

Statistisk Mekanik

Ole Witt-Hansen

aug. 2016

Indhold

1. Ækvipartitionsprincippet.....	1
2. Den statistiske mekanik	1
2.1 Generaliserede koordinater	1
3. Gibbs ensemble	3
4. Bestemmelse af et udtryk for sandsynlighedstætheden	5
5. Middelværdier og fluktuationer for tilstandsvariable i Gibb's ensemble	8
5.1 Eulers teorem for en homogen funktion af orden n	9
5.2 Udregning af middelværdien af T og H	9
5.3 Udregning af spredningskvadratet $\sigma^2(T)$	11
5.4 Fluktuationer i den totale energi	12
5.5 Fluktuationerne i de ydre parametre for et system i termodynamisk ligevægt.....	14
6. Bestemmelse af θ som funktion af den absolutte temperatur	15
7. Maxwells hastighedsfordeling	19
8. Perrins forsøg	22
9. Entropien og Helmholtz's frie energi.....	23

Forord

Opgaven for den klassiske statiske mekanik er at give et det teoretiske fundament for termodynamikkens empiriske lovmæssigheder, og gøre os i stand til at beregne tilstandsvariable som fx temperatur T , tryk P , energi E og entropi S , når den mekaniske konstitution af et system er defineret statistisk.

I 1968 fulgte jeg en serie 2. dels forelæsninger over statistisk mekanik, som blev givet af Professor C. Møller på Niels Bohr Institutet i København

Hans noter stammede fra 1962, skrevet på en mekanisk skrivemaskine, hørende til den periode, og forsynet med håndskrevne formler og stregtegninger.

På trods af dette, finder jeg stadig hans formulering af den statistiske mekanik, om end på et relativt højt og stringent teoretisk niveau, mere tilgængelig end fx Landau and Lifshitz's klassiske lærebog.

Min egen formidling af emnet læner sig tungt op ad professor Møllers noter. Nogle dele, som jeg har fundet mindre betydningsfulde er udeladt, mens andre er blevet gennearbejdet for at opnå en lettere forståelse.

Samtidig er den sproglige udformning blevet justeret til en mere moderne tilgang til lærebøger i teoretisk fysik, uden at det skulle svække det teoretiske niveau.

En udvidet udgave på engelsk, men med stort set et samme indhold, findes på min hjemmeside: www.olewitthansen.dk under navnet: Statistical Physics 1.

August 2016

Ole Witt-Hansen

1. Ækvipartitionsprincippet

I den kinetiske molekylteori¹, viser man, hvad angår ideale gasser, det såkaldte ækvipartitionsprincip, altså den fundamentale relation, som knytter middelværdien af et molekyles kinetiske energi, sammen med den termodynamiske temperatur T .

$$(1.1) \quad \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$$

m er massen af den atomare partikel, v er hastigheden, k er Boltzmann's konstant $k = 1.372 \cdot 10^{-16} \text{ J/K}$, og T er den absolutte temperatur.

Denne ligning gælder for en én-atomig gas. Mere generelt gælder der,

$$(1.2) \quad \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{n}{2}kT$$

Hvor n betegner antallet af frihedsgrader. For en én-atomig gas, har atomet 3 frihedsgrader, idet det kan bevæge sig i tre retninger, (x , y , z). Et to-atomigt molekyle, har foruden de tre rumlige frihedsgrader også én frihedsgrad til vibration og én frihedsgrad til rotation, så antallet af frihedsgrader er 5.

Sammenhængen mellem den termodynamiske temperatur og den middelkinetiske energi af molekylerne, hører til de helt store erkendelsesmæssige landvindinger i den teoretiske fysik, som hovedsagelig tilskrives Ludvig Boltzmann (1844-1906).

Den kinetiske molekylteori giver svar på sammenhængen mellem den kinetiske energi og temperaturen, men giver ikke en tilsvarende forklaring på de øvrige tilstandsvariable i termodynamikken, f.eks. entropi. Den giver heller ikke nogen forklaring på, hvorledes hastighederne er fordelt omkring middelværdien eller fluktuationer i temperatur og rumfang for et system i termodynamisk ligevægt.

For at få et svar på sådanne spørgsmål, er man henvist til den statistiske mekanik.

2. Den statistiske mekanik

Mens den kinetiske molekylteori bygger på Newtons mekanik, så er udgangspunktet for den statistiske mekanik et helt andet, men for at forstå dette, må man først gøre sig nogle indledende betragtninger.

2.1 Generaliserede koordinater

Mens den kinetiske molekylteori bygger på Newtons mekanik, så er udgangspunktet for den statistiske mekanik et helt andet, men for at forstå dette, må man først gøre sig nogle indledende betragtninger.

I den analytiske mekanik i Lagrange og Hamiltons formulering, fastlægger man et fysisk systems mekaniske konstitution ved de generaliserede koordinater $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$, hvor $n = 3N$, hvor så N er antallet af partikler. De generaliserede koordinater kan skrives som funktioner af de sædvanlige koordinater.

¹ Kinetisk molekylteori. www.olewitthansen.dk

$$(2.1) \quad q_i = q_i(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad i = 1 \dots n$$

Eventuelt kan der være nogle bånd på disse koordinater, således at der kun er $n - m$ uafhængige koordinater, hvor m er antallet af sådanne bånd.

Der er en lang tradition for at betegne differentiation med hensyn til tiden med en prik over en variabel: For eksempel $\dot{q} = dq / dt$.

De generaliserede hastigheder skrives: $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dots, \dot{q}_n$. Man anvender ikke noget selvstændigt bogstav for de generaliserede hastigheder. Det gør man derimod for de generaliserede impulser. Impulsen er i almindelige koordinater, som bekendt defineret som produktet af masse og hastighed: $\vec{p} = m\vec{v}$.

I den analytiske mekanik, har man tradition for at skrive den kinetiske energi med bogstavet T (ikke at forveksle med den absolutte temperatur), og den potentielle energi med bogstavet U . I Lagrange og Hamilton formalismen defineres de generaliserede impulser som:

$$(2.2) \quad p_k = \frac{\partial T(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}_k} \quad (T \text{ er den kinetiske energi})$$

og ikke som $m_i \dot{q}_i$, som man måske kunne tro.

Et systems **mekaniske fase** betegner fastlæggelsen af systemets generaliserede impulser og generaliserede koordinater. (Der er tradition for at skrive impulserne først.)

$$(2.2) \quad (p, q) = (p_1, p_2, p_3, \dots, p_n, q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$$

Determinismen i den klassiske fysik kan formuleres på den måde, at hvis et systems mekaniske fase (p_0, q_0) er kendt på et givet tidspunkt t_0 , og hvis de kræfter eller potentialer $U_i(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$, der virker på systemet eller mellem systemets enkelte dele er kendte, så kan man beregne systemets mekaniske fase (p_t, q_t) til ethvert senere tidspunkt.

Den potentielle energi kan også afhænge af nogle ydre parametre: $(a) = a_1, a_2, \dots, a_l$

Herefter skrives den kinetiske og den potentielle energi:

$$(2.3) \quad T = T(p, q) = T(p_1, p_2, p_3, \dots, p_n, q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$$

$$U = U(q, a) = U(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n, a_1, a_2, \dots)$$

Bevægelsesligningerne for et dynamisk system, kan enten opskrives som Lagrange ligningerne eller med Hamilton funktionen, som er det samme som energien, men opskrevet som funktion af den mekaniske fase:

$$(2.4) \quad H(p, q, a) = T(p, q) + U(q, a)$$

Bevægelsesligningerne - Hamiltons kanoniske ligninger er:

$$(2.5) \quad \frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H(p, q, a)}{\partial p_k} \quad \frac{dp_k}{dt} = - \frac{\partial H(p, q, a)}{\partial q_k}$$

Disse ligninger kan godt udledes ud fra Lagrange funktionen og Lagrange ligninger, men udledningen, som sker ved en Legendre transformation er temmelig abstrakt. Den findes dog i den engelske version af den statistiske mekanik ²

Hvis $F=F(p,q,t)$ er en fysisk størrelse, som afhænger af de generaliserede koordinater, kan dens afledede efter tiden skrives som:

$$(2.6) \quad \frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial F}{\partial p_k} \dot{p}_k \right)$$

Hvis man anvender de kanoniske ligninger, får man:

$$(2.7) \quad \frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial F}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_k \{F, H\}_k$$

Det sidste udtryk kaldes for Poisson parentesen. Det ses, at hvis F ikke afhænger eksplicit af tiden, altså hvis $\partial F / \partial t = 0$ så er F en bevægelseskonstant: ($dF / dt = 0$), hvis Poisson parentesen $\{F, H\} = 0$

2.8 Eksempel. Harmonisk oscillator

Lad os betragte et simpelt eksempel, (harmonisk oscillator), hvor en partikel bevæger sig langs en x-akse, med et potential $U(x) = \frac{1}{2}kx^2$. Hamilton funktionen er:

$$H = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

og den generaliserede impuls:

$$p = \frac{\partial T(x, \dot{x})}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$$

Som giver Hamilton funktionen i generaliserede koordinater.

