

Статистичка термодинамика

Михајло Етински

June 1, 2025

Садржај

Предговор	iii
1 Увод	1
2 Корисне функције и апроксимације	5
2.1 Метода превојне тачке	5
2.2 Гама функција	6
2.3 Стирлингова апроксимација	7
2.4 Делта и тета функција	8
2.5 Запремина N димензионалне лопте	10
3 Вероватноћа	12
3.1 Појам догађаја	13
3.2 Алгебра догађаја	13
3.3 Класична дефиниција вероватноће	14
3.4 Геометријска вероватноћа	16
3.5 Статистичка дефиниција вероватноће	17
3.6 Аксиоматска дефиниција вероватноће	18
3.7 Условна вероватноћа	19
3.8 Случајна промењива	21
3.9 Случајни вектори	25
3.10 Условна расподела	29
3.11 Бројчане карактеристике расподеле вероватноће	33
3.12 Трансформација случајне промењиве	36
3.13 Специјалне случајне промењиве	40
4 Термодинамика	44
4.1 Термодинамичка равнотежа	44
4.2 Решење основног проблема термодинамике	47
4.3 Једначине стања	48
4.4 Лежандрова трансформација	53
4.5 Термодинамички потенцијали	56
5 Макселова расподела брзина	60

6	Метод највероватније расподеле	66
6.1	Болцманова расподела	67
6.2	Ферми-Диракова и Бозе-Ајнштајнова расподела	77
7	Метод ансамбла	84
7.1	Хамилтонова механика	85
7.2	Макроскопска мерења	89
7.3	Статистички метод у механици	90
7.4	Микроканонски ансамбл	95
7.5	Канонски ансамбл	101
7.6	Велики канонски ансамбл	105
7.7	NPT ансамбл	113
7.8	Гибсова ентропијска формула	117
8	Идеални гасови	121
8.1	Дегенерисани гасови	121
8.2	Унутрашњи степени слободе	127
8.3	Константа равнотеже хемијске реакције	140
9	Реални гасови и течности	144
9.1	Међумолекулске интеракције	144
9.2	Реални гасови	147
9.3	Локалне густине	151
9.4	Корелационе функције	155
9.5	Условне густине	158
9.6	Термодинамичке величине	160
9.7	Потенцијал средње силе	163
	Литература	168

Предговор

Поглавље 1

Увод

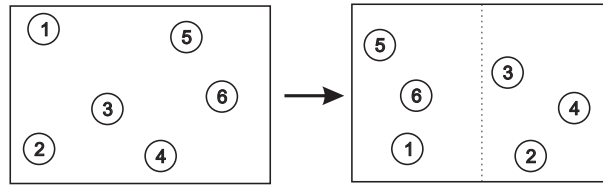
Закони термодинамике, како су емпиријски одређени, изражавају приближно и вероватно понашање система са великим бројем честица, или, прецизније речено, они изражавају законе механике за такве системе онако како се појављују бићима која немају финоћу перцепције која би им омогућила да процене величине које се односе на појединачне честице, и која не могу понављати своје експерименте довољно често да би добила било какве резултате осим оних највероватнијих.

Џ. В. Гибс

Термодинамика је теорија која се бави проучавањем **макроскопских последица микроскопског кретања** на равнотежна стања материје. Њу је могуће применити на огроман број различитих система од агрегатних стања, смеша, хемијских реакција до електромагнетног зрачења па чак и црних рупа. Термодинамика даје везу између различитих, наизглед, неповезаних особина посматраног система као и ограничења које те особине треба да задовоље али не даје начин како те особине могу да се одреде, што представља значајан недостатак. Вредности особина посматраног система се могу добити емпиријским путем, тј. мерењем у експерименту или израчунати применом статистичке термодинамике, што је предмет ове књиге. Подсетимо се да је једначина стања разређеног гаса добијена тако што је употребљено неколико емпиријских закона (Бојл-Мариотов, Гејл-Лисаков и Шарлов закон) - њу није било могуће извести из саме термодинамике.

Статистички метод у проучавању материје се прво појавио у облику кинетичке теорије која је требало да опише особине разређених гасова помоћу кретања делића материје - атома и молекула, пре него што је само постојање атома било опште прихваћено. Проблеми који су већ били јако уочљиви у калоријској теорији топлоте у вези претварања механичког рада у топлоту постали су решиви у кинетичкој теорији. Она је давала предвиђања која су се слагала са мерењима што је дало индиректну подршку атомској теорији. Ипак, било је потребно одређено време да се из кинетичке теорије створи статистичка термодинамика у

Слика 1.1: Мешање кутије са шест куглица.



садашњем облику захваљујући радовима Максвела, Болцмана, Гибса, Планка, Ајнштајна и многих других истраживача. Максвел је био први који је увео вероватноћу уместо детаљног разматрања молекулског кретања разређеног гаса и један је од зачетника кинетичке теорије. Болцман је наставио рад на кинетичкој теорији гасова. Он се бавио начином на који се успоставља равнотежа у гасу помоћу молекулских судара и разлогом зашто гас не излази из равнотежног стања једном кад доспе у њега. Ентропију гаса је повезао са највероватнијим макростањем преко једначине која је касније названа Болцаманова ентропијска формула. Гибс је оснивач статистичке термодинамике у садашњем облику. Његов метод ансамбла је поправио недостатке пређашњих метода и довољно је универзалан да се примени на било који систем.

Иако **статистичка термодинамика** пружа увид у **термодинамичке особине материје на основу њене молекулске структуре**, што отвара пут за широк спектар њене практичне примене, она обезбеђује много више од практичних резултата. У овој књизи даћемо одговоре на питања зашто постоји мали број макроскопских величина које можемо да меримо, како можемо повезати ентропију равнотежног стања и молекулско кретање, зашто термодинамика у веома специјалним случајевима има потешкоће да предвиди особине материје, зашто материја има различите особине на ниским и високим температурама и на многа друга питања. Кључно за разумевање ових питања је било сазнање да је математичко објашњење везе између микро и макросвета математичка вероватноћа и да се проблеми који нас интересују могу решити помоћу статистичког модела.

Како бисмо стекли ширу слику о значају вероватноће у статистичкој термодинамици и о **микро** и **макроевеличинама** размотримо једноставан пример. Нека имамо кутију и N куглица у њој, слика 1.1. Сваку куглицу можемо означити бројем. Ако кутију добро промешамо, колико куглица ће се наћи у левој половини кутије? Искуство нам говори да тај број K може да се мења од једног до другог извођења експеримента, али да када број куглица постане јако велики број онда ће приближно износити $N/2$ куглица у левој половини кутије.

Број куглица K у левој половини представља макроскопску особину која дефинише **макростање система**. Детаљни распоред сваке куглице по половинама кутије представља конфигурацију система, тј. **микростање система**. На пример, у случају шест куглица микростање система може бити 1л, 2л, 3д, 4д, 5д, 6д, где су л и д ознаке за леву и десну половину кутије. У том случају, макростање систем износи $K = 2$. Пошто смо добро измешали куглице, подједнако је вероватно да се куглица нађе у левој и десној половини кутије, $P(л) = P(д) = \frac{1}{2}$. Вероватноћа микростања у претходном примеру износи $P = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2^6}$. У случају N куглица, вероватноћа микростања је $P = \frac{1}{2^N}$ и **сва микростања имају подједнаку вероватноћу**.

Једном макростању одговара више микростања јер куглице имају различите ознаке.

Вероватноћа једног макростања је једнака збиру вероватноћа свих микростања које јој одговарају. Тих микростања има колико и начина да изаберемо K од N куглица, $\binom{N}{K} = \frac{N!}{K!(N-K)!}$, што представља биномни коефицијент. Пошто су сва микростања подједнако вероватна, вероватноћа макростања износи $\frac{1}{2^N} \binom{N}{K}$ тако да суштински она зависи само од биномног коефицијента. Вредности коефицијената се могу добити из Паскаловог троугла (табела 1.1) у коме је сваки број једнак збиру два броја из предходног реда изнад њега а ивице троугла увек имају вредност једнаку јединици.

Табела 1.1: Паскалов троугао за првих седам редова. k -ти елемент у сваком реду је биномни коефицијент $\binom{n}{k}$.

$n = 0$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			</
---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

Приметимо да су највеће вредности биномног коефицијента за изабрани број куглица налазе на средини сваког реда. Како N расте, тих неколико вредности ће бити значајне док ће остале имати занемарљиве вредности у односу на њих. Последишно, постојаће мали број макростања која имају велику вероватноћу и велики број макростања која имају малу вероватноћу. Може се математички показати да се за велико N , вероватноћа макростања претвара у Гаусову расподелу јако локализоване око вредности $N/2$ (видети пример у одељку Специјалне случајне промене) што представља највероватније макростање и очекиван број куглица у левој половини кутије. У граничном случају када број куглица тежи бесконачности, макростање које има вредност $N/2$ постаје толико вероватно да се остала могу занемарити. Математички апарат потребан за тај доказ се налази у следећа два поглавља.

Шта треба разумети из овог примера? За сваки посматрани систем можемо дефинисати микро и макростање. Једном макростању одговара велики број микростања али не знамо у ком микростању се налази систем. **Уопште нисмо узимали у обзир детаљно кретање куглица током мешања, њихове положаје и сударе нити нам је та информација била позната.** Све што смо знали је на који начин можемо распоредити куглице у делове кутије и подразумевали да се свака куглица може подједнако вероватно наћи у оба дела. Имамо две врсте особина: оне које зависе од свих куглица (на пример, број куглица у левом делу кутије) и оне особине које не зависе од свих куглица (на пример, да ли ће куглица број један бити са леве стране). За велики број куглица, прве особине ће нам дати једну вредност уз занемарљива одступања, док друге врсте особина дају велики број различитих вредности које имају значајна одступања. Макроскопске величине припадају првој врсти особина.

Књига је организована на следећи начин. Прво разматрамо корисне функције и апроксимативни метод превојне тачке које ћемо често користити у наредним поглављима. Затим је дат кратки преглед основних појмова из математичке вероватноће. Следеће поглавље доноси

осврт на термодинамику преко варијационе формулације другог закона термодинамике и термодинамичких потенцијала. Следећа три поглавља разматрају статистичке моделе заузетости микростања. Полазимо од најједноставнијег Максвеловог модела преко Болцмановог приступа до Гибсовог метода ансамбла. У сваком следећем поглављу дајемо осврт на претходни метод са становишта нових идеја које излажемо. Књига се завршава применом Гибсовог метода на изабране системе. Прво ће бити изложени једноставни системи који се решавају помоћу оловке и папира и служе нам за једноставну примену и проверу статистичког метода. Последње поглавље се односи на интерагујуће системе молекула.

Поглавље 2

Корисне функције и апроксимације

Сва математика је подељена на три области:
криптографија, хидродинамика и небеска
механика.

В. И. Арнолд

У овом поглављу разматрамо апроксимације и функције које ћемо касније често користити у статистичкој термодинамици. Метода превојне тачке служи да апроксимирамо интеграле у којима подинтегрална функција садржи функцију са максимумом у експоненту. Факторијел се често појављује у комбинаторним изразима. За велике вредности аргумента, он се може апроксимирати помоћу Стирлингове апроксимације. Гама функција је повезана са факторијелом и користи се за решавање одређених интеграла. Делта и тета функција нам омогућавају да изаберемо вредност неке функције у једној тачки или у некој области. На крају, разматрамо особине лопте у високодимензионалном простору.

2.1 Метода превојне тачке

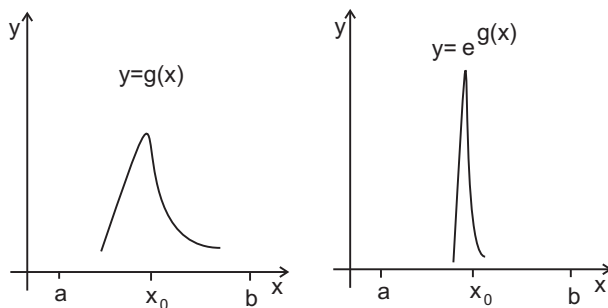
Метода превојне тачке се користи за апроксимацију интеграла када функција $g(x)$ у интегралу

$$\mathcal{I} = \int_a^b e^{g(x)} dx \quad (2.1)$$

има максимум на интервалу $[a, b]$. Тада ће експоненцијална функција у интегралу још више изразити тај максимум у односу на друге вредности (слика 2.1) тако да ће скоро све вредности функције $e^{g(x)}$ бити концентрисане око максимума $g(x)$. То можемо искористити да развијемо $g(x)$ у Тејлоров ред око максимума x_0 , $g(x) = g(x_0) + \frac{1}{2}g''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots$ и заменимо у интеграл $\mathcal{I}$,

$$\mathcal{I} = \int_a^b e^{g(x_0) + \frac{1}{2}g''(x_0)(x-x_0)^2 + \dots} dx \approx e^{g(x_0)} \int_a^b e^{\frac{1}{2}g''(x_0)(x-x_0)^2} dx. \quad (2.2)$$

Слика 2.1: Графици функција $g(x)$ (која има максимум у тачки x_0) и $e^{g(x)}$.



Сменом $y = x - x_0$ интеграл постаје

$$\mathcal{I} \approx e^{g(x_0)} \int_{a-x_0}^{b-x_0} e^{\frac{1}{2}g''(x_0)y^2} dy. \quad (2.3)$$

Пошто је подинтегрална функција центрирана око нуле, можемо границе интеграције проширити до негативне и позитивне бесконачности. $g''(x_0)$ је негативни број јер тачка x_0 одговара максимуму функције $g(x)$. Интеграл се своди на интеграл Гаусове функције

$$\mathcal{I} \approx e^{g(x_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{|g''(x_0)|}}. \quad (2.4)$$

2.2 Гама функција

Свима нам је позната факторијел функција која за цели број n износи $n! = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1$. Тако је на пример, $3! = 6$, $1! = 1$ али и $0! = 1$. **Факторијел функцију можемо уопштити на реалне бројеве помоћу гама функције.** За реални број n , гама функција је дефинисана следећим интегралом

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx. \quad (2.5)$$

Важан идентитет за гама функцију је

$$\Gamma(n+1) = n \cdot \Gamma(n). \quad (2.6)$$

Пример Доказати $\Gamma(n+1) = n \cdot \Gamma(n)$.

Решење: Гама функција од $n+1$ износи

$$\Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx$$

Интеграл трансформишемо парцијалном интеграцијом, $u = x^n$, $du = nx^{n-1}dx$, $dv = e^{-x}dx$,

$$v = -e^{-x},$$

$$\Gamma(n+1) = -x^n e^{-x} \Big|_0^\infty + n \int_0^\infty x^{n-1} e^{-x} dx = n\Gamma(n),$$

јер је први члан једнак нули.

Тај идентитет нам омогућује да повежемо гама функцију са факторијелом тако што израз итерирамо, $\Gamma(n) = (n-1)!$. Нађимо сада $\Gamma(\frac{1}{2})$:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty x^{-\frac{1}{2}} e^{-x} dx \quad (2.7)$$

што се сменом $y = \sqrt{x}$ своди на

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = 2 \int_0^\infty e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^\infty e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}. \quad (2.8)$$

Користећи идентитет из једначине 2.6, добијамо следеће гама функције

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad (2.9)$$

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{2} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}. \quad (2.10)$$

Гама функција се често користи у статистичкој термодинамици да се израчунају интеграли.

