

0.1.

Számítsuk ki n mol egyatomos ideális gáz entalpiáját és fejezzük ki természetes változókkal! A mechanikai állapotegyenlet: $pV = nRT$, az entrópia: $S = \frac{5}{2}nR + nR \ln\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{n_0}{n}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$.

Megoldás:

A moláris entrópia a hőmérséklettel és nyomással kifejezve:

$$s = \frac{5}{2}R + R \ln \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \right].$$

Mivel $dh = Tds + vdP$, így

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_P = T = T_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{2}{5}} e^{(s-s_0)/s_0}$$

és

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_s = \frac{RT}{P}.$$

Integrálva

$$h = \frac{5}{2}RT_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{2/5} e^{(s-s_0)/s_0} = \frac{5}{2}RT.$$

0.2.

Számítsuk ki n mol egyatomos ideális gáz Helmholtz-szabadenergiáját és fejezzük ki természetes változókkal! A mechanikai állapotegyenlet: $pV = nRT$, az entrópia: $S = \frac{5}{2}nR + nR \ln\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{n_0}{n}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$.

Megoldás:

A moláris Helmholtz-szabadenergia $da = -sdT - Pdv$ kifejezése alapján

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v = -s = -\frac{5}{2}R - R \ln \left[\frac{v}{v_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

és

$$\left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T = -P = -\frac{RT}{v}.$$

Integrálva $a = -RT - RT \ln \left[\frac{v}{v_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$, így

$$A = -nRT - nRT \ln \left[\frac{V}{V_0} \frac{n_0}{n} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

0.3.

Számítsuk ki az egyatomos ideális gáz moláris fajhőit (c_v, c_p), kompresszibilitásait (κ_T, κ_s) és hőtágulási együtthatóját (α_p)! Használjuk, hogy a gáz moláris entrópiája $s = \frac{5}{2}R + R \ln \left[\left(\frac{v}{v_0} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$, ahol $v = \frac{V}{N}$ és $pv = RT$.

Megoldás:

$$\begin{aligned} s &= \frac{5}{2}R + R \ln \left[\left(\frac{v}{v_0} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{3R}{2T} \rightarrow c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{3R}{2}. \\ &= \frac{5}{2}R + R \ln \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \right] \rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{5R}{2T} \rightarrow c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{5R}{2}. \\ v &= \frac{RT}{p} \rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{v}{p} \rightarrow \kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}. \end{aligned}$$

A moláris entrópia és az állapotegyenlet kifejezéséből

$$\begin{aligned} v &= v_0 \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{3}{5}} \exp \left[\frac{2s}{5R} - 1 \right] \rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = -\frac{3v}{5p} \rightarrow \kappa_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = \frac{3}{5p}. \\ \alpha_p &= \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}. \end{aligned}$$

0.4.

Egy klasszikus rendszer T hőmérsékletű hőtartállyal van kapcsolatban.

a.) Mutassuk meg, hogy az egy szabadsági fokra jutó átlagos kinetikus energia $\frac{1}{2}kT$!

b.) Feltéve, hogy a q_j koordináták tartományának határán a potenciális energia $V = +\infty$, igazoljuk a

$$q_i \frac{\partial V}{\partial q_j} = kT \delta_{ij}$$

összefüggést (az energia ekvipartíciójának tételét)!

Megoldás:

Legyen q_i koordinátához kanonikusan konjugált impulzus p_i . Kanonikus eloszlás szerint (parciális integrálással):

$$\begin{aligned} \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_j}} &= C \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} e^{-\beta H} d\Gamma = C \int p_i \left(-kT \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial p_j} \right) d\Gamma = \\ &= CkT \int \dots \int \left[-p_i e^{-\beta H} \right]_{p_j=-\infty}^{p_j=\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} dp_j \frac{\partial p_i}{\partial p_j} e^{-\beta H} d\Gamma_{(j)} = \\ &= CkT \delta_{ij} \int e^{-\beta H} d\Gamma = kT \delta_{ij}, \end{aligned}$$

ahol

$$C^{-1} = \int e^{-\beta H} d\Gamma.$$

A számításban p helyett q -t írva ($b.$) beátható.