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

De kanoniske ligninger er:

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} = \dot{x} \quad \text{og} \quad \dot{p} = m\ddot{x} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -kx$$

Eller $\dot{x} = v$ og $m\ddot{x} = -kx$

Som ses at være de korrekte bevægelsesligninger for en harmonisk oscillator.

3. Gibbs ensemble

Lad os antage, at vi har et meget stort antal identiske systemer alle i den samme termodynamiske ligevægtstilstand. Et sådan hypotetisk ensemble kaldes et Gibbs ensemble.

² Statistical mechanics 1. www.olewitthansen.dk

Selv om den termodynamiske tilstand er den samme for alle systemerne i ensemblet, kan man ikke slutte overhovedet, at systemerne har den samme mekaniske fase.

Man kan derimod – og det viser sig – godt tale om *sandsynligheden* for at et system befinder sig i et bestemt område Ω af faserummet. Dette skal forstås på den måde, at vi for hvert af systemerne i ensemblet afsætter et punkt i faserummet. Hvis der er N systemer i ensemblet, og N_Ω i området Ω , så definerer man sandsynlighedstætheden (sandsynligheden for at finde et system med en fase beliggende i Ω), som

$$(3.1) \quad P_\Omega = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\Omega}{N}$$

At P_Ω faktisk repræsenterer en sandsynlighed, som har fysisk signifikans, kan vi ikke vide på forhånd, og hvis vi drager konsekvenser, så kan de naturligvis kun bekræftes ved sammenligning med erfaringen fra eksperimenter foretaget i den fysiske virkelighed.

Hvis vi lader Ω skrumpe ind til et infinitesimalt volumen $dV = dpdq$, så definerer vi $P(p, q)dpdq$, som sandsynligheden for at finde et systems fase af i volumen elementet dV .

Sandsynligheden for at finde et system i volumen elementet Ω er så:

$$(3.2) \quad P(\Omega) = \int \int \int \dots \int P(p, q) dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

Hvor integrationen i faserummet udstrækkes over et volumen Ω .

Integralet af sandsynlighedstætheden $P(p, q)$ over hele faserummet, skal – ifølge definitionen af sandsynligheder - normaliseres til 1.

$$(3.3) \quad \int \int \int \dots \int P(p, q) dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1$$

Vi skal også definere en *tæthedsfunktion* $D(p, q)$. Hvis der er N systemer i ensemblet, så er den statistiske tæthed af systemer, der befinder sig i et volumen element dV omkring (p, q) lig med

$$(3.4) \quad D(p, q) = N \cdot P(p, q)$$

Den mekaniske fase af et system $(p, q) = (p_1, p_2, p_3, \dots, p_n, q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$, udvikler sig naturligvis med tiden $(p, q) = (p(t), q(t))$, og de systemer, der på tidspunktet t_0 befinder sig i et område Ω_0 , vil til et senere tidspunkt befinde sig i et område Ω_t .

Ifølge Lionvilles teorem, er de to volumen Ω_0 og Ω_t lige store.

Det er matematisk ret krævende at vise Lionvilles sætning, men den er ikke overraskende, hvis man sammenligner med væskestrømningen af en usammentrykkelig væske.

Følger man et systems fase i tiden $(p(t), q(t))$, så vil det beskrive en kurve i det $2n$ dimensionale faserum. Kurverne hørende til to systemer i ensemblet kan ikke skære hinanden, for ville betyde, at der var to muligheder, givet en bestemt mekanisk fase (skæringspunktet), for den videre vej, hvilket er i strid med bevægelsesligningerne.

Dette svarer fuldstændig til strømningerne i en usammentrykkelig væske, hvor vi ved (kontinuitetsbetingelsen) at den væske, der befinder sig i et volumen V_0 , som følger med

væskestrømningen, har det samme volumen til et senere tidspunkt. Strømningslinierne i en væske, kan heller ikke skære hinanden, da det ville være i strid med bevægelsesligningerne.

Men det betyder samtidig at tætheden er den samme. $D(p, q, t_0) = D(p_0, q_0, t) = D(p, q)$.
Og da tætheden er konstant, er $D(p, q)$ et integral til bevægelsesligningerne.

Som tidligere nævnt, så selv når et systems termodynamiske tilstand er fuldstændig fastlagt, og de mekaniske konditioner er kendte, så kan vi intet konkret slutte om systemets mekaniske fase. Vi har ingen mulighed for at vide, præcis hvor i faserummet systemet befinder sig

Alt hvad vi kan gøre er at beregne en sandsynlighedstæthed $P(p, q)$, (som ikke afhænger af tiden på grund af Lionvilles teorem), og hvor $P(p, q)dpdq$ angiver sandsynligheden for at finde et system i et volumen $dV=dpdq$ omkring (p, q) i det $2n$ dimensionale faserum.

Vi skal herefter udelukkende se på systemer i termodynamisk ligevægt, altså systemer med en veldefineret temperatur.

Vores mål er at etablere en sammenhæng mellem de termodynamiske tilstandsvariable T (temperatur), E (energi), V (rumfang), P (tryk), S (entropi) og sandsynlighedstætheden P , om hvilken, vi foreløbig antager, at den afhænger af fasen, temperaturen og de ydre parametre (a)

$$(3.5) \quad P(p, q, T, a)$$

Vi ved allerede, at tætheden af fasepunkter og sandsynlighedstætheden er konstante, når de følger et systempunkt i faserummet, langs den bane som det følger i tiden.

$$(3.6) \quad D(p_0, q_0, t_0) = D(p, q, t) \quad \text{eller} \quad P(p_0, q_0, t_0) = P(p, q, t)$$

Fordelingen af systempunkter, som svarer til termodynamisk ligevægt, må samtidig opfylde $D(p_0, q_0, t_0) = D(p, q, t_0)$, hvilket betyder at tætheden må være konstant langs hver systemkurve og kun ændres fra kurve til kurve. Nedenfor følger et lidt abstrakt matematisk argument for dette.

4. Bestemmelse af et udtryk for sandsynlighedstætheden

Den kurve, i faserummet, som et systempunkt følger kan teoretisk opfattes som skæringspunkt mellem $2n - 1$ hyper-planer med ligningerne:

$$(4.1) \quad I_1(p, q) = c_1, I_2(p, q) = c_2, \dots, I_{2n-1}(p, q) = c_{2n-1}$$

Dette svarer imidlertid til $2n - 1$ bevægelseskonstanter (integraler til bevægelsesligningerne), og som et af disse kan vi altid vælge energien $H(p, q)$.

Til hver værdi af konstanterne $c_1, c_2, c_3, \dots, c_{2n-1}$, svarer der netop en kurve i faserummet.

Af den grund kan ethvert tidsuafhængigt integral, det være sig densiteten D eller sandsynlighedstætheden P udtrykkes ved hjælp af de $2n - 1$ bevægelseskonstanter (3.7)

$$(4.2) \quad P = P(I_1(p, q), I_2(p, q), \dots, I_{2n-1}(p, q))$$

Hamilton funktionen $H(p, q)$ er et integral til bevægelsesligningerne. For andre systemer, vil der findes andre bevægelseskonstanter, men Hamilton funktionen er det eneste integral til

bevægelsesligningerne, som er fælles for alle systemer. Så hvis sandsynlighedstætheden P skal have den universelle gyldighed, som teorien forudsætter, så kan den kun afhænge af $H(p,q)$, så vi slutter derfor:

$$(4.3) \quad P = P(H(p,q), T, a)$$

Strukturen af sandsynlighedsfunktionen, kan afgøres ved følgende simple argument.

