Problem Każdy z poziomów energetycznych pewnego układu został przesunięty o pewną stałą wartość $c > 0$ (tzn. $\varepsilon_i \to \varepsilon_i + c$). Proszę zbadać jaki ma to wpływ na kanoniczną sumę statystyczną Q, energię swobodną F oraz entropię S układu.

Cząsteczkowa suma statystyczna q_0 dla układu niezaburzonego wynosi:

$$q_0 = \sum_{i=1} e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Po wprowadzeniu zaburzenia

$$q = \sum_{i=1} e^{-\beta(\varepsilon_i+c)} = \sum_{i=1} e^{-\beta\varepsilon_i-\beta c} = \sum_{i=1} e^{-\beta\varepsilon_i} e^{-\beta c} = e^{-\beta c} \sum_{i=1} e^{-\beta\varepsilon_i} = e^{-\beta c} q_0$$

Kanoniczna suma statystyczna Q zaburzonego układu wynosi

$$Q = q^N = \left(e^{-\beta c} q_0\right)^N = e^{-\beta cN} {q_0}^N = e^{-\beta cN} Q_0$$

$$lnQ = ln\left(e^{-\beta cN} Q_0\right) = lne^{-\beta cN} + lnQ_0 = -\beta cN + lnQ_0$$

A więc energia swobodna zaburzonego układu wynosi

$$F = -k_B T lnQ = -k_B T(-\beta cN + lnQ_0) = k_B T\beta cN - k_B T lnQ_0$$

Ponieważ

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$F = cN - k_B T lnQ_0 = cN + (-k_B T lnQ_0) = cN + F_0 = F_0 + cN$$

Obliczmy wpływ zaburzenia na entropię S układu:

$$S = -\frac{dF}{dT} = -\frac{d}{dT}(F_0 + cN) = -\frac{dF_0}{dT} = S_0$$

Zaburzenie nie wpływa na wartość entropii układu!

Problem W układzie zamkniętym znajduje się N identycznych ale rozróżnialnych cząstek punktowych, które mogą obsadzać dwa poziomy energetyczne (układ dwupoziomowy) o energiach $\varepsilon_1 = 0$ (stan podstawowy) i $\varepsilon > 0$ (stan wzbudzony). Układ znajduje się w stałej temperaturze T. Ile wynosi średnia energia $\langle \varepsilon \rangle$ przypadająca na pojedynczą cząstkę? Proszę rozpatrzeć przypadek nisko- $(T \to 0)$ i wysokotemperaturowy $(T \to \infty)$. Ile wynosi energia całkowita E układu? Ile wynosi pojemność cieplna C? Ile wynosi molowa pojemność cieplna dla $\varepsilon = 1$? Ile wynosi energia swobodna F Helmholtza?

Średnia energia $\langle \varepsilon \rangle$ przypadająca na cząstkę 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

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

Cząsteczkowa suma statystyczna q rozważanego układu wynosi

$$q = \sum_{i=1} e^{-\beta\varepsilon_i} = e^0 + e^{-\beta\varepsilon} = 1 + e^{-\beta\varepsilon} \;\; \rightarrow \;\; Q = \left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right)^N$$

W związku z tym

$$\frac{dq}{d\beta} = \frac{d}{d\beta}\left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right) = -\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}$$

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{1}{q}\frac{dq}{d\beta} = -\left(\frac{1}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}\right) \cdot -\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \cdot \left(\frac{e^{\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon}}\right) = \frac{\varepsilon e^0}{e^{\beta\varepsilon} + e^0} = \frac{\varepsilon}{1 + e^{\beta\varepsilon}}$$

Wiemy że

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Dla $T \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \infty$ i $\langle\varepsilon\rangle \rightarrow 0$ (energia stanu podstawowego układu).

Dla $T \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow 0$ i $\langle\varepsilon\rangle \rightarrow \varepsilon/2$ (średnia arytmetyczna poziomów energetycznych układu).

Energia całkowita układu stanowi iloczyn: $E = N\langle\varepsilon\rangle$. A więc

$$E = \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\beta\varepsilon}}$$

Pojemność cieplna C stanowi pochodną energii całkowitej układu względem temperatury:

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{dT} = \frac{d\beta}{dT} \cdot \frac{dE}{d\beta}$$

$$\frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} = -\left(\frac{1}{k_B T}\right) \cdot \frac{1}{T} = -\beta \cdot \frac{1}{T} = -\beta \cdot k_B \beta = -k_B \beta^2$$