Пример Наћи вредност интеграла

$$\mathcal{I} = \int_0^\infty x^3 e^{-2x} dx$$

Решење: Користимо смену $y = 2x$ да трансформишемо интеграл у гама функцију

$$\mathcal{I} = \frac{1}{16} \int_0^\infty y^3 e^{-y} dy = \frac{1}{16} \Gamma(4) = \frac{3}{8}.$$

2.3 Стирлингова апроксимација

У статистичкој термодинамици неретко користимо велике бројеве. Њихов факторијел је још много већи број. **Стирлингова апроксимација омогућује да се факторијел великог броја N апроксимира,**

$$\ln N! \approx N \ln N - N. \quad (2.11)$$

У доказу ове апроксимације користићемо методу превојне тачке. Користећи гама функцију, факторијел броја N износи:

$$N! = \int_0^{\infty} x^N e^{-x} dx = \int_0^{\infty} e^{N \ln x - x} dx. \quad (2.12)$$

Посматрајући интеграле у једначинама 2.12 и 2.1, закључујемо да је $g(x) = N \ln x - x$, $g'(x) = \frac{N}{x} - 1$ и $g''(x) = -\frac{N}{x^2}$. Максимум функције $g(x)$ је у тачки $x_0 = N$, а вредности те функције и њен други извод су $g(x_0) = N \ln N - N$ и $g''(x_0) = -\frac{1}{N}$. Заменом у једначину 2.4 добијамо

$$N! \approx e^{N \ln N - N} \sqrt{\frac{2\pi}{1/N}}. \quad (2.13)$$

Логаритам тог израза износи

$$\ln N! \approx N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N}. \quad (2.14)$$

Трећи члан у апроксимацији је корекција вишег реда која много спорије расте од прва два члана са увећањем N јер он расте као $\ln N$ док прва два члана расту као N . Овакво асимптотско разматрање чланова ћемо често користити у статистичкој термодинамици.

2.4 Делта и тета функција

(Диракова) делта функција $\delta(x)$ узима две вредности:

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty & x = 0 \\ 0 & x \neq 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

Иако је називају функцијом, делта функција заправо није функција јер функција мора пресликавати тачку у неку коначну вредност а не бесконачност. Она припада уопштеним функцијама које се зову дистрибуције и добија смисао само ако се нађе под интегралом:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1, \quad (2.16)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0), \quad (2.17)$$

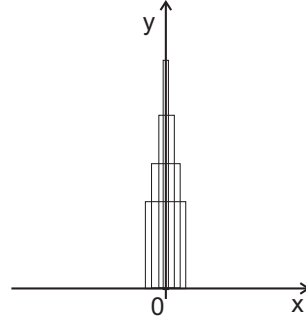
$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0). \quad (2.18)$$

Делта функција може да се добије као гранични процес у коме се нека функција јединичне површине сужава око нуле (слика 2.2). Делта функција је симетрична, $\delta(x) = \delta(-x)$, $\delta(x - x_0) = \delta(x_0 - x)$. Ако је аргумент делта функције сложена функција онда важи једнакост

$$\delta(g(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|g'(x_i)|}, \quad (2.19)$$

где су x_i решења једначине $g(x) = 0$.

Слика 2.2: Графици правоугаоне функције које се сжимају око нуле и конвергирају ка делта функцији $\delta(x)$.



Пример Поједноставити делта функцију $\delta(x^2 - x_0^2)$.

Решење: Нуле једначине $x^2 - x_0 = 0$ су $x_1 = x_0$ и $x_2 = -x_0$. Делта функција је тада:

$$\delta(x^2 - x_0^2) = \frac{1}{2|x_0|} (\delta(x - x_0) + \delta(x + x_0)).$$

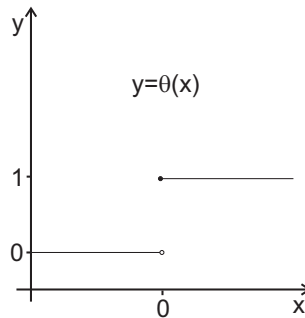
У случају делта функције дефинисане на тродимензионалном простору $\delta(\vec{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$, важе изрази

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r}) d^3r = 1, \quad (2.20)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r}) f(\vec{r}) d^3r = f(\vec{0}), \quad (2.21)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) f(\vec{r}) d^3r = f(\vec{r}_0). \quad (2.22)$$

Слика 2.3: График тета функције.



Кронекер делта је дискретна верзија делта функције која зависи од индекса i и j , $\delta_{ij} = 1$ за $i = j$ и $\delta_{ij} = 0$ за $i \neq j$.

(Хевисајдова) тета функција $\theta(x)$ је функција дефинисана на следећи начин:

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x \geq 0 \end{cases} \quad (2.23)$$

Њен график је приказан на слици 2.3. Она је интеграл делта функције $\theta(x) = \int_{-\infty}^x \delta(t) dt$, тј. $\delta(x) = \frac{d\theta(x)}{dx}$.

Тета функција је специјални случај **индикаторске функције** која пресликава подскуп A на јединицу а све остале елементе на нулу,

$$I(A, x) = \begin{cases} 1 & x \in A \\ 0 & x \notin A \end{cases} \quad (2.24)$$

Индикаторску функцију у области A можемо повезати са делта функцијом

$$I(A, \vec{x}) = \int_A \delta(\vec{x} - \vec{x}') d^3 x'. \quad (2.25)$$

2.5 Запремина N димензионалне лопте

Високо димензионални простори имају различите особине од тродимензионалних простора. Они су нам потребни у овој књизи јер ћемо разматрати просторе стања огромног броја честица. Изведимо формулу за запремину N -димензионалне лопте. Да би дошли до ње, размотримо случајеве дводимензионалне (круга) и тродимензионалне лопте који су нам познати. Генерализацијом ћемо добити израз за запремину N -димензионалне лопте. Означимо са $S_N(R)$ и $V_N(R)$ површину и запремину N -димензионалне лопте полупречника R . Површина, запремина и елементарна запремина у Декартовим и сферним координатама за дводимензионалну, тродимензионалну и N -димензионалну лопту су:

број димензија	$S_N(R)$	$V_N(R)$	елемент запремине
2	$2\pi R = S_2(1)R$	πR^2	$dx dy = r dr d\theta = r dr dS_2(1)$
3	$4\pi R^2 = S_3(1)R^2$	$\frac{4}{3}\pi R^3$	$dx dy dz = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = r^2 dr dS_3(1)$
N	$S_N(1)R^{N-1}$	$\int_0^R S_N(r) dr$	$dx_1 dx_2 \dots dx_N = r^{N-1} dr dS_N(1)$

Табела нам показује да се **запремина N -димензионалне лопте добија интеграцијом израза за површину лопте $S_N(R)$** , а $S_N(R)$ сазнајемо из израза за површину лопте јединичног полупречника $S_N(1)$. Зато, нађимо прво $S_N(1)$ тако што ћемо интеграл

$$\mathcal{I} = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_N = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right)^N = \pi^{\frac{N}{2}} \quad (2.26)$$

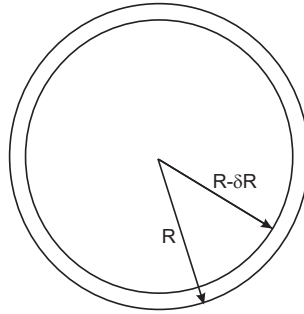
решити користећи сферне координате ($x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2 = r^2$) и смену $r^2 = t$

$$\mathcal{I} = \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{N-1} dr \int dS_N(1) = S_N(1) \int_0^{\infty} t^{\frac{N-1}{2}} e^{-t} \frac{dt}{2\sqrt{2}} = \frac{S_N(1)}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right). \quad (2.27)$$

Налазимо да је $S_N(1) = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma(\frac{N}{2})}$, а израз за површину N -димензионалне лопте је $S_N(R) = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}} R^{N-1}}{\Gamma(\frac{N}{2})}$. Интеграцијом добијамо запремину N -димензионалне лопте,

$$V_N(R) = \int_0^R S_N(r) dr = \frac{\pi^{\frac{N}{2}} R^N}{\Gamma(\frac{N}{2}) \frac{N}{2}} = \frac{\pi^{\frac{N}{2}} R^N}{\Gamma(\frac{N}{2} + 1)}. \quad (2.28)$$

Пример Показати да је запремина између N -димензионалних лопти полупречника $R - \delta R$ (δR је мало) и R и запремина N димензионалне лопте полупречника R једнаке када $N \rightarrow \infty$.



Слика 2.4: N -димензионалне лопте полупречника $R - \delta R$ и R .

Решење: Треба да одредимо граничну вредност:

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{V_N(R) - V_N(R - \delta R)}{V_N(R)} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{R^N - (R - \delta R)^N}{R^N} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} 1 - \left(1 - \frac{\delta R}{R}\right)^N = 1. \end{aligned}$$

Овај занимњив резултат показује да се скоро све тачке унутра N -димензионалне лопте налазе на или у близини њене површине.

Поглавље 3

Вероватноћа

И ово је такође вероватно, као што каже Агатон, јер је вероватно да се многе ствари догађају противно вероватноћи.

Поетика, Аристотел

Макроскопски системи које разматрамо састоје се од великог броја молекула чије кретање не можемо детаљно разматрати због непознавања почетних услова и немогућности решавања једначина кретања за сваки молекул. Макроскопске координате нам омогућују само ограничене информације о почетним условима за кретање молекула јер огроман број микростања одговара једном макростању. **Вероватноћа представља математички језик за квантификацију неизвесности** и стога је погодна да повеже микро и макростања. Размотримо везу између вероватноће и статистике дату на слици 3.1. Вероватноћа се односи на следеће питање: **ако познајемо процес за стварање података какви су исходи тог процеса?** Статистика се односи на инверзни проблем: **ако знамо податке везане за неки процес, шта можемо да закључимо о самом процесу?**

Слика 3.1: Однос вероватноће и статистике.



У овом поглављу ћемо размотрити вероватноћу. Прво ћемо објаснити појам догађаја везан за исход експеримента. Сваком догађају можемо придружити вероватноћу. Појам вероватноће се као и друге идеје мењао током времена док није добио јасну математичку сигурност. Сваком исходу експеримента се може доделити број. То нас доводи до појма

случајне промењиве који игра централну улогу у теорији вероватноће. На крају разматрамо особине случајних промењивих.

3.1 Појам догађаја

Посматрајмо **експеримент** чији **исход** не можемо предвидети. Иако се експеримент увек одиграва под унапред дефинисаним условима исходи експеримента су случајни. Морамо знати унапред све могуће исходе експеримента јер теорија вероватноће не може дати скуп свих исхода експеримената. На пример, теорија вероватноће не може дати одговор да ли постоји још неки исход осим писма и главе код бацања новчића.

Скуп свих могућих исхода експеримента Ω се назива **скуп (простор) исхода (елементарних догађаја, стања)**. Он може садржати коначан или бесконачан број елемената. **Догађаји** су подскупови скупа исхода и могу се поделити на **елементарне** (садрже један исход) и **сложене** (садрже више исхода). Догађај се десио ако се десио било који његов исход. **Поуздани (сигурни) догађај** се одиграва неизбежно (чини га читав скуп исхода). **Немогући догађај** се не може реализовати у експерименту (одговара му празан скуп $\emptyset$)

Наведимо неке експерименте, просторе узорака и примере догађаја:

а) бацање новчића, $\Omega = \{P, G\}$, догађај који одговара добијању писма $\{P\}$, сви догађаји $\{\emptyset, \{P\}, \{G\}, \{P, G\}\}$;

б) бацање два новчића, $\Omega = \{PP, PG, GP, GG\}$, догађај да је у првом бацању пало писмо $\{PG, PP\}$;

в) бацање коцкице, $\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$, догађај је добијање парног броја $\{2, 4, 6\}$;

г) мерење температуре неког система, $\Omega = [0, \infty)$, догађај да је температура у интервалу $[100, 200]$;

д) мерење положаја честице у тродимензионалном простору, $\Omega = \{(x, y, z) | x, y, z \in R\}$, догађај је да се честица налази у $x - y$ равни.

3.2 Алгебра догађаја

Често разматрамо више догађаја, сходно томе нас интересују односи између тих догађаја. Пошто су догађаји подскупови простора исхода Ω , операције над скуповима важе и за догађаје. Алгебра догађаја је партитивни скуп (скуп који садржи све подскупове) простора исхода, $\mathcal{P}(\Omega)$.

Ако се догађај A увек реализује када се реализује догађај B , пишемо $B \subset A$, што значи да је A **подскуп** од B . **Супротни догађај (комплемент)** догађају A је $\bar{A}$. Он се састоји од свих елемената скупа Ω који не припадају догађају A . За комплемент важе једнакости $\overline{\bar{A}} = A$ и $\emptyset = \Omega$. Ако је $A \subset B$ онда је $\bar{B} \subset \bar{A}$.

Збир $A + B$ два догађаја A и B (унија $A \cup B$) је догађај који се реализује ако се деси бар један догађај A или B . За збир догађаја важе једнакости: $A + A = A$, $A + \bar{A} = \Omega$, $A + B = B + A$ (комутативност) и $A + (B + C) = (A + B) + C$ (асоцијативност). Приметимо да прва једнакост не важи ако је A број, што показује да операције над догађајима не морају бити исте као за бројеве иако се означавају истим симболом.

Производ AB два догађаја A и B (пресек $A \cap B$) је догађај који се реализује ако се десе и A и B догађаји. За производ догађаја важе једнакости: $AB = BA$ (комутативност), $A(BC) = (AB)C$ (асоцијативност), $AA = A$, $A\emptyset = \emptyset$, $A\bar{A} = \emptyset$ и $A\Omega = A$. У дистрибутивном закону $A(B+C) = AB+AC$ сабирање и множење могу да замене редослед, $A+BC = (A+B)(A+C)$.

Разлика $A - B$ два догађаја A и B је догађај који садржи исходе догађаја A који не припадају догађају B . Важе једнакости: $A - B = A\bar{B}$, $A - A = \emptyset$, $A - \emptyset = A$ и $\emptyset - A = \emptyset$.

Догађаји $A_1, A_2, \dots$ су **узајамно искључиви** ако је $A_i A_j = \emptyset$ за $i \neq j$. Видећемо да вероватноћу збира узајамно искључивих догађаја лако можемо да одредимо. Број елемената скупа A означавамо са $|A|$.

Пример Доказати де Морганове законе: $\overline{A+B} = \bar{A} \bar{B}$ и $\overline{AB} = \bar{A} + \bar{B}$. Ови закони су корисни да повежу производ и збир догађаја преко комплемента. Користе се да би се сложени изрази свели на простије.

Решење: Користимо правило да ако важи $A \in B$ и $B \in A$ онда је $A = B$. Докажимо прво да је догађај са леве стране израза $\overline{A+B} = \bar{A} \bar{B}$ подскуп догађаја са десне стране а касније обрнуто да је догађај са десне стране израза подскуп догађаја са леве стране. Ако је $x \in \overline{A+B} \Rightarrow x \notin A+B \Rightarrow x \notin A$ и $x \notin B \Rightarrow x \in \bar{A}$ и $x \in \bar{B} \Rightarrow x \in \bar{A} \bar{B}$. Са друге стране, ако је $y \in \bar{A} \bar{B} \Rightarrow y \in \bar{A}$ и $y \in \bar{B} \Rightarrow y \notin A$ и $y \notin B \Rightarrow y \notin A+B \Rightarrow y \in \overline{A+B}$. Слично се доказује и друга једнакост.