Lad os antage, at vi har to systemer A og B , som begge er i termodynamisk ligevægt ved samme temperatur. Hvis vi bringer den i kontakt med hinanden, må produktet af sandsynlighederne, (ifølge regning med sandsynligheder for to uafhængige hændelser), for at finde systemet A i $dp_A dq_A$ og systemet B i $dp_B dq_B$ være lig med sandsynligheden for at finde systemet $A + B$ i $dp_A dq_A dp_B dq_B$ i samme termodynamiske ligevægt. Dette forudsætter dog at de to systemer ikke vekselvirker nævneværdigt med hinanden. Temperaturen vil ikke ændres, når de to systemer bringes sammen, hvis de ikke vekselvirker nævneværdigt med hinanden.

Blandes derimod to stoffer, som reagerer med hinanden, så det udløser en eksplosion, gælder dette naturligvis ikke. Vi har derfor:

$$(4.4) \quad P(H_A + H_B, T, a_A, a_B) dp_A dq_A dp_B dq_B = P(H_A, T, a_A) dp_A dq_A P_B(H_B, T, a_B) dp_B dq_B$$

Hvis vi bortforkorter dp 'erne og dq 'erne, og undlader parametrene T og (a) , får vi den simple ligning

$$(4.5) \quad P(H_A + H_B) = P(H_A) \cdot P(H_B)$$

Dette ses imidlertid at være funktionalligningen for eksponentialfunktionen.

Ligningen skrives mere formelt $f(x + y) = f(x)f(y)$ og har som bekendt løsningen:

$$(4.6) \quad f(x) = e^{ax}$$

Vi har stiltiende antaget, at vi har den samme funktionelle afhængighed af de variable H , T og (a) for sandsynlighedstætheden for forskellige ensembler, hvilket godt kan begrundes mere formelt, men det ville bringe den statistiske mekanik i alvorlige vanskeligheder, hvis det ikke var tilfældet.

Vi fastsætter derfor som en arbejdshypotese, at sandsynlighedstætheden P har den generelle form:

$$(4.7) \quad P(H, T, a) = c e^{\lambda H}$$

Hvor λ må være en universel funktion af temperaturen T , uafhængig af hvilket system vi betragter. Konstanten c er bestemt af normalitetsbetingelsen for sandsynlighedsfunktionen:

$$(4.8) \quad \int \int \int \dots \int P(H, T, a) dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1 \quad \Leftrightarrow$$

$$\int \int \int \dots \int c e^{\lambda H} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1$$

Da integralet udstrækkes over et uendelig stort område, må eksponenten λH nødvendigvis være negativ. Vi sætter derfor:

$$(4.9) \quad \lambda = -\frac{1}{\theta} \quad \text{og} \quad c = e^{\frac{\psi}{\theta}}$$

Og opnår således følgende udtryk for sandsynlighedstætheden:

$$(4.10) \quad P = P(H, T, a) = e^{\frac{\psi-H}{\theta}} \quad \text{hvor } \theta = \theta(T) > 0$$

Konstanten ψ , kan bestemmes ud fra (4.8)

$$\int \int \int \dots \int e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1$$

Eller fra den ækvivalente ligning.

$$(4.11) \quad e^{\frac{\psi}{\theta}} = \int \int \int \dots \int e^{\frac{H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

$e^{\frac{\psi}{\theta}}$ er en funktion af T og af de ydre parametre (a), hvilket igen betyder, at det er en funktion af de termodynamiske tilstandsvariable.

Vi skal senere vise, at θ afhænger af temperaturen på den simple måde, at θ er ligefrem proportional med T . $\theta = kT$, hvor k er Boltzmanns constant.

Sandsynlighedstætheden (4.10) kaldes for Gibb's *kanoniske fordeling*, og det tilsvarende ensemble kaldes for et *kanonisk ensemble*.

Lad os antage, at vi har to systemer, (1) og (2) begge i termodynamisk ligevægt, men med forskellige temperaturer θ_1 og θ_2 , hvorefter vi bringer dem sammen.

Sandsynlighedstætheden for det sammenbragte system er:

$$(4.12) \quad P = P_1 \cdot P_2 = e^{\frac{\psi_1 + \psi_2}{\theta_1 \theta_2} - \frac{H_1}{\theta_1} - \frac{H_2}{\theta_2}}$$

Men denne fordeling vil ikke svare til termodynamisk ligevægt hvis $\theta_1 \neq \theta_2$ for i det tilfælde, vil

$$(4.13) \quad F = \frac{H_1}{\theta_1} - \frac{H_2}{\theta_2}$$

Ikke engang med tilnærmelse være et integral til bevægelsesligningerne med Hamilton funktionen $H = H_1 + H_2 + U$. For hvis F er et integral til bevægelsesligningerne, så skal Poisson parentesen af F med H være nul.

$$\{H, F\} = \frac{\partial F}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial F}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} = 0$$

Det er imidlertid indlysende, at (4.13) ikke opfylder dette.

Dette er imidlertid helt i overensstemmelse med erfaringen, (og termodynamikkens 2. hovedsætning), at den termodynamiske ligevægt forstyrres, når to legemer med forskellig

temperatur bringes i kontakt med hinanden. Kun når $\theta_1 \approx \theta_2$, vil (4.12) med tilnærmelse svare til termodynamisk ligevægt.

5. Middelværdier og fluktuationer for tilstandsvariable i Gibb's ensemble

I sandsynlighedsregningen opererer man med et udfaldsrum U , som består af de mulige udfald u af et "forsøg", der er underkastet statistisk tilfældighed og dertil knyttet en sandsynlighedsfunktion P . $P(u)$ betegner sandsynligheden for at u indtræffer. En hændelse H er del delmængde af udfaldsrummet. Sandsynligheden for at H indtræffer, er summen af sandsynlighederne for de udfald som tilhører H .

En stokastisk variabel X er en funktion defineret på udfaldsrummet U .

Sandsynligheden for at X antager værdien t , skrives: $P(X = t)$.

Hvis X har værdimængden $V(X) = \{t_1, t_2, t_3, \dots, t_n\}$, så definerer man middelværdien af en stokastisk variabel på følgende måde:

$$(5.1) \quad \bar{X} = E(X) = \sum_{k=1}^n t_k P(X = t_k)$$

Ved en kontinuert sandsynlighedsfordeling, er udfaldsrummet en kontinuert mængde og summation erstattes af integration. For en kontinuert sandsynlighedsfordeling.

$$(5.2) \quad \bar{X} = E(X) = \int_{t \in U} X(t) P(t) dt$$

Den anden vigtige statistiske deskriptor er *variansen* Var , eller kvadratet på spredningen σ .

$$(5.3) \quad Var(X) = \sigma^2(X) = (X - \bar{X})^2 = \bar{X}^2 - \bar{X}^2 = \sum_{k=1}^n X(t)^2 P(X = t_k) - \left(\sum_{k=1}^n X(t) P(X = t_k) \right)^2$$

Som for en kontinuert sandsynlighedsfordeling skrives med integraler:

$$(5.4) \quad Var(X) = \sigma^2(X) = (X - \bar{X})^2 = \bar{X}^2 - \bar{X}^2 = \int_{t \in U} X(t)^2 P(t) dt - \left(\int_{t \in U} X(t) P(t) dt \right)^2$$

Af ovenstående fremgår det, at selv om et legeme har en bestemt temperatur, så kan der godt være variationer i energien, bestemt af sandsynlighedstætheden (4.10).

Alligevel taler man i termodynamikken om, at systemet har en bestemt energi, som er en funktion af den termodynamiske tilstand: $E = E(T, a)$.

Energien E kan dog *ikke* identificeres med Hamilton funktionen H , som er en funktion af den udefinerede mekaniske tilstand (p, q) .