Mivel az impulzus a H Hamilton-operátornak csak a K kinetikus tagjában jelenik meg, így Euler összefüggés alapján:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^f p_i \frac{\partial K}{\partial p_i} &= 2K \\ \frac{\partial K}{\partial p_i} &= \frac{\partial H}{\partial p_i}. \end{aligned}$$

Ezért

$$\bar{K} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \overline{p_i \frac{\partial K}{\partial p_i}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \frac{1}{2} f kT,$$

vagyis

$$\frac{1}{f} \bar{K} = \frac{1}{2} kT.$$

0.5.

A V térfogatú dobozban levő elektromágneses hullámok T hőmérsékleten termikus egyensúlyban vannak környezetükkel. Határozzuk meg a doboz

falán fúrt kis lyukon keresztül kijutó sugárzás intenzitása és hullámhossza közötti összefüggést (Planck-féle sugárzási törvény)!

Megoldás:

Az elektromágneses hullámok harmonikus oszcillátorokból álló rendszert képeznek (2 polarizációs irány létezik, mivel longitudinális elektromágneses hullámok nincsenek). Az ω és $\omega + d\omega$ közé eső oszcillátorok száma térfogategységenként

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}.$$

Az oszcillátorok átlagos energiája (zérus ponti energiától eltekintve)

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Így az ω és $\omega + d\omega$ közötti frekvenciájú hullámok energiája térfogategységenként

$$u(\omega, T)d\omega = \varepsilon(\omega, T)g(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1},$$

hullámhosszal kifejezve

$$u(\lambda, T)d\lambda = u(\omega, T)d\omega = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}.$$

Legyen a dobozon lévő lyuk felülete dS . Időegység alatt a dS normálisával ϑ szöveget bezáró $d\Omega$ térszögön keresztül áramló energia

$$J(\lambda, T, \vartheta)d\lambda d\Omega dS = cu(\lambda, T)d\lambda \cos(\vartheta) \frac{d\Omega}{4\pi} dS.$$

Így

$$J(\lambda, T, \vartheta) = 2 \frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \cos(\vartheta).$$

0.6.

Vizsgáljunk egy részecskét, melynek két állapota lehetséges: 0 energiájú és ε energiájú. A részecske termális kapcsolatban van egy T hőmérsékletű hőtartállyal. Vizsgáljuk a rendszer energiáját és hőkapacitását a hőmérséklet

függvényében!

Megoldás:

A részecske két állapotának partíciós függvénye:

$$Z = \exp\left(-\frac{0}{\tau}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right).$$

Az átlagos energia:

$$U \equiv \langle \varepsilon \rangle = \frac{\varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{Z} = \varepsilon \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}.$$

A hőkapacitás:

$$C_V = k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{[\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + 1]^2}.$$

0.7.

Leejtünk egy M tömegű gyémántot, amely N darabra törik szét. Várhatóan mekkora lesz a gyémántdarabok összértéke, ha egy gyémántdarab értéke tömegének négyzetével arányos és bármilyen N darabra törés azonos valószínűségű? Mi a probléma kapcsolata a mikrokanonikus eloszlással?

Megoldás:

Az m_1, \dots, m_N darabokra való széttörés eloszlásfüggvénye

$$P(m_1, \dots, m_N) = \Theta(m_1) \dots \Theta(m_N) \delta\left(M - \sum_{i=1}^N m_i\right),$$

ami pont a mikrokanonikus sokaság eloszlásfüggvénye $M \rightarrow E$ és $m_i \rightarrow E_i$ azonosítással. A gyémány várható értéke

$$Q = N \frac{\int_{-\infty}^{\infty} m_1^2 P(m_1, \dots, m_N) dm_1, \dots, dm_N}{\int_{-\infty}^{\infty} P(m_1, \dots, m_N) dm_1, \dots, dm_N}.$$

A kifejezést integrálva a várható érték

$$Q = \frac{2M^2}{N+1}$$

lesz.