Пример Разложити догађаје $A+B$ и $A+B+C$ на догађаје који су узајамно искључиви.

Решење: $A+B = A+(B-A) = A+B\bar{A} = A(B+\bar{B})+B\bar{A} = AB+A\bar{B}+B\bar{A}$. $A+B+C = A+(B-A)+(C-(A+B)) = A+B\bar{A}+C(\bar{A}+\bar{B}) = A+B\bar{A}+C\bar{A}+C\bar{B}$.

Пример Три студента полажу испит. Ако догађаји A , B и C одговарају исходу да су студенти положили испит, изразити следеће догађаје преко њих: а) ни један студент није положио, б) положио је само први студент, в) положио је само један студент, г) положио је макар један студент, д) положила су два студента, ђ) положила су највише два студента и е) положила су најмање два студента.

Решење: а) $\overline{ABC}$, б) $A\bar{B}\bar{C}$, в) $A\bar{B}\bar{C} + \bar{A}B\bar{C} + \bar{A}\bar{B}C$, г) $A+B+C$, д) $AB\bar{C} + A\bar{B}C + \bar{A}BC$, ђ) догађај износи а)+в)+д), е) догађај износи д)+ ABC .

3.3 Класична дефиниција вероватноће

Приметимо да се сви догађаји везани за неки експеримент не реализују подједнако често, неки су вероватнији од других. То нас доводи до питања шта је вероватноћа и како да одредимо вероватноћу неког догађаја. Историјски први приступ којим је дефинисана вероватноћа

назива се класична дефиниција вероватноће. Она се односи на **експерименте са коначним бројем исхода који су подједнако могући**. Тада је вероватноћа догађаја A једнака

$$P(A) = \frac{|A|}{|\Omega|} \quad (3.1)$$

где су $|A|$ и $|\Omega|$ бројеви елементарних догађаја у A и Ω . Елементарни догађаји који одговарају A се називају повољни догађаји за A . $|A|$ и $|\Omega|$ се могу одредити комбинаторним методама. Овако дефинисана вероватноћа задовољава три услова:

1. за сваки догађај A важи $P(A) \geq 0$ јер $|A|$ и $|\Omega|$ не могу бити негативни бројеви;
2. за поуздан догађај Ω важи $P(\Omega) = 1$ $P(\Omega) = \frac{|\Omega|}{|\Omega|} = 1$;
3. ако се догађај A разлаже на искључиве догађаје A_1 и A_2 , онда важи $P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2)$ јер је

$$P(A) = \frac{|A|}{|\Omega|} = \frac{|A_1| + |A_2|}{|\Omega|} = \frac{|A_1|}{|\Omega|} + \frac{|A_2|}{|\Omega|} = P(A_1) + P(A_2). \quad (3.2)$$

Пример Одредити вероватноћу за појаву парног броја у бацању коцкице.

Решење: Догађај A да се добије парни број састоји се од три елементарна догађаја A_2 , A_4 и A_6 да се добију бројеви 2, 4 и 6, $A = A_2 + A_4 + A_6$. Тада је вероватноћа догађаја A једнака

$$P(A) = \frac{|A|}{|\Omega|} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}.$$

Пример У урни се налази N куглица од којих су b беле а остале су црне. На случајан начин извучено је n ($n < N$) куглица. Наћи вероватноћу да у n извлучених куглица буде x белих.

Решење: Укупан број начина да извучемо n од N куглица је $|\Omega| = \binom{N}{n}$. Број начина да извучемо x белих куглица из урне са b белих куглица је $\binom{b}{x}$ а да извучемо $n - x$ црних куглица од $N - b$ црних куглица у урни је $\binom{N-b}{n-x}$. Укупан број повољних исхода за догађај A једнак је производу ових биномних коефицијената. Тада је вероватноћа догађаја A једнака:

$$P(A) = \frac{|A|}{|\Omega|} = \frac{\binom{b}{x} \binom{N-b}{n-x}}{\binom{N}{n}}$$

Пример Одредити број начина да се расподелу N књига на r различитих полица (на свакој полици биће N_i књиге) без обзира на поредак на полицама. На i -тој полици постоји g_i преграда. Размотрити следеће случајеве:

- а) књиге су различите;
- б) књиге су исте, нема ограничења у погледу броја књига по преградама;
- в) књиге су исте, највише једна књига може да стане у преграду ($g_i \geq N_i$).

Решење: а) постоји $N!$ начина да поставимо књиге на полице. На првој полици се налази N_1 књига, на другој N_2 књига, ... на r -тој полици N_r књига. Пошто распоред на свакој полици није важан, треба $N!$ поделити са $N_1!N_2!\dots N_r!$. Тиме добијамо мултиномни коефицијент

$$\binom{N}{N_1 N_2 \dots N_r} = \frac{N}{N_1!N_2!\dots N_r!} \quad (3.3)$$

који представља уопштени биномни коефицијент када N објеката треба да поделимо у r група а поредак у њима није битан. На свакој полици можемо поређати књиге по преградама на $g_i^{N_i}$ начина. Стога је укупан број различитих распореда:

$$|\Omega| = N! \prod_{i=1}^r \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \quad (3.4)$$

б) размотримо прво размештање N_i књига између g_i преграда. Представимо књиге и преграде правоугаоницима и линијама, као на слици. Број распореда је еквивалентан размештању $g_i - 1$ црте између N_i књиге, тј. избору $g_i - 1$ локације од $N_i + g_i - 1$ укупног броја локација:

$$\binom{N_i + g_i - 1}{g_i - 1} = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)!(N_i)!}. \quad (3.5)$$

Када имамо r полица, укупан број распореда је

$$|\Omega| = \prod_{i=1}^r \frac{(N_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)!(N_i)!}. \quad (3.6)$$



Слика 3.2: Расподела књига између преграда.

в) размотримо број постављања N_i књига у g_i преграда када може да стане највише једна књига у преграду. Тај број је једнак избору N_i преграда са једном књигом и $g_i - N_i$ преграда без књиге

$$\binom{g_i}{N_i} = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}. \quad (3.7)$$

Укупан број размештања књига за све полице је

$$|\Omega| = \prod_{i=1}^r \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}. \quad (3.8)$$

3.4 Геометријска вероватноћа

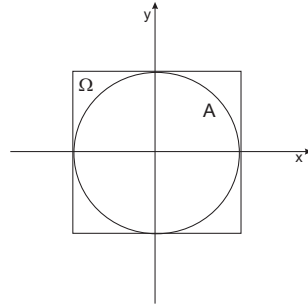
Класичну дефиницију вероватноће можемо уопштити на простор стања са непребројиво бесконачно исхода. **Исход експеримента је случајан положај тачке у некој области Ω и интересује нас вероватноћа да се та тачка налази у изабраном делу те области A .** Рецимо, бирамо на случајан начин тачку на неком интервалу реалне осе и интересује нас вероватноћа да се она нађе у изабраном интервалу или бирамо на случајан начин тачку у некој области у

равни и желимо да знамо вероватноћу да се она нађе у подскупу те области. Под претпоставком да је **подједнако вероватно** да се било која тачка у области Ω изабере, онда је вероватноћа да случајна тачка у области Ω припада области A

$$P(A) = \frac{m(A)}{m(\Omega)}, \quad (3.9)$$

где m представља меру (дужина, површина, запремина) области. Касније ћемо за случајну промењиву која одговара координатама изабране тачке рећи да има униформну густину расподеле вероватноће.

Пример Колика је вероватноћа да случајно изабрана тачка у квадрату јединичне стране припада уписаном кругу?



Слика 3.3: Уписани круг (област A) у квадрат јединичне стране (област Ω).

Решење: Мера области Ω и A износе 1 и $\pi/4$. Стога је вероватноћа $P = \pi/4$.

Класична и геометријска дефиниција вероватноће у себи садрже појам подједнако могућих, тј. подједнако вероватних исхода експеримента. Стога оне већ садрже у себи појам вероватноће и не могу се користити као дефиниције вероватноће.

3.5 Статистичка дефиниција вероватноће

Размотримо сада алтернативну дефиницију вероватноће. Ако се у n извођења експеримената догађај A десио m пута онда је **релативна фреквенција дешавања догађаја A** једнака

$$f_r(A) = \frac{m}{n}. \quad (3.10)$$

У различитим низовима понављања експеримента са великим вредностима n примећује се да $f_r(A)$ буде приближно исто при чему су одступања мања што је n веће. Статистичка (емпиријска) вероватноћа догађаја A је број око кога варира релативна фреквенција. Незнатно варирање релативне фреквенције у великом броју експеримената назива се **стабилност фреквенције**. Овако дефинисана вероватноћа задовољава исте услове као и класична дефиниција вероватноће:

1. за сваки догађај A , његова вероватноћа је ненегативна $P(A) \geq 0$ јер је увек $\frac{m}{n} \geq 0$;
2. за поуздан догађај Ω важи $P(\Omega) = 1$ јер је тада $m = n$;
3. ако се догађај A разлаже на искључиве догађаје A_1 и A_2 онда је вероватноћа догађаја A једнака збиру вероватноћа догађаја A_1 и A_2 , $P(A) = P(A_1 + A_2) = \frac{m_1 + m_2}{n} = P(A_1) + P(A_2)$.

Овако дефинисана вероватноћа има емпиријску утемељеност али није математички ригорозна јер не постоји гранична вредност $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{m}{n} = a$. Да би она постојала потребно је да за произвољно $\varepsilon > 0$ постоји број n_0 тако да када је $n > n_0$ буде испуњено $|\frac{m}{n} - a| < \varepsilon$. Тај услов није заправо испуњен јер m има случајни карактер и иако знамо да ће $\frac{m}{n}$ ићи у граничну вредност не знамо после колико реализација експеримента ће она бити досегнута. Може се рецимо десити да се после првих n_0 реализација уопште не одигра догађај A мада је то мало вероватно. Оно што можемо тврдити је да се фреквенција догађаја приближава вредности са високом вероватноћом $\lim_{n \rightarrow \infty} P(|\frac{m}{n} - a| < \varepsilon) \rightarrow 1$. Таква конвергенција се назива **конвергенција у вероватноћи** али она у себи већ садржи појам вероватноће и не може се користити за дефиницију вероватноће. Ипак, **корисно је интерпретирати вероватноћу као релативну фреквенцију појављивања догађаја**.

3.6 Аксиоматска дефиниција вероватноће

Претходне дефиниције вероватноће дају исте услове које вероватноћа треба да задовољи без обзира на контекст у коме су настале. Због тога, можемо искористити те услове и дати аксиоматску дефиницију вероватноће која је апстрактна и није везана за њену интерпретацију. **Закон вероватноће** додељује сваком догађају A вероватноћу $P(A)$ која је реалан број и задовољава три услова:

1. **(ненегативност)** за сваки догађај A је испуњено $P(A) \geq 0$;
2. **(нормализација)** за поуздан догађај Ω важи $P(\Omega) = 1$;
3. **(адитивност)** ако се догађај A разлаже на искључиве догађаје A_1 и A_2 , онда је $P(A) = P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2)$. Исти услов важи за коначан број догађаја $A_1, A_2, \dots, A_n$. У случају највише пребројивог скупа догађаја који су узајамно искључиви потребно је додати аксиому 3': $P\left(\sum_{i=1}^{\infty} A_i\right) = \sum_{i=1}^{\infty} P(A_i)$.

Наведимо додатне особине вероватноће:

- а) $P(\emptyset) = 0$;
- б) ако је $A \subseteq B$, онда је $P(A) \leq P(B)$;
- в) вероватноћа је ограничена између 0 и 1, $0 \leq P(A) \leq 1$;
- г) вероватноћа збира догађаја износи $P(A + B) = P(A) + P(B) - P(AB)$.

Докажимо последњу особину тако што ћемо раставити збир догађаја $A + B$ на догађаје који се међусобно искључују. Њихова вероватноћа је једнака збиру вероватноћа искључивих догађаја

$$\begin{aligned} P(A + B) &= P(A + (B - A)) = P(A + B\bar{A}) = P(A(B + \bar{B}) + B\bar{A}) = P(AB + A\bar{B} + B\bar{A}) \\ &= P(AB) + P(A\bar{B}) + P(B\bar{A}) = P(AB) + P(A\bar{B}) + P(B\bar{A}) + P(AB) - P(AB) \\ &= P(A) + P(B) - P(AB). \end{aligned} \tag{3.11}$$

У случају три догађаја A , B и C , формула за вероватноћу збира догађаја постаје

$$P(A + B + C) = P(A) + P(B) + P(C) - P(AB) - P(AC) - P(BC) + P(ABC). \tag{3.12}$$

Овај израз добијамо када заменимо $A + B = D$. Тада је

$$\begin{aligned}
 P(A + B + C) &= P(D + C) = P(D) + P(C) - P(DC) = P(A) + P(B) + P(C) - P(AB) - P((A + B)C) \\
 &= P(A) + P(B) + P(C) - P(AB) - P(AC + BC) \\
 &= P(A) + P(B) + P(C) - P(AB) - P(AC) - P(BC) + P(ACBC) \\
 &= P(A) + P(B) + P(C) - P(AB) - P(AC) - P(BC) + P(ABC).
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

Формула за збир догађаја садржи вероватноћу производа догађаја. Како би њу одредили потребно је да претходно објаснимо појам условне вероватноће.

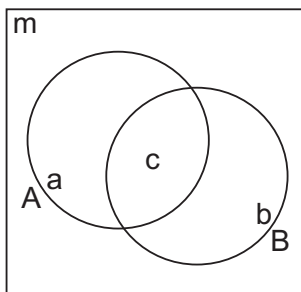
3.7 Условна вероватноћа

Нека је извршен неки експеримент и размотримо два догађаја повезана са тим експериментом. Поставља се питање, **да ли вероватноћа да се десио један догађај утиче на дешавање другог догађаја?** То је посебно значајно јер често немамо све информације о експерименту него само знамо да се одиграо неки догађај. Дакле, интересује нас да одредимо вероватноћу догађаја A под условом да се одиграо други догађај B . То питање има смисла само ако пресек догађаја A и B није празан скуп. Такву условну вероватноћу означимо са $P(A|B)$.

Пример У урни се налази 5 белих и 10 црних куглица. Ако извучемо две куглице једну за другом без враћања куглица, израчунати вероватноћу да обе куглице буду беле.

Решење: Нека је догађај A да прва извучена куглица буде бела. Тада је $P(A) = 5/15 = 1/3$. Нека је B догађај да друга извучена куглица буде бела. Извлачењем прве куглице, ми смо променили простор исхода јер смо смањили број белих куглица. Сада је остало 4 беле куглице. Стога је условна вероватноћа $P(B|A) = 4/14 = 2/7$. Вероватноћа да смо извукли две беле куглице одједном је $P(AB) = \binom{5}{2} / \binom{15}{2} = 2/21$. Приметимо да важи једнакост $P(AB) = P(B|A)P(A)$.

Пример Бирамо на случајан начин тачку у квадрату површине m . У квадрату се налазе кругови A и B који се секу. Површине кругова A и B и њиховог пресека AB су a , b и c . Одредити вероватноће: а) да ако је изабрана тачка у кругу A , онда се она такође налази и у кругу B , б) да ако је изабрана тачка у кругу B , онда се она такође налази и у кругу A .



Слика 3.4: Кругови A и B у квадрату површине m . Површине кругова A и B и њиховог пресека AB су a , b и c .