På den anden side er det nærliggende at identificere energien E med middelværdien af H taget over det kanoniske ensemble.

$$(5.5) \quad \bar{H} = \iiint \dots \int He^{-\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

Udregningen af middelværdier og og spredningskvadrater taget over det $2n$ dimensionale faserum, kan godt være matematisk krævende, men vi indleder med at beregne middelværdien af den kinetiske energi T (Ikke at forveksle med temperaturen T)

5.1 Eulers teorem for en homogen funktion af orden n

Vi skal nedenfor anvende **Eulers teorem**, som gælder for en homogen funktion.

Vi viser først sætningen for en funktion af to variable:

Lad $f(x,y)$ være en homogen funktion af orden n , hvilket betyder, at den opfylder betingelsen:

$$f(tx, ty) = t^n f(x, y)$$

Vi sætter $x_1 = tx$ og $y_1 = ty$, så $f(tx, ty) = f(x_1, y_1) = t^n f(x, y)$, og differentierer de to sidste udtryk efter t .

$$\frac{df}{dt} = nt^{n-1} f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial y_1} \frac{\partial y_1}{\partial t} = x \frac{\partial f}{\partial x_1} + y \frac{\partial f}{\partial y_1}$$

Hvis man i denne ligning sætter $t = 1$, finder man, idet $x_1 = x$, og $y_1 = y$ for $t = 1$.

$$nf(x, y) = x \frac{\partial f}{\partial x_1} + y \frac{\partial f}{\partial y_1} = x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y}$$

Eulers teorem, kan umiddelbart generaliseres til en homogen funktion af mere end to variable:

Hvis $f(tx_1, tx_2, tx_3, \dots, tx_n) = t^n f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$

Så er:
$$nf(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = \sum_{k=1}^n x_k \frac{\partial f}{\partial x_k}$$

Den kinetiske energi er en kvadratisk form i de generaliserede impulser p_k .

$$T = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} p_i p_j$$

Dette er en homogen funktion af orden 2, idet $T(tp) = t^2 T(p)$, så ifølge Eulers teorem:

$$(5.6) \quad \sum_{k=1}^n p_k \frac{\partial T}{\partial p_k} = 2T \quad \Leftrightarrow \quad T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n p_k \frac{\partial T}{\partial p_k}$$

5.2 Udregning af middelværdien af T og H

For at udregne middelværdien af H , noterer vi os først udregningen af følgende integral.

$$(5.7) \quad \int e^{\frac{\psi-H}{\theta}} \frac{\partial T}{\partial p_k} dp_k = \int e^{\frac{\psi-H}{\theta}} \frac{\partial H}{\partial p_k} dp_k = -\theta e^{\frac{\psi-H}{\theta}} \quad \left(\text{Idet: } \frac{\partial T}{\partial p_k} = \frac{\partial H}{\partial p_k} \right)$$

Dette resultat anvender vi så til udregningen af den kinetiske energi T .

$$(5.8) \quad \bar{T} = \sum_{k=1}^n \int \int \dots \int T e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

Hvor vi anvender Eulers teorem (5.6) på T

$$(5.9) \quad \bar{T} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \int \int \dots \int p_k \frac{\partial T}{\partial p_k} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

Grænserne for integrationerne er alle fra $-\infty$ til $+\infty$.

Vi ser først på integralet med hensyn til p_k , som vi udregner ved partiel integration efter formlen:

$$(5.10) \quad \begin{aligned} \int f(x)g'(x)dx &= \int f(x)dg(x) = \\ f(x)g(x) - \int g(x)df(x) &= \\ f(x)g(x) - \int g(x)f'(x)dx \end{aligned}$$

$$(5.11) \quad \int_{-\infty}^{\infty} p_k \frac{\partial T}{\partial p_k} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_k = \int_{-\infty}^{\infty} p_k d(-\theta e^{\frac{\psi-H}{\theta}}) = -\theta \left[p_k e^{\frac{\psi-H}{\theta}} \right]_{-\infty}^{\infty} + \theta \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_k$$

Det første led på højre sider er lig med 0, og det sidste integral er lig med 1, i kraft af at sandsynlighedsfunktionen $P(p_k) = e^{\frac{\psi-H}{\theta}}$ er normaliseret til 1.

Indsat i (5.9), og ifølge definitionen på sandsynlighedstætheden P , får man:

$$(5.12) \quad \int_{-\infty}^{\infty} p_k \frac{\partial T}{\partial p_k} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 \dots dp_3 dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = \theta$$

Det følger da:

$$(5.13) \quad \bar{T} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \int \int \dots \int p_k \frac{\partial T}{\partial p_k} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = \frac{n}{2} \theta$$

$$(5.14) \quad \bar{T} = \frac{n}{2} \theta \quad \text{eller} \quad \bar{E}_{kin} = \frac{n}{2} \theta$$

Vi skal senere vise, at $\theta = kT$, hvor T er de absolutte temperatur og k er Boltzmanns konstant. Hvis der er N partikler, der kan bevæge sig frit er antallet af koordinater $n = 3N$, og (5.14) kan da skrives:

$$(5.15) \quad \bar{E}_{kin} = N \frac{3}{2} kT$$

Så den middelkinetiske energi pr. atom er:

$$(5.16) \quad \bar{E}_{kin} = \frac{3}{2} kT$$

Som nævnt i indledningen kaldes dette for **ækvipartitionsprincippet**.

Mere generelt for en partikel i termodynamisk ligevægt er middelværdien af den kinetiske energi:

$$(5.17) \quad \overline{E}_{kin} = \frac{n}{2} kT$$

Hvor n i denne sammenhæng betyder antallet af *frihedsgrader*, som er antallet af generaliserede koordinater, der er nødvendige for at beskrive partiklens mekaniske konstitution.

For en to-atomig gas er n lig med 5, idet der tilføjes to frihedsgrader for vibration og rotation.

5.3 Udregning af spredningskvadratet $\sigma^2(T)$

Vi fortsætter med at udregne kvadratet på spredningen for den kinetiske energi.

$$(5.18) \quad \sigma^2(T) = (\overline{T - \overline{T}})^2 = \overline{T^2} - \overline{T}^2$$

Vi har allerede udregnet \overline{T} , så opgaven er herefter at udregne $\overline{T^2}$.

$$(5.19) \quad \overline{T^2} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \int \dots \int T^2 e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

Vi anvender som før Eulers teorem på T .

$$\overline{T^2} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \int \dots \int T p_k \frac{\partial T}{\partial p_k} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

Vi udtrækker integralet over p_k , som vi udregner ved partiel integration.

$$(5.20) \quad \int T p_k \frac{\partial T}{\partial p_k} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_k = -\theta \int T p_k d(e^{\frac{\psi-H}{\theta}}) \quad \text{Idet } \frac{\partial T}{\partial p_k} = \frac{\partial H}{\partial p_k}$$

$$= \left[-\theta T p_k e^{\frac{\psi-H}{\theta}} \right]_{-\infty}^{\infty} + \theta \int \frac{\partial(T p_k)}{\partial p_k} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_k$$

Det første led forsvinder, og vi udregner integralet på (næsten) samme måde, som vi gjorde før.

$$\theta \int \frac{\partial(T p_k)}{\partial p_k} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_k = \theta \int (p_k \frac{\partial T}{\partial p_k} + T) e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_k =$$

$$(5.21) \quad \theta \int p_k \frac{\partial T}{\partial p_k} e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_k + \theta \int T e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_k = n \frac{\theta}{2} \overline{T} + \theta \overline{T}$$

$$(5.22) \quad \sigma^2(T) = (\overline{T - \overline{T}})^2 = \overline{T^2} - \overline{T}^2 = n \frac{\theta}{2} \overline{T} + \theta \overline{T} - \overline{T}^2 = \overline{T}^2 - \frac{2}{n} \overline{T}^2 - \overline{T}^2 = \frac{2}{n} \overline{T}^2$$

Og følgelig

$$(5.23) \quad \frac{\sigma^2(T)}{\bar{T}^2} = \frac{(\overline{T - \bar{T}})^2}{\bar{T}^2} = \frac{2}{n}$$

Dette indebærer, at når man måler den kinetiske energi af et system, så er sandsynligheden for at finde en afvigelse på mere end middelværdien af \bar{T} lig med $\sqrt{\frac{2}{n}}$.

