СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Задачи и упражнения 8

1. Спектр энергии молекулы состоит из 3 уровней с энергиями $E_0 = 0, E_1 = \varepsilon$ и $E_2 = 10\varepsilon$. Определить при каких температурах практически только первые два уровня будут заселенными. Определить среднюю энергию молекулы при температуре T. Найти вклад каждого из уровней энергии в удельную теплоемкость C_V и вычислить эту теплоемкость.

2. Рассмотрим систему атомов со спином $s = 1$ помещенную на двойную решетку так, что атомы не взаимодействуют друг с другом а энергия каждого атома, в зависимости от ориентации его спина, может принимать 3 равновероятных значения: $\varepsilon = -1, 0, 1$. Вычислить среднюю энергию системы $\langle E \rangle$ и среднеквадратичную энергию $\langle E^2 \rangle$.

3. Спиновая цепочка в магнитном поле (Модель Изинга в 1d).
Энергетический уровень основного состояния частицы со спином $s = 1/2$ и магнитным моментом μ во внешнем магнитном поле H расщепляется на два подуровня с энергиями $-\mu H$ и μH соответственно. Система, состоящая из N таких частиц находится во внешнем магнитном поле при постоянной температуре T. Определить внутреннюю энергию, энтропию, удельную теплоемкость и полный магнитный момент системы.

4. Разреженный газ находится в сосуде объемом V при давлении P. Полагая что молекулы газа характеризуются максвелловским распределением по скоростям, вычислить скорость истечения газа в вакуум из небольшого отверстия площадью S.

5. Атомы одноатомного разреженного газа могут находится или же в основном состоянии с энергией $\varepsilon_0 = 0$, или в возбужденном состоянии с энергией ε. Степень вырождения основного состояния равна g_1, степень вырождения возбужденного состояния равна g_2. Найти удельную теплоемкость газа.

Решения

1. (i) Поскольку энергия первого уровня равна нулю (основное состояние), то $\exp(-\varepsilon_0/k_BT) = 1$. Предположим что в системе имеется N частиц причем $N = N_1 + N_2 + N_3$, где N_1, N_2, N_3 - число частиц находящихся соответственно на первом, втором и третьем уровне. Очевидно что

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\varepsilon}{k_BT}}; \qquad \frac{N_3}{N_1} = e^{-\frac{10\varepsilon}{k_BT}}$$

Следовательно,

$$N_3 = \frac{N}{1 + e^{\frac{9\varepsilon}{k_BT}} + e^{\frac{10\varepsilon}{k_BT}}}$$

Третий уровень не занят если $N_3 < 1$, то есть критическая температура определяется из условия

$$1 = \frac{N}{1 + e^{\frac{9\varepsilon}{k_BT_c}} + e^{\frac{10\varepsilon}{k_BT_c}}}$$

Если $N \gg 1$, то $T_c \approx \frac{10\varepsilon}{k_B \ln N}$.

(ii) Средняя энергия приходящаяся на одну молекулу равна

$$E_1 = \frac{\varepsilon(e^{-\frac{\varepsilon}{k_BT}} + 10e^{-\frac{10\varepsilon}{k_BT}})}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_BT}} + e^{-10\frac{\varepsilon}{k_BT}}}$$

поскольку статсумма $Z_1 = 1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_BT}} + e^{-10\frac{\varepsilon}{k_BT}}$. Тогда теплоемкость системы состоящей из N молекул есть

$$C_V = \frac{\partial(NE_1)}{\partial T} = -Nk_B\beta^2\frac{\partial E}{\partial \beta} = Nk_B\beta^2\varepsilon^2\frac{e^{-\beta\varepsilon} + 100e^{-10\beta\varepsilon} + 81e^{-11\beta\varepsilon}}{(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-10\beta\varepsilon})^2}$$

При высоких температурах $k_BT \gg \varepsilon$, то есть

$$C_v \approx \frac{182}{9}Nk_B\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)^2 \sim T^{-2}$$

При низких температурах $k_BT \ll \varepsilon$, то есть

$$C_v \approx Nk_B\varepsilon^2\frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_BT}}}{k_B^2T^2}$$

2. Статсумма одного атома равна $Z_1 = 1 + e^{\beta} + e^{-\beta}$, его средняя энергия есть

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{Z_1}\left(0 \cdot e^0 + (-1) \cdot e^{\beta} + 1 \cdot e^{-\beta}\right) = \frac{e^{-\beta} - e^{\beta}}{1 + e^{\beta} + e^{-\beta}}$$

Среднеквадратичная энергия атома равна

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{1}{Z_1}\left(0^2 \cdot e^0 + (-1)^2 \cdot e^{\beta} + 1^2 \cdot e^{-\beta}\right) = \frac{e^{-\beta} + e^{\beta}}{1 + e^{\beta} + e^{-\beta}}$$

Поскольку мы рассматриваем двойную решетку, то

$$\langle E \rangle = \langle \varepsilon_1 \rangle + \langle \varepsilon_2 \rangle = 2\frac{e^{-\beta} - e^{\beta}}{1 + e^{\beta} + e^{-\beta}}$$

и

$$\langle E^2 \rangle = \langle (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2 \rangle = (\langle \varepsilon_1 \rangle)^2 + (\langle \varepsilon_2 \rangle)^2 + \langle 2\varepsilon_1\varepsilon_2 \rangle$$