Решење: Вероватноће да изабрана тачка припада круговима A , B и пресеку AB су: $P(A) = a/m$, $P(B) = b/m$ и $P(AB) = c/m$. а) вероватноћа да изабрана тачка припада кругу B ако знамо да је у кругу A је

$$P(B|A) = \frac{c}{a} = \frac{\frac{c}{m}}{\frac{a}{m}} = \frac{P(AB)}{P(A)}$$

б) вероватноћа да изабрана тачка припада кругу A ако знамо да је у кругу B је

$$P(A|B) = \frac{c}{b} = \frac{\frac{c}{m}}{\frac{b}{m}} = \frac{P(AB)}{P(B)}.$$

Из овог примера можемо да закључимо да формула за рачунање условне вероватноће догађаја A под условом да се одиграо догађај B износи

$$P(A|B) = \frac{P(AB)}{P(B)}. \quad (3.14)$$

Она је дефинисана само ако је догађај B остварив, $P(B) \neq 0$.

Условна вероватноћа такође задовољава три аксиоме вероватноће. Услов позитивности је испуњен јер је $P(AB) \geq 0$, услов нормализације је такође испуњен

$$P(\Omega|B) = \frac{P(\Omega B)}{P(B)} = \frac{P(B)}{P(B)} = 1. \quad (3.15)$$

Приметимо да важи

$$P(B|B) = \frac{P(BB)}{P(B)} = \frac{P(B)}{P(B)} = 1 \quad (3.16)$$

што нам говори да условна вероватноћа дефинише закон вероватноће на скупу B а остале исходе из $\overline{B}$ можемо одбацити. За два искључива догађаја A_1 и A_2 , испуњена је адитивност вероватноћа

$$\begin{aligned} P(A_1 + A_2|B) &= \frac{P((A_1 + A_2)B)}{P(B)} = \frac{P(A_1B + A_2B)}{P(B)} \\ &= \frac{P(A_1B) + P(A_2B)}{P(B)} = P(A_1|B) + P(A_2|B). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Условна вероватноћа се може искористити да се одреди **вероватноћа производа** $P(AB)$ два догађаја A и B

$$P(AB) = P(A)P(B|A) = P(B)P(A|B). \quad (3.18)$$

Ова формула се може уопштити на вероватноћу производа више догађаја. У случају три догађаја A , B и C формулу можемо извести тако што узмемо да је $AB = D$. Тада је

$$P(ABC) = P(DC) = P(D)P(C|D) = P(AB)P(C|AB) = P(A)P(B|A)P(C|AB). \quad (3.19)$$

Ако догађај B нема утицаја на дешавање догађаја A , условна вероватноћа је $P(A|B) = P(A)$. Тада се каже да су догађаји A и B **независни**. Из формуле 3.14 следи

$$P(AB) = P(A)P(B). \quad (3.20)$$

Дакле, вероватноћа производа два независна догађаја једнака је производу њихових вероватноћа. Ако су догађаји A и B са позитивним вероватноћама независни, они се онда не искључују тј. постоји најмање један заједнички елемент. Ако не би постојао заједнички елемент, онда би било испуњено $P(AB) = P(\emptyset) = 0$ што је немогуће јер A и B имају позитивне вероватноће. Обрнуто ако се A и B искључују они су зависни, $P(AB) = 0 = P(A)P(B|A) \Rightarrow P(B|A) = 0$ што значи да A зависи од B . Три догађаја A , B и C су независни ако важи независност за парове и тројке догађаја: $P(AB) = P(A)P(B)$, $P(BC) = P(B)P(C)$, $P(AC) = P(A)P(C)$ и $P(ABC) = P(A)P(B)P(C)$.

Пример Вероватноћа да се распадне једна C-H веза у молекулу CH_4 током времена T услед апсорпције ултраљубичастог зрачења је p . Одредити вероватноћу да се у датом временском интервалу распадне макар једна C-H веза ако су распади веза независни догађаји.

Решење: Постоје четири C-H везе у молекулу CH_4 . Нека су догађаји да се везе распадну A_1 , A_2 , A_3 и A_4 . Тада је вероватноћа да се распадне макар једна веза

$$\begin{aligned} P(A_1 + A_2 + A_3 + A_4) &= 1 - P(\overline{A_1} + \overline{A_2} + \overline{A_3} + \overline{A_4}) = 1 - P(\overline{A_1} \overline{A_2} \overline{A_3} \overline{A_4}) \\ &= 1 - P(\overline{A_1})P(\overline{A_2})P(\overline{A_3})P(\overline{A_4}) = 1 - \prod_{i=1}^4 (1 - P(A_i)) \\ &= 1 - (1 - p)^4. \end{aligned}$$

У првом реду смо користили Де Морганов закон а у другом реду смо користили да ако су догађаји независни онда су њихови комплементи такође независни.

3.8 Случајна промењива

Исходи експеримента често нису бројеви. Извлачење карата из шпила даје исходе који се описују називом карте и бојом. Реализација бацања новчића се описује страном новчића. Овакви различити начини описа исхода нису повољни за анализу експеримента. Погодније је користити бројеве. У случају бацања новчића можемо користити бројеве 0 и 1 (или било који други пар бројева) да опишемо исходе. Када бацамо новчић $n \geq 2$ пута, исходе експеримента можемо бројчано описати на више начина: бројем добијених глава, разликом бројева добијених глава и писама, бројем бацања новчића до појаве прве главе, ... Са друге стране, исходи физичкохемијских мерења су обично бројеви. Оно што може да нас интересује поред тих бројева су и њихове функције. Дакле, на много различитих начина можемо **нумерички описати исходе једног експеримента**.

Случајна промењива X повезује простор исхода са бројевима. Она је функција $X : \Omega \rightarrow R$ која додељује реалан број $X(\omega)$ сваком исходу експеримента ω . Често се у

применама простор исхода више не спомиње и ради се директно са случајном промењивом иако је простор исхода увек присутан у позадини.

Случајна промењива и вероватноћа су дефинисане на простору исхода али постоји разлика између њих. Вероватноћа P је функција догађаја (подскупи Ω) $P : \mathcal{P}(\Omega) \rightarrow R$, док је случајна промењива X функција тачака (елементарних догађаја) $X : \Omega \rightarrow R$. Поставља се питање како повезати вероватноћу и случајну промењиву односно наћи вероватноћу да случајна промењива узима одређене вредности. Размотримо инверзну функцију дефинисану на подскупу A реалне осе: $X^{-1}(A) = \{\omega \in \Omega | X(\omega) \in A\}$. Она враћа исходе експеримента које случајна промењива пресликава на подкуп A . Тада је вероватноћа $P(x \in A) = P(X^{-1}(A)) = P(\{\omega \in \Omega | X(\omega) \in A\})$.

Како бисмо избегли одређивање вероватноће за све подскупове на реалној оси уведемо појам **функције расподеле** (вероватноће), $F(x)$, из које можемо добити све особине вероватноће за случајну промењиву. Она је функција која пресликава реалне бројеве на интервал $[0, 1]$ и представља вероватноћу да случајна промењива X има вредност мању од x ,

$$F(x) = P(X \leq x). \quad (3.21)$$

Нађимо вероватноћу да се X нађе на интервалу $(a, b]$. Означимо са A , B и C догађаје $X \leq a$, $X \leq b$ и $a < X \leq b$. Тада је $B = A + C$, A и C су међусобно искључиви догађаји. Стога је $P(B) = P(A) + P(C)$, тј. $P(C) = P(B) - P(A)$. Из овога изводимо

$$P(a < X \leq b) = P(X \leq b) - P(X \leq a) = F(b) - F(a). \quad (3.22)$$

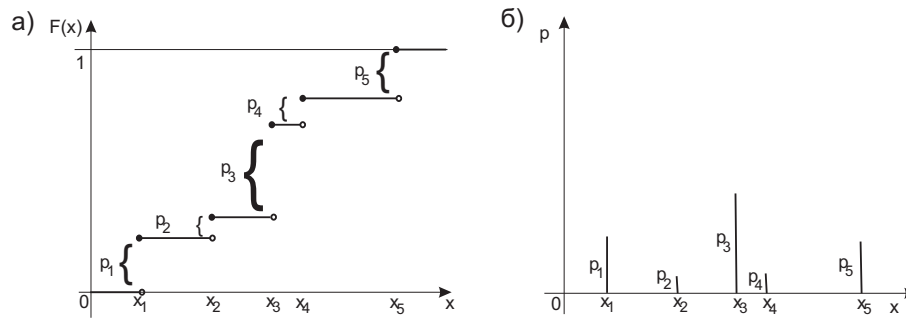
Функција расподеле, $F(x)$, задовољава следеће услове:

1. Узима вредности између 0 и 1, $0 \leq F(x) \leq 1$.
2. Граничне вредности у бесконачности су $\lim_{x \rightarrow -\infty} F(x) = 0$ и $\lim_{x \rightarrow \infty} F(x) = 1$.
3. $F(x)$ је неоппадајућа функција јер важи $F(x + \varepsilon) - F(x) = P(x < X \leq x + \varepsilon) \geq 0$ за $\varepsilon > 0$.
4. $F(x)$ је непрекидна функција са десне стране, $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} F(x + \varepsilon) = F(x)$.

Ови услови нам говоре да је $F(x)$ неоппадајућа функција од 0 до 1 уз могућност постојања прекида у неким тачкама. Свака функција расподеле се може представити у облику збира три члана, $F(x) = a_1 F_1(x) + a_2 F_2(x) + a_3 F_3(x)$, где су a_1 , a_2 и a_3 коефицијенти уз услов $a_1 + a_2 + a_3 = 1$. $F_1(x)$ одговара **дискретној** функцији расподеле са коначним или пребројиво бесконачним бројем прекида. $F_2(x)$ је **непрекидна** функција расподеле која је диференцијабилна у скоро свим тачкама. $F_3(x)$ представља **сингуларну** функцију расподеле која има изводе једнаке нули ако постоје. Тај члан је патолошки и ретко се појављује у применама. Он одговара непрекидним функцијама које нису скоро свуда диференцијабилне.

Размотримо прво (једнодимензионалну, униваријантну) функцију расподеле повезану са **дискретном случајном промењивом** која узима вредности у пребројиво много тачака x_i , слика 3.5. Она има скокове p_i у тачкама x_i и не мења вредности између тих тачака. Пошто је $P(a < X \leq b) = F(b) - F(a)$ онда је вероватноћа да случајана промењива узима вредности на интервалима који не садрже прекиде једнака нули. Скокови функције $F(x)$ у тачкама x_i представљају вероватноћу која случајна промењива узима у тачкама x_i , $P(X = x_i) = p_i$. Скуп парова $\{(x_i, p_i)\}$ назива се **расподела вероватноће** случајне промењиве X . Бројеви p_i

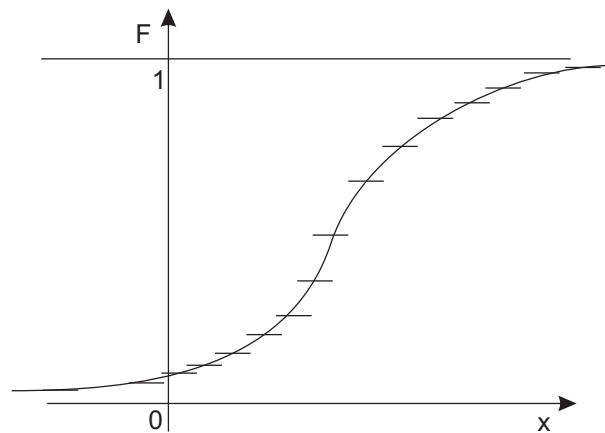
Слика 3.5: а) Функција расподеле и б) расподела вероватноће униваријантне дискретне случајне променљиве.



узимају вредности између 0 и 1 а њихов збир је једнак јединици. $F(x)$ се добија из вероватноћа p_i преко израза

$$F(x) = \sum_{i, x_i \leq x} p_i = \sum_i p_i \theta(x_i - x). \quad (3.23)$$

Слика 3.6: Прелазак дискретне у непрекидну функцију расподеле када број прекида постане непребројиво бесконачан.



Шта се дешава када број вредности n које узима случајна променљива расте? Тада је број прекида функције $F(x)$ већи али скокови су мањи па се у граничном случају када број прекида постане непребројиво бесконачан степенаста функција претвара у непрекидну, слика 3.6. Таква функција расподеле одговара **непрекидној случајној променљивој**. Пошто вероватноћа на интервалу $(a, b]$ износи $P(a < X \leq b) = F(b) - F(a)$, за $a = b$ добијамо $P(a < X \leq a) = P(X = a) = 0$. Дакле, вероватноћа да се реализује нека тачка у експерименту у коме посматрамо непрекидну случајну променљиву је једнака нули. То не значи да никада та тачка неће бити реализована него значи да се у великом броју понављања експеримента она појављивати јако ретко (насупротив случаја дискретне случајне променљиве у коме ако је вероватноћа неке вредности једнака нули та вредност се никада неће реализовати).

Вероватноћа да случајна непрекидна променљива X узима вредности на интервалу Δx једнака је $P(x < X \leq x + \Delta x) = F(x + \Delta x) - F(x)$. Искористимо тај израз да дефинишемо

густину расподеле (вероватноће)

$$f(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{P(x < X \leq x + \Delta x)}{\Delta x} = \frac{F(x + \Delta x) - F(x)}{\Delta x} = \frac{dF(x)}{dx}. \quad (3.24)$$

$f(x)$ је вероватноћа по јединици величине X . Како би добили вероватноћу да случајна промењива узима вредност на малом интервалу Δx , потребно је да помножимо густину расподеле са интервалом Δx , $f(x)\Delta x$. Вероватноћа на коначном интервалу $(a, b]$ износи

$$P(a < X \leq b) = \int_a^b f(x) dx. \quad (3.25)$$

Функцију расподеле добијамо интегралећи густину расподеле

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx. \quad (3.26)$$

Услове које задовољава густина расподеле су да је нормализована на јединицу и да је ненегативна функција ($f(x) \geq 0$). Користећи делта функцију можемо представити густину расподеле за дискретну случајну промењиву у облику $f(x) = \sum_i p_i \delta(x - x_i)$.

Пример Новчић се баца два пута. Наћи расподелу вероватноће и функцију расподеле вероватноће за случајну промењиву која је једнака броју добијених глава.