For termodynamiske systemer er antallet af partikler af størrelsesorden af Avogadros tal: $N_A = 6,0 \cdot 10^{23}$, så i almindelighed, kan man se helt bort fra fluktuationer i et systems kinetiske energi. Selv hvis man skærper dette til $1/10.000$ af \bar{T} , så vil sandsynligheden for afvigelse være uhyre ringe.

5.4 Fluktuationer i den totale energi

For at opnå lignende resultater for den samlede energi H , tager vi udgangspunkt i (4.11)

$$(5.24) \quad e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \iiint \dots \int e^{-\frac{H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

Som definerer ψ som en funktion af temperaturen og de ydre parametre (a).

Hvis vi tager differentialet af denne ligning får man:

$$(5.25) \quad e^{-\frac{\psi}{\theta}} \left(-\frac{d\psi}{\theta} + \frac{\psi}{\theta^2} d\theta \right) = \iiint \dots \int e^{-\frac{H}{\theta}} \left(\frac{H}{\theta^2} d\theta - \frac{1}{\theta} \sum_{l=1}^m \frac{\partial H}{\partial a_l} da_l \right) dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

Multiplikation med $-\theta e^{\frac{\psi}{\theta}}$, giver:

$$\begin{aligned} d\psi &= \frac{\psi}{\theta} d\theta - \frac{d\theta}{\theta} \iiint \dots \int H e^{-\frac{H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n - \\ &\sum_{l=1}^m da_l \iiint \dots \int \sum_{l=1}^m \left(-\frac{\partial H}{\partial a_l} da_l \right) e^{-\frac{H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n \quad \Leftrightarrow \\ d\psi &= \frac{\psi - \bar{H}}{\theta} d\theta - \sum_{l=1}^m \left(-\frac{\partial \bar{H}}{\partial a_l} da_l \right) \quad \Leftrightarrow \\ (5.26) \quad d\psi &= \frac{\psi - \bar{H}}{\theta} d\theta - \sum_{l=1}^m \bar{A}_l da_l \quad \text{hvor} \quad A_l = -\frac{\partial H}{\partial a_l} \end{aligned}$$

A_l er den l 'te component af den generaliserede kraft, hvormed systemet påvirker omgivelserne.

For nemheds skyld, definerer man *sandsynlighedsekspONENTEN* η som:

$$(5.27) \quad \bar{\eta} = \frac{\psi - \bar{H}}{\theta}$$

Som indsat i (5.26) giver:

$$(5.28) \quad d\psi = \bar{\eta}d\theta - \sum_{l=1}^m \bar{A}_l da_l$$

Hvoraf det fremgår, at ψ er en funktion af variabelen θ og de ydre parametre a_l . Endvidere ses at:

$$(5.29) \quad \bar{\eta} = \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad \text{and} \quad \bar{A}_l = -\frac{\partial \psi}{\partial a_l}$$

Fra: $\bar{\eta} = \frac{\partial \psi}{\partial \theta}$ og $\bar{\eta} = \frac{\psi - \bar{H}}{\theta} \Leftrightarrow \bar{H} = \psi - \theta \bar{\eta}$ følger

$$(5.30) \quad \bar{H} = \psi - \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}$$

Ud fra definitionen af middelværdi, har vi:

$$(5.31) \quad \bar{H} = \sum_{k=1}^n \int \int \dots \int H e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

Ved at differentiere denne ligning partielt mht. θ får man:

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta} = \sum_{k=1}^n \int \int \dots \int H e^{\frac{\psi-H}{\theta}} \left(-\frac{\psi-H}{\theta^2} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

$$(5.32) \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta} = \left(-\frac{\psi}{\theta^2} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \bar{H} + \frac{1}{\theta^2} \bar{H}^2$$

Og ifølge (5.30) $\bar{H} = \psi - \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}$ får man $\bar{H}^2 = \left(\psi - \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \bar{H} + \theta^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta}$

$$(5.33) \quad \bar{H}^2 = \bar{H}^2 + \theta^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta} \Rightarrow \sigma^2(H) = \bar{H}^2 - \bar{H}^2 = \theta^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta}$$

$$(5.34) \quad \sigma^2(H) = \theta^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta}$$

Og ifølge $\bar{H} = \psi - \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}$

$$(5.35) \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta} = \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \theta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} = -\theta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2}$$

Som endelig giver

$$(5.36) \quad \sigma^2(H) = -\theta^3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2}$$

Anvender man $\sigma^2(H) = \theta^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta}$

og ændrer variabelen θ til den kinetiske energi $T = \frac{n}{2} \theta \Leftrightarrow \theta = \frac{2T}{n}$

finder man følgende udtryk for spredningskvadratet på H :

$$(5.37) \quad \sigma^2(H) = \theta^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta} = \frac{4\bar{T}^2}{n^2} \frac{2}{n} \frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{T}}$$

Som omskrives til:

$$(5.38) \quad \frac{\sigma^2(H)}{\bar{T}^2} = \frac{2}{n} \frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{T}}$$

I almindelighed er $\partial \bar{H} / \partial \bar{T}$ af størrelsesordenen 1, så vi kan drage de samme konklusioner vedrørende fluktuationerne i den totale energi, som for den kinetiske energi.

Selv hvis $\partial \bar{H} / \partial \bar{T}$ skulle blive meget stor i et smalt temperaturinterval, så vil det ikke ændre afgørende på vores vurdering af fluktuationerne på energien.

Temperatur og mekanisk fase er *komplementære* i Niels Bohrs forståelse af dette begreb. Det kan ikke lade sig gøre at kende både temperaturen og den mekaniske fase samtidig. Temperaturen er en statistisk størrelse, baseret på en sandsynlighedstæthed i faserummet over et ensemble, men for at definere en sandsynlighed for at den mekaniske fase befinder sig et sted i faserummet, må den mekaniske fase være ukendt.

På den anden side, hvis den mekaniske fase er kendt, så giver det ingen mening at tale om sandsynligheden for at et system har netop denne mekaniske fase. Men det udelukker samtidig at tale om en temperatur, som er fastlagt af en sandsynlighedsfordeling i faserummet

5.5 Fluktuationerne i de ydre parametre for et system i termodynamisk ligevægt

Differentiation af ligningen

$$\iiint \dots \int e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1$$

Med hensyn til de ydre parametre a_l giver:

$$(5.39) \quad \iiint \dots \int \left(\frac{\partial \psi}{\partial a_l} - \frac{\partial H}{\partial a_l} \right) e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 0$$

Ved at integrere de to led under integraltegnet hver for sig, ses at

$$(5.40) \quad A_l = -\frac{\partial \bar{H}}{\partial a_l} = -\frac{\partial \psi}{\partial a_l}$$

Differentierer vi så (5.39) with hensyn til a_k får man:

$$\iiint \dots \int \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial a_l \partial a_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial a_l \partial a_k} + \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \psi}{\partial a_l} - \frac{\partial H}{\partial a_l} \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial a_k} - \frac{\partial H}{\partial a_k} \right) \right) e^{\frac{\psi-H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 0$$

Og idet man anvender (5.40), får man:

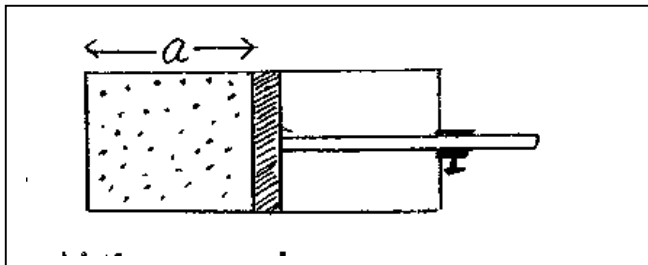
$$(5.41) \quad \overline{(A_l - \bar{A}_l)} \overline{(A_k - \bar{A}_k)} = \theta \left(\frac{\partial^2 H}{\partial a_l \partial a_k} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial a_l \partial a_k} \right) \quad (l, k) = (1, 2, \dots, m)$$

Differentierer vi så (5.39) med hensyn til θ , fås på samme måde:

$$(5.42) \quad \overline{(A_l - \bar{A}_l)} \overline{(H - \bar{H})} = -\theta^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial a_l \partial \theta} = \theta^2 \frac{\partial \bar{A}_l}{\partial \theta} = -\theta^2 \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial a_l}$$

Dette resultat, vil vi gøre brug af senere.