0.8.

Számítsuk ki a klasszikus ideális gáz termodinamikai potenciálját különböző sokaságokon: mikrokanonikus, kanonikus ((, nagykanonikus, T - p sokaság))!

Megoldás:

Mikrokanonikus sokaság:

$$\Omega_0(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Sigma p_i^2 \leq 2mE} d^{3N}q d^{3N}p = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N! \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}$$

entrópia:

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega_0 = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \ln \left(e^{5/2} \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right)^{3/2} \right) \right].$$

Kanonikus sokaság:

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}q e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} = \int_0^\infty e^{-\beta E} \frac{\partial \Omega_0}{\partial E} dE = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m k T)^{3N/2}$$

a szabadenergia:

$$F(T, V, N) = kT \ln Z = -NkT \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln kT + \frac{3}{2} \ln \left[e \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right].$$

((Nagykanonikus sokaság:

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} Z_1^N = \exp \left(Z_1 e^{\beta \mu} \right)$$

$$\Phi(T, \mu, V) = -pV = -kT \ln Z = -kTV \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}}.$$

T - p sokaság:

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^\infty \int d^{3N} \tilde{p} \int d^{3N} q \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \exp \left[-\beta \left(\sum \frac{\tilde{p}_i^2}{2m} + pV \right) \right] = \\ &= \left(\frac{kT}{p} \right)^{N+1} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} \end{aligned}$$

a Gibbs-potenciál:

$$G(T, p, N) = -kT \ln Z = -NkT \ln \frac{kT}{p} - \frac{3NkT}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right).$$

))

0.9.

Mikrokanonikus sokaság használatával írjuk fel az entrópiáját és állapotegyenletét az N darab m tömegű részecskéből álló V térfogatú dobozban lévő ideális gáznak. Tegyük fel, hogy N és V nagyon nagyok.

Megoldás:

Az E -nél alacsonyabb energiájú fázistérfogat:

$$\Omega(E) = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}.$$

Nagyon nagy N -re és V -re

$$S = k_B \ln \left(\frac{\Omega(E)}{N! h^{3N}} \right) = k_B \ln \left(\frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{N! h^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \right).$$

Nagy részecskeszám esetén alkalmazhatjuk a Stirling-formulát ($\ln(N!) \approx N \ln N - N$), $\Gamma(\frac{3N}{2} + 1) = (3N/2)! \approx \left(\frac{3N}{2e}\right)^{3N/2}$, így az entrópia

$$\begin{aligned} S &= \frac{3Nk_B}{2} + Nk_B \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3\hbar^2 N} \right)^{3/2} \right] + Nk_B - Nk_B \ln N = \\ &= \frac{5Nk_B}{2} + Nk_B \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3\hbar^2 N} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned}$$

0.10.

Az Einstein-féle leírás szerint egy szilárd test egy 3 dimenziós rács N rácshellyel, minden rácshelyen három darab (irányonként egy) ω frekvenciájú harmonikus oszcillátorral. Sem a rácshelyek, sem az oszcillátorok között nincs csatolás. A rács teljes energiája

$$H = \hbar\omega \sum_{i=1}^{3N} n_i + \frac{3}{2} N \hbar\omega = E,$$

ahol n_i az i -edik oszcillátor energia kvantuma, a teljes energia rögzített: $M = \sum_{i=1}^{3N} n_i$. Feltéve, hogy M és N nagyok

- adjuk meg az E energiájú mikroállapotok számát!
- adjuk meg az entrópiát T és N függvényében!

c.) számítsuk ki az anyag hőkapacitását!

Megoldás:

a.)

$$\# = \frac{(3N + M - 1)!}{M!(3N - 1)!}$$

b.)

