

Az ekvipartíció-tétel

Bevezető

A klasszikus (a klasszikus fizikára, nem a kvantummechanikára épülő) statisztikus fizikában a kanonikus eloszlást, amelyből a vizsgált rendszer makroszkopikus fizikai paraméterei (állapotjelzői) származtathatók, a rendszerhez társított Hamilton-függvény felhasználásával számítják ki. Ha a rendszer rendelkezik olyan q_i kanonikus koordinátával vagy p_i kanonikus impulzussal, amely a Hamilton-függvény kifejezésében csupán egyetlen tagban szerepel, és ez a tag *konstans* $\cdot q_i^2$ illetve *konstans* $\cdot p_i^2$ alakú („kvadrátikus”), valamint ha ennek a koordinátának vagy impulzusnak a mérőszáma tetszőleges valós értéket felvehet, akkor a Hamilton-függvény megfelelő tagjának várható értéke $\frac{1}{2}kT$. Ezt röviden úgy szokták kifejezni, hogy a rendszer minden kvadrátikus szabadsági fokára átlagosan $\frac{1}{2}kT$ energia jut, és az ekvipartíció tételeként emlegetik.

1. feladat

Bizonyítsuk be az ekvipartíció-tételt!

Megoldás

Tegyük fel, hogy a q_1 jelű koordinátára teljesülnek a bevezetőben leírt feltételek, azaz a rendszer Hamilton-függvénye az alábbi alakban írható fel:

$$H(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n) = c \cdot q_1^2 + H'(q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n)$$

A $c \cdot q_1^2$ tag várható értéke a kanonikus eloszlás segítségével így számítható ki:

$$\overline{c \cdot q_1^2} = \frac{\int c \cdot q_1^2 \cdot \exp\left[-\frac{1}{kT} \cdot (c \cdot q_1^2 + H'(q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n))\right] dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n}{\int \exp\left[-\frac{1}{kT} \cdot (c \cdot q_1^2 + H'(q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n))\right] dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n}$$

Az exponenciális tényező az $a^{b+c} = a^b \cdot a^c$ azonosság segítségével két tényező szorzatává alakítható a számlálóban és a nevezőben is. Mindkét integrandus szétválik egy-egy olyan szorzattá, amelyek közül az egyik csak a q_1 változótól függ, a másik pedig nem függ attól. Így maguk az integrálok is két integrál szorzatára bonthatók (feltéve, hogy az integrálási határok q_1 -től függetlenek), és a $q_2, q_3 \dots p_n$ szerinti integrállal egyszerűsíthetünk. Ami marad:

$$\overline{c \cdot q_1^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} c \cdot q_1^2 \cdot \exp\left[-\frac{1}{kT} \cdot c \cdot q_1^2\right] dq_1}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{kT} \cdot c \cdot q_1^2\right] dq_1}$$

A számlálót parciális integrálás segítségével alakítjuk át, az alábbi technikát alkalmazva:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot \exp(-x^2) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{1}{2}x\right) \cdot (-2x) \cdot \exp(-x^2) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{1}{2}x\right) \cdot \frac{d}{dx} [\exp(-x^2)] dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dx} \left[\left(-\frac{1}{2}x\right) \cdot \exp(-x^2)\right] dx - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dx} \left(-\frac{1}{2}x\right) \cdot \exp(-x^2) dx = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Végrehajtva az $x = \sqrt{\frac{c}{kT}} \cdot q_1$ helyettesítést, a $c \cdot q_1^2$ kifejezés várható értékére megkapjuk a keresett mennyiséget:

$$\frac{c \cdot q_1^2}{c \cdot q_1^2} = \frac{kT \cdot \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot \exp(-x^2) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx} = \frac{kT \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2}}{\sqrt{\pi}} = \frac{1}{2} kT$$

2. feladat

Határozzuk meg az egyatomos klasszikus, nemrelativisztikus ideális gáz belső energiáját!

Megoldás

Az ideális gáz klasszikus modelljében a Hamilton-függvény a gázt alkotó N részecske mozgási energiájának összegeként adódik. Azaz a gázcsoport részecskéi egymással és a környezettel való kölcsönhatási energiáját elhanyagolják (bár e kölcsönhatásokról felteszik, hogy az egyensúlyi eloszlást kialakítják). Így nemrelativisztikus esetben a Hamilton-függvény a következő alakú:

$$H(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n) = \frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m} + \frac{p_{2x}^2 + p_{2y}^2 + p_{2z}^2}{2m} + \dots + \frac{p_{Nx}^2 + p_{Ny}^2 + p_{Nz}^2}{2m}$$

A gáz teljes energiájának várható értéke:

$$\bar{H} = \frac{\int \left(\frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m} + \dots + \frac{p_{Nx}^2 + p_{Ny}^2 + p_{Nz}^2}{2m} \right) \cdot \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m} + \dots + \frac{p_{Nx}^2 + p_{Ny}^2 + p_{Nz}^2}{2m} \right) \right] dx_1 \dots dp_{3z}}{\int \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m} + \dots + \frac{p_{Nx}^2 + p_{Ny}^2 + p_{Nz}^2}{2m} \right) \right] dx_1 \dots dp_{3z}}$$

A koordináták szerinti integrállal egyszerűsíteni lehet, a megmaradt kifejezés pedig $3N$ tag összegére esik szét, amelyek mindegyike az 1. feladat eredményével analóg. Így az ideális gáz belső energiájára (illetve annak várható értékére) a következő eredményt kapjuk:

$$U = 3N \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} NkT$$

3. feladat

Miért tekintettük a gázatomokat tömegpontoknak? Miért nem vettük figyelembe, hogy struktúrával rendelkeznek? Az atom „belső” mozgásainak a belső energiához adott járulékát nem kellene figyelembe venni?