6. Bestemmelse af θ som funktion af den absolutte temperatur



Lad os betragte en ideal gas, som består af n Partikler med den samme masse m . (Generaliseringen til en blanding af flere forskellige gasser er næsten triviel) Partiklerne bevæger sig frit i en cylinder, som er forsynet med et stempel, der gnidningsfrit kan forskydes ud og ind.

De Cartesiske koordinater af den i 'te partikel betegnes (x_i, y_i, z_i) $i = 1 \dots n$, og de generaliserede koordinater og impulser betegnes q_i $i = 1 \dots 3n$ og p_i $i = 1 \dots 3n$.

Den kinetiske energi er:

$$(6.1) \quad T = \frac{1}{2} m \sum_{k=1}^n (\dot{x}_k^2 + \dot{y}_k^2 + \dot{z}_k^2)$$

Og de tilhørende impulser:

$$(p_{xk}, p_{yk}, p_{zk}) = (m\dot{x}_k, m\dot{y}_k, m\dot{z}_k)$$

Omgivelserne er repræsenteret ved beholderens vægge og stemplet. Deres indflydelse på systemet, består af partiklernes stød med væggene og stemplet, hvor partiklerne bliver kastet tilbage med en meget stor acceleration. Stødene mod beholderens vægge, kan repræsenteres ved et potential, der for den i 'te partikel er:

$$(6.2) \quad U_i = U(x_i, y_i, z_i, a)$$

Hvor (a) repræsenterer omgivelserne. Vi antager, at potentialet har den samme form for alle partiklerne. Det samlede potential U er summen af alle potentialerne U_i .

Der kan være en vekselvirkning mellem de enkelte partikler, men for (ideale) gasser, kan vi fuldstændig se bort fra dette. (Definitionen af en ideal gas)

Vi antager at gassen i beholderen er i termodynamisk ligevægt, så temperaturen er den samme overalt. Sandsynlighedstætheden er derfor:

$$(6.3) \quad P = e^{\frac{\psi-H}{\theta}} = e^{\frac{\psi-T-U}{\theta}} \quad (\text{Her står } T \text{ stands for den kinetiske energi})$$

Vi udregner først ψ som funktion af θ og de ydre parametre a . Ifølge (5.24)

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \iiint \dots \int e^{-\frac{H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_{3n} \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_{3n}$$

Som i dette tilfælde giver:

$$(6.4) \quad e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \iiint \dots \int e^{-\frac{\frac{1}{2}m \sum_{k=1}^n (\dot{x}_k^2 + \dot{y}_k^2 + \dot{z}_k^2) + \sum_{k=1}^n U(\dot{x}_k, \dot{y}_k, \dot{z}_k)}{\theta}} m dx_1 m dy_1 m dz_1 \dots m dx_n m dy_n m dz_n dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n$$

Integration over x_i kan lettest udføres, hvis vi indfører variabelen $t = \sqrt{\frac{m}{2\theta}} \dot{x}_i$

$$(6.5) \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\dot{x}_i^2}{2\theta}} m dx_i = \sqrt{2m\theta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} dt = \sqrt{2\pi m\theta}$$

Den samme integration udføres for de øvrige variable.

Potentialet $U_i = U_i(x_i, y_i, z_i, a) = 0$ undtagen ved væggene og stemplet, hvor det er uhyre stort, men det vil ikke bidrage til et (Riemann) integral, så integrationen over koordinaterne vil give rumfanget V af beholderen:

$$(6.6) \quad \iiint e^{-\frac{U(x_i, y_i, z_i, a)}{\theta}} dx_i dy_i dz_i = \iiint e^0 dx_i dy_i dz_i = V$$

Hvor V er rumfanget (volumen) af beholderen. Vi finder således ifølge (6.4)

$$(6.7) \quad e^{-\frac{\psi}{\theta}} = (2\pi m\theta)^{\frac{3n}{2}} V^n$$

Eller hvis man tager logaritmen på begge sider

$$(6.8) \quad \psi = -n\theta \ln(V(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}})$$

Hvis D er arealet af stemplet og a er afstanden fra bunden til stempel, så er $V = Da$, og ifølge (5.40) gælder $\bar{A}_i = -\frac{\partial \psi}{\partial a_i}$, så (6.8) giver et udtryk for kraften på stemplet

$$(6.9) \quad \bar{A} = -\frac{\partial \psi}{\partial a} = -D \frac{\partial \psi}{\partial V} = \frac{nD\theta}{V}$$

Man kan også ifølge (5.41) beregne spredningskvadratet på den generaliserede kraft \bar{A} .

$$(6.10) \quad \overline{(A - \bar{A})^2} = \theta \left(\frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial^2 a} - \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial^2 a} \right)$$

Idet $V = Da$, får vi ifølge (5.41)

$$\overline{(A_i - \bar{A}_i)(H - \bar{H})} = -\theta^2 \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial a_i \partial \theta} = \theta^2 \frac{\partial \bar{A}_i}{\partial \theta} = -\theta^2 \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial a_i}$$

$$(6.11) \quad \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial a^2} = D^2 \frac{\partial}{\partial V} (-n\theta) \frac{1}{V} = \frac{D^2 n \theta}{V^2}$$

Da den kinetiske energi T ikke afhænger eksplicit af koordinaterne q_i og $U = \sum_{i=1}^n U_i$, finder man:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial a^2} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 U_i}{\partial a^2}$$

Og faktoren $e^{-\frac{T}{\theta}}$ kan i integralerne både i tæller og nævner sættes udenfor integraltegnet, hvor de går ud mod hinanden.

$$(6.12) \quad \frac{\overline{\partial^2 U}}{\partial a^2} = \frac{\iiint \dots \int \frac{\partial^2 U}{\partial a^2} e^{-\frac{U}{\theta}} dx_1 dy_1 \dots dz_n}{\iiint e^{-\frac{U}{\theta}} dx_1 dy_1 \dots dz_n}$$

Som ovenfor bliver nævneren V^n , idet vi integrerer over rumfanget af cylinderen og $U = 0$, undtagen ved beholderens vægge. Angående potentialet $U_i(x_i, y_i, z_i, a)$, skal vi simpelthen antage, at det indenfor et meget lille interval vokser til en meget stor værdi U_0 ved cylinderens vægge, og at stemplets position er givet ved a . Vi antager endvidere at retningen af a er langs x -aksen, så potentialet U_i er en funktion af $(x_i - a)$. Det følger så:

$$\frac{\partial^2 U_i}{\partial a^2} = \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i^2} \quad \text{og} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial a^2} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i^2}$$

Og hermed:

$$(6.13) \quad \iiint \dots \int \frac{\partial^2 U}{\partial a^2} e^{-\frac{\sum_{k=1}^n U_k(x_k, y_k, z_k)}{\theta}} dx_1 dy_1 \dots dz_n = \sum_{i=1}^n \iiint \dots \int \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i^2} e^{-\frac{\sum_{k=1}^n U_k(x_k, y_k, z_k)}{\theta}} dx_1 dy_1 \dots dz_n$$

Vi betragter nu det i 'te led i summen.

$$\iiint \dots \int \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i^2} e^{-\frac{\sum_{k=1}^n U_k(x_k, y_k, z_k)}{\theta}} dx_1 dy_1 \dots dz_n = V^{n-1} \iiint \dots \int \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i^2} e^{-\frac{U_i}{\theta}} dx_i dy_i dz_i$$

Integrationen over $dydz$, giver en factor D , så vi opnår:

$$(6.14) \quad V^{n-1} D \int \dots \int \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i^2} e^{-\frac{U_i}{\theta}} dx_i$$

U_i er forsvindende, undtagen i et meget lille interval δ , og vi finder dernæst ved en partiel integration, idet vi samtidig dropper indeks i .

