaś jego wariancja

$$\langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2 = \sum_{i=1}^n k_i^2 \frac{1}{n} - \langle k \rangle^2 = \dots = \frac{n^2 - 1}{12}. \quad (3.80)$$

Przykład 3.9 *Rozkład dwumianowy* (patrz podrozdz. 3.6.1) jest dyskretnym rozkładem prawdopodobieństwa dla zmiennej losowej $k = 0, 1, 2, \dots, n$ opisującej liczbę sukcesów w n próbach Bernoulliego, gdy prawdopodobieństwo sukcesu w pojedynczej próbie jest równe p :

$$P_n(k) = \binom{n}{k} p^k q^{n-k}. \quad (3.81)$$

Wartość oczekiwana (średnia) tego rozkładu jest równa

$$\langle k \rangle = np, \quad (3.82)$$

a wariancja wynosi

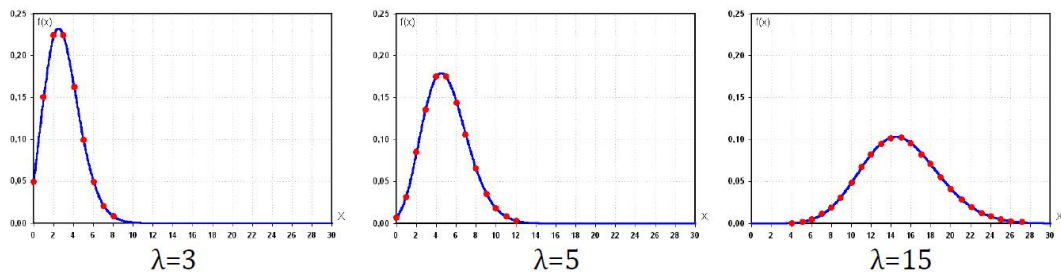
$$\langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2 = np(1 - p). \quad (3.83)$$

Przykład 3.10 *Rozkład Poissona*. Jeśli w schemacie Bernoulliego liczba prób jest bardzo duża, a prawdopodobieństwo uzyskania sukcesu w pojedynczej próbie jest bardzo małe tak, że spełnione są warunki:

$$\lim_{n \rightarrow \infty, p \rightarrow 0} np = \lambda = \text{const}, \quad (3.84)$$

wówczas liczba sukcesów k podlega rozkładowi Poissona:

$$P(k) = \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!}. \quad (3.85)$$



Rysunek 3.2. Przykładowe realizacje rozkładu Poissona dla różnych wartości parametru λ .

Rozkład Poissona jest unormowany ¹⁹:

$$\sum_{k=0}^{\infty} P(k) = e^{-\lambda} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} = e^{-\lambda} e^{\lambda} = 1. \quad (3.86)$$

Średnia wartość z rozkładu Poissona wynosi:

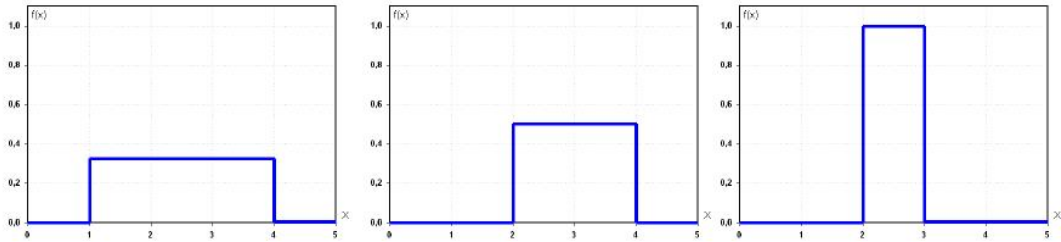
$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} k P(k) = e^{-\lambda} \lambda \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda^{k-1}}{(k-1)!} = \lambda, \quad (3.87)$$

i jest równa wariancji rozkładu:

$$\langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2 = \dots = \lambda, \quad (3.88)$$

Przykład 3.11 *Rozkład jednostajny ciągły.* Mówimy, że zmienna losowa X ma rozkład jednostajny na przedziale $[a, b)$, jeżeli prawdopodobieństwo otrzymania w pojedynczym doświadczeniu dowolnej wartości x z pewnego przedziału $(x-dx, x+dx)$ jest stałe i takie samo dla każdej wartości x . Gęstość prawdopodobieństwa tego rozkładu wyraża się wzorem:

$$p(x) = \begin{cases} c & \text{dla } a \leq x < b \\ 0 & \text{dla } x < a \text{ lub } x \geq b \end{cases}. \quad (3.89)$$



Rysunek 3.3. Przykładowe realizacje rozkładu jednostajnego ciągłego.

Z warunku unormowania gęstości prawdopodobieństwa (3.72) wynika, że

$$c = \frac{1}{b-a}. \quad (3.90)$$

¹⁹rozwiniecie w szereg potęgowy funkcji wykładniczej ma postać: $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$;

Wartość oczekiwana tego rozkładu jest równa:

$$\langle x \rangle = c \int_a^b x dx = \frac{a+b}{2}, \quad (3.91)$$

a wariancja:

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{(b-a)^2}{12}. \quad (3.92)$$

Przykład 3.12 *Rozkład wykładniczy.* Gęstość prawdopodobieństwa tego rozkładu jest dana wzorem:

$$p(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x < 0 \\ \lambda e^{-\lambda x} & \text{dla } x \geq 0 \end{cases}. \quad (3.93)$$

Wartość średnia tego rozkładu jest równa:

$$\langle x \rangle = \lambda \int_0^\infty x e^{-\lambda x} dx \quad (3.94)$$

$$= \lambda \int_0^\infty \left(-\frac{d}{d\lambda} \right) e^{-\lambda x} dx \quad (3.95)$$

$$= \lambda \left(-\frac{d}{d\lambda} \right) \int_0^\infty e^{-\lambda x} dx \quad (3.96)$$

$$= -\lambda \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{1}{\lambda} \right) = \frac{1}{\lambda}, \quad (3.97)$$

a wariancja wynosi:

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{1}{\lambda^2}. \quad (3.98)$$

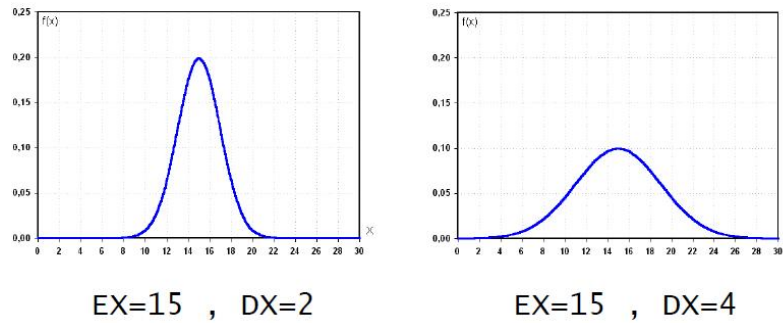
Rozkład wykładniczy bardzo często pojawia się w fizyce statystycznej. W szczególności, jest to rozkład, który opisuje prawdopodobieństwo, że układ termodynamiczny, który wymienia z otoczeniem energię (np. w postaci ciepła) w warunkach $T, V, N = \text{const}$ ²⁰ przebywa w mikroście Ω o energii wewnętrznej $E(\Omega)$. Rozkład taki, $P(\Omega) \sim e^{-\beta E(\Omega)}$, nosi nazwę rozkładu kanonicznego.

Warto również zapamiętać, że rozkład ten opisuje czas oczekiwania na pierwsze wystąpienie zdarzenia podlegającego rozkładowi Poissona z parametrem λ .

²⁰ zob. podrozdz. 2.4;

3.6.4. Rozkład normalny (Gaussa)

Rozkład normalny zwany też rozkładem Gaussa ²¹ jest jednym z najważniejszych rozkładów prawdopodobieństwa. Jego znaczenie wynika z częstości występowania tego rozkładu w opisie zjawisk naturalnych. Jeśli jakaś wielkość jest sumą lub średnią wielu drobnych losowych czynników, to niezależnie od rozkładu każdego z tych czynników rozkład ich sumy będzie zbliżony do normalnego - wynika to z centralnego twierdzenia granicznego. Z tego powodu, rozkład Gaussa można bardzo często zaobserwować w danych rzeczywistych. Ponadto rozkład normalny ma interesujące właściwości matematyczne, dzięki którym oparte na nim metody statystyczne są proste obliczeniowo.



Rysunek 3.4. Przykładowe realizacje rozkładu Gaussa dla: wartości średniej $EX = \langle x \rangle = 15$ i dwóch różnych wartości odchylenia standardowego $DX = \sigma_x = 2$ i 4 .

Zmienna losowa X podlega rozkładowi normalnemu (Gaussa) jeżeli jej gęstość prawdopodobieństwa wyraża się wzorem:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}b} e^{-\frac{(x-a)^2}{2b^2}}, \quad (3.99)$$

dla $x \in \mathfrak{R}$, gdzie parametry a i b reprezentują odpowiednio wartość średnią (oczekiwaną) i odchylenie standardowe zmiennej losowej

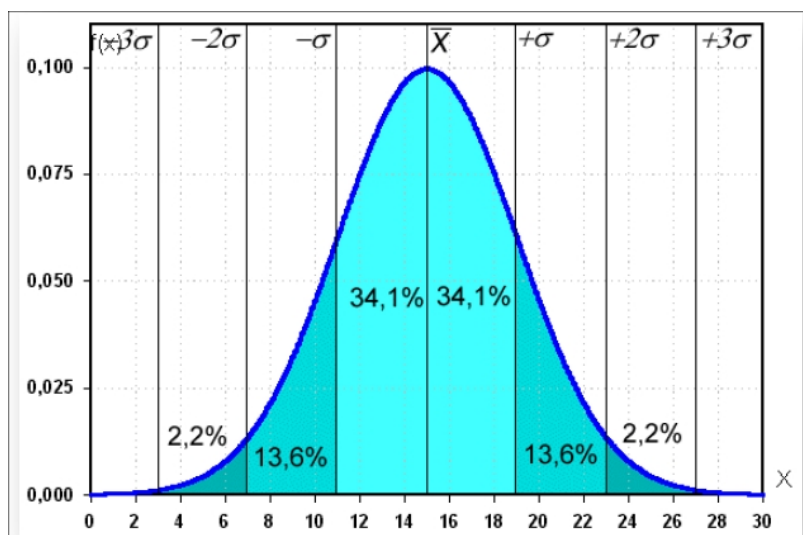
$$\langle x \rangle = a \quad (3.100)$$

²¹w literaturze francuskiej rozkład ten jest często nazywany rozkładem Laplace'a-Gaussa;

oraz

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = b^2. \quad (3.101)$$

Wykres funkcji prawdopodobieństwa tego rozkładu (zob. rys. 3.4) jest krzywą w kształcie dzwonu (tak zwaną krzywą dzwonową).



Rysunek 3.5. Prawdopodobieństwo, że zmienna losowa z rozkładu Gaussa znajduje się w przedziale o szerokości 2σ , 4σ i 6σ wokół wartości średniej.

Można pokazać, że w przypadku rozkładu normalnego około 68,2% wszystkich wyników doświadczenia losowego gromadzi się w przedziale $\pm\sigma_x = \pm b$ wokół wartości oczekiwanej $\langle x \rangle = a$ (patrz rys. 3.5), tj.

$$P(|X - a| \leq b) = \int_{a-b}^{a+b} p(x) dx \quad (3.102)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}b} \int_{a-b}^{a+b} e^{-\frac{(x-a)^2}{2b^2}} dx \quad (3.103)$$

$$\simeq 0,682. \quad (3.104)$$

Można również pokazać, że w przedziale o szerokości $4\sigma_x$ wokół wartości średniej $\langle x \rangle$ znajduje się 95,4% tych wartości, a w przedziale 6σ aż 99,8%.

Mówimy, że rozkład zmiennej losowej jest znormalizowany, gdy $\langle x \rangle = 0$ i $\sigma_x = 1$. Rozkład normalny (Gaussa) przybiera wówczas postać:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}. \quad (3.105)$$

Dowolny rozkład zmiennej X o wartości oczekiwanej $\langle x \rangle = a$ i odchyleniu standardowym $\sigma_x = b$ można znormalizować, tworząc rozkład zmiennej Y , będącej liniową funkcją zmiennej wyjściowej:

$$Y = \frac{X - a}{b}. \quad (3.106)$$

Jak wspomniono na początku tego podrozdziału, ogromne znaczenie rozkładu Gaussa wynika z tzw. centralnego twierdzenia granicznego, którego treść podajemy poniżej.

Twierdzenie 3.1 Jeśli X_i są niezależnymi zmiennymi losowymi o jednakowym rozkładzie, mającym wartość oczekiwaną μ i skończoną wariancję σ^2 , to zmienna losowa o postaci

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^n X_i - n\mu}{\sqrt{n}\sigma}, \quad (3.107)$$

jest opisana znormalizowanym rozkładem Gaussa gdy $n \rightarrow \infty$.

Praktycznym wnioskiem z tego twierdzenia jest, że dla wielu zmiennych losowych, będących sumą dużej liczby innych zmiennych losowych również można stosować rozkład normalny.

3.7. Pytania kontrolne

1. Co oznacza pojęcie mikrostan (makrostan) układu fizycznego. Podaj przykłady mikrostanów (makrostanów).
2. Co oznacza pojęcie zespół statystyczny. O czym mówi podstawowy postulat fizyki statystycznej.

3. W jaki sposób definiujemy prawdopodobieństwo warunkowe. Jakie zdarzenia losowe nazywamy niezależnymi.
4. Co to jest schemat Bernoulliego?
5. Na przykładzie dowolnego rozkładu prawdopodobieństwa wyjaśnij, w jaki sposób definiuje się wartość średnią i wariancję dyskretnej zmiennej losowej. W jaki sposób interpretuje się te wielkości?
6. Co to jest rozkład normalny? Skąd wynika ogromne znaczenie tego rozkładu w nauce i technice?

3.8. Przykładowe zadania

1. Rozważ układ o stałej energii E oraz o stałej liczbie cząstek N . Oblicz liczbę możliwych mikrostanów $\mathcal{W}$ tego układu. Załóż, że energia układu jest liczbą naturalną i jest skwantowana $\Delta E = 1$. Nie nakładaj żadnych ograniczeń na energię pojedynczej cząstki oraz potraktuj cząstki jako rozróżnialne.

Odpowiedź: $\mathcal{W} = \binom{N-1+E}{E}$.

2. Rozważ układy N niezależnych cząstek

- i. klasycznych,
- ii. kwantowych o spinie całkowitym (tj. bozonów),
- iii. kwantowych o spinie połówkowym (tj. fermionów).

Zakładając, że pojedyncza cząstka może przebywać w R stanach jednocząstkowych, oblicz, ile wynosi liczba mikrostanów każdego z wymienionych układów.

Wskazówki: Cząstki klasyczne należy traktować jako rozróżnialne, natomiast kwantowe jako nierozróżnialne. Fermiony są cząstkami kwantowymi, które speł-

nią zakaz Pauliego, mówiący o tym, że w jednym stanie kwantowym może przebywać co najwyżej jeden fermion. Bozony nie spełniają tego zakazu.