Так как $\langle \varepsilon_1\varepsilon_2 \rangle = \langle \varepsilon_1 \rangle \langle \varepsilon_2 \rangle$, то

$$\langle E^2 \rangle = 2\frac{e^{2\beta + e^{-2\beta} + e^{\beta} + e^{-\beta}}}{(1 + e^{\beta} + e^{-\beta})^2}$$

3. Статистическая сумма одной частицы равна

$$Z_1 = e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H} = 2\cosh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$$

Следовательно статсумма N невзаимодействующих частиц есть

$$Z = Z_1^N = \left[2\cosh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)\right]^N$$

Тогда свободная энергия равна

$$F = -N k_B T \ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)\right]$$

откуда получаем выражение для энтропии системы:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B\left\{\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)\right] - \frac{\mu H}{k_B T}\,\mathrm{th}\,\frac{\mu H}{k_B T}\right\}$$

Следовательно, внутренняя энергия есть

$$E = F + TS = -N\mu H\,\mathrm{th}\,\frac{\mu H}{k_B T}$$

Полный магнитный момент системы определяется как производная от свободной энергии по величине магнитного поля, индуцирующего этот момент (не путайте магнитный момент атома с химпотенциалом, также обозначаемым как μ!):

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = N\langle\mu\rangle = N\frac{1}{Z}(\mu e^{\beta\mu H} - \mu e^{-\beta\mu H}) = N\mu\frac{e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}} = N\mu \operatorname{th}\frac{\mu H}{k_B T}$$

и легко видеть что $E = -MH$.

Теплоемкость системы равна

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H = \frac{Nk_B\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)^2}{\cosh^2\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)}$$

Заметим, что внутреннюю энергию можно сразу вычислить по формуле $E = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}$.

Вероятность того, что какой-то спин имеет ориентацию $s = \pm 1$ определяется как

$$P_s = \frac{e^{\beta\mu s H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}}; \qquad P_\uparrow + P_\downarrow = 1$$

и средняя поляризация есть

$$\langle s\rangle = P_\uparrow - P_\downarrow = \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$$

В высокотемпературном пределе $T \gg \mu H/k_B$ обе ориентации спина равновероятны:

$$P_s \approx \frac{1}{2}\left(1 + \frac{s\mu H}{k_B T}\right)$$

В низкотемпературном пределе $T \ll \mu H/k_B$ и

$$P_\uparrow \approx 1 - e^{-2\mu H/k_B T}$$

Важной характеристикой системы является изотермическая магнитная восприимчивсть, определяемая как

$$\chi = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{\mu^2}{k_B T}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$$

Замечание: Вычисленная нами энергия $E = -HM$ не является обычной термодинамической энергией системы, более того, последняя величина для данной системы равна 0! Действительно, средняя энергия системы может быть получена из свободной энергии двойным преобразованием Лежандра:

$$\mathcal{E}(S, T, M) = F(T, N, H) + TS + HM$$

Учитывая выведенную выше формулу для энтропии, легко видеть что $\mathcal{E} = 0$ - спины не взаимодействуют.

4. Поскольку газ вытекает в вакуум, поток частиц снаружи внутрь сосуда отсутствует и число молекул, вылетающих из отверстия за время δt равно

$$-\delta N = \sum_{v_x>0} n f(\mathbf{v}) S v_x \delta t$$

где знак минус соответствует тому, что молекулы покидают сосуд и число молекул пересекших площадку S определяется как число молекул в косом цилиндре, имеющем основание S и образующую $v\delta t$. Здесь $f(\mathbf{v})$ - функция распределения Максвелла по скоростям и n- плотность молекул газа. Следовательно, скорость с которой газ вытекает из отверстия равна

$$\begin{aligned}
-\frac{\delta N}{\delta t} =& Sn\int_0^\infty dv_x f(\mathbf{v})\int_{-\infty}^\infty dv_y\int_{-\infty}^\infty dv_z = Sn\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{1/2}\int_0^\infty v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}}dv_x \\
=& Sn\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{1/2}\int_0^\infty v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}}d(v_x^2/2) = Sn\sqrt{\frac{k_BT}{2\pi m}} = S\sqrt{\frac{nP}{2\pi m}}
\end{aligned}$$

где мы воспользовались тем, что вероятность найти молекулу с компонентой скорости v_x, лежащей в интервале от v до $v+dv$, есть нормированная на единицу функция распределения

$$f(v_x)dv_x = \frac{m}{k_BT}v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}}dv_x$$

и уравнение состояния идеального газа есть $P = nk_BT$.

5. Статсумма атома рассматриваемого газа имеет вид $Z = g_1e^{-0/k_BT} + g_2e^{\varepsilon/k_BT}$. Тогда, используя это выражение и распределение Больцмана, мы можем записать среднюю энергию газа в виде

$$E = \frac{3}{2}k_BT + E_0 + \frac{g_2\varepsilon e^{-\varepsilon/k_BT}}{g_1e^{-0/k_BT} + g_2e^{\varepsilon/k_BT}}$$

где E_0 - энергия диссоциации основного состояния. Следовательно,

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}k_B + \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{g_2\varepsilon}{g_2 + g_1e^{\varepsilon/k_BT}}\right) = \frac{3}{2}k_B + \frac{g_1g_2\varepsilon^2}{k_BT^2}\frac{e^{\beta\varepsilon}}{g_2+g_1e^{\beta\varepsilon}}$$