$$\int \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} e^{-\frac{U(x)}{\theta}} dx = \int e^{-\frac{U(x)}{\theta}} dU'(x) = \left[e^{-\frac{U(x)}{\theta}} U'(x) \right] + \frac{1}{\theta} \int U'(x) e^{-\frac{U(x)}{\theta}} U'(x) dx$$

Det første led er 0, fordi $U'(x) = 0$ udenfor det lille interval, og det sidste integral afhænger ikke væsentlig af hvordan potentialet vokser inden for det lille interval. Idet vi kun er interesseret i størrelsesordenen af integralet, kan vi antage at $U(x)$ vokser lineært med x , så

$U'(x) = \frac{U_0}{\delta}$ er konstant. Vi får dernæst:

$$\frac{1}{\theta} \int U'(x) e^{-\frac{U(x)}{\theta}} U'(x) dx = \frac{1}{\theta} \int U'(x) e^{-\frac{U(x)}{\theta}} dU = \frac{1}{\theta} \left(\frac{U_0}{\delta} \right) \int_0^{U_0} e^{-\frac{U}{\theta}} dU = \left[-e^{-\frac{U}{\theta}} \right]_0^{U_0} = \frac{U_0}{\delta} (1 - e^{-\frac{U_0}{\theta}}) \approx \frac{U_0}{\delta}$$

Ifølge: (6.11), (6.12), (6.13)

$$\frac{\overline{\partial^2 H}}{\partial a^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial a^2} = n V^{n-1} D U_0 \frac{n V^{n-1} D U_0}{V^n \delta} = \frac{n D U_0}{V \delta}$$

Og ifølge: (6.9), (6.10), (6.11)

$$\frac{(\overline{A - \bar{A}})^2}{\bar{A}^2} = \frac{\sigma^2(A)}{\bar{A}^2} = \frac{V^2 \theta}{D^2 \theta^2 n^2} \left(\frac{n D U_0}{V \delta} - \frac{D^2 \theta n}{V^2} \right) = \frac{1}{n} \left(\frac{U_0}{\delta} \frac{a}{\theta} - 1 \right)$$

Så længe n er tilstrækkelig stor, er fluktuationerne på kraften meget små, på grund af faktoren n i nævneren. Selv hvis

$$\frac{U_0}{\theta} \gg 1 \quad \text{og} \quad a \gg \delta$$

Kan vi se helt bort fra fluktuationerne på kraften.

Med et kvalificeret skøn på de indgående parametre, er således:

$$(6.15) \quad \frac{\sigma^2(A)}{\bar{A}^2} \approx 10^{-11}$$

Det er derfor fuldt acceptabelt at identificere \bar{A} med den kraft, som molekylerne udøver på væggene i cylinderen

Med andre ord, så er $\bar{A} = PD$, hvor P er trykket og D er arealet af stemplet.

Vi finder så ifølge (6.9), at

$$\bar{A} = \frac{nD\theta}{V}, \text{ og f\u00f8lgelig, idet } P = \frac{\bar{A}}{D}, \text{ s\u00e5}$$

$$(6.16) \quad P = \frac{n\theta}{V}$$

Dette kan vi s\u00e5 sammenligne med tilstandsligningen for en ideal gas

$$(6.17) \quad PV = nkT \quad \text{eller} \quad PV = n_M RT$$

k er Boltzmann's konstant $k = 1.372 \cdot 10^{-16} \text{ J/K}$. $n_M = \frac{n}{N_A}$ er antallet af mol og

$N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ er Avogadro's tal. Fra (6.13) og (6.14) f\u00f8lger det s\u00e5 det helt afg\u00f8rende resultat fra den statistiske mekanik

$$(6.18) \quad \theta = kT$$

For middelv\u00e6rdien af energien, har vi if\u00f8lge (5.30)

$$(6.19) \quad \bar{H} = \psi - \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = -n\theta \ln \left(V(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}} \right) - \theta \ln \left(-V(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}} - n\theta - \frac{\frac{3}{2}}{\theta} \right)$$

$$(6.20) \quad \bar{H} = \frac{3}{2} nkT$$

Vi finder s\u00e5ledes at den indre energi af et system i termodynamisk ligev\u00e6gt er ligefrem proportional med den absolutte temperatur, og er uafh\u00e6ngig af de ydre parametre, det vil sige rumfanget. Ligningen (6.20) Dette h\u00f8rer til de st\u00f8rste triumfer for den statistiske mekanik. Endvidere er den numeriske v\u00e6rdi af $\frac{3}{2} nk$ helt i overensstemmelse med den mol\u00e6re varmekapacitet for \u00e9n-atomige gasser.

$$(6.21) \quad C_V = \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} = \frac{3}{2} nk = \frac{3}{2} n_M R$$

7. Maxwells hastighedsfordeling

Sandsynligheden for at et molekyle (1) befinder sig i en rumfang $d\Omega = dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1$ af faserummet er:

$$P_1 dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1 = \frac{e^{\psi - \sum_{k=1}^n \frac{1}{2m} (dp_{kx}^2 + dp_{ky}^2 + dp_{kz}^2) - \sum_{k=1}^n U_k(x_k, y_k, z_k)}}{\theta} dp_{2x} \dots dz_n =$$

$$(7.1) \quad C e^{\frac{-\frac{1}{2m}(dp_{1x}^2 dp_{1y}^2 dp_{1z}^2) - U_1(x_1, y_1, z_1)}{\theta}} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1 = e^{\frac{\psi_1 - H_1}{\theta}} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1$$

Dette gælder for hvert molekyle, hvilket betyder, at hvert molekyle er kanonisk fordelt, så vi undlader indeks (1). Afgørende for denne antagelse er imidlertid, at vekselvirkningen mellem molekylerne er forsvindende.

Konstanten ψ_1 kan bestemmes ved:

$$(7.2) \quad \int e^{\frac{\psi_1 - H_1}{\theta}} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1 = 1$$

Når antallet af molekyler er stort nok, kan vi opfatte dette som et ensemble af molekyler med temperatur $\theta = kT$. Det relative antal molekyler, som har hastigheder (v_x, v_y, v_z) i

“hastighedsvolumet” $dv_x dv_y dv_z$, må derfor være

$$(7.3) \quad c e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

Hvis vi indfører polære koordinater, hvor $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ bliver volumen elementet

$dV = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$, og efter en trivial integration over vinklerne θ og φ , kan vi opskrive sandsynligheden for at finde et molekyle med fart v i intervallet dv .

$$(7.4) \quad P(v)dv = c_1 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

Hvor konstanten c_1 kan bestemmes ud fra normaliseringsbetingelsen: $\int_0^\infty P(v)dv = 1$

$$(7.5) \quad c_1 \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = 1$$

Vi indfører variablen:

$$x^2 = \frac{mv^2}{2kT} \Rightarrow v^2 = \frac{2kT}{m} x^2$$

$$x = \sqrt{\frac{m}{2kT}} v \Rightarrow dx = \sqrt{\frac{m}{2kT}} dv \Rightarrow dv = \sqrt{\frac{2kT}{m}} dx$$

Hvorefter integralet omskrives til:

$$(7.6) \quad c_1 \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-x^2} x^2 dx = 1$$

Integralet kan udregnes ved partiel integration efter formlen, som er vist nedenfor

Partiel integration:

$$\int f(x)g'(x)dx = \int f(x)dg(x) = f(x)g(x) - \int g(x)df(x)$$

Som anvendes på integralet.

$$(7.7) \quad \int_0^\infty e^{-x^2} x^2 dx = \int_0^\infty \frac{x^2}{-2x} de^{-x^2} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty x de^{-x^2} =$$

$$-\frac{1}{2} [xe^{-x^2}]_0^\infty + \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-x^2} dx = 0 + \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

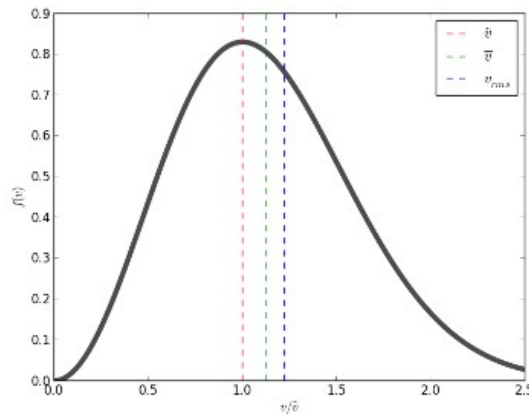
Så resultatet af (7.6) bliver:

$$(7.8) \quad c_1 \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad c_1 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Som derefter leverer udtrykket for Maxwells hastighedsfordeling.

$$(7.9) \quad P(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Nedenfor er tegnet en kurve, der viser et eksempel på Maxwells hastighedsfordeling.