Odpowiedź: i. $\mathcal{W} = R^N$, ii. $\mathcal{W} = \binom{R-1+N}{N}$, iii. $\mathcal{W} = \binom{R}{N}$.

3. Żwirek i Muchomorek chodzą na wykład z Elementów Fizyki Statystycznej. Żwirek opuszcza co drugi wykład. Muchomorek opuszcza tylko 10% wykładów. Wiadomo również, że na 45% wykładów są obecni obydwaj. Oblicz prawdopodobieństwo, że:

- i. choć jeden z nich jest na wykładzie,
- ii. dokładnie jeden z nich jest na wykładzie,
- iii. żaden z nich nie jest obecny na wykładzie.
- iv. na wykładzie, na którym jest Żwirek jest również Muchomorek,
- v. na wykładzie, na którym jest Muchomorek nie ma Żwirka.

Odpowiedź: Niech Z oznacza zdarzenie polegające na tym, że Żwirek jest na wykładzie, zaś M niech oznacza, że Muchomorek jest na wykładzie. Z treści przykładu wynika, że $P(Z) = 0,5$, $P(M) = 0,9$ i $P(Z \cap M) = 0,45$. Stąd:

- i. $P(Z \cup M) = P(Z) + P(M) - P(Z \cap M) = 0,95$,
- ii. $P((Z \cup M) \setminus (Z \cap M)) = P(Z \cup M) - P(Z \cap M) = 0,5$,
- iii. $1 - P(Z \cup M) = 0,05$.
- iv. $P(M|Z) = 0,9 = P(M)$: oznacza to, że Z i M są zdarzeniami niezależnymi.
- v. $P(\bar{Z}|M) = 1 - P(Z|M) = 1 - P(Z) = 0,5$.

ROZDZIAŁ 4

Rozkłady prawdopodobieństw mikrostanów w fizyce statystycznej

4.1. Hipoteza ergodyczna, wzór Boltzmann'a i zespół mikrokanoniczny

Z pierwszych rozdziałów tego skryptu wiemy, że w stanie równowagi termodynamicznej układy fizyczne mają dobrze określone własności makroskopowe, które nie zależą od czasu ¹. W poprzednim rozdziale powiedzieliśmy, że każdy taki rozróżnialny stan układu nazywamy *makrostanem* ². Powiedzieliśmy również, że każdy makrostan układu fizycznego może być realizowany na szereg mikroskopowych sposobów, tzw. *mikrostanów*. I chociaż te mikrostany są z reguły nierozróżnialne dla obserwatora, z doświadczenia wynika, że ich liczby, W_i , odpowiadające konkretnym makrostanom, Γ_i , mają duży wpływ na własności układu. Im większa jest wartość W_i , tym bardziej jest prawdopodobny, z termodynamicznego punktu widzenia, stan makroskopowy Γ_i . Z tego powodu, liczbę mikrostanów realizujących dany stan makroskopowy nazywamy prawdopodobieństwem termodynamicznym makrostanu.

Pojęcie *prawdopodobieństwa termodynamicznego* nawiązuje do klasycznej definicji

¹zob. podrozdz. 1.3, str. 7;

²zob. podrozdz. 3.2, str. 38;

prawdopodobieństwa³ i ma swoje odbicie w tzw. hipotezie ergodycznej Boltzmanna, według której wszystkie mikrostany realizujące dany makrostan są *jednakowo prawdopodobne*⁴. Hipoteza ta, w zastosowaniu do układów termodynamicznych, które nie wymieniają cząstek i energii z otoczeniem (tzn. zamkniętych i izolowanych) definiuje tzw. mikrokanoniczny zespół statystyczny.

Innymi słowy, *zespół mikrokanoniczny to zespół statystyczny wykorzystywany do opisu termodynamicznych własności układów zamkniętych i izolowanych, które są w stanie równowagi termodynamicznej*. Zgodnie z hipotezą ergodyczną, stan takiego układu (np. gazu doskonałego mającego określoną energię wewnętrzną E , objętość V i liczbę cząstek N) jest z równym prawdopodobieństwem dowolnym ze stanów mikroskopowych zgodnych z warunkami makroskopowymi.

Gdy mikrostany układu mają charakter dyskretnych zmiennych losowych, wtedy rozkład prawdopodobieństwa mikrostanów ma postać:

$$P(\Omega) = \begin{cases} \frac{1}{W} & \text{dla } \Omega \in \Gamma \\ 0 & \text{dla } \Omega \notin \Gamma \end{cases}, \quad (4.1)$$

gdzie W jest liczbą mikroskopowych realizacji układu, tzn. takich mikrostanów Ω , które realizują zadany stan makroskopowy Γ . Gdy natomiast mikrostany są ciągłymi zmiennymi losowymi, wtedy równ. (4.1) odpowiada gęstości prawdopodobieństwa mikrostanów, zaś W nosi nazwę *objętości przestrzeni fazowej*. W końcu, niezależnie od tego, czy Ω ma charakter dyskretny, czy ciągły, wzór (4.1) jest często nazywany rozkładem mikrokanonicznym.

Najważniejszą wielkością termodynamiczną, jaką można zdefiniować dla zespołu mikrokanonicznego, jest entropia. Statystyczna definicja entropii nosi nazwę wzoru

³zob. Definicję 3.3, str. 46;

⁴Dotychczas nie udało się sformułować ogólnego dowodu hipotezy Boltzmanna. Jej prawdziwość uzasadnia się tym, że uzyskane dzięki tej hipotezie wyniki wykazują bardzo dobrą zgodność z doświadczeniem.

Boltzmanna. Według tego wzoru, entropia układu termodynamicznego w makroście Γ zależy jedynie od jego prawdopodobieństwa termodynamicznego W :

$$S = k_B \ln W, \quad (4.2)$$

gdzie $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$ jest uniwersalną stałą fizyczną, która nosi nazwę stałej Boltzmanna.

Wzoru (4.2) nie da się wyprowadzić w oparciu o żadne ogólne teorie. Jego prawdziwość została bezpośrednio potwierdzona jedynie w kilku układach termodynamicznych ⁵. Za prawdziwością tego wzoru przemawiają jednak uzyskane przy jego pomocy, ważne wyniki teoretyczne. Nie bez znaczenia jest również to, że funkcja stanu zdefiniowana przy pomocy równ. (4.2) ma takie same własności, jak entropia termodynamiczna. W szczególności można pokazać, że entropia statystyczna zdefiniowana wzorem Boltzmanna, tak samo jak entropia termodynamiczna, osiąga maksimum w stanie równowagi ⁶ i jest addytywną funkcją stanu ⁷.

Dysponując ścisłym wyrażeniem na entropię układu termodynamicznego, równ. (4.2), można wyznaczyć różne parametry makroskopowe charakteryzujące jego stan. Na przykład, gdy entropia badanego układu (przez liczbę mikrostanów) zależy od energii wewnętrznej E , liczby cząstek N i objętości V (tak, jak w gazie doskonałym), wtedy z podstawowego równania termodynamiki (2.4) można wyznaczyć: tempera-

⁵zob. np. słynne twierdzenie $\mathcal{H}$ Boltzmanna dla gazu doskonałego (K. Huang, *Mechanika statystyczna*, PWN 1978, rozdz. 4);

⁶wyrażenie (4.2) osiąga maksimum w stanie, który ma największe prawdopodobieństwo termodynamiczne i który można traktować jak makrostan równowagowy;

⁷addytywność entropii oznacza, że dla układu składającego się z dwóch nieoddziałujących ze sobą (tzn. niezależnych) podukładów jest ona sumą entropii każdego z tych podukładów rozważanych oddzielnie; addytywny charakter entropii termodynamicznej wynika bezpośrednio z definicji zmiany entropii w procesie quasistatycznym; w przypadku entropii statystycznej, addytywność jest konsekwencją multiplikatywnego charakteru prawdopodobieństwa termodynamicznego układu składającego się z dwóch niezależnych podukładów, dla którego $W = W_1 W_2$, skąd wynika, że $S = k_B \ln W = k_B \ln(W_1 W_2) = k_B \ln W_1 + k_B \ln W_2 = S_1 + S_2$;

ture układu (2.5),

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N}, \quad (4.3)$$

jego ciśnienie (2.6),

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N}, \quad (4.4)$$

i potencjał chemiczny (2.7),

$$\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}. \quad (4.5)$$

4.2. Rozkład mikrokanoniczny: przykłady

4.2.1. Prosty model wymiany ciepła

Przykład 4.1 Rozważ układ składający się z dwóch odizolowanych od siebie części: A oraz B , z których każda zawiera dwie rozróżnialne cząstki. Niech energie podukładów wynoszą odpowiednio: $E_A = 5$ i $E_B = 1$. Zakładając, że energia każdej cząstki może być liczbą całkowitą większą lub równą zero, oblicz:

- i. Ile wynosi liczba mikrostanów tego układu?
- ii. Jak zmieni się liczba mikrostanów tego układu, jeśli rozważymy swobodny przepływ energii między A i B ?
- iii. Jakie jest prawdopodobieństwo, że po usunięciu izolacji adiabatycznej energia podukładu A wzrośnie?
- iv. Jaki podział energii między podukładami A i B odpowiada stanowi o największym prawdopodobieństwie termodynamicznym?

Rozwiązanie:

- i. Gdy część A badanego układu nie może wymieniać energii z częścią B , wtedy

$$W_{A+B} = W_A W_B = 12, \quad (4.6)$$

gdzie liczby mikrostanów W_A i W_B , zgodnie z równ. (3.43), równe:

$$W_x = \binom{N_x - 1 + E_x}{E_x}, \quad \text{dla } x = A, B. \quad (4.7)$$

Pouczające jest jawne wypisanie wszystkich możliwych mikrostanów obydwu podukładów. W przypadku podukładu A będą to następujące podziały energii pomiędzy dwie rozróżnialne cząstki:

$$\Gamma_A = \{(5, 0), (4, 1), (3, 2), (2, 3), (1, 4), (0, 5)\},$$

natomiast w przypadku podukładu B mamy tylko dwa możliwe mikrostany

$$\Gamma_B = \{(1, 0), (0, 1)\}.$$

- ii. Po usunięciu adiabatycznej izolacji między podukładami A i B całkowita energia $E = E_A + E_B = 6$ może być dowolnie rozłożona pomiędzy wszystkie $N = N_A + N_B = 4$ cząstki układu. Z tego powodu, liczba możliwych mikrostanów układu będzie równa

$$W_{A+B} = \binom{N - 1 + E}{E} = 84. \quad (4.8)$$

- iii. Poniższa tabela podaje prawdopodobieństwa termodynamiczne W_{A+B} (4.6) oraz, wyznaczone ze wzoru Boltzmanna (4.2), wartości entropii S_{A+B} odpowiadające makrostanom o ustalonych wartościach energii E_A i E_B . Z tej tabeli wynika, że $P(E_A > 5) = P(E_A = 6) = 7/84$.

E_A	W_A	E_B	W_B	W_{A+B}	S_{A+B}/k
6	7	0	1	7	1.95
5	6	1	2	12	2.48
4	5	2	3	15	2.71
3	4	3	4	16	2.77
2	3	4	5	15	2.71
1	2	5	6	12	2.48
0	1	6	7	7	1.95
				$\sum 84$	

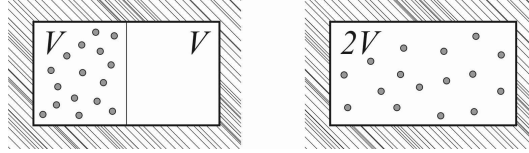
- iv. W układach izolowanych, stan o największym prawdopodobieństwie termodynamicznym jest równoważny stanowi równowagi układu. W tym stanie entropia osiąga wartość maksymalną. Z przedstawionej tabeli wynika, że stanem równowagi układu $A + B$ jest stan równego podziału energii pomiędzy podukłady A i B tj. $E_A = E_B = 3$.

4.2.2. Swobodne rozprężanie gazu doskonałego

Przykład 4.2 Celem tego przykładu jest wykazanie równoważności entropii termodynamicznej i statystycznej. Będziemy analizować zmianę entropii podczas adiabatycznego rozprężania gazu doskonałego. Termodynamiczny opis tego zjawiska przedstawiliśmy w Przykładzie 1.6 (str. 18). Pokazaliśmy tam, że gdy objętość początkowa jest dwa razy mniejsza od końcowej, wtedy zmiana entropii gazu jest równa

$$\Delta S = Nk_B \ln 2, \quad (4.9)$$

gdzie N jest liczbą cząsteczek gazu, a k_B jest stałą Boltzmanna. Teraz pokażemy, że ten sam wynik można uzyskać korzystając ze wzoru Boltzmanna i przyjmując, że stan równowagi termodynamicznej odpowiada makrostanowi o największym prawdopodobieństwie termodynamicznym.



Rysunek 4.1. Rysunek do przykładu 4.2.

Rozwiązanie: Sytuacja, którą będziemy się zajmować jest schematycznie przedstawiona na rys. 4.1. Z rysunku tego wynika, że prawdopodobieństwo termodynamiczne odpowiadające makrostanowi początkowemu, gdy wszystkie cząstki gazu znajdują się w lewej części naczynia (w objętości V_0), jest równe $W_0 = \binom{N}{0} = 1$. W stanie końcowym, gdy gaz wypełnia całe naczynie (o objętości $2V_0$), każda z cząstek może znajdować się w obydwu częściach naczynia, dlatego liczba mikrostanów odpowiadających najliczniejszemu makrostanowi jest równa $W_k = \binom{N}{\frac{N}{2}}$. Zmiana entropii układu wynosi zatem:

$$\Delta S = S_k - S_0 = k_B \ln W_k - k_B \ln W_0 \quad (4.10)$$

$$= k_B \ln \left(\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \right) - k_B \ln 1 \quad (4.11)$$

$$= k_B \left[\ln N! - 2 \ln \left(\left(\frac{N}{2} \right)! \right) \right]. \quad (4.12)$$

Aby uprościć wyrażenie (4.12) skorzystamy ze wzoru *Stirlinga*:

$$\ln N! \simeq N \ln N - N, \quad \text{dla} \quad N \gg 1. \quad (4.13)$$

Ostatecznie dostajemy:

$$\Delta S = k_B \left[N \ln N - N - 2 \left(\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) \right] \quad (4.14)$$

$$= N k_B \ln 2. \quad (4.15)$$

Uzyskany wynik (4.15) jest identyczny z wcześniejszym wynikiem (4.9), co dowodzi równoważności entropii termodynamicznej i entropii statystycznej w ujęciu Boltzmanna.

