Średnia energia $\langle\varepsilon\rangle$ przypadająca na cząstkę w zespole kanonicznym wynosi

$$\langle\varepsilon\rangle = \sum_{i=1} \varepsilon_i p_i$$

Korzystamy z rozkładu Boltzmanna

$$p_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q}$$

A więc

$$\langle\varepsilon\rangle = \sum_{i=1} \varepsilon_i \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} = \frac{1}{q}\sum_{i=1} \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

$$\frac{d}{d\beta}e^{-\beta\varepsilon_i} = -\varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

$$\downarrow$$

$$-\frac{d}{d\beta}e^{-\beta\varepsilon_i} = \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

W związku z tym

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{q}\sum_{i=1} -\frac{d}{d\beta}e^{-\beta\varepsilon_i} = -\frac{1}{q}\frac{d}{d\beta}\sum_{i=1} e^{-\beta\varepsilon_i} = -\frac{1}{q}\frac{dq}{d\beta} = -\frac{dlnq}{d\beta}$$

Ponieważ

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{E}{N}$$

$$\downarrow$$

$$E = N\langle\varepsilon\rangle = -N\frac{dlnq}{d\beta} = -\frac{d}{d\beta}Nlnq = -\frac{d}{d\beta}lnq^N = -\frac{dlnQ}{d\beta}$$

Oczywiście **energię całkowitą** E układu możemy zapisać używając temperatury:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \;\rightarrow\; \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} \;\rightarrow\; d\beta = -\frac{dT}{k_B T^2}$$

A więc

$$E = -\frac{dlnQ}{-\frac{dT}{k_B T^2}} = k_B T^2 \frac{dlnQ}{dT}$$

$$E = k_B T^2 \frac{dlnQ}{dT}$$

Energia całkowita E jest funkcją temperatury. A więc możemy wyznaczyć jej pochodną względem temperatury T (pochodna ta ze względów historycznych jest nazywana **pojemnością cieplną** C, ang. *heat capacity*):

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{d}{dT}\left(k_B T^2 \cdot \frac{dlnQ}{dT}\right) = 2k_B T \frac{dlnQ}{dT} + k_B T^2 \frac{d^2 lnQ}{dT^2}$$

Pojemność cieplna C jest wielkością **ekstensywną**, co oznacza, że jej wartość w danych warunkach jest proporcjonalna do wielkości układu fizycznego. Przed rozwojem nowoczesnej termodynamiki uważano, że ciepło jest płynem (który nazywano kalorią). Uważano, że ciała są w stanie utrzymać pewną ilość tego płynu - stąd termin: pojemność cieplna.

~~~~~~

Identyczny wynik otrzymamy korzystając z równania:

$$E = -\frac{dlnQ}{d\beta}$$

$$\downarrow$$

$$C = \frac{dE}{dT} = -\frac{d}{dT}\frac{d}{d\beta} lnQ = -\frac{d}{d\beta}\frac{dlnQ}{dT}$$
~~~~~~

Wiemy już, że

$$d\beta = -\frac{dT}{k_B T^2}$$

A więc

$$C = -\frac{d}{-\frac{dT}{k_B T^2}}\frac{dlnQ}{dT} = \frac{d}{dT}\left(k_B T^2 \cdot \frac{dlnQ}{dT}\right) = 2k_B T\frac{dlnQ}{dT} + k_B T^2 \frac{d^2 lnQ}{dT^2}$$

~~~~~~

Uwaga! Wielkości **intensywne** nie są proporcjonalne do wielkości układu fizycznego. Czy jesteś w stanie podać przykłady wielkości intensywnych?

Problem Kanoniczna suma statystyczna Q układu fizycznego spełnia zależność: $lnQ = aT^4V$, gdzie a oznacza stałą, T temperaturę a V objętość. Proszę wyznaczyć pojemność cieplną C.

Wiemy, że pojemność cieplna C układu jest pochodną cząstkową energii wewnętrznej E układu względem temperatury T, a więc w pierwszej kolejności należy wyznaczyć energię wewnętrzną układu.

$$\frac{dlnQ}{dT} = \frac{d}{dT}(aT^4V) = 4aT^3V$$

$$E = k_B T^2 \frac{dlnQ}{dT} = k_B T^2 4aT^3V = 4ak_B T^5 V$$

Teraz korzystamy z definicji pojemności cieplnej C:

$$C = \frac{dE}{dT} = 20ak_B T^4 V$$

Już wiemy, że w termodynamice statystycznej **energia całkowita** E układu wynosi:
~~~~~~

$$E = k_B T^2 \frac{dlnQ}{dT}$$

Powracamy do definicji **energii swobodnej** F

$$F = -k_B T lnQ \quad \rightarrow \quad lnQ = -\frac{F}{k_B T}$$

A więc

$$E = k_B T^2 \frac{d}{dT}\left(-\frac{F}{k_B T}\right) = -T^2 \frac{d}{dT}\left(\frac{F}{T}\right) = -T^2 \frac{\left(\frac{dF}{dT}T - F\right)}{T^2} = -\frac{dF}{dT}T + F$$

$$\downarrow$$

$$F = E + \frac{dF}{dT}T$$

Porównajmy otrzymany wynik z podstawowym równaniem termodynamiki statystycznej:

$$F = E - ST$$

Powyższe równania są identyczne jedynie wtedy gdy:

$$S = -\frac{dF}{dT}$$

Wiemy, że energia swobodna F dana jest równaniem:

$$F = -k_B T lnQ$$

$$S = -\frac{dF}{dT} = -\frac{d}{dT}(-k_B T lnQ) = \frac{d}{dT}(k_B T \cdot lnQ)$$

$$S = k_B lnQ + k_B T \frac{dlnQ}{dT}$$

Obliczmy ile wynosi pochodna cząstkowa entropii S względem temperatury T.

$$\frac{dS}{dT} = \frac{d}{dT}\ (k_B lnQ) + \frac{d}{dT}\left(k_B T \frac{dlnQ}{dT}\right)$$

$$\frac{dS}{dT} = k_B \frac{dlnQ}{dT} + k_B \frac{dlnQ}{dT} + k_B T \frac{d^2 lnQ}{dT^2} = 2k_B \frac{dlnQ}{dT} + k_B T \frac{d^2 lnQ}{dT^2}$$

Otrzymane równanie mnożymy obustronnie (lewostronnie) przez temperaturę T:

$$T \frac{dS}{dT} = 2k_B T \frac{dlnQ}{dT} + k_B T^2 \frac{d^2 lnQ}{dT^2}$$

Prawa strona powyższego równania stanowi definicję pojemności cieplnej C! Związek między entropią S a pojemnością cieplną C układu jest więc następujący:

$$C = T \frac{dS}{dT} = T \frac{d}{dT}\left(-\frac{dF}{dT}\right) = -T \frac{d^2 F}{dT^2}$$