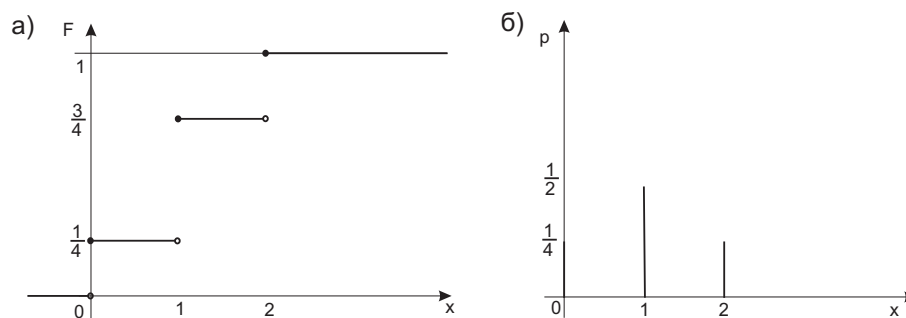
Решење: Елементарни догађаји ω , вредност случајне промењиве $X(\omega)$ и вероватноћа елементарних догађаја $P(\omega)$ су дати у следећој табели:

ω	GG	PG	GP	PP
$X(\omega)$	2	1	1	0
$P(\omega)$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

Расподела вероватноће и функција расподеле износе:

$$X = \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 2 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{2} & \frac{1}{4} \end{array} \right\}$$

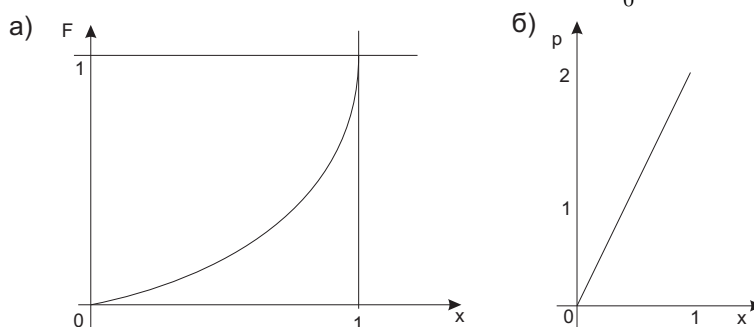
$$F(x) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & x < 0 \\ \frac{1}{4} & 0 \leq x < 1 \\ \frac{3}{4} & 1 \leq x < 2 \\ 1 & x \geq 2 \end{array} \right.$$



Слика 3.7: а) Функција расподеле и б) расподела вероватноће за случајну промењиву која је једнака броју добијених глава у два бацања новчића.

Пример Непрекидна случајна промењива X је дефинисана на интервалу $[0, 1]$ и има густину расподеле $f(x) = x$. Нормализовати густину и наћи функцију расподеле.

Решење: Како би нормализовали густину расподеле, помножимо је са C . Тада је $\int_0^1 C f(x) dx = 1$, тј. $C = 2$ и $f(x) = 2x$. Функција расподеле износи $F(x) = \int_0^x f(t) dt = x^2$.



Слика 3.8: а) Функција расподеле и б) густина расподеле за случајну промењиву X из примера.

3.9 Случајни вектори

N случајних промењивих представљају **случајни вектор** у N -димензионалном простору. Размотримо због једноставности дводимензионалну (биваријантну) случајну промењиву (X, Y) . **Заједничка функција расподеле** је тада

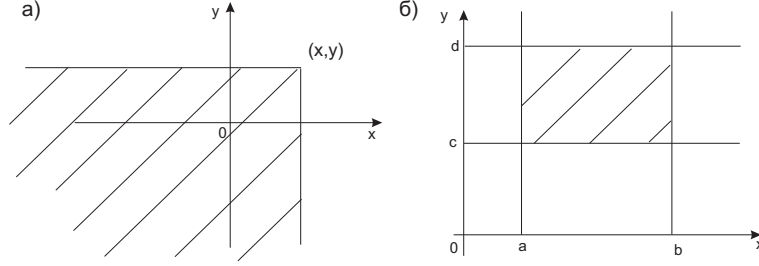
$$F(x, y) = P(X \leq x, Y \leq y) \quad (3.27)$$

и она представља вероватноћу производа догађаја $X \leq x$ и $Y \leq y$ што одговара вероватноћи да се случајно изабрана тачка у равни налази лево и испод тачке (x, y) у равни (слика 3.9). Вероватноћа да случајна тачка (X, Y) лежи у правоугаонику $a < X \leq b, c < Y \leq d$ (слика 3.9) износи

$$P(a < X \leq b, c < Y \leq d) = F(b, d) - F(b, c) - F(a, d) + F(a, c). \quad (3.28)$$

$F(x, y)$ задовољава исте услове као и униваријантна функција расподеле: она је неопадајућа функција по координатама x и y , граничне вредности износе $F(x, -\infty) = F(-\infty, y) = F(-\infty, -\infty) = 0$ и $F(\infty, \infty) = 1$.

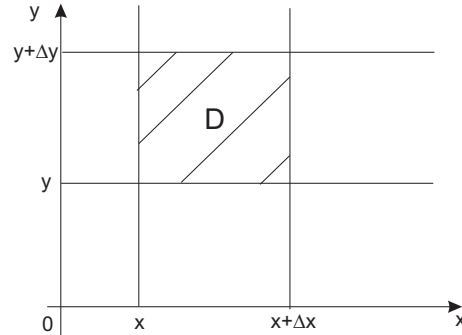
Слика 3.9: а) Означена је област у којој лежи случајно изабрана тачка са вероватноћом $F(x, y)$. б) Вероватноћа да случајно изабрана тачка лежи у означеној области износи $F(b, d) - F(b, c) - F(a, d) + F(a, c)$.



За две дискретне случајне променљиве X и Y , биваријантна расподела вероватноће је скуп тројки $\{x_i, y_i, p_{ij} = P(X = x_i, Y = y_i)\}$, где су x_i и y_i вредности X и Y а p_{ij} вероватноћа у тим тачкама за коју важе услови: $0 \leq p_{ij} \leq 1$ и $\sum_i \sum_j p_{ij} = 1$. Функција расподеле је једнака

$$F(x, y) = \sum_{i, x_i \leq x} \sum_{j, y_j \leq y} p_{ij}. \quad (3.29)$$

Слика 3.10: Означена је област D у којој је вероватноћа да случајно изабрана тачка падне у њу износи $F(x + \Delta x, y + \Delta y) - F(x, y + \Delta y) - F(x + \Delta x, y) + F(x, y)$.



Непрекидни дводимензионални случајни вектор (X, Y) се описује густином расподеле $f(x, y)$. До ње долазимо на следећи начин. Ако изаберемо тачку (x, y) у равни, онда вероватноћа да случајно изабрана тачка падне у правоугаоник D са телима (x, y) , $(x + \Delta x, y)$, $(x, y + \Delta y)$ и $(x + \Delta x, y + \Delta y)$ износи

$$P((x, y) \in D) = F(x + \Delta x, y + \Delta y) - F(x, y + \Delta y) - F(x + \Delta x, y) + F(x, y), \quad (3.30)$$

слика 3.10. Заједничка густина расподеле једнака је

$$\begin{aligned} f(x, y) &= \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta y \rightarrow 0}} \frac{P((x, y) \in D)}{\Delta x \Delta y} \\ &= \frac{F(x + \Delta x, y + \Delta y) - F(x, y + \Delta y) - F(x + \Delta x, y) + F(x, y)}{\Delta x \Delta y} = \frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial x \partial y}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Густина расподеле задовољава услове: $f(x, y) \geq 0$ и $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) dx dy = 1$. Функцију расподеле можемо израчунати из густине преко следећег израза

$$F(x, y) = \int_{-\infty}^x \int_{-\infty}^y f(u, v) du dv. \quad (3.32)$$

Вероватноћа да случајно изабрана тачка налази у области A је једнака

$$P((x, y) \in A) = \iint_A f(x, y) dx dy. \quad (3.33)$$

Пример Бацају се два новчића. X и Y су бројеви глава на првом и другом новчићу. Одредити расподелу вероватноће и функцију расподеле.

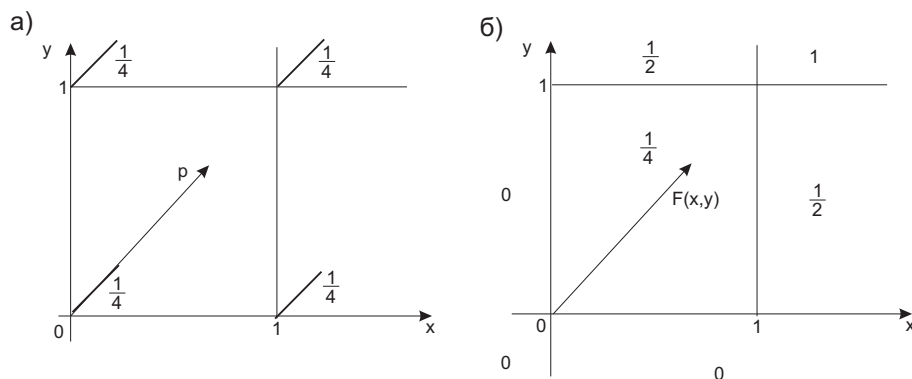
Решење: Елементарни догађаји ω , вредност случајног вектора (X, Y) и вероватноћа елементарних догађаја $P(\omega)$ су дати у следећој табели:

ω	GG	PG	GP	PP
(X, Y)	(1,1)	(1,0)	(0,1)	(0,0)
$P(\omega)$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

Расподела вероватноће износи:

		X	
	p_{ij}	0	1
Y	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

$$F(x, y) = \begin{cases} 0 & -\infty < x < 0, \quad -\infty < y < 0 \\ & x > 0, \quad y < 0 \\ & x < 0, \quad y > 0 \\ \frac{1}{4} & 0 \leq x < 1, \quad 0 \leq y < 1 \\ \frac{1}{2} & x \geq 1, \quad 0 \leq y < 1 \\ & 0 \leq x < 1, \quad y \geq 1 \\ 1 & x \geq 1, \quad y \geq 1 \end{cases}$$



Слика 3.11: а) Расподела вероватноће и б) функција расподеле случајног вектора (X, Y) из примера.

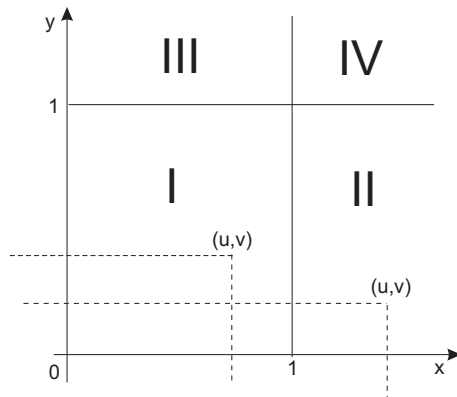
Пример Наћи густину расподеле и функцију расподеле дводимензионалног случајног вектора који има равномерну расподелу на квадрату $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$. Одредити вероватноће: а) $P(X > 1/10, Y > 1/5)$, б) $P(X < 1/2)$, в) $P(X < Y)$.

Решење:

Густина расподеле износи

$$f(x, y) = \begin{cases} 1 & 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1 \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$

Функција расподеле се добија интеграцијом густине расподеле по различитим областима на слици.



Слика 3.12: Области у којима се одређује функција расподеле из примера.

$$\text{Област I: } F(u, v) = \int_0^u dx \int_0^v dy = uv$$

$$\text{Област II: } F(u, v) = \int_0^1 dx \int_0^v dy = v$$

$$\text{Област III: } F(u, v) = \int_0^u dx \int_0^1 dy = u$$

$$\text{Област IV: } F(u, v) = \int_0^1 dx \int_0^1 dy = 1$$

$$F(x, y) = \begin{cases} 0 & -\infty < x < 0, \quad -\infty < y < 0 \\ & x > 0, \quad y < 0 \\ & x < 0, \quad y > 0 \\ xy & 0 \leq x < 1, \quad 0 \leq y < 1 \\ x & x \geq 1, \quad 0 \leq y < 1 \\ y & 0 \leq x < 1, \quad y \geq 1 \\ 1 & x \geq 1, \quad y \geq 1 \end{cases}$$

$$\text{а) } P(X > 1/10, Y > 1/5) = \int_{0,1}^1 dx \int_{0,2}^1 dy = 0.72, \text{ б) } P(X < 1/2) = \int_0^{0,5} dx \int_0^1 dy = 0.5, \text{ в) }$$

$$P(X < Y) = \int_0^1 dy \int_y^1 dx = 0,5$$

3.10 Условна расподела

Размотримо прво **маргиналне расподеле**. То су расподеле појединачних случајних промењивих за доводимензионални случајни вектор или расподеле било ког подскупа случајних промењивих када је димензија вектора већа од два. Посматрајмо дводимензионални случајни вектор (X, Y) . За дискретне случајне промењиве чија је заједничка расподела p_{ij} , маргиналне расподеле износе:

$$P(X = x_i) = p_i = \sum_{j=1}^m p_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (3.34)$$

$$P(Y = y_j) = p_j = \sum_{i=1}^n p_{ij}, \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (3.35)$$

Њих добијамо тако што у табели расподеле вероватноће саберемо све елементе једне колоне или реда а резултате можемо написати на маргини (отуда потиче име расподеле).

За непрекидне случајне промењиве, **маргиналне густине** се добијају тако што се посматрају вредности функције расподеле за $x \rightarrow \infty$ или $y \rightarrow \infty$. За $y \rightarrow \infty$ добијамо

$$F_X(x) = F(x, \infty) = P(X \leq x, Y \leq \infty) = P(X \leq x) = \int_{-\infty}^x du \int_{-\infty}^{\infty} f(u, v) dv. \quad (3.36)$$

Маргинална густина случајне промењиве X је

$$f_X(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) dy \quad (3.37)$$

јер је

$$F_X(x) = \int_{-\infty}^x f_X(u) du. \quad (3.38)$$

Слично, за $x \rightarrow \infty$ добијамо

$$F_Y(y) = F(\infty, y) = P(X \leq \infty, Y \leq y) = P(Y \leq y) = \int_{-\infty}^y dv \int_{-\infty}^{\infty} f(u, v) du \quad (3.39)$$

а маргинална расподела случајне промењиве Y је

$$f_Y(y) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) dx \quad (3.40)$$

јер је

$$F_Y(y) = \int_{-\infty}^y f_Y(v) dv. \quad (3.41)$$

Раније смо показали да вероватноћа производа два догађаја није увек једнака производу њихових вероватноћа јер догађаји могу бити зависни. Због тога смо дефинисали условну вероватноћу коју сад користимо да опишемо зависност расподела вероватноћа у случају више случајних промењивих. Наиме, вероватноће да нека случајна промењива узима вредности могу зависити од вредности друге случајне промењиве. За две дискретне случајне промењиве X и Y , **условна расподела** $P(Y = y_j | X = x_i)$ за промењиву Y , када нам је вредност X позната, једнака је

$$P(Y = y_j | X = x_i) = \frac{P(X = x_i, Y = y_j)}{P(X = x_i)} = \frac{p_{ij}}{p_i}. \quad (3.42)$$

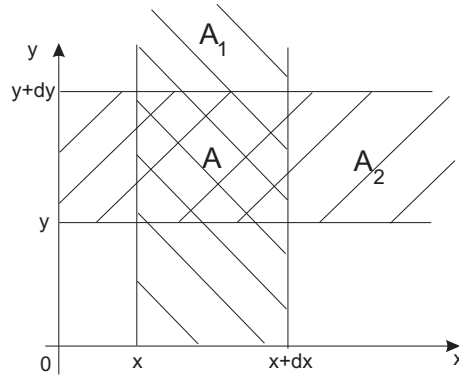
$P(X = x_i | Y = y_j)$ је условна расподела случајне промењиве X за познату вредност случајне промењиве Y . Она се одређује преко следећег израза

$$P(X = x_i | Y = y_j) = \frac{P(X = x_i, Y = y_j)}{P(Y = y_j)} = \frac{p_{ij}}{p_j}. \quad (3.43)$$

У случају непрекидних случајних промењивих X и Y , размотримо догађаје да оне узимају вредност на неком интервалу. Уочимо елементарни правоугаоник A са страницама dx и dy око тачке (x, y) , слика 3.13. Вероватноћа да изабрана тачка падне у област A износи $P((x, y) \in A) = P(x < X \leq x + dx, y < Y \leq y + dy) = f(x, y)dx dy$. Овде имамо два догађаја E_1 и E_2 који одговарају да тачка падне у појасе A_1 , $x < X \leq x + dx$ и A_2 , $y < Y \leq y + dy$. Користећи формулу за производ два догађаја добијамо:

$$\begin{aligned} f(x, y)dx dy &= P(x < X \leq x + dx)P(y < Y \leq y + dy | x < X \leq x + dx) \\ &= P(y < Y \leq y + dy)P(x < X \leq x + dx | y < Y \leq y + dy), \end{aligned} \quad (3.44)$$

Слика 3.13: Области A , A_1 и A_2 .



$$f(x, y)dxdy = f_X(x)dx f(y|x)dy = f_Y(y)dy f(x|y)dx. \quad (3.45)$$

Условне густине износе

$$f(y|x) = \frac{f(x, y)}{f_X(x)} \quad (3.46)$$

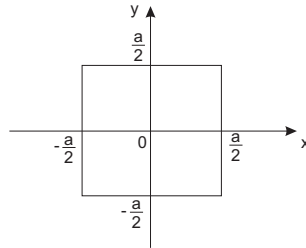
$$f(x|y) = \frac{f(x, y)}{f_Y(y)}. \quad (3.47)$$

Треба напоменути да је условна густина $f(y|x)$ функција y а x је параметар расподеле.