4.2.3. Prosty model paramagnetyka: prawo Curie-Weissa

Przykład 4.3 Po raz kolejny rozważmy prosty model paramagnetyka, składającego się z N niezależnych momentów magnetycznych, które mogą przyjmować tylko dwa kierunki: zgodny z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego B lub przeciwny do niego. Przestrzeń stanów tego modelu została szczegółowo omówiona w przykładach 3.2 (str. 42) oraz 3.6 (str. 60). W tym przykładzie, naszym celem jest sprawdzenie, czy rozważany model spełnia prawo Curie-Weissa, według którego magnetyzacja paramagnetyka jest proporcjonalna do pola magnetycznego i odwrotnie proporcjonalna do temperatury:

$$M \propto \frac{B}{T}. \quad (4.16)$$

Rozwiązanie: W prawie Curie-Weissa (4.17) jawnie występuje temperatura, którą można wyznaczyć różniczkując entropię układu po energii (4.3):

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{B, N=const}. \quad (4.17)$$

Z przykładu 3.6 wiemy, że liczba mikrostanów rozważanego układu, gdy jego magnetyzacja jest równa M , wynosi (3.51)

$$\mathcal{W} = \binom{N}{N_+}, \quad (4.18)$$

gdzie

$$N_+ = \frac{N}{2} + \frac{M}{2\mu_0}, \quad (4.19)$$

jest liczbą momentów magnetycznych o zmiennej spinowej $s_i = +1$. Ponieważ energia pojedynczego momentu magnetycznego zależy od jego kierunku względem zewnętrznego pola B ,

$$\varepsilon_i = -\mu_i B = -\mu_0 s_i B, \quad (4.20)$$

dlatego energia całego układu (wszystkich spinów) jest funkcją magnetyzacji

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = -BM. \quad (4.21)$$

Teraz, korzystając z powyższych zależności, możemy wyznaczyć temperaturę paramagnetyka (4.17):

$$\frac{1}{T} = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial N_+} \right) \left(\frac{\partial N_+}{\partial M} \right) \left(\frac{\partial M}{\partial E} \right) \right]_{B,N} = \frac{k_B}{2\mu_0 B} \ln \left(\frac{N_+}{N - N_+} \right). \quad (4.22)$$

Przekształcając ostatnie równanie dostajemy zależność magnetyzacji od temperatury i zewnętrznego pola magnetycznego:

$$M(T, B) = N\mu_0 \operatorname{tgh}(\mu_0\beta B), \quad (4.23)$$

gdzie $\beta = (k_B T)^{-1}$, zaś $\operatorname{tgh} x = (e^x - e^{-x})/(e^x + e^{-x})$. Dla $\mu_0\beta B \simeq 0$, tzn. dla małych pól i wysokich temperatur, $\operatorname{tgh}(\mu_0\beta B) \simeq \mu_0\beta B$, skąd dostajemy prawo Curie-Weissa:

$$M(T, B) \simeq N \frac{\mu_0}{k_B} \frac{B}{T} \propto \frac{B}{T}. \quad (4.24)$$

4.2.4. Ciepło właściwe sieci krystalicznej: model Einsteina

Przykład 4.4 W tym przykładzie zajmiemy się wyznaczeniem ciepła właściwego sieci krystalicznej. W tym celu, kryształ zbudowany z atomów, które są ulokowane w węzłach sieci krystalicznej i wykonują ruch drgający dookoła swoich położeń równowagi, potraktujemy jak zbiór niezależnych, rozróżnialnych kwantowych oscylatorów harmoniczych.

Rozwiązanie: Energia pojedynczego kwantowego oscylatora harmonicznego jest dana wzorem

$$\varepsilon_i(n_i) = \left(\frac{1}{2} + n_i \right) \hbar\omega, \quad (4.25)$$

gdzie $n_i = 0, 1, 2, \dots$ jest liczbą kwantową opisującą poziom wzbudzenia i -tego oscylatora, ω reprezentuje jego częstość drgań, zaś $\hbar$ jest uniwersalną stałą fizyczną, tzw. stałą Plancka. Ponieważ w modelu ciała stałego Einsteina oscylatory są z założenia niezależne, energia kryształu jest równa:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \frac{1}{2} \hbar\omega N + \hbar\omega R. \quad (4.26)$$

Pierwszy składnik po prawej stronie równ. (4.26) oznacza energię stanu podstawowego wszystkich oscylatorów, a drugi opisuje energię wzbudzeń elementarnych (tzw. fononów), przy czym liczba tych wzbudzeń, dla ustalonej energii E , jest ściśle określona i wynosi

$$R = \sum_{i=1}^N n_i = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}. \quad (4.27)$$

Znając liczbę wzbudzeń elementarnych R można łatwo wyznaczyć liczbę mikrostanów układu. Liczba ta jest równa liczbie możliwych rozkładów R nierozróżnialnych porcji energii $\hbar\omega$ pomiędzy N oscylatorów i wynosi (patrz przykład 3.3, str. 58)

$$\mathcal{W} = \binom{N-1+R}{R} \stackrel{N+R \gg 1}{\simeq} \binom{N+R}{R}. \quad (4.28)$$

Podstawiając (4.28) do wzoru na entropię (4.2) dostajemy:

$$S = k_B \ln \mathcal{W} = k_B [(N+R) \ln(N+R) - N \ln N - R \ln R]. \quad (4.29)$$

Następnie, korzystając z dobrze znanej tożsamości termodynamicznej (4.3) (str. 80)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial E} = \frac{k}{\hbar\omega} \ln \left(\frac{N+R}{R} \right), \quad (4.30)$$

dostajemy związek pomiędzy energią i temperaturą badanego układu

$$E = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/(kT)) - 1} \right). \quad (4.31)$$

W końcu, różniczkując ostatnie wyrażenie po temperaturze otrzymujemy pojemność cieplną ciała stałego w modelu Einsteina

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{N(\hbar\omega)^2}{kT^2} \frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{(e^{\hbar\omega/(kT)} - 1)^2}. \quad (4.32)$$

W niskich temperaturach wyrażenie (4.32) można uprościć do postaci

$$C_V \simeq \frac{N(\hbar\omega)^2}{kT^2} \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{kT} \right). \quad (4.33)$$

Z ostatniej zależności wynika, że

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = 0, \quad (4.34)$$

tn. w granicy bardzo niskich temperatur ciepło właściwe układu N kwantowych oscylatorów harmoniczych (tj. sieci krystalicznej w modelu Einsteina) znika. Szybkość zaniku równ. (4.33) jest jednak inna niż obserwowana doświadczalnie $C_V \sim T^3$. Aby uzyskać dobrą zgodność z doświadczeniem, należy założyć, że częstość oscylatorów nie jest stała, $\omega \neq \text{const}$. Założenie to odpowiada modelowi Debye'a ciepła właściwego sieci krystalicznej.

4.2.5. Klasyczny gaz doskonały: ekwipartycja energii, równanie stanu

Przykład 4.5* Celem tego przykładu ⁸ jest wykorzystanie formalizmu rozkładu mikrokanonicznego do zbadania własności klasycznego gazu doskonałego. Będziemy rozważać gaz o energii E , składający się z N cząstek umieszczonych w objętości V .

Rozwiązanie:

Liczba stanów gazu doskonałego. Nasze rozważania rozpoczniemy od wyznaczenia objętość przestrzeni fazowej odpowiadającej mikrostanom (3.8), w których $V, N = \text{const}$, a energia gazu $\leq E$, tj.

$$\mathcal{V} = \underbrace{\int \int \dots \int}_{V, N = \text{const}; \text{energia} \leq E} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N dp_{x_1} \dots dp_{z_N}. \quad (4.35)$$

Całkując ostatnie wyrażenie po położeniach otrzymujemy

$$\mathcal{V} = V^N \underbrace{\int \int \dots \int}_{\text{energia} \leq E} dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \dots dp_{z_N}. \quad (4.36)$$

Całka po pędach wymaga komentarza. Przede wszystkim zauważmy, że energia gazu doskonałego może być zapisana w postaci (3.10)

$$\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = E, \quad (4.37)$$

⁸gwiazdka umieszczona przy numerze przykładu oznacza, że zawiera on materiał o podwyższonym stopniu trudności;

skąd wnioskujemy, że mikrostany, w których gaz ma energię E leżą na powierzchni $3N$ wymiarowej hipersfery o promieniu $\sqrt{2mE}$. Oznacza to, że objętość przestrzeni stanów odpowiadająca stanom o energii $\leq E$ jest równa objętości $3N$ wymiarowej kuli o tym promieniu⁹, tj.

$$\mathcal{V} = \frac{V^N (\sqrt{2\pi m E})^{3N}}{(3N/2)!}. \quad (4.38)$$

Znając $\mathcal{V}$ możemy wyznaczyć liczbę stanów gazu doskonałego $\mathcal{W}$, co odpowiada dyskretyzacji ciągłej przestrzeni stanów i zapewnia zgodność podejść klasycznego i kwantowego. Wspomnianą dyskretyzację uzyskujemy dzieląc $\mathcal{V}$ przez objętość elementarnej komórki w przestrzeni fazowej,

$$\gamma = h^{3N} \simeq (dx_1 dp_{x_1})(dy_1 dp_{y_1})(dz_1 dp_{z_1}) \dots (dz_N dp_{z_N}), \quad (4.39)$$

której definicja jest zgodna z zasadą nieoznaczoności Heisenberga, oraz przez czynnik $N!$, który zapewnia wymaganą przez podejście kwantowe nierozróżnialność cząstek badanego gazu. W ten sposób uzyskujemy liczbę mikrostanów gazu doskonałego o energii $\leq E$:

$$\mathcal{W}^* = \frac{\mathcal{V}}{\gamma N!} = \frac{V^N (\sqrt{2\pi m E})^{3N}}{N! (3N/2)! h^{3N}}. \quad (4.40)$$

W końcu, ponieważ dla $n \gg 1$, powierzchnia n -wymiarowej hipersfery o promieniu r , tj. $\mathcal{S}_n(r) \propto r^{n-1} \simeq r^n$, zależy od r tak samo, jak objętość n -wymiarowej kuli, $\mathcal{V}_n \propto r^n$, możemy założyć, że liczba stanów $\mathcal{W}$ badanego gazu, w których jego energia jest dokładnie równa E , wynosi

$$\mathcal{W} = A \mathcal{W}^* = A \frac{V^N (\sqrt{2\pi m E})^{3N}}{N! (3N/2)! h^{3N}}, \quad (4.41)$$

gdzie A jest pewną stałą.

Energia gazu doskonałego, równanie Clapeyrona. Podstawiając do wzoru Bolt-

⁹objętość n -wymiarowej sfery o promieniu r jest równa $V_n(r) = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!} r^n$;

zmanna (4.2) równ. (4.41) wyznaczamy entropię gazu ¹⁰

$$S = k_B \ln \left[\frac{V^N (\sqrt{2\pi m E})^{3N}}{N! (3N/2)! h^{3N}} \right] + const \quad (4.42)$$

$$= k_B N \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2E}{3N} \right] + const. \quad (4.43)$$

Następnie, różniczkując S po energii (4.3) otrzymujemy zasadę ekwipartycji energii ¹¹ (1.10)

$$\frac{1}{T} = \frac{3Nk}{2E} \quad (\text{tj. } E = \frac{3}{2} NkT). \quad (4.44)$$

Podobnie, różniczkując entropię po objętości (4.4) uzyskujemy równanie stanu gazu doskonałego (1.5)

$$\frac{p}{T} = \frac{Nk}{V} \quad (\text{tj. } pV = NkT). \quad (4.45)$$

4.3. Zespół kanoniczny

4.3.1. Wyprowadzenie rozkładu kanonicznego

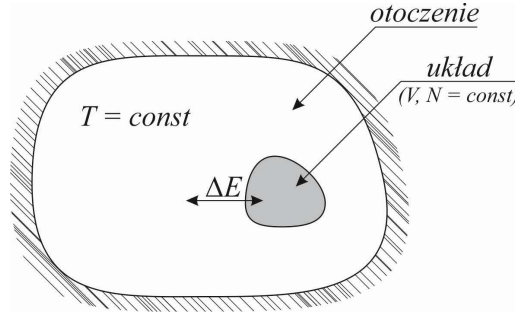
W praktyce, posługiwanie się zespołem mikrokanonicznym jest dość niewygodne. Poza tym, w rzeczywistości rzadko mamy do czynienia z układami zamkniętymi i izolowanymi, które w żaden sposób nie oddziałują z otoczeniem. Większość układów rzeczywistych wymienia energię i/lub materię z innymi układami. Traktując takie układy wraz z ich otoczeniem jako *nadukłady izolowane*, podczas opisu ich własności, można posłużyć się formalizmem zespołu mikrokanonicznego. W dalszej części tego rozdziału pokażemy, że podejście to umożliwia wyznaczenie rozkładów prawdopodobieństw mikrostanów dla zespołów statystycznych innych niż mikrokanoniczny. W szczególności, w tym podrozdziale, wyprowadzimy tzw. *rozkład kanoniczny*, który wykorzystuje się do opisu własności układów, które mogą wymieniać z otoczeniem

¹⁰podstawiając równ. (4.44) do (4.42) można pokazać, że wyrażenia (4.42) i (1.35) są równoważne;

¹¹zasada ekwipartycji (tj. równego podziału) energii mówi, że średnia energia, jaka przypada na każdy stopień swobody badanego układu, jest równa $kT/2$;

energię, ale przy zachowaniu stałej liczby cząstek. Z kolei w następnym podrozdziale, omówimy tzw. wielki rozkład kanoniczny, który wykorzystuje się w badaniach układów otwartych.

Doprecyzowując, można powiedzieć, że zespół kanoniczny to zespół statystyczny stosowany do opisu termodynamicznych własności układów zamkniętych, które mogą wymieniać energię¹² z otoczeniem o stałej temperaturze. Natomiast rozkład kanoniczny, opisuje częstość, z jaką konkretne mikrostany badanego układu pojawiają się w tym zespole. Rozkład ten ma charakter wykładniczy: $P(\Omega) \propto e^{-\beta E(\Omega)}$, gdzie $\beta = (k_B T)^{-1}$, zaś $E(\Omega)$ oznacza energię układu w mikro stanie Ω .



Rysunek 4.2. Układ zamknięty, który może wymieniać ciepło z otoczeniem o stałej temperaturze T .

Teraz zajmijmy się wyprowadzeniem rozkładu kanonicznego. Sytuacja, którą będziemy analizować jest schematycznie przedstawiona na rys. 4.2. W dalszych rozważaniach przyjmujemy następującą umowę dotyczącą oznaczeń wykorzystywanych symboli:

- i. zmienne opisujące stan otoczenia będą wyróżnione znakiem prim, na przykład:
 E' - energia otoczenia, S' - jego entropia, W' - prawdopodobieństwo termodynamiczne, Ω' - mikrostan otoczenia;
- ii. zmienne odnoszące się do izolowanego nadukładu będą oznaczone dolnym indeksem t , odpowiednio: E_t , Ω_t ;

¹²np. w postaci ciepła lub promieniowania;

iii. w końcu, zmienne opisujące stan badanego układu to: E, Ω .

Ponadto, będziemy zakładać, że otoczenie jest znacznie większe od układu, zaś całość (układ+otoczenie) jest w stanie równowagi termodynamicznej i ma temperaturę T .

Teraz, dla ustalenia uwagi przyjmijmy, że badane mikrostan: Ω , Ω' i Ω_t , mają charakter dyskretnych zmiennych losowych. Zauważamy też, że jeśli badany układ ma energię równą E oznacza to, że energia otoczenia jest równa $E' = E_t - E$. Wynika stąd, że prawdopodobieństwo $P(E)$, że badany układ jest w stanie o energii E , jest równe prawdopodobieństwu $P'(E')$, że otoczenie ma energię E' , tj. $P(E) = P'(E')$. Następnie, zakładając że wszystkie mikrostan układu o tej samej energii są równoprawdopodobne, dostajemy:

$$P(\Omega) \propto P'(E'), \quad (4.46)$$

gdzie $P(\Omega)$ oznacza prawdopodobieństwo, że układ jest w mikrostanie Ω o energii $E(\Omega) = E_t - E'$.