Az entrópia

$$S = k_B \ln \left(\frac{(3N + M - 1)!}{M!(3N - 1)!} \right).$$

Alkalmazva a Stirling-formulát

$$S = k_B \ln \left[\frac{\left(1 + \frac{M}{3N}\right)^{M+3N}}{\left(\frac{M}{3N}\right)^M} \right].$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{\hbar\omega} \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_N,$$

így

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_N = \frac{\hbar\omega}{T} = k_B \ln \left(\frac{3N}{M} + 1 \right),$$

az entrópia

$$S = 3Nk_B \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) + \frac{3Nk_B\beta e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}.$$

A belső energia

$$E = \frac{3N\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} + \frac{3}{2}N\hbar\omega.$$

A hőkapacitás

$$C_N = \frac{3N\hbar^2\omega^2}{k_B T^2} \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^2}.$$

0.11.

Mutassuk meg, hogy kanonikus eloszlás esetén az energia fluktuációja az

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = kT^2 C_V$$

összefüggéssel adható meg.

Megoldás:

A partíciós függvény:

$$Z(\beta) = \sum_l e^{-\beta E_l} = \int_{E_0}^{\infty} e^{-\beta E} \Omega(E) dE,$$

így

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int e^{-\beta E} E \Omega(E) dE = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

β szerint differenciálva: (jelölés: $Z' \equiv \frac{\partial Z}{\partial \beta}$)

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{Z''}{Z} + \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2 = -\overline{E^2} + \bar{E}^2 = -\overline{(E - \bar{E})^2}.$$

Másrészt

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = -kT^2 C_V.$$

0.12.

Számítsuk ki N független klasszikus oszcillátorból álló rendszer entrópiáját, energiáját és hőkapacitását!

Megoldás:

Független oszcillátorok esetén,

$$Z = Z_1^N,$$

ahol

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int dp dq \exp \left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \right) \right] = \left(\frac{kT}{\hbar \omega} \right)^3.$$

egy oszcillátor állapotösszege. A szabadenergia

$$F = -NkTZ_1 = -3NkT \ln \frac{kT}{\hbar\omega}.$$

Az entrópia

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_N = 3Nk \left(\ln \frac{kT}{\hbar\omega} + 1\right).$$

A fajhő

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = 3Nk.$$

Az energia

$$E = F + TS = 3NkT.$$

(Megj.: alacsony hőmérsékleten ($kT \ll \hbar\omega$) az entrópia negatívnak adódik, így a klasszikus leírás érvényét veszti.)

0.13.

Mutassuk meg, hogy a kanonikus sokaság $Z(N, V, T)$ partíciós függvénye elég tesz a következő összefüggésnek:

$$N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{V,T} + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{N,T} = \ln Z.$$

A rendszerről tegyük fel, hogy egykomponensű, N részecskéből áll, V pedig az egyetlen külső változó.

Megoldás:

A Helmholtz-féle szabadenergia $F = -kT \ln Z$, így a nyomás

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

a kémiai potenciál pedig

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

Mivel a rendszer egykomponensű, A Gibbs-féle szabadenergia

$$F + pV = N\mu,$$

ez alapján

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

0.14.

Alkalmazzuk a kanonikus eloszlást és határozzuk meg az N egyatomos molekulából álló ideális gáz Helmholtz-féle szabad energiáját!

Megoldás:

A rendszer Hamilton-operátora

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}.$$

A partíciós függvény

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!} \int e^{-\beta H} dq_i dp_i.$$

A Hamilton-operátor csak az impulzusok függvénye, így a koordináták szerinti integrálás eredménye V^N szorzó. Az impulzusok szerinti integrál az egyes impulzusok szerinti integrálok szorzata, így az egy szabadsági fokra végzett integrálás eredménye:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}.$$

Így

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!} V^N (2\pi mkT)^{3N/2}.$$

A Helmholtz-féle szabad energia pedig, kihasználva a Stirling-formulát:

$$F = -kT \ln Z = -NkT \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2} e}{h^3} \right]$$

0.15.