Две случајне промењиве X и Y су **независне** ако је $f(x|y) = f_X(x)$ и $f(y|x) = f_Y(y)$ (за непрекидне промењиве) или $P(X = x_i|Y = y_j) = P(X = x_i)$ и $P(Y = y_j|X = x_i) = P(Y = y_j)$ (за дискретне промењиве). У том случају је $f(x, y) = f_X(x)f_Y(y)$ (за непрекидне промењиве) или $p_{ij} = p_i p_j$ (за дискретне промењиве). Такође важи факторизација функције расподеле $F(x, y) = F_X(x)F_Y(y)$. Независне случајне промењиве нам у многоме олакшавају израчунавање особина случајних промењивих што ћемо убрзо видети.

Пример Положај тачке у дводимензионалном простору (X, Y) једнако је вероватан унутра а) квадрата странице a ; б) круга полупречника a центрираних у координатном почетку. Одредимо маргиналне и условне расподеле случајних промењивих X и Y . Да ли су случајне промењиве X и Y независне?

Решење: а)



Слика 3.14: Квадрат странице a .

Густина биваријатне расподеле износи

$$f(x, y) = \begin{cases} \frac{1}{a^2} & |x| \leq \frac{a}{2}, \quad |y| \leq \frac{a}{2} \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$

Маргиналне расподеле су

$$f_X(x) = \begin{cases} \frac{1}{a^2} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dy = \frac{1}{a} & |x| \leq \frac{a}{2} \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$

$$f_Y(y) = \begin{cases} \frac{1}{a^2} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dx = \frac{1}{a} & |y| \leq \frac{a}{2} \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$

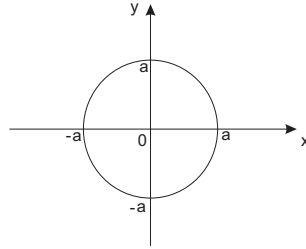
Условне расподеле једнаке су

$$f(y|x) = \frac{f(x, y)}{f_X(x)} = \begin{cases} \frac{1}{a} & |y| \leq \frac{a}{2} \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$

$$f(x|y) = \frac{f(x, y)}{f_Y(y)} = \begin{cases} \frac{1}{a} & |x| \leq \frac{a}{2} \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$

$f(x, y) = f_X(x)f_Y(y)$, случајне промењиве X и Y су независне.

б)



Слика 3.15: Круг полупречника a .

Густина биваријатне расподеле износи

$$f(x, y) = \begin{cases} \frac{1}{\pi a^2} & x^2 + y^2 \leq a^2 \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$

Маргиналне расподеле су

$$f_X(x) = \begin{cases} \frac{1}{\pi a^2} \int_{-\sqrt{a^2-x^2}}^{\sqrt{a^2-x^2}} dy = \frac{2\sqrt{a^2-x^2}}{\pi a^2} & |x| \leq a \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$

$$f_Y(y) = \begin{cases} \frac{1}{\pi a^2} \int_{-\sqrt{a^2-y^2}}^{\sqrt{a^2-y^2}} dx = \frac{2\sqrt{a^2-y^2}}{\pi a^2} & |y| \leq a \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$

Условне расподеле једнаке су

$$f(y|x) = \frac{f(x,y)}{f_X(x)} = \begin{cases} \frac{1}{2\sqrt{a^2-x^2}} & |y| \leq a \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$

$$f(x|y) = \frac{f(x,y)}{f_Y(y)} = \begin{cases} \frac{1}{2\sqrt{a^2-y^2}} & |x| \leq a \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$

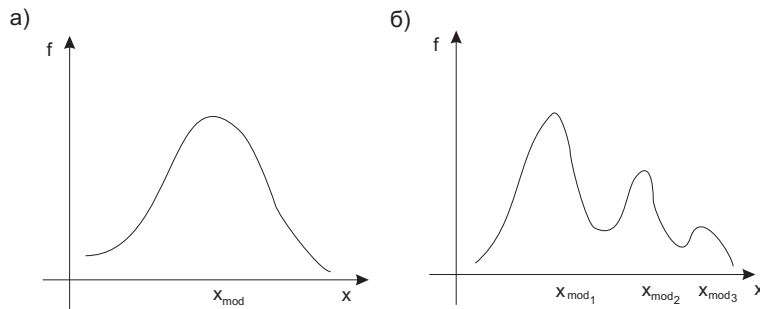
$$f_X(x)f_Y(y) = \frac{4\sqrt{(a^2-x^2)(a^2-y^2)}}{\pi^2 a^4} \neq f(x,y), \text{ случајне промењиве } X \text{ и } Y \text{ су зависне.}$$

3.11 Бројчане карактеристике расподеле вероватноће

Често не знамо или не можемо да одредимо (густину) расподеле вероватноће случајне промењиве него можемо одредити само неколико бројева који карактеришу ту расподелу. Ти бројеви се могу поделити у две групе: они који описују центар нагомилавања вредности сличајне промењиве и они који описују опсег растурања вредности око тачке нагомилавања.

Мод је највероватнија вредност случајне промењиве (она вредност за коју (густина) расподеле има максимум). Постоје унимодалне (један максимум) и мултимодалне (више максимума) расподеле, слика 3.16.

Слика 3.16: а) Унимодална и б) мултимодална густина расподеле.



Средња (оčekивана) вредност $\langle X \rangle$ случајне промењиве X представља тачку нагомилавања вредности X која не мора одговарати моду расподеле. Она се израчунава на следећи начин:

$$\langle X \rangle = \begin{cases} \sum_{i=1}^n x_i p_i & \text{дискретни случај} \\ \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx & \text{непрекидни случај} \end{cases} \quad (3.48)$$

У статистици се може показати да аритметичка средина великог броја узорака конвергира у вероватноћи ка средњој вредности расподеле.

Маргинална расподела увек може да се представи као средња вредност условне расподеле,

$$f_X(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} f(x|y) f_Y(y) dy = \langle f(x|y) \rangle_Y, \quad (3.49)$$

где је условна расподела $f(x|y) = \delta(x - y)$

Средња вредност је специјални случај **k -тог момента око координатног почетка** (обичног момента) за $k = 1$. За остале вредности k , обични моменти износе

$$m_k = \langle X^k \rangle = \begin{cases} \sum_{i=1}^n x_i^k p_i & \text{дискретни случај} \\ \int_{-\infty}^{\infty} x^k f(x) dx & \text{непрекидни случај} \end{cases} \quad (3.50)$$

Дефиницију обичног момента можемо уопштити на случајни вектор (X, Y) :

$$m_{kl} = \langle X^k Y^l \rangle = \begin{cases} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m x_i^k y_j^l p_{ij} & \text{дискретни случај} \\ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^k y^l f(x, y) dx dy & \text{непрекидни случај} \end{cases} \quad (3.51)$$

У случају $k = 0$ или $l = 0$ моменти се редукују на момент маргиналне расподеле за промењиве Y и X .

Особине средње вредности су (C је константа):

1. $\langle C \rangle = 0$
2. $\langle CX \rangle = C \langle X \rangle$
3. $\langle X_1 + X_2 \rangle = \langle X_1 \rangle + \langle X_2 \rangle$
4. $\langle X_1 X_2 \rangle = \langle X_1 \rangle \langle X_2 \rangle$ ако су X_1 и X_2 независне случајне промењиве.

Растурање вредности случајне промењиве око средње вредности је дато **k -тим централним моментом**:

$$\mu_k = \langle (\delta X)^k \rangle = \langle (X - \langle X \rangle)^k \rangle = \begin{cases} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle X \rangle)^k p_i & \text{дискретни случај} \\ \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle X \rangle)^k f(x) dx & \text{непрекидни случај} \end{cases} \quad (3.52)$$

Други централни момент се назива **варијанса (дисперзија)** и једнак је очекивању квадрата грешке (флуктуације) $\delta X = X - \langle X \rangle$,

$$\text{var}(X) = \mu_2 = \langle (\delta X)^2 \rangle = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad (3.53)$$

тј. $\mu_2 = m_2 - m_1^2 = \sigma^2$, σ је **стандардно одступање**. Сличне релације постоје између централних и обичних момената вишег реда.

За случајни вектор (X, Y) , можемо дефинисати централне моменте

$$\mu_{kl} = \langle (X - \langle X \rangle)^k (Y - \langle Y \rangle)^l \rangle. \quad (3.54)$$

Коваријанса је момент

$$\text{cov}(X, Y) = \mu_{11} = \langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle. \quad (3.55)$$

Корелација две случајне промењиве X и Y се дефинише

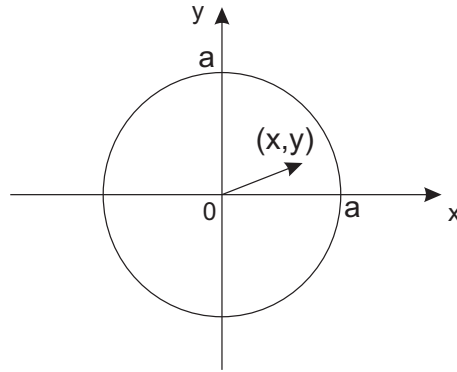
$$\rho_{XY} = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sqrt{\text{var}(X)\text{var}(Y)}}. \quad (3.56)$$

Она показује степен линеарне зависности случајних промењивих X и Y . Узима вредности $-1 \leq \rho_{XY} \leq 1$, тако да вредности 1 и -1 одговарају потпуној линеарној зависности и антивисности, док вредност 0 одговара одсуству линеарне зависности (могуће је да постоји нелинеарна зависност).

Пример Случајна тачка је равномерно распоређена на а) кругу, б) лопти полупречника a . Наћи средњу вредност растојања тачке од центра. Колико она износи када број димензија иде у бесконачност?

Решење: а) Густина расподеле случајне тачке у кругу је:

$$f(x, y) = \begin{cases} \frac{1}{a^2\pi} & x^2 + y^2 \leq a^2 \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$



Слика 3.17: Случајно изабрана тачка у кругу полупречника a .

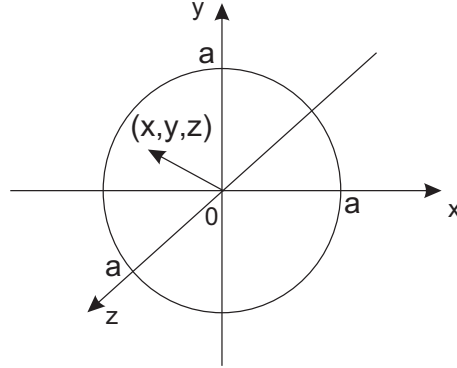
Растојање тачке од центра је $R = \sqrt{x^2 + y^2}$. Средња вредност растојања износи:

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \iint_{\text{круг}} \sqrt{x^2 + y^2} f(x, y) dx dy = \iint_{\text{круг}} r \frac{1}{a^2\pi} r \sin\theta dr d\theta \\ &= \frac{1}{a^2\pi} \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta \int_0^a r^2 dr = \frac{2a}{3}. \end{aligned}$$

Овде смо искористили поларне координате да решимо интеграл.

б) Густина расподеле случајне тачке у лопти износи:

$$f(x, y, z) = \begin{cases} \frac{1}{\frac{4}{3}\pi a^3} & x^2 + y^2 + z^2 \leq a^2 \\ 0 & \text{остало} \end{cases}$$



Слика 3.18: Случајно изабрана тачка у лопти полупречника a .

Растојање тачке од центра лопте једнако је $R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, а средња вредност растојања је:

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \iiint_{\text{лопта}} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} f(x, y, z) dx dy dz = \iiint_{\text{лопта}} r \frac{1}{\frac{4}{3}\pi a^3} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= \frac{1}{\frac{4}{3}\pi a^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^a r^3 dr = \frac{3a}{4}. \end{aligned}$$

Интеграл смо решили користећи сферне координате. Није тешко уочити да је за n -димензионалну лопту, средње растојање тачке од центра лопте $\langle R \rangle = \frac{na}{n+1}$, што даје граничну вредност $\lim_{n \rightarrow \infty} \langle R \rangle = a$. Овај резултат, да је средње растојање насумично изабране тачке са униформном густином расподеле у n -димензионалној лопти једнако полупречнику лопте указује да се скоро све тачке налазе на површи лопте као што смо добили разматрајући пример у вези запремине лопте.

3.12 Трансформација случајне промењиве

Случајна промењива $Y = g(X)$ се назива **трансформацијом случајне промењиве** X , где је g нека функција. Интересује нас да одредимо расподелу вероватноће за Y . У дискретном случају, расподела је дата следећим изразом:

$$P(Y = y_i) = P(g(X) = y_i) = P(\{x | g(x) = y_i\}) = P(x \in g^{-1}(y_i)). \quad (3.57)$$

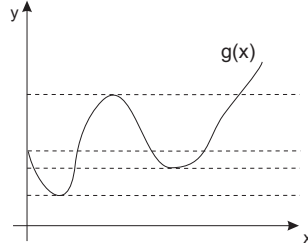
Дакле, потребно је наћи све вредности x које функција g пресликава у вредност y_i и сабрати њихове вероватноће. У случају непрекидне случајне промењиве X , постоје три корака за налажење густине расподеле случајне промењиве Y :

1. за свако y наћи скуп $A_y = \{x | g(x) \leq y\}$, слика 3.19,

2. наћи функцију расподеле $F_Y(y) = P(Y \leq y) = P(g(X) \leq y) = P(\{x|g(x) \leq y\}) = \int_{A_y} f(x) dx$,

3. густина расподеле износи $f_Y(y) = \frac{dF_Y(y)}{dy}$.

Слика 3.19: У првом кораку трансформације случајне променљиве, потребно је наћи скупове A_y јер функција не мора бити монотона.