Z przyjętego wcześniej założenia, że otoczenie jest znacznie większe od układu, można wnioskować, że otoczenie jest prawie równe nadukładowi izolowanemu. Oznacza to, że opisując własności otoczenia można stosować hipotezę ergodyczną, wg której układ izolowany jednakowo często przebywa w każdym z dostępnych mu mikrostanów. Z tego powodu można przyjąć, że prawdopodobieństwo $P'(E')$ jest proporcjonalne do liczby mikrostanów, w których otoczenie ma energię E' , tj.

$$P'(E') \propto W'(E') = e^{\frac{S'(E')}{k_B}}, \quad (4.47)$$

gdzie $S'(E')$ jest entropią daną wzorem Boltzmanna (4.2). Następnie, rozwijając entropię $S'(E')$ w szereg Taylora¹³ w pobliżu wartości $E' = E_t$ i zachowując jedynie

¹³ $f(x) = f(x_0) + \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \Big|_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \dots$

dwa pierwsze wyrazy tego rozwinięcia, tj.

$$S'(E') \simeq S'(E_t) + \frac{\partial S'}{\partial E'}(E' - E_t) \quad (4.48)$$

$$= S'(E_t) - \frac{1}{T}E, \quad (4.49)$$

gdzie wykorzystaliśmy statystyczną definicję temperatury (4.3), dostajemy:

$$P'(E') \propto e^{S'(E_t)} e^{-\frac{E}{k_B T}}. \quad (4.50)$$

W końcu, podstawiając ostatnią zależność do równ. (4.46) i traktując czynnik $e^{S'(E_t)}$ jako stałą, otrzymujemy szukany rozkład kanoniczny:

$$P(\Omega) \propto e^{-\beta E(\Omega)}, \quad \text{gdzie} \quad \beta = (k_B T)^{-1}. \quad (4.51)$$

4.3.2. Własności rozkładu kanonicznego

1. **Suma statystyczna.** W rozkładzie kanonicznym, prawdopodobieństwo dowolnego mikrostanu Ω zależy od energii układu w tym mikro stanie $E(\Omega)$ (4.51):

$$P(\Omega) = \frac{e^{-\beta E(\Omega)}}{Z(\beta)}, \quad (4.52)$$

gdzie $\beta = (k_B T)^{-1}$, zaś $Z(\beta)$ jest tzw. sumą statystyczną, którą wyznacza się z warunku unormowania funkcji $P(\Omega)$. W przypadku dyskretnych mikrostanów $Z(\beta)$ jest zdefiniowana jako ¹⁴

$$Z(\beta) = \sum_{\Omega} e^{-\beta E(\Omega)}. \quad (4.53)$$

Z kolei, w przypadku ciągłych mikrostanów, sumę statystyczną uzyskuje się całkując tzw. czynnik boltzmannowski: $e^{-\beta E(\Omega)}$, po dostępnej układowi przestrzeni stanów.

¹⁴równ. (4.53) wynika z warunku unormowania: $\sum_{\Omega} P(\Omega) = 1$, gdzie $P(\Omega)$ jest dane równ. (4.52);

2. Multiplikatywność sumy statystycznej. W dalszej części tego rozdziału pokażemy, że jeśli chcemy opisywać własności układów fizycznych, wykorzystując do tego celu ideę zespołu kanonicznego, znajomość sumy statystycznej jest sprawą kluczową. Niestety, w wielu przypadkach dokładne wyznaczenie sumy statystycznej jest zadaniem bardzo trudnym. Zadanie to znacząco upraszcza się, gdy badany układ można podzielić na części, które są od siebie niezależne. W takich przypadkach, gdy energia układu jest sumą energii jego nieoddziałujących części, tzn.¹⁵

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n, \quad (4.54)$$

suma statystyczna układu traktowanego jako całość jest iloczynem sum statystycznych jego oddzielnych części, tj.

$$Z = \sum_{\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_n} e^{-\beta(E_1 + E_2 + \dots + E_n)} \quad (4.55)$$

$$= \sum_{\Omega_1} e^{-\beta E_1} \sum_{\Omega_2} e^{-\beta E_2} \dots \sum_{\Omega_n} e^{-\beta E_n} \quad (4.56)$$

$$= Z_1 Z_2 \dots Z_n. \quad (4.57)$$

3. Średnia wartość energii. Okazuje się, że występująca we wzorze (4.52) suma statystyczna $Z(\beta)$ pełni kluczową rolę w opisie termodynamicznych własności układów, które mogą wymieniać energię z otoczeniem o stałej temperaturze. W szczególności, w takich układach, średnia wartość energii jest opisana wzorem:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (4.58)$$

¹⁵w wyrażeniu (4.54) nie ma składników opisujących energię oddziaływania między poszczególnymi częściami układu, np. $E_{1,2}$, $E_{1,2,3}$, ...;

Poniżej pokazano, w jaki sposób wyprowadza się ten wzór:

$$\langle E \rangle = \sum_{\Omega} E(\Omega) P(\Omega) = \sum_{\Omega} E(\Omega) \frac{e^{-\beta E(\Omega)}}{Z(\beta)} \quad (4.59)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{\Omega} E(\Omega) e^{-\beta E(\Omega)} \quad (4.60)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{\Omega} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta E(\Omega)} \quad (4.61)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_{\Omega} e^{-\beta E(\Omega)} \quad (4.62)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) Z(\beta) \quad (4.63)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta). \quad (4.64)$$

4. **Odchylenie standardowe obserwowanych wartości energii $E(\Omega)$ od wartości średniej $\langle E \rangle$.** Ponieważ energia układu nie jest stała nasuwa się pytanie, jaki jest rozrzut jej możliwych wartości. Uściślając można zapytać: Jakie jest odchylenie standardowe σ_E w rozkładzie kanonicznym. Ponieważ odpowiedź na to pytanie dostarcza interesujących spostrzeżeń nt. własności zespołu kanonicznego, w dalszej części tego paragrafu zajmiemy się tym zagadnieniem.

Otóż, postępując podobnie, jak podczas wyprowadzania wzoru na średnią energię (4.59)-(4.64) dostajemy, zob. (3.69),

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (4.65)$$

$$= \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \quad (4.66)$$

$$= \frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z} \right)^2 \quad (4.67)$$

$$= \left(\frac{Z'}{Z} \right)', \quad (4.68)$$

gdzie, dla prostoty zapisu, pochodną po zmiennej β oznaczono znakiem prim.

Ponieważ $Z'/Z = (\ln Z)' = -\langle E \rangle$, wyrażenie (4.68) można przepisać w postaci:

$$\sigma_E^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \quad (4.69)$$

$$= -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)^{-1}. \quad (4.70)$$

W końcu, korzystając z definicji pojemności cieplnej: $C_V = d\langle E \rangle/dT$, dostajemy bardzo ciekawy wynik:

$$\sigma_E^2 = k_B T^2 C_V. \quad (4.71)$$

Zależność (4.71) pokazuje, że pojemność cieplna C_V układu jest ściśle związana z *fluktuacjami* energii. Co więcej, z zależności tej wynika, że chcąc zmierzyć pojemność cieplną układu wcale nie musimy dostarczać ciepła i badać w jaki wpływa to na zmianę temperatury układu. Wystarczy jedynie zmierzyć fluktuacje energii.

5. **Energia swobodna Helmholtza**¹⁶. Można pokazać, że w zespole kanonicznym, logarytm sumy statystycznej definiuje energię swobodną Helmholtza:

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (4.72)$$

Przypomnijmy, że w równowadze termodynamicznej, gdy $T, V, N = \text{const}$, układy fizyczne minimalizują tę funkcję stanu. Jeśli potrafimy wyznaczyć sumę statystyczną (4.53) układu, co w odniesieniu do układów termodynamicznych sprowadza się do wyznaczenia jego energii swobodnej $F(T, V, N)$, wtedy różniczkując ją po różnych parametrach będziemy mogli m.in. wyznaczyć entropię, ciśnienie i potencjał chemiczny tego układu, zob. równ. (2.24)-(2.26):

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = -k_B \langle \ln P(\Omega) \rangle, \quad (4.73)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = -k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V}, \quad (4.74)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial N}. \quad (4.75)$$

¹⁶patrz podrozdz. 2.4;

W dalszej części tego rozdziału rozwiążemy kilka przykładów, dzięki którym wyprowadzone w tym podrozdziale wzory staną się bardziej zrozumiałe.

4.4. Rozkład kanoniczny: przykłady

4.4.1. Kilka prostych przykładów

Przykład 4.6 Rozważ układ, który może przebywać w pięciu mikrostanach o energiach odpowiednio równych: $0, \varepsilon, \varepsilon, \varepsilon, 2\varepsilon$. Oblicz średnią energię tego układu w temperaturze T .

Rozwiązanie: Suma statystyczna badanego układu jest równa (4.53)

$$Z = 1 + 3e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}, \quad (4.76)$$

natomiast jego energia wewnętrzna wynosi (4.58)

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\varepsilon(3e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon})}{1 + 3e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}}. \quad (4.77)$$

Przykład 4.7 Suma statystyczna pewnego układu spełnia zależność

$$\ln Z = aT^4V, \quad (4.78)$$

gdzie a jest pewną stałą, T oznacza temperaturę, a V objętość. Wyznacz pojemność cieplną C_V tego układu.

Rozwiązanie: Średnia energia badanego układu jest równa (4.58)

$$\langle E \rangle = 4akT^5V. \quad (4.79)$$

Pojemność cieplną układu dostajemy różniczkując $\langle E \rangle$ po temperaturze

$$C_V = 20akT^4V. \quad (4.80)$$

Przykład 4.8 Zbadaj układ składający się z dwóch niezależnych i rozróżnialnych cząstek. Załóż, że każda cząstka może przebywać w dwóch stanach o energiach równych 0 oraz ε . Oblicz średnią energię $\langle E \rangle$, energię swobodną F oraz entropię S tego układu. Przyjmij, że jego temperatura jest stała i wynosi T . Jak zmieniają się wymienione funkcje stanu, jeśli przyjmiemy, że badany układ składa się z N niezależnych cząstek?

Rozwiązanie: Rozważany układ może przebywać w czterech różnych mikrostanach

$$\Omega_1 = \{0, 0\}, \quad \Omega_2 = \{\varepsilon, 0\}, \quad \Omega_3 = \{0, \varepsilon\}, \quad \Omega_4 = \{\varepsilon, \varepsilon\}, \quad (4.81)$$

gdzie zapis $\Omega_i = \{\varepsilon_1, \varepsilon_2\}$ oznacza, że pierwsza cząstka ma energię ε_1 , a druga ε_2 . Całkowita energia tego układu nie jest zatem stała:

$$E(\Omega_1) = 0, \quad E(\Omega_2) = \varepsilon, \quad E(\Omega_3) = \varepsilon, \quad E(\Omega_4) = 2\varepsilon, \quad (4.82)$$

przez co wymienione mikrostan (4.81) nie są równoprawdopodobne. W tym przypadku, ponieważ układ jest zamknięty, $N = 2$, i ma stałą temperaturę, $T = \text{const}$, właściwym rozkładem prawdopodobieństw mikrostanów jest rozkład kanoniczny.

Suma statystyczna tego układu jest równa

$$Z_2 = \sum_{i=1}^4 e^{-\beta E(\Omega_i)} = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^2 = (Z_1)^2, \quad (4.83)$$

gdzie

$$Z_1 = 1 + e^{-\beta\varepsilon} \quad (4.84)$$

jest jednocząstkową sumą statystyczną zdefiniowaną jako suma czynników boltzmanowskich $e^{-\beta\varepsilon_i}$ charakteryzujących stany jednocząstkowe. W przypadku cząstek rozważanych w tym przykładzie mamy tylko dwa stany jednocząstkowe o energiach równych 0 oraz ε . Z tego powodu Z_1 jest opisana wyrażeniem (4.84).

Z cechy multiplikatywności (4.57) wynika, że jeśli wszystkie nieoddziałujące podukłady badanego układu są identyczne, wtedy suma statystyczna całości upraszcza

się do postaci:

$$Z_N = (Z_1)^N, \quad (4.85)$$

gdzie Z_1 reprezentuje sumę statystyczną pojedynczego podukładu, natomiast N odpowiada liczbie tych podukładów. W takim przypadku, wyznaczenie funkcji: $\langle E \rangle$, F i S sprowadza się do wyznaczenia jednocząstkowych funkcji stanu: u , f , s . W szczególności, w przypadku energii wewnętrznej mamy

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = Nu, \quad (4.86)$$

oraz odpowiednio

$$F = Nf, \quad S = Ns. \quad (4.87)$$

Z ostatniego paragrafu wynika, że energia badanego układu dwóch cząstek jest równa

$$\langle E \rangle = 2u = 2 \frac{\varepsilon}{1 + e^{\beta\varepsilon}}. \quad (4.88)$$

Podobnie, jego energia swobodna Helmholtza wynosi (4.72)

$$F = 2f = -\frac{2}{\beta} \ln[1 + e^{-\beta\varepsilon}], \quad (4.89)$$

natomiast entropia jest równa (4.73)

$$S = 2s = 2k_B \left(\ln[1 + e^{-\beta\varepsilon}] + \frac{\beta\varepsilon}{1 + e^{\beta\varepsilon}} \right). \quad (4.90)$$

4.4.2. Prosty model paramagnetyka

Przykład 4.9 Zbadaj termodynamiczne własności układu N niezależnych momentów magnetycznych umieszczonych w termostacie o temperaturze T . Wyznacz średnią energię $\langle E \rangle$ oraz średnią magnetyzację $\langle M \rangle$ tego układu. Załóż, że energia pojedynczego momentu jest równa $\varepsilon_i = -\mu_0 s_i B$, gdzie stałe μ_0 i B mają takie same znaczenie, jak w przykładzie 4.3 (str. 84).