Megoldás

Az atomi alkotórészek mozgására kvantummechanikai leírást kellene alkalmazni, ami más eloszlásfüggvényre vezet. Ez az eljárás egyes esetekben mellőzhető. A belső energiának nem az abszolút nagyságát, hanem a változását szokták mérni (például a fajhők meghatározásánál), és az eredményre az atom „belső struktúrája” csak akkor van jelentős hatással, ha a hőmérséklet olyan

tartományba esik, hogy változásai komolyan befolyásolják a különböző energiájú kvantumállapotok betöltöttségét.

Egyszerű szemléltető példaként megvizsgálunk egy olyan rendszert, amely mindössze két kvantumállapottal bír. Az egyik állapothoz nulla, a másikhoz ε energia tartozik. Termikus egyensúlyban annak a valószínűsége, hogy a rendszer valamely állapotban található, az $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$ Boltzmann-faktorral arányos, ahol E az adott állapothoz tartozó energiát jelöli. Így a kétállapotú rendszer belső energiájának várható értéke az alábbi:

$$\bar{U} = \frac{0 \cdot \exp(0) + \varepsilon \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{\exp(0) + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)} = \frac{\varepsilon \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)}$$

Nézzük meg, hogyan függ egy ilyen rendszer hőkapacitása a hőmérséklettől!

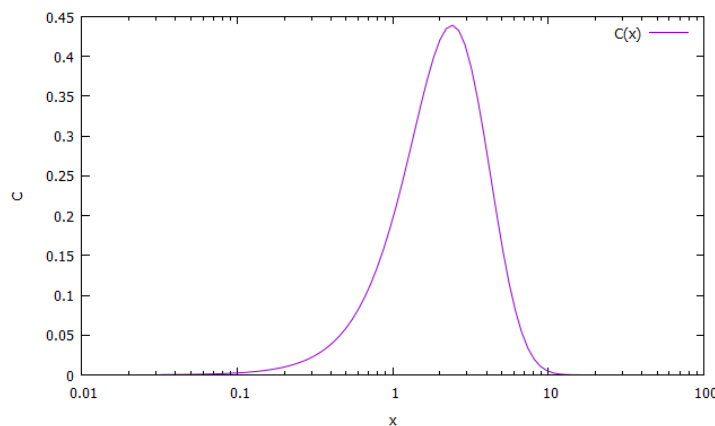
$$C = \frac{d\bar{U}}{dT} = \frac{d}{dT} \left[\frac{\varepsilon \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)} \right] = \frac{\frac{\varepsilon^2}{kT^2} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \cdot \left(1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right) - \frac{\varepsilon^2}{kT^2} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]^2} =$$

$$= \frac{\frac{\varepsilon^2}{kT^2} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]^2}$$

Bevezetve az $x = \frac{\varepsilon}{kT}$ helyettesítést, a hőkapacításra a következő adódik:

$$C(x) = \frac{k \cdot x^2 \cdot \exp(-x)}{\left[1 + \exp(-x)\right]^2}$$

A kapott függvény grafikonja így néz ki (a vízszintes tengely logaritmikus, a függőleges tengely skálázásának egysége k):



Amint látható, a hőkapacitás csak akkor jelentős, amikor x nagyjából 1 nagyságrendű, azaz amikor a rendszer T hőmérsékletére azonos nagyságrendű az ε gerjesztési energia és a k Boltzmann-állandó hányadosával. Ez a következőképpen tehető szemléletessé:

Amikor a hőmérséklet nagyon alacsony, akkor nagyon kicsi az esélye, hogy a rendszer gerjesztett állapotban van. Ha a hőmérséklet egy kicsivel növekszik, ez a valószínűség is nő egy kicsit, de továbbra is nagyon kicsi marad, ezért az energia várható értéke alig növekszik. Durván szólva: hiába melegszik a rendszer, az továbbra is az alapállapotában marad.

Amikor pedig a hőmérséklet nagyon magas, akkor a rendszer gyakorlatilag $\frac{1}{2}$ valószínűséggel van az alapállapotban és $\frac{1}{2}$ valószínűséggel a gerjesztett állapotban. Ezek a valószínűségek maradnak

akkor is, ha a rendszer hőmérsékletét még tovább növeljük, így ezúttal sem változik az energia várható értéke.

A fentiek alapján azt várjuk, hogy a gázatomok „belső szabadsági fokai” akkor juthatnak szerephez a hőkapacitás meghatározásában (azaz akkor kell őket a belső energia számításánál figyelembe venni), amikor a gáz hőmérséklete nagyságrendileg megegyezik a gázatom valamely gerjesztéséhez szükséges energia és a Boltzmann-állandó hányadosával ($kT \approx \varepsilon$).

Szobahőmérsékleten, atomos gázok esetén ez nem jellemző. A többatomos molekulák rotációs állapotai viszont már gerjeszthetők lehetnek (sőt, ezek gyakran klasszikus módon is figyelembe vehetők kvadratikus energiatagokként), így ezek járulékát figyelembe kell venni a belső energia számításánál.