Vizsgáljuk meg, hogy hogyan írhatjuk le a polarizált, illetve a polarizálatlan fényt sűrűségmátrix segítségével! Mutassuk meg, hogy tiszta állapotban

$$\rho = \begin{pmatrix} \cos^2(\alpha) & e^{-i\beta} \sin(\alpha) \cos(\alpha) \\ e^{i\beta} \sin(\alpha) \cos(\alpha) & \sin^2(\alpha) \end{pmatrix}$$

ahol α és β a polarizáltságot jelző paraméterek.

Megoldás:

A polarizáltság jellemezhető a $\bar{e} = \bar{E}/E$ vektorral, ahol E az elektromos térerősség. Legyenek \bar{e}_1 és \bar{e}_2 a terjedés irányára és egymásra merőleges vektorok.

$$\bar{e} = \bar{e}_1 \cos(\alpha) + \bar{e}_2 \sin(\alpha) e^{i\beta} = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) \\ \sin(\alpha) e^{i\beta} \end{pmatrix}.$$

Ha $\alpha = 0$ és $\beta = 0$ vagy $\alpha = \pi/2$ és $\beta = 0$, akkor a fény \bar{e}_1 . illetve \bar{e}_2 irányban polarizált lesz, míg, ha $\alpha = \pi/2$ és $\beta = \pi/2$, akkor cirkulárisan polarizált. Felírva

$$\bar{e} = \begin{pmatrix} C_2 \\ C_2 \end{pmatrix},$$

a sűrűség mátrix: $\rho_{ij} = C_i C_j^*$:

$$\rho = \begin{pmatrix} \cos^2(\alpha) & e^{-i\beta} \sin(\alpha) \cos(\alpha) \\ e^{i\beta} \sin(\alpha) \cos(\alpha) & \sin^2(\alpha) \end{pmatrix}$$

tiszta állapotokat ír le. Tetszőleges 2×2 -es hermitikus mátrix, melynek nyoma 1 felírható a Pauli-mátrixok és az egységmátrix lineáris kombinációjaként:

$$\frac{1}{2}(I + P_1 \sigma_1 + P_2 \sigma_2 + P_3 \sigma_3) = \frac{1}{2}(I + P\sigma),$$

ahol $P_i \in \mathbb{R}$, és

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

0.16.

Határozzuk meg T hőmérsékletű környezetben az m tömegű részecske sűrűségmátrixát koordináta-reprezentációban, feltételezve, hogy a részecske hullámfüggvénye egy V térfogatú makroszkópikus dobozban periodikus határ-

feltételnek tesz eleget! A sűrűségmátrix ismeretében számítsuk ki az állapotösszeget és az energia átlagértékét! Adjuk meg a sűrűségmátrixot impulzus-reprezentációban is!

Megoldás:

A hullámfüggvény:

$$\begin{aligned}\Phi_E(r) &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr}, \\ E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \\ k_i &= \frac{2\pi}{L_i} n_i, n_i \in \mathbb{N}.\end{aligned}$$

A sűrűség mátrix

$$\begin{aligned}\rho(r, r') &= \sum_E \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \Phi_E(r) \Phi_E^*(r') = \\ &= \frac{1}{VZ} \sum_k \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + ik(r - r') \right],\end{aligned}$$

áttérve k szerinti integrálásra ($\sum_k \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k = \frac{V}{h^3} \int d^3p$) és átalakítva

$$\rho(r, r') = \frac{1}{Z} \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \exp \left[-\frac{mkT}{2\hbar^2} (r - r')^2 \right].$$

Mivel

$$\text{Tr}(\rho) = \frac{V}{Z} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{1/2} = 1,$$