Rozwiązanie: Ponieważ badane momenty magnetyczne są niezależne, dlatego suma statystyczna rozważanego układu jest multiplikatywna:

$$Z = (Z_1)^N, \quad (4.91)$$

gdzie

$$Z_1 = e^{-\beta\mu_0 B} + e^{\beta\mu_0 B} = 2 \cosh(\beta\mu_0 B) \quad (4.92)$$

jest sumą statystyczną pojedynczego momentu o zmiennej spinowej $s_i = \pm 1$. Podstawiając zależność (4.91) do wzoru na średnią energię (4.58) (str. 93) dostajemy:

$$\langle E \rangle = -N\mu_0 B \tanh(\beta\mu_0 B).$$

Średnią magnetyzację paramagnetyka można wyznaczyć z poniższej zależności:

$$\langle E \rangle = - \left\langle \sum_{i=1}^N \mu_0 s_i B \right\rangle = -B \left\langle \sum_{i=1}^N \mu_0 s_i \right\rangle = -B \langle M \rangle, \quad (4.93)$$

skąd dostajemy:

$$\langle M \rangle = - \frac{\langle E \rangle}{B} = N\mu_0 \tanh(\mu_0 \beta B). \quad (4.94)$$

Zauważmy, że wyrażenie (4.94) opisujące średnią magnetyzację paramagnetyka w zespole kanonicznym jest takie samo, jak wyrażenie (4.23) opisujące dokładną wartość magnetyzacji paramagnetyka w zespole mikrokanonicznym. Zaobserwowana zgodność nie powinna nas dziwić. W końcu, niezależnie od warunków zewnętrznych, paramagnetyk pozostaje paramagnetykiem. Zależność magnetyzacji od temperatury, nazywana czasem *równaniem stanu paramagnetyka* jest odpowiednikiem równania Clapeyrona dla gazu doskonałego. W następnym przykładzie pokażemy, że równanie określające stan gazu doskonałego (tzn. równanie Clapeyrona) jest również niezależne od warunków zewnętrznych narzuconych na gaz. Z tej cechy gazu doskonałego korzystaliśmy kilkakrotnie rozwiązując różne problemy termodynamiki klasycznej. Wtedy niezmienny charakter równania Clapeyrona w różnych quasistatycznych procesach termodynamicznych (adiabatycznym, izotermicznym, izobarycznym) wcale nas nie dziwił. Dlaczego teraz miałoby być inaczej?

4.4.3. Klasyczny gaz doskonały

Przykład 4.10 Klasyczny gaz doskonały złożony z N cząstek został umieszczony w sześciennym naczyniu o objętości $V = L^3$. Wyznacz średnią energię, ciśnienie, entropię oraz potencjał chemiczny gazu. Załóż, że badany gaz może wymieniać energię z otoczeniem o temperaturze T .

Rozwiązanie:

Suma statystyczna gazu doskonałego.

W klasycznym gazie doskonałym, cząsteczki gazu nie oddziałują ze sobą. Z tego powodu suma statystyczna gazu składającego się z N nierozróżnialnych cząsteczek jest równa:

$$Z = \frac{(Z_1)^N}{N!}, \quad (4.95)$$

gdzie Z_1 jest sumą statystyczną pojedynczej cząsteczki¹⁷. Taką jednocząstkową sumę można wyznaczyć całkując czynnik boltzmannowski: $e^{-\beta\varepsilon_i}$, gdzie $\varepsilon_i = (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)/2m$ jest energią kinetyczną i -tej cząsteczki, po możliwych mikrostanach jednocząstkowych $\Omega_i = \{x_i, y_i, z_i, p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i}\}$, tj.

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_0^L dx_i \int_0^L dy_i \int_0^L dz_i \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{x_i} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{y_i} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{z_i} \exp \left[-\frac{\beta}{2m} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) \right]. \quad (4.96)$$

W powyższej całce, m oznacza masę pojedynczej cząsteczki gazu, zaś wielkość h^3 reprezentuje objętość elementarnej komórki w przestrzeni stanów (zob. wyjaśnienie w przykładzie 4.5, str. 87). Położenie i -tej cząsteczki jest ograniczone do objętości pudełka, dlatego: $x_i, y_i, z_i \in (0, L)$. Podobnie, składowe wektora pędu $p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i} \in (-\infty, +\infty)$ ponieważ energia cząsteczki $\varepsilon_i \in (0, +\infty)$.

Powyższa całka wydaje się dość skomplikowana, ale w rzeczywistości jest łatwa do policzenia. Przede wszystkim należy zauważyć, że funkcja podcałkowa nie zależy od

¹⁷suma statystyczna dana równ. (4.95) opisuje gaz nierozróżnialnych cząstek; suma statystyczna gazu złożonego z N rozróżnialnych cząstek byłaby równa $Z = (Z_1)^N$;

x_i, y_i oraz z_i . Z tego powodu całkowanie po współrzędnych położenia cząsteczki daje $L^3 = V$. Ponadto wszystkie trzy całki po składowych wektora pędu są identyczne i mają postać tzw. całki Gaussa¹⁸:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (4.97)$$

Wynika stąd, że

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp \left[-\beta \frac{p^2}{2m} \right] \right)^3 \quad (4.98)$$

$$= \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{2\pi k_B T m} \right)^3 = \frac{V}{\lambda^3}, \quad (4.99)$$

gdzie

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}. \quad (4.100)$$

reprezentuje tzw. termiczną długość fali de Broglie'a¹⁹. W końcu, podstawiając wyrażenie (4.99) do (4.95) dostajemy wzór na sumę statystyczną gazu doskonałego:

$$Z = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \quad (4.101)$$

Średnia energia gazu doskonałego.

Średnią energię gazu uzyskujemy podstawiając wyrażenie (4.101) do wzoru (4.58):

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \frac{\partial \left(\frac{3}{2} \ln \beta + \text{const} \right)}{\partial \beta} = N \frac{3}{2} k_B T. \quad (4.102)$$

Ciśnienie, entropia i potencjał chemiczny gazu.

Energia swobodna Helmholtza rozważanego gazu jest równa (4.72)

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z = N k_B T \left(1 - \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3} \right] \right), \quad (4.103)$$

¹⁸całka Gaussa wynika z unormowania rozkładu normalnego, równ. (3.99), str. 71;

¹⁹Opis klasyczny można stosować jedynie wtedy, gdy termiczna długość fali de Broglie'a cząsteczek gazu λ jest znacznie mniejsza niż średnia odległość l między tymi cząsteczkami. Jeśli spełniony jest ten warunek, nie jest istotne rozróżnienie między fermionami i bozonami;

gdzie skorzystaliśmy ze wzoru Stirlinga $\ln N! = N \ln N - N$. Podstawiając tę postać $F = F(V)$ do równ. (4.74) dostajemy:

$$p = \frac{Nk_B T}{V}. \quad (4.104)$$

Podobnie, korzystając ze wzorów (4.73) i (4.75) dostajemy ²⁰:

$$S = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N\lambda^3} \right] \right), \quad (4.105)$$

$$\mu = -k_B T \ln \left[\frac{V}{N\lambda^3} \right]. \quad (4.106)$$

4.4.4. Rozkład Boltzmanna

Rozkładem Boltzmanna, $P(\vec{r}, \vec{p})$, nazywamy funkcję gęstości prawdopodobieństwa dla mikrostanów $\Omega = \{\vec{r}, \vec{p}\} = \{x, y, z, p_x, p_y, p_z\}$ pojedynczej cząsteczki klasycznego gazu doskonałego mającego temperaturę T , przy założeniu, że energia cząsteczki jest znana i wynosi ε .

Wyrażenie opisujące rozkład Boltzmanna otrzymujemy bezpośrednio z rozkładu kanonicznego (4.52):

$$P(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{e^{-\beta\varepsilon(\Omega)}}{Z_1(\beta)}, \quad (4.107)$$

gdzie

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, \quad (4.108)$$

zaś $Z_1(\beta)$ jest *jednocząstkową* sumą statystyczną ²¹:

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= \frac{1}{h^3} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \\ &= \frac{L^3}{h^3} (2\pi k_B T m)^{3/2}. \end{aligned} \quad (4.109)$$

²⁰wyrażenie (4.105) na entropię gazu doskonałego jest równoważne równ. (4.42) i (1.35); podobnie, wyrażenie (4.106) odpowiada równ. (2.9);

²¹zob. równ. (4.99), str. 101;

Z rozkładu Boltzmanna wynika również, że prawdopodobieństwo, że energia losowo wybranej cząsteczki gazu doskonałego należy do przedziału $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ zależy wykładniczo od ε :

$$P(\varepsilon)d\varepsilon \propto e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon. \quad (4.110)$$

Można również powiedzieć, że rozkład Boltzmanna opisuje *prawdopodobieństwo obsadzenia przez cząstkę klasyczną stanu o energii ε* . Oznacza to, że w klasycznym gazie doskonałym średnia liczba cząstek o zadanej energii wynosi:

$$\langle N(\varepsilon) \rangle = NP(\varepsilon)d\varepsilon \propto e^{-\beta\varepsilon}. \quad (4.111)$$

4.4.5. Rozkład Maxwella*

Rozkład Maxwella, $P(v)$, wyraża funkcję gęstości prawdopodobieństwa dla długości wektora prędkości, $v = |\vec{v}|$, pojedynczej cząsteczki klasycznego gazu doskonałego o temperaturze T . Warto zauważyć, że ponieważ wszystkie cząsteczki gazu doskonałego są równoważne, rozkład Maxwella można wykorzystać do opisu wielu cząsteczek gazu równocześnie. Zgodnie z tą interpretacją, w gazie doskonałym składającym się z N cząsteczek, średnio $NP(v)dv$ cząsteczek ma prędkość z przedziału $(v, v + dv)$.

Rozkład Maxwella można wyznaczyć z rozkładu Boltzmanna (4.107) wykonując kolejno:

- i. całkowanie gęstości $P(\vec{r}, \vec{p})$ (4.107) po możliwych wartościach składowych wektora położenia ²²:

$$\begin{aligned} P(\vec{p}) dp_x dp_y dp_z &= \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz P(\vec{r}, \vec{p}) \\ &= \frac{dp_x dp_y dp_z}{(2\pi k_B T m)^{3/2}} e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}. \end{aligned} \quad (4.112)$$

²² $P(\vec{p}) dp_x dp_y dp_z$ opisuje prawdopodobieństwo, że składowe wektora pędu losowo wybranej cząsteczki gazu doskonałego należą do przedziałów: $(p_x, p_x + dp_x)$, $(p_y, p_y + dp_y)$, $(p_z, p_z + dp_z)$;

- ii. zamianę współrzędnych kartezjańskich w równ. (4.112) na współrzędne sferyczne, $dp_x dp_y dp_z = \sin \theta d\theta d\phi p^2 dp$, a następnie całkując uzyskane wyrażenie po możliwych kierunkach wektora pędu:

$$\begin{aligned} P(p) dp &= \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{-\pi}^\pi d\phi \frac{p^2}{(2\pi k_B T m)^{3/2}} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{p^2}{(m k_B T)^{3/2}} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp, \end{aligned} \quad (4.113)$$

- iii. i w końcu, zamieniając w wyrażeniu (4.113) zmienną p na $v = \frac{p}{m}$ dostajemy szukany rozkład Maxwella, który opisuje gęstość prawdopodobieństwa dla długości wektora prędkości dowolnej cząsteczki gazu doskonałego:

$$P(v) dv = \sqrt{2/\pi} (m\beta)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m\beta}{2} v^2} dv \quad (4.114)$$

$$\propto v^2 e^{-\frac{m\beta}{2} v^2} dv. \quad (4.115)$$

Korzystając z całki specjalnej: $\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$, można łatwo pokazać, że średnia wartość prędkości cząsteczek klasycznego gazu doskonałego wynosi:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v P(v) dv = \sqrt{\frac{8}{\pi \beta m}}, \quad (4.116)$$

zaś średnia wartość kwadratu prędkości jest równa:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 P(v) dv = \frac{3}{\beta m}. \quad (4.117)$$

Z ostatniego wzoru łatwo znajdujemy wyrażenie opisujące średnią wartość energii pojedynczej cząsteczki ²³:

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (4.118)$$

4.5. Funkcja gęstości stanów, definicja i przykłady

Jedną wartość energii E układu fizycznego można zwykle realizować na wiele sposobów. Jeśli energia układu przyjmuje ciągle wartości z pewnego przedziału, wówczas

²³por. z równ. (4.102);

liczbę różnych realizacji tego układu mających energię z tego przedziału określa się przy pomocy tzw. funkcji gęstości stanów, $g(E)$. W takiej sytuacji liczba różnych mikrostanów układu o energii z przedziału $(E, E + dE)$ jest równa $g(E)dE$. Natomiast w przypadku dyskretnego zbioru wartości energii realizowanych przez badany układ, funkcja $g(E)$ reprezentuje po prostu liczbę stanów o ustalonej energii.

W wielu wypadkach, funkcja $g(E)$ znacząco ułatwia wyznaczenie sumy statystycznej badanych układów. Dzieje się tak ponieważ w zespole kanonicznym, wszystkie mikrostany mające taką samą wartość energii są równoprawdopodobne ²⁴. Dlatego, prawdopodobieństwo, że układ ma określoną energię E wynosi:

$$P(E) = g(E) \frac{e^{-\beta E(\Omega)}}{Z(\beta)}, \quad (4.119)$$

gdzie suma statystyczna (4.53) jest (w przypadku ciągłych wartości energii) dana wzorem:

$$Z(\beta) = \int_0^\infty g(E) e^{-\beta E} dE. \quad (4.120)$$

Przykład 4.11 W ilu stanach mikroskopowych może przebywać atom wodoru o zadanej wartości energii.

Rozwiązanie: Stan atomu wodoru jest określony przez stan jego elektronu. Stan elektronu określają cztery liczby kwantowe: n energia, l długość momentu pędu, m rzut momentu pędu na wybrany kierunek (np. kierunek zewnętrznego pola magnetycznego), s kierunek spinu. Liczba n może przyjmować wartości naturalne $1, 2, 3, \dots$. Przy ustalonej wartości n (tj. dla ustalonej energii) liczba l przybiera następujące wartości: $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Z kolei jednej wartości l odpowiada $(2l + 1)$ wartości liczby m : $-l, -l + 1, \dots, l - 1, l$. Spin elektronu może mieć dwa ustawienia. Podsumowując powyższe rozważania dostajemy wynik: liczbę możliwych stanów atomu wodoru

²⁴ mikrostany są również zdarzeniami rozłącznymi, tzn. w danej chwili układ może przebywać tylko w jednym mikro stanie; prawdopodobieństwo sumy zdarzeń rozłącznych A i B jest równe sumie prawdopodobieństw tych zdarzeń: $P(A \cup B) = P(A) + P(B)$;

o energii n :

$$g(n) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2. \quad (4.121)$$

Ponieważ elektrony są fermionami i spełniają zakaz Pauliego, równ. (4.121) podaje regułę obsadzania kolejnych powłok elektronowych w atomach wieloelektronowych. Na pierwszej powłoce można umieścić co najwyżej $g(1) = 2$ elektrony, na powłoce drugiej $g(2) = 8$ elektronów, na trzeciej $g(3) = 18$ elektronów itd.

Przykład 4.12 *Cząstka w jednowymiarowym pudełku.* Rozważ cząstkę o masie m zamkniętą w jednowymiarowym pudełku o długości L . Narysuj trajektorię fazową tej cząstki oraz wyznacz liczbę stanów $\Gamma^{1d}(E)$ o energii $\leq E$. Zbadaj przypadek cząstki klasycznej i kwantowej.

Odpowiedź: W obydwu przypadkach (klasycznym i kwantowym), liczba stanów o energii $\leq E$ jednowymiarowej cząstki jest opisana zależnością $\Gamma^{1d}(E) \propto \sqrt{E}$.