Када је g монотонно растућа или опадајућа функција (слика 3.20), онда је

$$F_Y(y) = P(g(X) \leq y) = \begin{cases} P(X \leq g^{-1}(y)) = F_X(g^{-1}(y)) & \text{растућа} \\ P(X \geq g^{-1}(y)) = 1 - F_X(g^{-1}(y)) & \text{опадајућа.} \end{cases}$$

Стога је густина расподеле

$$f_Y(y) = \begin{cases} f(g^{-1}(y)) \frac{dg^{-1}(y)}{dy} & \text{растућа} \\ -f(g^{-1}(y)) \frac{dg^{-1}(y)}{dy} & \text{опадајућа.} \end{cases}$$

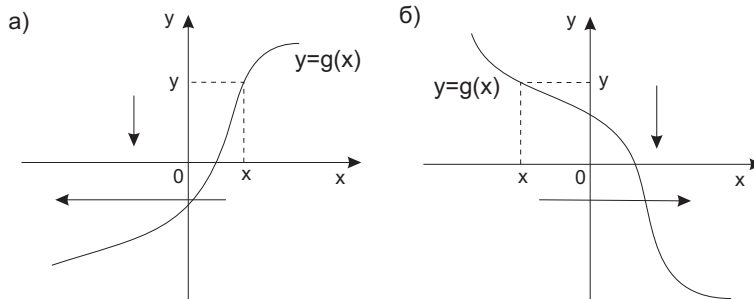
Ова два случаја се могу представити преко једне једначине:

$$f_Y(y) = f(g^{-1}(y)) \left| \frac{dg^{-1}(y)}{dy} \right| = f_X(x) \left| \frac{dx}{dy} \right|. \quad (3.58)$$

Израз за трансформацију случајне променљиве се може добити помоћу делта функције. Искористимо једначину 3.49 која представља маргиналну расподелу као средњу вредност условне расподеле. У случају трансформације променљиве, условна расподела износи $f(y|x) = \delta(y - g(x))$. Тада је трансформисана густина расподеле

$$f_Y(y) = \int_a^b f_X(x) \delta(y - g(x)) dx, \quad (3.59)$$

Слика 3.20: а) Монотонно растућа и б) монотонно опадајућа функција $g(x)$.



где су границе интеграције одређене границама интервала на којем је X дефинисана. Тада су границе на којима је дефинисана Y одређују из неједнакости $a < g^{-1}(y) < b$. Ако искористимо израз за делта функцију са сложеним аргументом 2.19, добијамо:

$$f_Y(y) = \int f_X(x) \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|g'(x_i)|} dx = \sum_i \frac{f_X(x_i)}{\left| \frac{dy}{dx}(x_i) \right|}, \quad (3.60)$$

где су x_i решења једначине $g(x) = y$.

Размотримо дводимензионални случај. Желимо да трансформишемо случајни вектор (X_1, X_2) на вектор (Y_1, Y_2) помоћу бијективне трансформације $Y_1 = g_1(X_1, X_2)$ и $Y_2 = g_2(X_1, X_2)$ чија је детерминанта јакобијана $|J|$. Тада је трансформисана биваријатна расподела дата изразом:

$$f(y_1, y_2) = f(x_1, x_2)|J| = f(g_1^{-1}(y_1, y_2), g_2^{-1}(y_1, y_2)) \left| \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(y_1, y_2)} \right|. \quad (3.61)$$

Пример Нека је дата расподела вероватноће случајане промењиве X ,

$$X = \left\{ \begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ \frac{1}{5} & \frac{1}{5} & \frac{1}{5} & \frac{1}{5} & \frac{1}{5} \end{array} \right\}$$

Наћи расподелу вероватноће за $Y = X^2$.

Решење: Размотримо које вредности узима Y :

$$\begin{array}{ccccc} x_i & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ y_i & 4 & 1 & 0 & 1 & 4 \\ p_i & \frac{1}{5} & \frac{1}{5} & \frac{1}{5} & \frac{1}{5} & \frac{1}{5} \end{array}$$

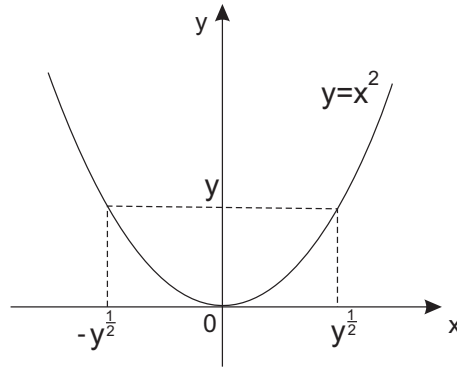
Потребно је сабрати све вероватноће које су повезане са истом вредношћу y_i

$$Y = \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 4 \\ \frac{1}{5} & \frac{2}{5} & \frac{2}{5} \end{array} \right\}$$

Пример Случајна промењива X има густину расподеле $f_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2}$ на опсегу $-\infty < x < \infty$. Одредити густину расподеле за $Y = X^2$.

Решење: Функција $y = x^2$ није монотона на $-\infty < x < \infty$. $A_y = \{x|x^2 \leq y\}$, тако да су вредности x ограничене на $-\sqrt{y} \leq x \leq \sqrt{y}$ за свако $y > 0$. У оквиру тих вредности треба интегралити густину расподеле $f_X(x)$,

$$F_Y(y) = \int_{-\sqrt{y}}^{\sqrt{y}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2} dx = F_X(\sqrt{y}) - F_X(-\sqrt{y}).$$



Слика 3.21: Функција $y = x^2$.

Овај интеграл нема аналитички облик и зато користимо функцију $F_X(x)$. Изводе те функције даје густину трансформисане расподеле:

$$f_Y(y) = \frac{dF_Y(y)}{dy} = \frac{f_X(\sqrt{y})}{2\sqrt{y}} - \frac{f_X(-\sqrt{y})}{-2\sqrt{y}} = \frac{e^{-y}}{\sqrt{2\pi y}}, \quad (3.62)$$

за $y > 0$.

Решимо сада овај пример користећи делта функцију. Потребна су нам решења једначине $y = x^2$, која износе $y = \sqrt{x}$ и $y = -\sqrt{x}$. Извод $\left|\frac{dy}{dx}\right|$ је једнак $2x$. Густина трансформисане расподеле се добија из једначине 3.60:

$$f_Y(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{e^{-y}}{2\sqrt{y}} + \frac{e^{-y}}{2\sqrt{y}} \right) = \frac{e^{-y}}{\sqrt{2\pi y}}. \quad (3.63)$$

Расподела је дефинисана на интервалу $-\infty < \sqrt{y} < \infty$, тј. $y > 0$.

Постоји важна последица трансформације непрекидне случајне промењиве. Пошто густина расподеле трансформисане случајне промењиве садржи детерминанту Јакобијана трансформације, то она не мора да има исти математички облик као оригинална случајна промењива. Тако ако трансформишемо униформну густину расподелу нелинераном трансформацијом, добијамо густину расподеле која није униформна. Униформна расподела по фреквенцијама није униформна расподела по таласној дужини. У веома специјалном случају, може се десити да је детерминанта Јакобијана трансформације координата једнака јединици и тада трансформација не мења расподелу. То се дешава са координатама и импулсима у различитим временским тренуцима у Хамилтоновој механици што је било пресудно за развој статистичке термодинамике.

Ако је $Y = g(X)$ трансформација случајне промењиве X онда је

$$\langle Y \rangle = \langle g(X) \rangle = \begin{cases} \sum_{i=1}^n g(x_i) p_i & \text{дискретни случај} \\ \int_{-\infty}^{\infty} g(x) f(x) dx & \text{непрекидни случај} \end{cases} \quad (3.64)$$

Ова теорема нам омогућује да одредимо средњу вредност трансформисане случајне промењиве тако што ћемо избегнути одређивање расподеле случајне промењиве Y . Такође, можемо

одредити очекивану вредност за трансформацију $Z = g(X, Y)$:

$$\langle Z \rangle = \langle g(X, Y) \rangle = \begin{cases} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m g(x_i, y_j) p_{ij} & \text{дискретни случај} \\ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(x, y) f(x, y) dx dy & \text{непрекидни случај} \end{cases} \quad (3.65)$$

Ову средњу вредност ћемо учестало користити у статистичкој термодинамици.

3.13 Специјалне случајне промењиве

Постоји бесконачно много различитих случајних промењивих. Ипак, у применама се често наилази на неколико случајних промењивих чије особине је пожељно знати. Размотримо прво дискретне случајне промењиве.

Дискретна униформна расподела има исте вероватноће за све вредности случајне промењиве X . За дати цео број n , расподела вероватноће износи

$$P(X = x) = \frac{1}{n}, \quad (3.66)$$

за $x = 1, 2, \dots, n$. Средња вредности и варијанса расподеле су $\frac{n+1}{2}$ и $\frac{n^2-1}{12}$. Пример случајне промењиве са дискретном униформном расподелом је случајна промењива која одговара добијеном броју у бацању коцкице.

Бернулијева расподела се појављује у експерименту са два догађаја (неки догађај се одиграо или се није одиграо). Случајна промењива X узима вредности 1 ако се догађај одиграо са вероватноћом p и 0 ако се није одиграо са вероватноћом $1-p$, $0 \leq p \leq 1$. Расподела вероватноће Бернулијеве случајне промењиве износи

$$P(X = x) = p^x (1-p)^{1-x}, \quad (3.67)$$

$x = 0, 1$. Средња вредности и варијанса расподеле су p и $p(1-p)$. Случајна промењива повезана са реализацијом догађаја у коме бацање коцкице даје број већи од четири има Бернулијеву расподелу.

Биномна расподела вероватноће се односи на случај понављања експеримента са два догађаја n пута, а реализације експеримента су међусобно независне. Тада је случајна промењива X која броји реализације експеримента у коме се догађај одиграо једнака збиру Бернулијевих случајних промењивих X_i за свако извођење експеримента, $X = X_1 + X_2 + \dots + X_n$. Пошто постоји $\binom{n}{x}$ начина да се позитивно реализује x експеримената од n , расподела вероватноће за биномну случајну промењиву X износи

$$P(X = x) = \binom{n}{x} p^x (1-p)^{n-x}, \quad (3.68)$$

$x = 0, 1, 2, \dots, n$. Средња вредност и варијанса биномне расподеле могу се добити из збира Бернулијевих случајних промењивих које су независне. Средња вредност износи np , а варијанса је једнака $np(1-p)$. Пример биномне расподеле је случајна промењива која је једнака броју добијених бројева већих од четири у десет бацања коцкице.

Мултиномна расподела вероватноће је мултиваријатна верзија биномне расподеле. Она одговара случајном вектору $X = (X_1, X_2, \dots, X_m)$ од којих k -та компонента представља случајну промењиву која броји реализације догађаја A_k који се одиграо са вероватноћом p_k . Догађаји су међусобно искључиви и чине потпун простор стања. У свакој реализацији експеримента, ако се догађај A_k одиграо, X_k се увећава за јединицу. Ако се у n независних реализација експеримента догађај A_k одиграо x_k пута, онда је расподела вероватноће једнака

$$P(X_1 = x_1, X_2 = x_2, \dots, X_m = x_m) = \binom{n}{x_1 \ x_2 \ \dots \ x_m} p_1^{x_1} p_2^{x_2} \dots p_m^{x_m} \quad (3.69)$$

уз услов $x_1 + x_2 + \dots + x_m = n$. Маргиналне расподеле вероватноћа за сваку компоненту су биномне расподеле што значи да је средња вредност сваке компоненте једнака np_i , а варијанса износи $np_i(1 - p_i)$. Пример мултиномне расподеле је случајна промињива која броји извучене беле, црне и плаве куглица из кутије са по десет белих и црних и пет плавих куглица. У сваком извлачењу узима се једна куглица и одмах враћа у кутију, а експеримент се понавља двадесет пута.

Геометријска расподела вероватноће описује број реализација експеримента до прве појаве жељеног догађаја. Ако је p вероватноћа да се догађај одигра, а $1 - p$ да се не одигра и ако су реализације експеримента независне, онда је расподела вероватноће

$$P(X = x) = p(1 - p)^{x-1}, \quad (3.70)$$

$x = 0, 1, 2, \dots$. Средња вредности и варијанса расподеле су $\frac{1}{p}$ и $\frac{1-p}{p^2}$. Пример случајне промењиве са геометријском расподелом је број бацања коцкице до прве појаве броја шест.

Пуасонова расподела вероватноће са параметром $\lambda > 0$ износи

$$P(X = x) = e^{-\lambda} \frac{\lambda^x}{x!}, \quad (3.71)$$

$x = 0, 1, 2, \dots$. Средња вредност и варијанса имају исту вредност једнаку параметру λ . Она се користи да опише број случајних догађаја који се одигравају у неком интервалу времена ако су догађаји одигравају константном брзином и временски независно од претходног одигравања. Може се користити и за бројање ретких догађаја у неком простору. На пример, број радиоактивних честица које стижу на детектор у неком интервалу времена има Пуасонову расподелу.

Размотримо такође и три непрекидне густине расподеле.

Униформна густина расподеле је дефинисана на интервалу $[a, b]$ и износи

$$f(x) = \frac{1}{b - a}. \quad (3.72)$$

Средња вредности и варијанса расподеле су $\frac{a+b}{2}$ и $\frac{(b-a)^2}{12}$. Њена мултиваријатна верзија за n -димензионални случајни вектор $(X_1, X_2, \dots, X_n)$ дефинисан у области A једнака је

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\text{мера области } A}. \quad (3.73)$$

Већ смо се срили са униформном густином дефинисаном на квадрату или кругу.

Експоненцијална расподела за параметар $\lambda > 0$ има облик

$$f(x) = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}}, \quad (3.74)$$

$x > 0$. Она описује време чекања између ретких догађаја чији број у неком интервалу је описан Поасоновом расподелом, рецимо време чекања између оглашавања Гајгеровог бројача. Средња вредности и варијанса расподеле су $\frac{1}{\lambda}$ и $\frac{1}{\lambda^2}$.

Гаусова (нормална) расподела има густину расподеле једнаку

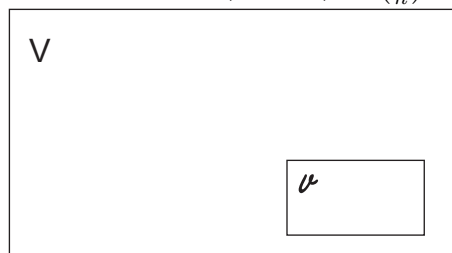
$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-m_1)^2}{2\sigma^2}}, \quad (3.75)$$

$-\infty < x < \infty$. m_1 и σ су средња вредност и стандардно одступање расподеле. Она се веома често појављује у применама и зато је прозвана нормална расподела.

Под одређеним граничним условима, расподеле неких специјалних случајних промењивих се могу претворити у расподеле неких других специјалних случајних промењивих.

Пример Суд запремине V садржи N молекула идеалног гаса. Изабрани мали део те запремине v садржи n молекула. а) Наћи расподелу вероватноће $P(X = n)$, б) показати да када су N и V велики, онда $P(X = n)$ постаје једнако Пуасоновој расподели, в) показати да када су N и n велики, онда $P(X = n)$ постаје приближно једнако Гаусовој расподели.

Решење: а) Вероватноћа да се један молекул нађе у запремини v износи $p = v/V$. Сваки молекул може али и не мора бити у запремини v . Пошто је гас идеалан, вероватноћа да се неки молекул нађе у запремини v не зависи од осталих молекула. Стога је број молекула у запремини v дат биномном расподелом $P(X = n) = \binom{N}{n} p^n (1 - p)^{N-n}$.



Слика 3.22: Област запремине v у суду запремине V .