így

$$Z = V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{1/2},$$

vagyis

$$\rho(r, r') = \frac{1}{V} \exp \left[-\frac{mkT}{2\hbar^2} (r - r')^2 \right].$$

$$\begin{aligned}
\langle H \rangle &= \text{Tr}(\rho H) = \frac{1}{V} \int \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \exp \left[-\frac{mkT}{2\hbar^2} (r-r')^2 \right] \right]_{r=r'} d^3 r = \\
&= \frac{kT}{2V} \int \left[\left(3 - \frac{mkT}{\hbar^2} (r-r')^2 \right) \exp \left[-\frac{mkT}{2\hbar^2} (r-r')^2 \right] \right]_{r=r'} d^3 r = \\
&= \frac{3}{2} kT.
\end{aligned}$$

Impulzus reprezentációban

$$\begin{aligned}
\rho(p, p') &= \frac{1}{VZ} \sum_r \exp \left[-\beta \frac{p^2}{2m} + \frac{i}{\hbar} (p' - p)r \right] = \\
&= \frac{1}{Z} \exp \left[-\beta \frac{p^2}{2m} \right] \delta_{pp'},
\end{aligned}$$

diagonális mátrix, melyből látható az impulzus és energia felcserélhetősége.

0.17.

Ideális (nem kölcsönható) Boltzmann-gáz esetén írjuk fel C_V és C_p kapcsolatát!

Megoldás:

Egyatomos gázt tekintve 3 dimenzióban ($N=\text{áll.}$):

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

és

$$pV = NkT,$$

így

$$\begin{aligned}
C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} Nk \\
C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial (E + pV)}{\partial T} \right)_p = C_V + Nk
\end{aligned}$$

Tehát

$$C_p - C_V = Nk$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

0.18.

Felhasználva a hőtágulási együttható, az izoterm kompresszibilitás és az adiabatikus kompresszibilitás definícióját, adjunk általános kapcsolatot C_p és C_V között! (hőtágulási együttható: $\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ izoterm kompresszibilitás:

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \text{ adiabatikus kompresszibilitás: } \kappa_S := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S)$$

Megoldás:

A definíciók alapján:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

valamint

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT$$

és

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V.$$

Ezek alapján

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_T,$$

azaz

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right].$$

Tudjuk, hogy

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV,$$

így

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T.$$

Tehát

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T.$$

Korábbiak alapján tudjuk:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

ahol kihasználtuk a Young-tételt. Ezt az eredményt beírva

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Definíciók alapján

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha$$

és a láncszabályt alkalmazva

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}.$$

Összegezve

$$C_p - C_V = TV\alpha \frac{\alpha}{\kappa_T}.$$

0.19.

Tekintsünk N darab rezgő atomot (harmonikus oszcillátort) D dimenzióban. Írjuk fel a rendszer entrópiáját, energiáját és vizsgáljuk az alacsony illetve magas hőmérsékleti határesetet!

Megoldás:

Az i -edik, n_i kvantumszámmal jellemzett szabadsági fok energiája:

$$\epsilon_i = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + n_i\right), n_i = 0, 1, 2, \dots$$

A j -edik szabadsági fok energia járuléka:

$$E_j = \sum_i \epsilon_i = N\frac{1}{2}\hbar\omega + M_j\hbar\omega,$$

ahol

$$M_j = \sum_{i=1}^N n_i.$$

Minden szabadsági fokra való összegzés alapján a teljes energia

$$E = \sum_{j=1}^D E_j = DN \frac{1}{2} \hbar \omega + \sum_{j=1}^D M_j \hbar \omega.$$