Rozwiązanie:

Cząstka klasyczna. Stan jednowymiarowej cząstki klasycznej o energii E można opisać podając jej położenie i pęd:

$$\Omega_c = \{x, p\}, \quad (4.122)$$

gdzie

$$0 \leq x \leq L, \quad \text{oraz} \quad p = \pm \sqrt{2mE}. \quad (4.123)$$

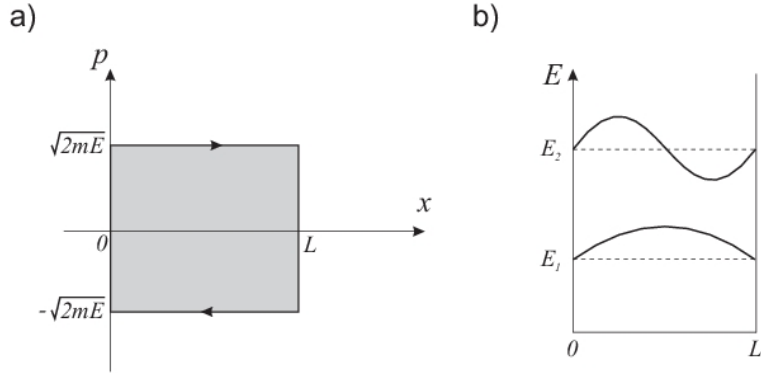
Trajektorię fazową rozważanej cząstki reprezentują górny i dolny bok prostokąta prostokąta (rys. 4.3a).

Aby obliczyć objętość przestrzeni fazowej odpowiadającą stanom, w których badana cząstka ma energię $\leq E$ wystarczy zauważyć, że stany o takich energiach są reprezentowane przez szary prostokąt o powierzchni $2L\sqrt{2mE}$ (rys. 4.3a).

Z uwagi na to, że x oraz p są wielkościami ciągłymi liczba stanów jednowymiarowej cząstki klasycznej o energii $\leq E$ jest nieskończona. Jeśli jednak przyjmiemy, że

obydwie wielkości można zmierzyć ze skończoną dokładnością, np. Δx i Δp , wtedy liczba stanów rozważanej cząstki klasycznej o energii $\leq E$ jest równa

$$\Gamma_c^{1d}(E) = \frac{2L\sqrt{2mE}}{\Delta x \Delta p}. \quad (4.124)$$



Rysunek 4.3. a) Przestrzeń stanów jednowymiarowej cząstki klasycznej. b) Funkcje falowe jednowymiarowej cząstki kwantowej w nieskończonej studni potencjału.

Cząstka kwantowa. Zagadnienie jednowymiarowej cząstki kwantowej zamkniętej w pudełku o szerokości L jest równoważne zagadnieniu cząstki kwantowej umieszczonej w nieskończonej, jednowymiarowej studni potencjału. Aby wyznaczyć stany takiej cząstki należy rozwiązać równanie Schrödingera z odpowiednimi warunkami brzegowymi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x). \quad (4.125)$$

Przy założeniu sztywnych, nieprzepuszczalnych ścianek pudełka (tj. $\psi(0) = \psi(L) = 0$), rozwiązaniem równania Schrödingera dla jednowymiarowej cząstki kwantowej są fale stojące (rys. 4.3 b), których węzły są umieszczone na ściankach tego pudełka ²⁵

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2mE_n}x}{\hbar}\right), \quad (4.126)$$

²⁵Założenie periodycznych warunków brzegowych prowadzi do nieco innej postaci funkcji falowej $\psi(x) = A \exp[2\pi i n x / L]$, gdzie $n = \pm 1, \pm 2, \dots$. Można wykazać, że taka postać funkcji falowej również prowadzi do wyniku $\Gamma^q(E)$ (4.128).

gdzie

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad \text{dla} \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.127)$$

Ponieważ $n > 0$, ostatnia relacja stanowi jednoznaczny związek pomiędzy energią cząstki, E , i jej stanem kwantowym, n (nie ma degeneracji energii). Wynika stąd, że liczba stanów cząstki kwantowej o energii $\leq E$ jest równa

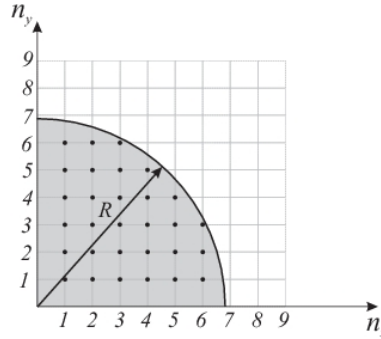
$$\Gamma_q^{1d}(E) = n = \frac{2L\sqrt{2mE}}{h} \propto \sqrt{E}. \quad (4.128)$$

Porównując liczby stanów $\Gamma_c^{1d}(E)$ (4.124) oraz $\Gamma_q^{1d}(E)$ (4.128) otrzymujemy

$$\Delta x \Delta p = h. \quad (4.129)$$

Ostatnie wyrażenie stanowi treść zasady nieoznaczoności Heisenberga. Według tej zasady opis klasyczny jest zgodny z opisem kwantowym, gdy założymy, że objętość elementarnej komórki w klasycznej przestrzeni fazowej jest równa $h^{f/2}$, gdzie f jest liczbą stopni swobody badanego układu.

Przykład 4.13 *Liczba stanów cząstki w dwuwymiarowym pudelku* ²⁶. Wyznacz liczbę stanów o energii $\leq E$ cząstki kwantowej o masie m zamkniętej w dwuwymiarowej nieskończonej studni potencjału o wymiarach $L \times L$.



Rysunek 4.4. Przestrzeń stanów dwuwymiarowej cząstki kwantowej rozważanej w przykładzie 4.13.

²⁶tzn. w dwuwymiarowej nieskończonej studni potencjału;

Odpowiedź: Liczba stanów o energii $\leq E$ dwuwymiarowej cząstki kwantowej wynosi:

$$\Gamma_q^{2d}(E) = \frac{2\pi mL^2}{h^2} E \propto E.$$

Rozwiązanie: Energia badanej cząstki jest równa

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m}, \quad (4.130)$$

gdzie $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, przy czym wektor falowy dwuwymiarowej fali stojącej spełnia warunki

$$k_x = \frac{\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L} n_y, \quad (4.131)$$

gdzie $n_x, n_y = 1, 2, \dots$. Podstawiając ostatnie wyrażenia do wzoru na energię (4.130) otrzymujemy

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2). \quad (4.132)$$

Z powyższej zależności wynika, że stany o tej samej energii są reprezentowane przez łuk leżący na okręgu o promieniu

$$R = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE} \quad (4.133)$$

i odpowiadający dodatnim wartościom n_x, n_y (rys. 4.4). W granicy dużych energii, liczba stanów o energii $\leq E$ jest równa polu powierzchni ćwiartki koła o promieniu R

$$\Gamma_q^{2d}(E) \simeq \frac{1}{4} \pi R^2 = \frac{\pi L^2}{h^2} (2mE) \propto E. \quad (4.134)$$

Uwaga: Powyższe rozważania można łatwo uogólnić na przypadek cząstki kwantowej w trójwymiarowej studni potencjału. Funkcja $\Gamma_q^{3d}(E)$ dla takiej cząstki jest równa

$$\Gamma_q^{3d}(E) \simeq \frac{4\pi}{3} \frac{L^3}{h^3} (2mE)^{3/2} \propto E^{3/2}. \quad (4.135)$$

Przykład 4.14 *Funkcja gęstości stanów dla cząstki kwantowej w jedno-, dwu- i trójwymiarowej nieskończonej studni potencjału. Znając funkcję $\Gamma_q^{1d}(E)$ opisującą liczbę stanów o energii $\leq E$ jednowymiarowej cząstki kwantowej o masie m , wyznacz funkcję*

gęstości stanów $g^{1d}(E)$ charakteryzującą przestrzeń stanów takiej cząstki. Podobne rachunki wykonaj dla cząstki kwantowej dwu- i trójwymiarowej.

Rozwiązanie: Między funkcją $\Gamma(E)$, która opisuje liczbę stanów o energii $\leq E$, i funkcją gęstości stanów $g(E)$ istnieje prosty związek ²⁷

$$g(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE}. \quad (4.136)$$

Podstawiając do powyższego wzoru równ. (4.128), (4.134) oraz (4.135) dostajemy:

$$g^{1d}(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E}}, \quad (4.137)$$

$$g^{2d}(E) = \text{const}, \quad (4.138)$$

$$g^{3d}(E) \propto \sqrt{E}. \quad (4.139)$$

Przykład 4.15 *Funkcja gęstości stanów dla fotonów.* Wyznacz funkcję gęstości stanów dla fotonów. Pamiętaj o tym, że fotony nie mają masy spoczynkowej, zaś ich energia jest równa $E = h\nu = \hbar\omega$, gdzie częstość drgań fali $\omega = ck$ zależy liniowo od długości wektora falowego $k = |\vec{k}|$, zaś c jest prędkością światła.

Rozwiązanie: Funkcję gęstości dla fotonów wyprowadza się podobnie jak dla trójwymiarowych cząstek materialnych. Jedyna różnica polega na tym, że w przypadku cząstek materialnych $E \propto k^2$, a w przypadku fotonów $E \propto k$. Wynika stąd, że liczba stanów mających długość wektora falowego $\leq k$ zależy od k w następujący sposób

$$\Gamma^{fot}(k) \propto k^3, \quad (4.140)$$

co z powodu liniowej zależności $E \propto k$ przekłada się na taką samą zależność dla energii:

$$\Gamma^{fot}(E) \propto E^3. \quad (4.141)$$

Podstawiając ostatnie wyrażenie do wzoru (4.136) dostajemy:

$$g^{fot}(E) \propto E^2. \quad (4.142)$$

²⁷związek ten bezpośrednio wynika z następującej relacji: $g(E)\Delta E = \Gamma(E + \Delta E) - \Gamma(E)$;

4.6. Zespół wielki kanoniczny: omówienie i własności

Zespół wielki kanoniczny to zespół statystyczny stosowany do opisu termodynamicznych własności układów, które mogą wymieniać z otoczeniem energię i cząstki. Badając takie układy zakłada się, że ich otoczenie ma ustaloną temperaturę i potencjał chemiczny: $T, \mu = \text{const.}$ Postępując podobnie, jak w rozdz. 4.3.1 (str. 89) ²⁸ można pokazać, że rozkład wielki kanoniczny, który opisuje częstość, z jaką konkretne mikrostany badanego układu pojawiają się w tym zespole, ma postać ²⁹:

$$P(\Omega) = \frac{e^{-\beta E(\Omega) + \beta \mu N(\Omega)}}{\Xi(\beta, \mu)}, \quad (4.143)$$

gdzie ³⁰

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{\Omega} e^{-\beta E(\Omega) + \beta \mu N(\Omega)} \quad (4.144)$$

jest tzw. wielką sumą statystyczną, która pełni bardzo ważną rolę w opisie termodynamicznych własności badanych układów.

Poniżej omówimy najważniejsze własności wielkiego rozkładu kanonicznego.

1. **Średnia liczba cząstek i średnia wartość energii.** Głównymi zmiennymi dynamicznymi w rozkładzie wielkim kanonicznym są: energia E i liczba cząstek N . Od tych zmiennych zależy prawdopodobieństwo znalezienia układu w zadanym mikroście (4.143). Średnie wartości tych zmiennych można wyznaczyć bezpośrednio z wielkiej sumy statystycznej:

$$\langle N \rangle = \sum_{\Omega} N(\Omega) P(\Omega) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}, \quad (4.145)$$

²⁸tj. zakładając, że układ jest znacznie mniejszy od otoczenia, i razem z otoczeniem tworzy izolowany nadukład, do opisu którego można stosować rozkład mikrokanoniczny;

²⁹por. równ. (4.52) (str. 92);

³⁰równ. (4.144) definiuje wielką sumę statystyczną w przypadku, gdy mikrostany mają charakter dyskretnych zmiennych losowych; w przypadku ciągłych mikrostanów, sumę po mikrostanach zastępuje się całką do przestrzeni stanów;

oraz

$$\langle E \rangle = \sum_{\Omega} E(\Omega)P(\Omega) = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle. \quad (4.146)$$

2. **Wielki potencjał termodynamiczny.** Można pokazać, że logarytm wielkiej sumy statystycznej w wielkim zespole kanonicznym, definiuje *wielki potencjał termodynamiczny*³¹, tj.

$$\Phi = pV = k_B T \ln \Xi. \quad (4.147)$$

W wielu wypadkach powyższe równanie można traktować jak równanie stanu, ponieważ łączy ono parametry makroskopowe opisujące układ. W najprostszych przypadkach takimi parametrami są: ciśnienie, objętość i temperatura. Czasem, w równaniu stanu może też występować całkowita energia układu. Przykładem takiego równania jest równanie Clapeyrona dla klasycznego gazu doskonałego: $pV = Nk_B T = \frac{2}{3}E$.

W dalszej części tego rozdziału, korzystając z równ. (4.147) pokażemy, że równanie stanu gazu fotonowego (tj. promieniowania elektromagnetycznego) ma postać: $pV = \frac{1}{3}E$, gdzie E jest energią promieniowania.

3. **Multiplikatywność wielkiej sumy statystycznej.** Wielka suma $\Xi(\beta, \mu)$ występująca w rozkładzie wielkim kanonicznym, ma cechę *multiplikatywności*, tak samo, jak zwykła suma statystyczna $Z(\beta)$ występująca w rozkładzie kanonicznym.

Korzystając z tej cechy można na przykład pokazać, że wielka suma statystyczna, Ξ , układu otwartego składającego się z nieoddziałujących i nierozróżnialnych cząsteczek oraz będącego w kontakcie z otoczeniem o stałej temperaturze i stałym potencjale chemicznym, $T, \mu = \text{const}$, może być zapisana w postaci:

$$\Xi(\beta, \mu) = e^{e^{\beta\mu} Z_1(\beta)}, \quad (4.148)$$

³¹zob. Przykład 2.3, str. 33;

gdzie $Z_1(\beta)$ oznacza zwykłą (tj. kanoniczną) sumę statystyczną pojedynczej cząsteczki należącej do tego układu.

Aby dowieść prawdziwości wyrażenia (4.148) należy wykonać następujące przekształcenia:

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{\Omega} e^{-\beta(E(\Omega) - \mu N(\Omega))} \quad (4.149)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\Omega_N} e^{-\beta E(\Omega_N)} \quad (4.150)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \left(\frac{1}{N!} Z(\beta, N) \right) \quad (4.151)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(e^{\beta\mu} Z_1(\beta) \right)^N \quad (4.152)$$

$$= \exp[e^{\beta\mu} Z_1(\beta)]. \quad (4.153)$$

Dla ścisłości wyjaśnijmy, że wyrażenie $\sum_{\Omega_N} e^{-\beta E(\Omega_N)}$, które pojawiło się na końcu drugiego wiersza powyższych przekształceń reprezentuje sumowanie czynników boltzmannowskich po wszystkich mikrostanach Ω_N , w których badany układ ma ustaloną liczbę cząstek $N = \text{const.}$ Łatwo można się domyślić, że wyrażenie to odpowiada sumie statystycznej rozkładu kanonicznego opisującego mikrostan układu N nieoddziałujących i nierozróżnialnych cząstek, tj.

$$\sum_{\Omega_N} e^{-\beta E} = \frac{1}{N!} Z_N(\beta) = \frac{1}{N!} Z_1(\beta)^N, \quad (4.154)$$

gdzie $Z_N(\beta)$ jest sumą statystyczną N *rozróżnialnych* cząsteczek, którą z uwagi na brak oddziaływań między cząsteczkami zapisujemy w multiplikatywnej postaci $Z_N(\beta) = Z_1(\beta)^N$.