A więc

$$C = -k_B \beta^2 \frac{dE}{d\beta}$$

$$\frac{dE}{d\beta} = \frac{d}{d\beta}\left(\frac{N\varepsilon}{1 + e^{\beta\varepsilon}}\right) = N\varepsilon \frac{d}{d\beta}\left(\frac{1}{1 + e^{\beta\varepsilon}}\right) = \frac{N\varepsilon\left(-\varepsilon e^{\beta\varepsilon}\right)}{(1 + e^{\beta\varepsilon})^2} = -\frac{N\varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon}}{(1 + e^{\beta\varepsilon})^2}$$

Ostatecznie

$$C = \frac{k_B \beta^2 N \varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon}}{(1 + e^{\beta\varepsilon})^2}$$

Dla jednego mola ($n = 1$) cząstek $N = N_A$

$$C = \frac{k_B \beta^2 N_A \varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon}}{(1 + e^{\beta\varepsilon})^2} = \frac{k_B N_A \beta^2 \varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon}}{(1 + e^{\beta\varepsilon})^2} = \frac{R\beta^2 \varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon}}{(1 + e^{\beta\varepsilon})^2}$$

Molowa pojemność cieplna dla $\varepsilon = 1$ wynosi

$$C = \frac{R\beta^2 e^{\beta}}{(1 + e^{\beta})^2} = Rf(\beta) \geq 0$$

Jak wygląda wykres funkcji $f(\beta)$? Ile wynosi $\lim_{\beta\to 0} f(\beta)$ oraz $\lim_{\beta\to\infty} f(\beta)$?

$$\lim_{\beta\to 0} f(\beta) = \lim_{\beta\to 0} \frac{\beta^2 e^\beta}{(1+e^\beta)^2} = 0$$

$$\lim_{\beta\to\infty} f(\beta) = \lim_{\beta\to\infty} \frac{\beta^2 e^\beta}{(1+e^\beta)^2} = \left[\frac{\infty}{\infty}\right] = \lim_{\beta\to\infty} \frac{2\beta e^\beta + \beta^2 e^\beta}{2(1+e^\beta)e^\beta} = \lim_{\beta\to\infty} \frac{e^\beta(2\beta+\beta^2)}{2(1+e^\beta)e^\beta} =$$

$$\lim_{\beta\to\infty} \frac{2\beta+\beta^2}{2(1+e^\beta)} = \left[\frac{\infty}{\infty}\right] = \lim_{\beta\to\infty} \frac{2+2\beta}{2e^\beta} = \lim_{\beta\to\infty} \frac{2(1+\beta)}{2e^\beta} = \lim_{\beta\to\infty} \frac{1+\beta}{e^\beta} = \left[\frac{\infty}{\infty}\right] = \lim_{\beta\to\infty} \frac{1}{e^\beta} = 0$$

W przypadku $\lim_{\beta\to\infty} f(\beta)$ aż trzykrotnie zastosowano twierdzenie de l'Hospitala! Ponieważ $f(\beta) \geq 0$ oraz $\lim_{\beta\to 0} f(\beta) = \lim_{\beta\to\infty} f(\beta)$ możemy spodziewać się, że funkcja $f(\beta)$ opisująca molową pojemność cieplną rozważanego układu posiada maksimum, tzw. **anomalia Schottky'ego**.

Energia swobodna F Helmholtza jest zdefiniowana równaniem:

$$F = -\frac{1}{\beta} lnQ = -\frac{1}{\beta} ln\left(1+e^{-\beta\varepsilon}\right)^N = -\frac{N}{\beta} ln\left(1+e^{-\beta\varepsilon}\right)$$

Problem W układzie zamkniętym znajduje się N identycznych ale rozróżnialnych cząstek punktowych, które mogą obsadzać dwa poziomy energetyczne (układ dwupoziomowy) o energiach $\varepsilon_1 = -\varepsilon$ (stan podstawowy) i $\varepsilon_2 = +\varepsilon$ (stan wzbudzony). Ile wynosi energia całkowita E układu?

Wiemy, że

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{1}{q}\frac{dq}{d\beta}$$

Cząsteczkowa suma statystyczna q rozważanego układu wynosi

$$q = \sum_{i=1} e^{-\beta\varepsilon_i} = e^{-\beta(-\varepsilon)} + e^{-\beta\varepsilon} = e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}$$

W związku z tym

$$\frac{dq}{d\beta} = \frac{d}{d\beta}\left(e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}\right) = \varepsilon e^{\beta\varepsilon} - \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} = -\varepsilon\left(e^{-\beta\varepsilon} - e^{\beta\varepsilon}\right)$$

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{1}{q}\frac{dq}{d\beta} = \varepsilon\left(\frac{e^{-\beta\varepsilon} - e^{\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}}\right)$$

Energia całkowita układu stanowi iloczyn: $E = N\langle\varepsilon\rangle$. A więc

$$E = N\varepsilon\left(\frac{e^{-\beta\varepsilon} - e^{\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}}\right)$$