Átjelölve

$$E = \frac{1}{2} N^* \hbar \omega + M^* \hbar \omega$$

azaz M^* darab gerjesztést kell "szétosztanunk" N^* darab független oszcillátor között. A lehetőségek száma:

$$W_{M^*} = \frac{(M^* + N^* - 1)!}{M^*!(N^* - 1)!}.$$

Az entrópia

$$S = k \ln W,$$

láthatjuk például, hogy $M^* = 0$ esetén, azaz, ha minden atom alapállapotban van $W = 1$, tehát $S = 0$. Használva a hőmérséklet definícióját ($\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$) és alkalmazva a Stirling-formulát

$$\frac{S}{k} = (M^* + N^*) \ln(M^* + N^*) - M^* \ln(M^*) - N^* \ln(N^*)$$

és így

$$\frac{1}{kT} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial M^*} \frac{\partial M^*}{\partial E} = \ln \frac{M^* + N^*}{M^*} \frac{\partial M^*}{\partial E},$$

valamint

$$\frac{\partial M^*}{\partial E} = \frac{1}{\hbar \omega}.$$

Így

$$\frac{\hbar \omega}{kT} = \ln \frac{M^* + N^*}{M^*} = \ln \frac{M + N}{M} = \frac{\ln(\frac{M}{N} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2})}{\ln(\frac{M}{N} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2})}$$

és

$$\frac{E}{DN \hbar \omega} = \frac{M}{N} + \frac{1}{2}.$$

A teljes energia

$$E = \frac{DN}{2} \hbar \omega \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} + 1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}.$$

A határeseteket vizsgálva

$$E(T \rightarrow 0) = \frac{DN}{2} \hbar \omega$$

és

$$E(T \rightarrow \infty) = DNkT.$$

0.20.

Vegyünk egy N részecskéből álló, kétállapotú rendszert H mágneses térben (a spinek a tér irányában illetve azzal ellentétesen állhatnak). Álljon n spin a tér irányába, $N-n$ pedig azzal ellentétesen. Írjuk fel a rendszer entrópiáját, energiáját, fajhőjét. Vizsgáljuk az alacsony és magas hőmérsékleti határeseteket.

Megoldás:

n spin "felfelé" áll, így a megfelelő állapotok száma

$$W_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

A rendszer energiája

$$E(n) = n(-mH) + (N-n)mH,$$

ahol m egy részecske mágneses momentuma. Az entrópia

$$S(n) = k \ln W_n = k[N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n)].$$

Így

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E} = -\frac{1}{2mH} k \ln \frac{N-n}{n}.$$

Azaz

- $T > 0$, ha $n > \frac{N}{2}$; $E < 0$
- $T < 0$, ha $n < \frac{N}{2}$; $E > 0$

és

$$1 = \frac{kT}{2mH} \ln \frac{N - \frac{E}{mH}}{N + \frac{E}{mH}}.$$

Ez alapján

$$E(N) = NmH \frac{1 - e^{\frac{2mH}{kT}}}{1 + e^{\frac{2mH}{kT}}}.$$

Vizsgálva a határeseteket

- $E(N, T \rightarrow 0) = -NmH$
- $E(N, T \rightarrow \infty) = -N(mH)^2 \frac{1}{kT} \rightarrow 0$.

A fajhő

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = Nk \left(\frac{mH}{kT} \right)^2 \frac{1}{ch^2 \frac{mH}{kT}}.$$

0.21.

Adott N darab független $\frac{1}{2}$ spinű kvantummechanikai részecske B mágneses térben. Számítsuk ki a rendszer szabadenergiáját, energiáját, a fajhőt és a szuszceptibilitást. Vizsgáljuk meg a határeseteket!

Megoldás:

Egy részecske energiája

$$\varepsilon_{\pm} = \pm \frac{\mu}{2} B,$$

ahol $\mu = \frac{e\hbar}{2mc}$. A partició függvény

$$Z_N = Z_1^N = \left(e^{\beta \frac{\mu B}{2}} + e^{-\beta \frac{\mu B}{2}} \right)^N.$$

A szabadenergia

$$F = -kT \ln Z_N = -kTN \ln \left(2 \frac{e^{\beta \frac{\mu B}{2}} + e^{-\beta \frac{\mu B}{2}}}{2} \right) = -kTN \ln \left(2ch \frac{\beta \mu B}{2} \right).$$