4. **Funkcja gęstości stanów.** Prawdopodobieństwo, że układ otwarty ma energię z przedziału $(E, E + dE)$ i liczbę cząstek równą N wynosi:

$$P(E, N) = g(E, N) \frac{e^{-\beta E + \beta\mu N}}{\Xi(\beta, \mu)}, \quad (4.155)$$

gdzie, w przypadku układów, w których energia przyjmuje wartości z pewnego przeliczalnego zbioru, $g(E, N)$ wyraża liczę mikrostanów badanego układu o zadanych wartościach E i N . W takiej sytuacji wielką sumę statystyczną można wyznaczyć ze wzoru:

$$\Xi(\beta, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta\mu N} \int_0^{\infty} g(E, N) e^{-\beta E} dE \quad (4.156)$$

$$= 1 + \sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N(\beta), \quad (4.157)$$

gdzie $Z_N(\beta)$ jest zwykłą sumą statystyczną układu składającego się z N cząstek.

4.7. Wielki rozkład kanoniczny: przykłady

4.7.1. Klasyczny gaz doskonały

Przykład 4.11 Oblicz wielką sumę statystyczną klasycznego gazu doskonałego o temperaturze T i potencjale chemicznym μ . Wyznacz średnią liczbę cząstek gazu w objętości V oraz znajdź ich średnią energię. Załóż, że cząsteczki gazu są nierozróżnialne. *Wskazówka:* Skorzystaj ze wzoru (4.148) na str. 112.

Rozwiązanie: Wielką sumę statystyczną klasycznego gazu doskonałego wyznaczamy ze wzoru (4.148):

$$\Xi(\beta, \mu) = \exp[e^{\beta\mu} Z_1(\beta, V)], \quad (4.158)$$

gdzie

$$Z_1(\beta, V) = \frac{V}{\lambda^3}, \quad (4.159)$$

jest zwykłą sumą statystyczną pojedynczej cząsteczki gazu, zaś

$$\lambda = \lambda(\beta) = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}}, \quad (4.160)$$

reprezentuje długość fali de’Broglie’a, która zależy od temperatury gazu.

Średnią liczbę cząsteczek gazu w objętości V wyznaczamy ze wzoru (4.145):

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = e^{\beta \mu} Z_1(\beta, V) = e^{\beta \mu} \frac{V}{\lambda^3}, \quad (4.161)$$

zaś średnią energię gazu ze wzoru (4.146):

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle = -e^{\beta \mu} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} \quad (4.162)$$

$$= -\langle N \rangle \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \langle N \rangle \langle \varepsilon \rangle, \quad (4.163)$$

gdzie $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ (4.117) jest średnią energią pojedynczej cząsteczki.

Przykład 4.12 * Pokaż, że prawdopodobieństwo znalezienia N cząsteczek klasycznego gazu doskonałego w elemencie objętości V jest opisane rozkładem Poissona:

$$P(N) = \frac{e^{-\langle N \rangle} \langle N \rangle^N}{N!}, \quad (4.164)$$

o wartości średniej $\langle N \rangle = e^{\beta \mu} V \lambda^{-3}$ (4.161).

Rozwiązanie: Aby pokazać, że prawdopodobieństwo znalezienia N cząstek gazu w elemencie objętości V jest opisane rozkładem Poissona, należy scałkować rozkład prawdopodobieństwa (4.155) po wszystkich wartościach energii. Wykonując to całkowanie dostajemy:

$$P(N) = \int_0^\infty dE P(E, N) \quad (4.165)$$

$$= \frac{e^{\beta \mu N}}{\Xi} \int_0^\infty dE g(E, N) e^{-\beta E} \quad (4.166)$$

$$= \frac{e^{\beta \mu N}}{\Xi} \frac{Z_N(\beta)}{N!} \quad (4.167)$$

$$= \frac{e^{\beta \mu N}}{\Xi} \frac{Z_1(\beta)^N}{N!} \quad (4.168)$$

$$= \frac{(e^{\beta \mu} Z_1(\beta))^N \exp[-e^{\beta \mu} Z_1(\beta)]}{N!} \quad (4.169)$$

$$= \frac{\langle N \rangle^N e^{-\langle N \rangle}}{N!}, \quad (4.170)$$

gdzie $\Xi = \Xi(\beta, \mu)$ (4.158) jest wielką sumą statystyczną gazu doskonałego, zaś $\langle N \rangle = e^{\beta \mu} Z_1(\beta)$ jest średnią liczbą cząsteczek w objętości V .

4.7.2. Statystyki kwantowe

W wielu zastosowaniach niezbędna jest znajomość średniej liczby określonych cząstek kwantowych (np. elektronów, fotonów, fononów ...) w poszczególnych stanach kwantowych. Informacji takiej dostarczają statystyki kwantowe, które można wyprowadzić z wielkiego rozkładu kanonicznego. Otóż, traktując pojedyncze stany kwantowe jak układy otwarte (tj. takie, które mogą wymieniać cząstki z innymi stanami kwantowymi), można pokazać, że średnia liczba cząstek w stanie o energii ε zależy od tego, czy rozważane cząstki są fermionami, czy bozonami (tzn. czy spełniają zakaz Pauliego, czy nie), i jest równa:

$$\langle N_{f,b} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \pm 1}, \quad (4.171)$$

gdzie górny znak, $+$, odnosi się do fermionów (f), a dolny, $-$, do bozonów (b). W powyższym wyrażeniu wielkość μ jest odpowiednikiem potencjału chemicznego, który występuje w rozkładzie wielkim kanonicznym, i który w statystykach kwantowych pełni rolę pewnej charakterystycznej dla badanego układu wartości energii, której znaczenie wyjaśnimy w dalszej części tego rozdziału.

Zanim wyprowadzimy równ. (4.171) chcielibyśmy jeszcze zwrócić uwagę na to, że w granicy dużych wartości energii, gdy $\varepsilon \gg \mu$, β^{-1} cząstki kwantowe podlegają klasycznej statystyce Boltzmanna (4.111) (str. 103),

$$\langle N_f \rangle \simeq \langle N_b \rangle \propto e^{-\beta\varepsilon}, \quad (4.172)$$

co oznacza, że można je traktować jak cząstki klasyczne, bez wprowadzania rozróżnienia na fermiony i bozony.

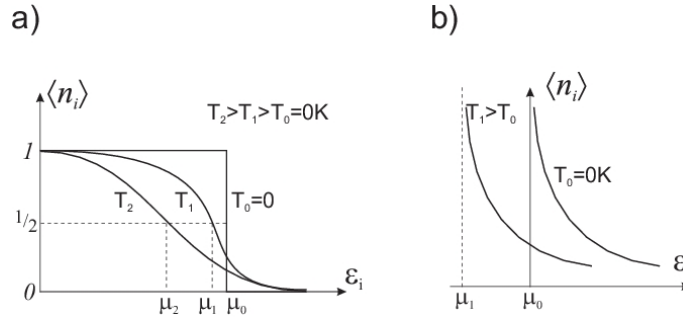
4.7.3. Statystyka Fermiego-Diraca

Zakaz Pauliego stwierdza, że w dowolnym stanie kwantowym może przebywać co najwyżej jeden fermion. Wynika stąd, że w przypadku fermionów wielka suma staty-

styczna stanu kwantowego traktowanego jak otwarty układ fizyczny jest równa:

$$\Xi_f = \sum_{n=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon-\mu)n} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}. \quad (4.173)$$

W powyższym wyrażeniu, mikrostanu układu różnią się od siebie tylko liczbą fermionów $n = \{0, 1\}$. Ponieważ każdy fermion w rozważanym stanie kwantowym ma taką samą energię, ε , energia tych mikrostanów jest równa $n\varepsilon$.



Rysunek 4.5. a) Rozkład Fermiego-Diraca i b) rozkład Bosego-Einsteina dla kilku wartości temperatury.

Podstawiając równ. (4.173) do wyrażenia na średnią liczbę cząstek w wielkim rozkładzie kanonicznym (4.145) dostajemy znany wzór na rozkład Fermiego-Diraca:

$$\langle N_f \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}. \quad (4.174)$$

Poniżej omawiamy najważniejsze własności tego rozkładu.

1. Występujący we wzorze (4.174) potencjał chemiczny μ jest potencjałem całego gazu fermionowego (np. gazu elektronów swobodnych w metalu). Stwierdzenie to wynika z prostego rozumowania: Ponieważ gaz jest w stanie równowagi, zatem potencjały chemiczne μ_α dla różnych stanów kwantowych α muszą być jednakowe, tzn. $\mu_\alpha = \mu$.
2. Na rysunku 4.5! a) przedstawiono wykres funkcji (4.174) dla trzech różnych wartości temperatury.

Dla $T \rightarrow 0K$ rozkład Fermiego-Diraca ma prawie prostokątną postać:

$$\langle N_f \rangle = \begin{cases} 1 & \text{dla } \varepsilon < \mu \\ \frac{1}{2} & \text{dla } \varepsilon = \mu \\ 0 & \text{dla } \varepsilon > \mu \end{cases} \quad (4.175)$$

Oznacza to, że w temperaturze zera bezwzględnego wszystkie stany o energiach mniejszych od μ są obsadzone, zaś wszystkie stany o energiach większych od μ są puste. Potencjał chemiczny jest więc taką energią, która dla $T = 0K$ oddziela obszar stanów zajętych od obszaru stanów pustych. W odniesieniu do elektronów μ nosi nazwę energii Fermiego i jest oznaczany przez ε_F .

Dla $T > 0K$ prostokątna postać rozkładu Fermiego-Diraca *rozpływa się*. Oczywiście, niezależnie od energii stanu kwantowego, średnia liczba fermionów $\langle N_f \rangle$ jest zawsze mniejsza od 1, ale wraz ze wzrostem temperatury, stany o energii większej od μ stają się coraz bardziej prawdopodobne, zob. rys. 4.5 b. Zmianom tym towarzyszy zmiana wartości potencjału chemicznego gazu fermionów, tj. wartości energii stanów przy której $\langle N_f \rangle = \frac{1}{2}$. Można pokazać, że w przypadku gazu elektronów swobodnych energia Fermiego maleje z temperaturą jak T^2 .

3. Na koniec zauważmy, że ponieważ rozkład Fermiego-Diraca (4.174) przyjmuje wartości z przedziału $[0, 1]$, można go interpretować jak prawdopodobieństwo obsadzenia stanu kwantowego o energii ε .

4.7.4. Statystyka Bosego-Einsteina

Odpowiednikiem rozkładu Fermiego-Diraca dla bozonów jest rozkład Bosego-Einsteina. Opisuje on średnią liczbę bozonów w stanie kwantowym o energii ε . Wyprowadzenie rozkładu Bosego-Einsteina jest bardzo podobne do wyprowadzenia rozkładu Fermiego-Diraca: w pierwszej kolejności wyznacza się wielką sumę statystyczną stanu kwantowego, a następnie korzysta się ze wzoru na średnią liczbę cząstek w rozkładzie

wielkim kanonicznym. Bozonów nie obowiązuje zakaz Pauliego, dlatego wielka suma statystyczna jest równa:

$$\Xi_b = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon-\mu)n} \stackrel{\mu \leq 0}{=} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}, \quad (4.176)$$

gdzie $n = 0, 1, 2, \dots$ jest liczbą bozonów w rozważanym stanie kwantowym, w którym każdy bozon ma energię ε . Podstawiając równ. (4.176) do wzoru (4.145), po wykonaniu kilku przekształceń, dostajemy rozkład Bosego-Einsteina:

$$\langle N_b \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}. \quad (4.177)$$

Poniżej omawiamy najważniejsze własności tego rozkładu.

1. Najważniejszą uwagą, od której należy zacząć dyskusję rozkładu Bosego-Einsteina jest to, że suma w wyrażeniu (4.176) ma skończoną wartość jedynie wtedy, gdy *potencjał chemiczny gazu bozonów jest mniejszy od zera*³². Ten wniosek wynika z prostych rozważań: energia stanu może być dowolnie mała, choć musi być większa od zera, tj. $\varepsilon > 0$; z tego powodu, ponieważ $\varepsilon - \mu$ musi być większe od zera, wynika, że $\mu \leq 0$.
2. Można pokazać, że w granicy niskich temperatur, potencjał chemiczny może przyjąć wartość równą zero, tj. $\mu = 0$ dla $T < T_c$. Na rysunku 4.5 b) przedstawiono wykres funkcji (4.177) dla dwóch różnych wartości temperatury. Z tego rysunku wynika, że rozkład Bosego-Einsteina ma asymptotę pionową dla $\varepsilon = \mu$. Gdy $\mu = 0$ wówczas średnia liczba cząstek w stanie o energii $\varepsilon = 0$ staje się bardzo duża, $\langle N_b \rangle \rightarrow \infty$. Zjawisko to nosi nazwę kondensacji Bosego-Einsteina. Zostanie omówione w ostatnim rozdziale tego skryptu.

³²zauważmy, że w przypadku fermionów znak potencjału chemicznego nie miał znaczenia;

4.8. Termodynamika gazu fotonowego

4.8.1. Promieniowanie cieplne

Ciała stałe, np. metale, gdy zostaną ogrzane do odpowiednio wysokiej temperatury, zaczynają świecić. Świecenie oznacza emisję promieniowania elektromagnetycznego o długości fal z zakresu światła widzialnego. Z doświadczenia wiemy, że ciała gorętsze świecą na niebiesko, a chłodniejsze na czerwono. Obniżanie temperatury ciał powoduje przesunięcie widma promieniowania w kierunku fal dłuższych (niższych częstości), podczerwonych, które są niewidzialne dla oka. W zasadzie, każde ciało o temperaturze $T > 0K$ emituje (i absorbuje) promieniowanie elektromagnetyczne z pewnego zakresu długości fal. Takie promieniowanie nazywamy *cieplnym* lub *temperaturowym*.

Okazuje się, że dla każdego ciała można określić funkcję $\mathcal{E}(\nu, T)$, tzw. *widmową zdolność emisijną* ³³, która zależy od rodzaju ciała, temperatury i częstości lub długości fali ³⁴. Funkcję tę definiuje się następująco: $\mathcal{E}(\nu, T)d\nu$ jest to ilość energii wysyłana w postaci promieniowania elektromagnetycznego o częstości z przedziału $(\nu, \nu + d\nu)$ przez jednostkę powierzchni ciała o temperaturze T w jednostce czasu ³⁵.