Farten af et molekyle som har den største frekvens, det vil sige den hastighed, som svarer til maksimum af kurven, kan bestemmes ved at differentiere funktionen: $f(v) = v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$

$$f'(v) = e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(-\frac{m}{2kT} 2v \right) v^2 + e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 2v = 2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(-\frac{m}{2kT} v^2 + 1 \right)$$

$$(7.10) \quad f'(v) = 0 \Leftrightarrow \left(-\frac{m}{2kT}v^2 + 1\right) = 0 \Leftrightarrow v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Indsætter man værdier for N (Nitrogen): $M_N = 28 \text{ u}$, $T = 300 \text{ K}$ (stuetemperatur), Boltzmann's konstant: $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ og $m_N = 28 \cdot 1.660 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, finder man $v_{\text{hyppigst}} = 422 \text{ m/s}$.

Vi kan også udregne middelværdien for v .

$$(7.11) \quad \int_0^\infty vP(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv^2$$

Ligesom før anvender vi substitutionen: $x^2 = \frac{mv^2}{2kT} \Rightarrow v^2 = \frac{2kT}{m}x^2$, som giver:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx^2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx$$

Integralet udregnes ved delvis integration

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx &= \int_0^\infty \frac{x^3}{-2x} de^{-x^2} = \\ &= -\frac{1}{2} \left(\left[x^2 e^{-x^2} \right]_0^\infty - 2 \int_0^\infty x e^{-x^2} dx \right) = 0 + \int_0^\infty x e^{-x^2} dx = -\frac{1}{2} \left[e^{-x^2} \right]_0^\infty = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Hvorefter vi får:

$$\bar{v} = \int_0^\infty vP(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Idet vi anvender de samme værdier som ovenfor fås: $\bar{v} = 476 \text{ m/s}$.

8. Perrins forsøg

Lad os betragte en væske med en bestemt temperatur, hvori, der er opslemmet et stort antal mikroskopiske partikler med masse m og volumen v .

Lad os betragte en af disse partikler. Det eneste vi ved, er at disse partikler er i termodynamisk ligevægt med omgivelserne.

Sandsynligheden for at finde en partikel i et volumen af faserummet $dp_x dp_y dp_z dx dy dz$, er derfor givet ved den kanoniske fordeling.

$$(8.1) \quad P dp_x \dots dz = e^{-\frac{H}{kT}} dp_x \dots dz$$

Foreløbig er vi kun interesseret i (den vertikale) position af partiklen, så vi integrerer over alle impulserne. Den rumlige fordeling er herefter givet ved:

$$(8.2) \quad P_1 dx dy dz = c_1 e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz$$

De mikroskopiske partikler er kun påvirket af det gravitationelle potential $U(h) = m_v g h$, hvor h er højden over et referenceniveau, v er rumfanget af partiklen og m_v er massen af partiklen, korrigeret for opdriften i væsken med massefylde ρ . Potentialet u for partiklen er derfor:

$$(8.3) \quad u(x, y, z) = (m - v\rho)gz$$

Sandsynligheden for at finde en partikel indenfor et volumenelement $dx dy dz$ er ifølge (8.2).

$$(8.4) \quad c_1 e^{-\frac{(m-v\rho)gz}{kT}} dx dy dz$$

Sandsynligheden afhænger kun af den vertikale koordinat z , så det relative antal partikler i et lag ved z med tykkelse dz , kan udtrykkes ved ligningen:

$$(8.5) \quad N(z)dz = N(0)e^{-\frac{(m-v\rho)gz}{kT}} dz \quad \Leftrightarrow \quad N(z) = N(0)e^{-\frac{(m-v\rho)gz}{kT}}$$

Denne formel blev eksperimentelt eftervist af Perrin, som gennem et mikroskop, manuelt talte antallet af partikler i lag i forskellig højde.

I overensstemmelse med (8.5) fandt han et eksponentielt aftagende antal af partikler med højden h , og han var i stand til at bestemme den logaritmiske hældning .

Ved sideløbende forsøg, kunne han også bestemme massen og rumfanget af de opslemmede partikler. Ved at kombinere resultaterne fra de to forsøg, bragte det ham i stand til at opnå en værdi for Boltzmanns konstant k . Idet $k = R/N_A$, hvor R er gaskonstanten, leverede hans forsøg også en værdi for Avogadros tal.

9. Entropien og Helmholtz's frie energi

De foregående sektioner har bragt os i stand til at beregne den indre energi E af et system i termodynamisk ligevægt med temperaturen T , idet vi har identificeret energien E med middelværdien af Hamilton funktionen \bar{H} taget over et kanonisk ensemble.

Vi vil nu fortsætte med at gøre det samme, hvad angår entropien S .

Entropien er kun defineret på nær en konstant, idet det kun er meningsfuldt at tale om forskelle i entropi mellem to termodynamiske ligevægtstilstande.

Den (reversible) entropiforskel mellem to nabo-tilstande i termodynamisk ligevægt er givet ved termodynamikkens 1. hovedsætning: $dQ = dE + dA$ og 2. hovedsætning $dS = \frac{dQ}{T}$ kombineret i en ligning.

$$(9.1) \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + dA}{T}$$

dA er arbejdet, som systemet udfører på omgivelserne, ved en reversibel overgang fra en tilstand i termodynamisk ligevægt til en anden. Ifølge (5.27) er

$$(9.2) \quad \bar{\eta} = \frac{\psi - \bar{H}}{kT}$$

Og ved at tage differentialet af denne ligning og isolere $d\psi$

$$(9.3) \quad d\psi = d\bar{H} + kTd\bar{\eta} + k\bar{\eta}dT$$

Og ifølge (5.26) $d\psi = \bar{\eta}kdT - \sum_{k=1}^m \bar{A}_i da_i$ Som indsat i (9.3) giver

$$(9.4) \quad \begin{aligned} -d\bar{\eta} &= \frac{d\bar{H} + \sum_{k=1}^m \bar{A}_i da_i}{kT} \Leftrightarrow \\ -kd\bar{\eta} &= \frac{d\bar{H} + \sum_{k=1}^m \bar{A}_i da_i}{T} \end{aligned}$$

Hvis man sammenligner (9.4) med (9.1) og identificerer E med \bar{H} , dA med $\sum_{k=1}^m \bar{A}_i da_i$, fås et udtryk for entropien fundert på den statistiske mekanik.

$$(9.5) \quad S = -k\bar{\eta}$$

Ifølge (7.14) er: $\bar{\eta} = \frac{1}{k} \frac{\partial \psi}{\partial T}$, og følgelig:

$$(9.6) \quad S = -\frac{\partial \psi}{\partial T}$$

I termodynamikkens historie introducerede Helmholtz en tilstandsvariabel $F = E - TS$, som han kaldte den frie energi. Hvis man anvender (9.2) finder man:

$$(9.7) \quad \begin{aligned} \bar{\eta} = \frac{\psi - \bar{H}}{kT} &\Leftrightarrow Tk\bar{\eta} = \psi - \bar{H} \Leftrightarrow \\ -TS = \psi - E &\Leftrightarrow \psi = E - TS \end{aligned}$$

Hvad vi opdager er, at ψ faktisk er identisk med Helmholtz's frie energi.

Man skal være opmærksom på, at differentialerne i ligningerne refererer til forskelle mellem to kanoniske fordelinger. Det er derfor imperativt, at ændringerne sker reversibelt, hvilket så betyder, at de to nabo-tilstande begge er i termodynamisk ligevægt, som er betingelsen for at kunne have en veldefineret temperatur.

The differentials in the equations refer to differences between canonical distributions. It is therefore imperative that the changes are *reversible*. That is, that both states are in thermodynamic equilibrium, the condition for well defined temperature.