Az energia várhatóértéke

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -N \frac{\mu B}{2} \operatorname{th} \frac{\beta \mu B}{2}.$$

A fajhő

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = -N \frac{\mu B}{2} \frac{1}{ch^2 \frac{\beta \mu B}{2}} \frac{\mu B}{2k} \left(-\frac{1}{T^2} \right).$$

A mágnesezettség

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = kTN \frac{1}{ch \frac{\beta \mu B}{2}} \operatorname{sh} \frac{\beta \mu B}{2} \frac{\beta \mu}{2} = N \frac{\mu}{2} \operatorname{th} \frac{\mu B}{2kT}.$$

A szuszceptibilitás

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = N \left(\frac{\mu}{2} \right)^2 \frac{1}{kT}.$$

0.22.

N darab független, D dimenziós klasszikus harmonikus oszcillátorból álló rendszer esetén számítsuk ki az energia valószínűség eloszlását ($P(E)$), a legvalószínűbb energiaértéket (\tilde{E}), az energia várható értékét ($\langle E \rangle$) és szórását!

Megoldás:

Az állapotösszeg

$$\left(\frac{2E}{\hbar\omega}\right)^{DN} \frac{\pi^{DN}}{\Gamma(DN+1)} = \left(\frac{2E}{\hbar\omega}\right)^{DN} = \frac{1}{(DN)!} = \Omega(E),$$

E -nél kisebb energiájú állapotok száma. Az állapotsűrűség

$$\omega(E) := \frac{\partial}{\partial E} \Omega(E) = DN \frac{E^{DN-1}}{(\hbar\omega)^{DN}} \frac{1}{(DN)!}$$

az E és $E+dE$ közötti állapotok száma. A valószínűség sűrűség

$$P(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z_N} \omega(E),$$

ahol

$$Z_N = Z_1^{ND} = \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^{DN} = \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right)^{DN}.$$

Így

$$P(E) = \beta^{DN} e^{-\beta E} \frac{1}{(DN-1)!} E^{DN-1}.$$

A legvalószínűbb energia a valószínűség eloszlás maximumából kapható meg (mivel \ln monoton függvény, vizsgálhatjuk az eloszlás logaritmusát). Kell:

$$-\beta E + (DN-1) \ln E = \max.$$

tehát

$$\tilde{E} = (DN-1)kT.$$

A várható energia

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty E P(E) dE = \frac{1}{(DN-1)!} \int_0^\infty (\beta E)^{DN} e^{-\beta E} dE.$$

$x := \beta E$ változócserevel

$$\langle E \rangle = \frac{1}{(DN-1)!} \frac{1}{\beta} \int_0^\infty e^{-x} x^{DN} dx.$$

Az integrál értéke $\int_0^\infty e^{-x} x^{DN} dx = \Gamma(DN + 1) = (DN)!$, így az eredmény:

$$\langle E \rangle = DNkT.$$

Látható, hogy $N \rightarrow \infty$ termodinamikai limitben $\langle E \rangle = \tilde{E}$. A szórás kiszámításához kell

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \int_0^\infty E^2 P(E) dE = \frac{1}{\beta} \frac{1}{(DN-1)!} \int_0^\infty (\beta E)^{DN+1} e^{-\beta E} dE = \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{(DN-1)!} \Gamma(DN+2) = (DN+1)DN(kT)^2. \end{aligned}$$

Így

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = DN(kT)^2 = (kT)^2 kDN.$$

Felhasználva, hogy $C_V = NDk$

$$\sigma_E^2 = kT^2 C_V.$$

0.23.

Egy V térfogatú edény N gázmolekulát tartalmaz. Legyen n a molekulák száma az edény \mathbf{v} térfogatú részében. Figyelembe véve, hogy a rendszer termikus egyensúlyi állapotában egy adott molekula \mathbf{v} -ben \mathbf{v}/V valószínűséggel található: Határozzuk meg n valószínűségeloszlását ($f(n)$)!

Megoldás:

$$f(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}$$