Nazwa *promieniowanie cieplne* odnosi się do sposobu wytwarzania tego promieniowania, którego źródłem jest chaotyczny, cieplny ruch ładunków elektrycznych związanych z elementarnymi składnikami materii. Z punktu widzenia modelowego, najbardziej naturalne wydaje się przyjęcie, że ruch ten ma charakter oscylacyjny: Drgające ładunki/cząstki wysyłają promieniowanie, które gdy zostanie zaabsorbowane przez inne cząstki/ładunki pobudza je do drgań. Taki scenariusz przepływu energii między materią i promieniowaniem został zaproponowany przez *Rayleigha i Jeansa*, którzy próbowali opisać prawa promieniowania cieplnego stosując *klasyczne teorie mechaniki*

³³dokładne badanie promieniowania cieplnego umożliwia *spektroskop* rozszczepiający emitowane promieniowanie na częstości składowe;

³⁴częstość: $\nu = T^{-1}$; długość fali: $\lambda = vT = v(\nu)^{-1}$, gdzie v prędkość fali;

³⁵w podobny sposób można zdefiniować zdolność absorpcyjną ciał;

i elektrodynamiki. Założenie o stanie równowagi termodynamicznej między drgającymi ładunkami i wysyłanym przez te ładunki promieniowaniem elektromagnetycznym pozwoliło im sprowadzić zagadnienie badania fal do badania układu klasycznych oscylatorów. Niestety okazało się, że o ile zaproponowana przez nich teoria, dla dużych długości fal, dawała wyniki zgodne z doświadczeniem, była ona całkowicie błędna dla fal krótszych (np. nadfioletowych, stąd określenie *katastrofa w nadfiolecie*). Przewidywania tej teorii, wg. której widma emisyjne, $\mathcal{E}(\nu, T)$, powinny być monotonicznie rosnącymi funkcjami częstości, były też niezgodne z:

- i. empirycznym *prawem Wiena*, zgodnie z którym funkcja $\mathcal{E}(\nu, T)$ ma maksimum, którego położenie zależy liniowo od temperatury:

$$\nu_{max} \propto T, \quad (4.178)$$

- i. oraz z *prawem Stefana-Boltzmann*a, według którego całkowita zdolność emisyjna ciała zależy od temperatury jak

$$\mathcal{E}(T) = \int_0^\infty \mathcal{E}(\nu, T) d\nu \propto T^4. \quad (4.179)$$

Teorię, która poprawnie opisywała własności promieniowania cieplnego podał *Max Planck* (1900 r.), który zauważył, że teoretyczny opis zgodny z doświadczeniem uzyskuje się przy założeniu, że oscylatory wytwarzające promieniowanie elektromagnetyczne mogą przyjmować tylko pewne wybrane stany energetyczne, a emitowane przez nie promieniowanie może być wysyłane tylko w określonych porcjach. Innymi słowy, klasyczne oscylatory z teorii Rayleigha-Jeansa zastąpił on oscylatorami kwantowymi. W ten sposób, na ponad ćwierć wieku przed sformułowaniem równania Schrödingera (1926 r.), Planck przewidział jego rozwiązanie dla oscylatora harmonicznego.

Wyniki uzyskane przez Plancka miały ogromny wpływ na powstanie mechaniki kwantowej. Teoria promieniowania cieplnego zaproponowana przez Plancka bardzo dobrze zgadzała się z wynikami eksperymentu, jednak konieczne było wprowadzenie

w ramach tej teorii kwantowania energii. *Kwantowanie to odnosiło się jednak tylko do energii fal elektromagnetycznych.* Wyobrażano sobie, że fale takie mają postać *fal stojących*, które nazywano modami ³⁶. Jak wiemy, dalsze badania istoty promieniowania elektromagnetycznego ³⁷ wykazały, że może ono być traktowane jako *strumień cząstek - fotonów*. W dalszej części tego rozdziału, omówimy własności promieniowania cieplnego, wykorzystując to tego celu metody fizyki statystycznej i taktując promieniowanie jako gaz fotonów.

4.8.2. Rozkład Plancka

Fotony są bozonami o spinie $s = 1$. W stanie równowagi, niezależnie od warunków zewnętrznych, ich liczba nie jest ustalona (jest zmienną dynamiczną), dlatego przyjmuje się, że potencjał chemiczny fotonów ³⁸ jest równy zero, $\mu = 0$. Funkcja gęstości stanów, $g(\varepsilon)$, określająca liczbę stanów fotonów w przedziale energii $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ wynosi (zob. Przykład 4.15, str. 110):

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = A\varepsilon^2d\varepsilon, \quad (4.180)$$

gdzie

$$A = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3}. \quad (4.181)$$

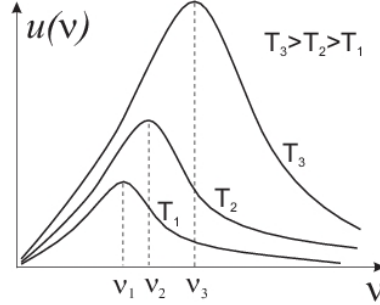
Korzystając z rozkładu Bosego-Einsteina, który opisuje średnią liczbę bozonów, $\langle N_b \rangle$ (4.177) (str. 119) w pojedynczym stanie kwantowym o energii ε można obliczyć średnią liczbę bozonów o energii z zadanego przedziału. Liczba ta wynosi:

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = \langle N_b \rangle g(\varepsilon)d\varepsilon = A \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{(e^{\beta\varepsilon} - 1)}, \quad (4.182)$$

³⁶o teorii Rayleigha-Jeansa i teorii Plancka można przeczytać w podręczniku *Podstawy Fizyki*, W. Bogusz, J. Garbarczyk, F. Krok, Oficyna Wydawnicza PW;

³⁷m.in. zjawisko fotoelektryczne (1905), efekt Comptona (1923);

³⁸wynika to między innymi stąd, że w stanie równowagi pochodne odpowiednich potencjałów termodynamicznych gazu fotonowego są równe zero: $\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E,V} = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T,V} = 0$, zob. równ. (2.7) i (2.26);



Rysunek 4.6. Rozkład Plancka dla kilku wartości temperatury.

Następnie, podstawiając w ostatnim wyrażeniu $\varepsilon = h\nu$ dostajemy liczbę fotonów z zadanego przedziału częstości $(\nu, \nu + d\nu)$:

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}. \quad (4.183)$$

W końcu, korzystając z zależności (4.183), łatwo dostajemy całkowitą energię promieniowania związanego z fotonami o częstościach z zadanego przedziału:

$$E(\nu, T)d\nu = h\nu N(\nu) d\nu = \frac{8\pi hV}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}. \quad (4.184)$$

Dzieląc ostatnie wyrażenie przez objętość, V , uzyskujemy gęstość energii promieniowania

$$u(\nu, T) = \frac{E(\nu, T)}{V} \equiv \mathcal{E}(\nu, T), \quad (4.185)$$

która jest równoważna widmowej zdolności emisyjnej ciała o temperaturze T :

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}. \quad (4.186)$$

Wyrażenie (4.186) nosi nazwę rozkładu Plancka. Na rysunku 4.6 przedstawiono wykres tego rozkładu dla kilku różnych wartości temperatury gazu fotonowego.

Warto wiedzieć, że kosmiczne promieniowanie tła, będące pozostałością po Wielkim Wybuchu, spełnia zależność (4.186) dla $T \simeq 2.73\text{K}$ lepiej, niż jakikolwiek układ badany w laboratorium.

4.8.3. Prawo przesunięć Wiena

Zgodnie z empirycznym prawem Wiena, wraz ze wzrostem temperatury, maksimum zdolności emisyjnej ciał stałych $\mathcal{E}(\nu, T)$ przesuwa się w stronę wysokich częstości (zob. rys. 4.6).

Położenie maksimum rozkładu $u(\nu, T)$ dostajemy różniczkując go po częstościach ν , a następnie przyrównując otrzymaną pochodną do zera, tj.

$$\frac{d u(\nu)}{d\nu} = 3\nu^2(e^{\beta h\nu} - 1) - \nu^3(\beta h e^{\beta h\nu}) = 0. \quad (4.187)$$

Podstawiając w ostatnim wyrażeniu

$$x = \beta h\nu, \quad (4.188)$$

dostajemy proste równanie

$$(3 - x)e^x = 3, \quad (4.189)$$

którego przybliżonym (dla $e^x \simeq 1 + x$) rozwiązaniem jest $x \simeq 2$. Wstawiając ten wynik do równ. (4.188) otrzymujemy znaną z doświadczenia zależność:

$$\nu_{max} \simeq \frac{2k_B T}{h} \propto T. \quad (4.190)$$

4.8.4. Prawo Stefana-Boltzmann

Empiryczne prawo Stefana-Boltzmann stwierdza, że całkowita zdolność emisyjna ciała zależy potęgowo od temperatury: $\mathcal{E}(T) \propto T^4$. Ponieważ zdolność emisyjna jest równoważna gęstości energii promieniowania elektromagnetycznego, prawo to oznacza, że również całkowita energia gazu $E(T)$ spełnia podobną zależność.

Całkowitą energię gazu fotonów można wyznaczyć wykonując poniższe całkowanie:

$$E(T) = \int_0^\infty \varepsilon \langle N_b \rangle g(\varepsilon) d\varepsilon = A \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon. \quad (4.191)$$

Korzystając w powyższym wyrażeniu z wyniku całki specjalnej: $\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$, dostajemy szukaną zależność:

$$E(T) \propto T^4. \quad (4.192)$$

4.8.5. Równanie stanu gazu fotonowego

Równanie stanu dla gazu fotonowego wyprowadzimy korzystając z definicji wielkiego potencjału termodynamicznego w wielkim rozkładzie kanonicznym (4.147) (str. 112):

$$pV = k_B T \ln \Xi. \quad (4.193)$$

W tym celu należy wyznaczyć logarytm wielkiej sumy statystycznej, $\ln \Xi$, badanego gazu. Zakładając, że fotony w gazie są niezależne i wykorzystując cechę multiplikatywności dostajemy:

$$\ln \Xi = \ln \prod_b \Xi_b = \sum_b \ln \Xi_b, \quad (4.194)$$

gdzie iloczyn (odpowiednio suma) po b odnosi się do wszystkich, pojedynczych bozonów w gazie, dla których (każdego z osobna) wielka suma statystyczna jest dana równ. (4.176), str. 119. Następnie, korzystając z funkcji gęstości stanów:

$$g(\varepsilon) = A\varepsilon^2, \quad \text{por. z równ. (4.180),} \quad (4.195)$$

równ. (4.194) można przedstawić w postaci:

$$\ln \Xi = - \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.196)$$

$$= - \left[\ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \frac{A\varepsilon^3}{3} \right]_0^\infty + \frac{A}{3} \beta \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \quad (4.197)$$

$$= \frac{\beta}{3} \int_0^\infty \varepsilon \langle N_b \rangle g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\beta}{3} E(T), \quad (4.198)$$

gdzie $E(T)$ (4.191) jest całkowitą energią badanego gazu.

W końcu, wstawiając równ. (4.198) do (4.193) dostajemy szukane równanie stanu:

$$pV = \frac{E}{3}. \quad (4.199)$$

4.9. Model Isinga

4.10. Pytania kontrolne

1. O czym mówi hipoteza ergodyczna?
2. Co to jest rozkład mikrokanoniczny i do opisu własności jakich układów się go wykorzystuje?
3. Podaj i omów wzór Boltzmanna.
4. Co to jest zespół kanoniczny? Podaj wzór na rozkład kanoniczny opisujący prawdopodobieństwo mikrostanu w tym zespole.
5. Wyprowadź wzór na średnią energię w rozkładzie kanonicznym.
6. Co to znaczy, że suma statystyczna ma cechę miltiplikatywności?
7. Co opisuje rozkład Boltzmanna, a co rozkład Maxwella?
8. Co opisuje funkcja gęstości stanów? Podaj przykłady takiej funkcji.
9. Podaj wzór na rozkład prawdopodobieństwa mikrostanów w zespole wielkim kanonicznym. Do opisu jakich układów stosuje się ten rozkład.
10. Pokaż, że wzór opisujący średnią liczbę cząstek w zespole wielkim kanonicznym ma postać: $\langle N \rangle = \sum_{\Omega} N(\Omega) P(\Omega) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$.
11. Co to jest rozkład Fermiego-Diraca. Podaj wzór i omów własności tego rozkładu.
12. Co to jest rozkład Bosego-Einsteina. Podaj wzór i omów własności tego rozkładu.
13. Co opisuje funkcja $\mathcal{E}(\nu, T)$ nazywana widmową zdolnością emisyjną ciała?
14. Co opisuje rozkład Plancka? Podaj wzór i naszkicuj rysunek.

15. Podaj (i jeśli potrafisz wyprowadź) równanie stanów dla gazu fotonów. Czy równanie to różni się od równania stanu dla klasycznego gazu doskonałego?

4.11. Przykładowe zadania

1. Klasyczny gaz doskonały złożony z N cząstek został umieszczony w sześciennym naczyniu o objętości $V = L^3$. Wyznacz średnią energię gazu. Załóż, że badany gaz może wymieniać energię z otoczeniem o temperaturze T .
2. N niezależnych i rozróżnialnych momentów magnetycznych (prosty model paramagnetyka) ma temperaturę T . Ile wynosi średnia magnetyzacja tego układu.
3. Wyznacz średnią energię układu złożonego z 3 rozróżnialnych i niezależnych cząstek, z których każda może przebywać w jednym z dwóch stanów, o energiach równych: $0, 2\varepsilon$. Temperatura T układu jest stała i znana.
4. Wyznacz średnią energię układu złożonego z 2 rozróżnialnych i niezależnych cząstek, z których każda może przebywać w jednym z trzech stanów, o energiach równych: $0, \varepsilon$ i 2ε . Załóż, że temperatura układu jest stała i równa T .
5. Zbadaj układ złożony z trzech fermionów będących w kontakcie z otoczeniem o temperaturze T . Załóż, że każdy fermion może przebywać w jednym z czterech stanów kwantowych o energiach równych a, b, c oraz d . Wypisz wszystkie mikrostanu układu. Wyznacz jego sumę statystyczną. Oblicz średnią energię i średnią liczbę fermionów w stanie o energii a .
6. Rozważ układ składający się z dwóch bozonów i będący w kontakcie z otoczeniem o temperaturze T . Załóż, że bozony mogą przebywać trzech stanach o energiach równych $0, a, 2a$. Wypisz wszystkie mikrostanu układu, oblicz średnią liczbę bozonów w stanie o energii a . Oblicz średnią energię tego układu w temperaturze T .

7. Rozważ układ N niezależnych i rozróżnialnych cząstek, z których każda może przebywać w jednym z dwóch mikrostanów o energiach: $\pm\varepsilon$. Oblicz średnią energię tego układu w temperaturze T . Czy rozwiązanie zadania zmieni się gdy będziemy rozważać układ cząstek nierozróżnialnych?
8. Wyznacz średnią liczbę cząstek w układzie otwartym o stałej temperaturze T i potencjale chemicznym μ . Przyjmij, że każda cząstka w tym układzie ma energię równą ε . Załóż, że cząstki są bozonami, tzn. w układzie może przebywać dowolna liczba cząstek.
9. Wyznacz średnią liczbę cząstek w układzie otwartym o stałej temperaturze T i potencjale chemicznym μ . Przyjmij, że każda cząstka w tym układzie ma energię równą ε . Załóż, że cząstki są fermionami tzn. w układzie może przebywać co najwyżej jedna cząstka.
10. Wyznacz średnią liczbę cząstek zwanych *hermionami* w układzie otwartym o stałej temperaturze T i potencjale chemicznym μ . Przyjmij, że hermiony spełniają tzw. *zasadę Pottera*, która mówi, że w tym układzie mogą przebywać co najwyżej dwie cząstki. Energia pojedynczego hermionu w badanym układzie wynosi ε .