б) Ако је V велико, онда је $p = v/V$ мало, тј. јако је мала вероватноћа да се неки молекул нађе у запремини v . Производ великог N и малог p је број $\lambda = Np$. Из тог израза добијамо $p = \lambda/N$ и

$$\begin{aligned} P(X = n) &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\lambda}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{N-n} \\ &= \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!} \frac{\lambda^n}{N^n} \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^N \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{-n}. \end{aligned}$$

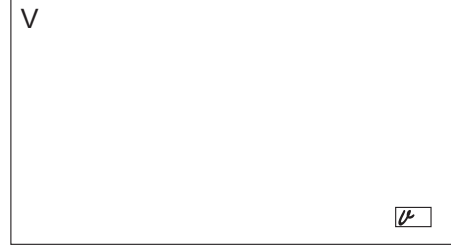
Размотримо шта се дешава када $N \rightarrow \infty$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{N^n} = 1,$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^N = e^{-\lambda},$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{-n} = 1.$$

Стога је $P(X = n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$. Приметимо да је $\lambda = Np$ средња вредност биномне расподеле.



Слика 3.23: Област веома мале запремине v у суду запремине V .

в) Употребљавамо Стирлингову апроксимацију за факторијел $\ln N! \approx N \ln N - N$, тј. $N! \approx e^{N \ln N - N}$. Његовом заменом у биномну расподелу добијамо

$$P(X = n) = e^{N \ln N - N - (N-n) \ln(N-n) + N - n + n \ln n + n + n \ln p + (N-n) \ln(1-p)} = e^{g(N)},$$

$$g(n) = N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n + n \ln p + (N-n) \ln(1-p).$$

Искористимо као у апроксимацији превојне тачке да развијемо функцију $g(n)$ у Тејлоров ред око максимума. Први извод једнак је $g'(n) = \ln(N-n) - \ln n + \ln p - \ln(1-p)$. Максимум се налази у тачки $n_0 = Np$. Други извод износи $g''(n) = \frac{-N}{n(N-n)}$. Заменом Тејлоровог развоја функције $g(n)$ налазимо

$$P(X = n) = e^{g(x_0) + \frac{1}{2}g''(x_0)(n_0-n)^2 + \dots} \approx C e^{-\frac{(Np-n)^2}{2Np(1-p)}}. \quad (3.76)$$

Та расподела одговара Гаусовој са средњом вредношћу Np и стандардним одступањем $\sqrt{Np(1-p)}$ (исте као код биномне расподеле). Овај резултат да се биномна расподела за велико N претвара у Гаусову се спомиње у примеру у Уводу где смо разматрали број куглица у левом делу кутије.

Поглавље 4

Термодинамика

Машине које не добијају своје кретање од топлоте ... могу се проучавати чак и до њихових најситнијих детаља помоћу механичке теорије. ... Слична теорија је очигледно потребна за топлотне машине. Имаћемо је тек када закони физике буду довољно проширени, довољно уопштени, да унапред учине познатим све ефекте топлоте која делује на одређени начин на било које тело.

Н. Л. С. Карно

4.1 Термодинамичка равнотежа

Сваки **макроскопски (термодинамички) систем** препуштен сам себи без спољних побуда ће после извесног времена доћи у **(термодинамичко) равнотежно стање**. Термодинамичка равнотежа обухвата поред механичке (одсуство макроскопског кретања) и топлотну (одсуство преноса топлоте) и хемијску (одсуство преноса хемијских врста) равнотежу. Равнотежно стање не зависи од начина на који је систем дошао до њега и његове особине не зависе од времена. Ова друга особина равнотежног стања је повезана са **релаксационим процесима** одговорним за достизање равнотеже. Они се могу одигравати на различитим временским скалама. Обично се брзи релаксациони процеси догађају на временима која су много краћа од времена макроскопског мерења, τ . Тада се систем понаша као да је у равнотежи иако постоје спори процеси који још нису почели да се одигравају јер су њихова времена одигравања много већа од τ . То нам указује да равнотежне особине система могу зависити имплицитно од времена мерења τ иако се оно не појављује експлицитно у термодинамици.

Наведимо неколико примера система и њихових релаксационих процеса. Ако сипамо топлу воду у шољу можемо приметити да имамо неколико релаксационих процеса: хлађење воде на собну температуру ($\tau_{\text{рел}} \sim 1$ сат), испаравање воде ($\tau_{\text{рел}} \sim 1$ дан) и испаравање шоље ($\tau_{\text{рел}} \gg 1$ година). Јасно је да време мерења макроскопских особина тог система одређује која равнотежна или неравнотежна стања проучавамо. Други пример се односи на комад

руде уранијума. Одређени изотопи уранијума се распадају на друге елементе са временом полураспада од неколико милиона година. Ако вршимо мерења на скалама које су много краће, систем ће се понашати као да је у равнотежи. Блок катрана на краћим временским скалама реагује као чврсто еластично тело а на дужим скалама као течност. Особине стакла још више зависе од времена у односу на претходне примере. Конверзија орто и пара водоника из једног у други облик је веома спора без присуства катализатора и мерење топлотног капацитета њихове смеше зависе од тога да ли јесте или није присутан катализатор. Ипак, за највећи број система, брзи релаксациони процеси су јако брзи а спори јако спори тако да често можемо заборавити на проблеме везане за време мерења макроскопских особина.

Макроскопски систем се састоји од огромног броја честица. Те честице могу бити сложене честице као што су атоми и молекули, елементарне честице као што су електрони и фотони или колективне осцилације и квази честице као што су фонони, шупљине и електрони у металима. Честице система се непрекидно крећу и сударају међусобно иако макроскопски систем изгледа статично у макросвету. Кретање честица доводи до веома малих флуктуација макроскопских особина које се могу опазити само уређајима високе резолуције. Јасно је да велики број честица захтева велики број **микрокоордината** за опис њиховог кретања.

Термодинамичка равнотежа је описана малим бројем **макроскопских (термодинамичких) координата**. То заправо није тврђење него претпоставка јер њихов број нам не мора увек бити познат. Као што смо видели, њихов број може зависити од времена мерења τ . Да ли користимо довољно координата за опис равнотеже можемо утврдити само помоћу експеримента. Ако са изабраним скупом макроскопских координата можемо предвидети понашање система у експерименту, онда је тај број довољан.

Мали број макроскопских координата потиче од тога што су макроскопска мерења груба у односу на просторне и временске скале на којима се крећу честице система. **Макроскопска мерења дају слику усредњеног микроскопског кретања и само мали број комбинација микрокоордината може бити макроскопски опажен.** Разлика у броју микро и макрокоордината на дозвољава предвиђања свих макроскопских особина система под произвољним условима него термодинамика обезбеђује само разматрање равнотежних (статичких) стања система.

Друге макроскопске теорије као што су механика, теорија еластичности, електростатика и магнетостатика такође проучавају макроскопске координате. Те координате као што су енергија, запремина, поларизација и број молова су повезане са **законима очувања** одређених величина. Оно што су нам друге макроскопске теорије показале је да се енергија може пренети променом макроскопских координата. Енергија пренета **механичким координатама** (запремина и површина за флуиде, за чврста тела постоје додатне координате у случајевима када је деформација тела различита за различите правце деловања силе) се назива механички рад. Енергија пренета **електричним и магнетним координатама** (поларизација, магнетизација) се назива електрични и магнетни рад. Хемијски рад је пренета енергија променом **броја молова хемијских врста**. Термодинамика се, са друге стране, бави макроскопским **последницама микроскопских координата (и са њим везаним микроскопским кретањем) које се не појављују експлицитно у опису макростања услед преласка са микро на макросвет**. Главна особина микроскопских координата је да могу да складиште енергију. Пренос енергије преко њих се назива топлота, а макроскопска координата која одговара

Слика 4.1: Основни проблем термодинамике се односи на налажење равнотежног стања система после уклањања унутрашњих ограничења између делова система.



топлоти се назива **ентропија**. Ради потпуног описа макростања треба узети све координате које утичу на промену енергије система.

Све макрокоординате су екстензивне (адитивне) величине. Збир њихових вредности X_1 и X_2 у системима 1 и 2 који интерагују једнак је вредности X за укупан систем. У случају енергије постоји и члан X_{12} због интеракције два система који зависи од површине контакта система. Пошто је он много мањи од X_1 или X_2 који зависе од запремине система, он се занемарује.

Интеракција између система у термодинамици се одвија преко **зидова** који ограничавају или допуштају размену екстензивних величина: **адијабатски** (недопуштају размену енергије), **дијатермални** (допуштају размену енергије), **покретни** (допуштају размену запремине), **полупропустиви** зидови који допуштају размену само неких честица а друге честице не пропуштају.

Многи проблеми термодинамике се могу свести на следећи поједностављени проблем који називамо **основни проблем термодинамике**. Он се односи на одређивање равнотежног стања сложеног система чијим деловима је допуштено да интерагују: ако знамо равнотежно стање сложеног система, одредити ново равнотежно стање система после уклањања унутрашњих ограничења између делова система. Рецимо, ако имамо изолован систем који је подељен адијабатским зидом на два дела 1 и 2 и чије координате знамо $X_0^{(1)'}, X_1^{(1)'}, \dots, X_r^{(1)'}$ и $X_0^{(2)'}, X_1^{(2)'}, \dots, X_r^{(2)'}$, потребно је наћи координате система $X_0^{(1)}, X_1^{(1)}, \dots, X_r^{(1)}$ и $X_0^{(2)}, X_1^{(2)}, \dots, X_r^{(2)}$ када адијабатски зид постане дијатермалан или дијатермалан и покретан или дијатермалан и почне да пропушта одређене честице, слика 4.1. Тада ће доћи до размене екстензивних величина између делова система што ће резултовати новим вредностима координата система у равнотежи. Назовимо сваки могући скуп координата које описују равнотежна стања система виртуелним стањима система. Онда се **решење проблема своди на налажење стварног равнотежног стања међу свим виртуелним равнотежним стањима**. Приметимо да **термодинамика обезбеђује само једно равнотежно стање система**. Ипак, непрестано микроскопско кретање честица доводи до тога да систем може да у неким тренуцима буде и у другим виртуелним стањима. За скоро све системе, та друга доступна виртуелна стања су веома блиска јер су флукуације веома мале. Зато термодинамика даје исправне резултате у смислу да су одступања од њих занемарљива. **Једини изузетак је у близини фазних прелаза другог реда када већи број виртуелних стања постане доступан**. Статистичка термодинамика ће тада дати коректан опис особина тих система за разлику од термодинамике.

4.2 Решење основног проблема термодинамике

За сва равнотежна стања неког система можемо постулирати да постоји ентропија као функција унутрашње енергије E и осталих макрокоордината $X_1, X_2, \dots, X_r$, $S = S(E, X_1, X_2, \dots, X_r)$. Та једначина се зове **основна термодинамичка једначина у ентропијској репрезентацији**. Ако нам је она позната, све термодинамичке величине можемо одредити из ње.

Термодинамика не даје начин како да одредимо основну термодинамичку једначину него **намеће услове које она треба да задовољи**. Она се може одредити индиректно путем експеримента или израчунати коришћењем статистичке термодинамике. Услови које треба да испуни основна термодинамичка једначина су:

1. S је адитивна функција својих делова. То значи да је она и хомогена функција првог реда, $\lambda S = S(\lambda E, \lambda X_1, \lambda X_2, \dots, \lambda X_r)$
2. S је монотонно растућа функција енергије, $(\frac{\partial S}{\partial E})_{X_i} > 0$
3. када је $(\frac{\partial E}{\partial S})_{X_i} = 0$, следи $S = 0$

Ова три услова су заправо преформулисана позната правила термодинамике: ентропија је екстензивна величина, температура је позитивна величина и трећи закон термодинамике. Неке основне термодинамичке једначине, као што је једначина за идеални гас, не задовољавају трећи услов јер оне описују систем на вишим температурама на којима се материја понаша другачије него на нижим температурама. Без обзира на то, оне су исправне у одређеном опсегу температура. Ако изразимо енергију као функцију ентропије и осталих макрокоордината, добијамо основну термодинамичку једначину у енергијској репрезентацији $E = E(S, X_1, X_2, \dots, X_r)$

Пример Да ли $S = A(NVE)^{\frac{1}{3}}$ може бити основна термодинамичка једначина неког система? N је број молекула, V је запремина система а A је константа.

Решење: Проверимо да ли S хомогена функција првог реда

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = A(\lambda N \lambda V \lambda E)^{\frac{1}{3}} = \lambda S.$$

Услов је испуњен. Други услов

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = A(NV)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{3} E^{-\frac{2}{3}} > 0$$

је задовољен. За проверу трећег услова изразимо енергију, $E = \frac{S^3}{A^3 NV}$. Тада је

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} = \frac{3S^2}{A^3 NV} = 0$$

за $S = 0$, што значи да је и тај услов испуњен. Предложена једначина може бити основна термодинамичка једначина за неки систем.

Основна термодинамичка једначина представља површ у **термодинамичком конфигурационом простору** одређеног координатама $S, E, X_1, X_2, \dots, X_r$. Крива на тој површи представља термодинамички процес у коме систем прелази из једног у друго равнотежно стање. Такав

идеализован процес се назива **квазистатички процес**. Идеализација потиче од тога што када систем изађе из једног равнотежног стања, потребно је одређено време да се релаксира у следеће равнотежно стање. Раније смо рекли да је за већину система то време веома кратко и износи делић секунде. За квазистатичке процесе важи да је промена топлоте $dQ = TdS$ и механички рад ширења $dW_k = -PdV$.

Вратимо се сада на основни термодинамички проблем. Када уклонимо неко ограничење у систему, **виртуелна равнотежна стања** која су доступна систему чине подскуп на површи $S = S(E, X_1, X_2, \dots, X_r)$. Ново равнотежно стање које представља једну тачку у том подскупу налазимо помоћу **другог закона термодинамике формулисаног на варијациони начин**:

вредности макрокоордината изолованог система у равнотежи које нису условљене су оне које максимализују ентропију за дату укупну енергију.

Дакле, ново равнотежно стање након уклањања ограничења у систему мора имати максималну ентропију. Тај услов у диференцијалном облику одговара једнакостима $dS = 0$ и $d^2S < 0$, уз услов очувања укупне енергије система, $dE = 0$. За коначне промене ентропије увек важи $\Delta S \geq 0$. Сличан принцип се може формулисати за **основну термодинамичку једначину у енергијској репрезентацији**, $E = E(S, X_1, X_2, \dots, X_r)$:

од свих виртуелних стања, равнотежно стање има минималну енергију уз услов константе ентропије система.

Минимална енергија равнотежног стања одговара једнакостима $dE = 0$ и $d^2E > 0$, уз услов $dS = 0$. Коначне промене енергије су дате условом $\Delta E \leq 0$. Делује помало изненађујуће да се исто равнотежно стање може добити помоћу принципа минимума и максимума различитих функција. Навешћемо један пример где оба принципа доводе до истог резултата: круг је фигура у равни која има максималну површину за дати обим али и минимални обим за дату површину.

4.3 Једначине стања

Једначине стања су први изводи основне термодинамичке једначине. Ради једноставности, размотримо флуид који има основну термодинамичку једначину у енергијској репрезентацији $E = E(S, V, N)$. Тада су температуре T , притисак P и хемијски потенцијал μ дати следећи једначинама

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} = T(S, V, N) \quad (4.1)$$

$$P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = P(S, V, N) \quad (4.2)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \mu(S, V, N). \quad (4.3)$$

Уведимо ознаку $P_i = \frac{\partial E}{\partial X_i}$ за општу једначину стања у енергијској репрезентацији. P_i се називају термодинамичким силама јер представљају извод енергије по координати (слично

као механичке силе које су изводи потенцијалне енергије по координати). Такође се називају интензивним величинама јер су хомогене функције нултог реда, $P_i = P_i(\lambda S, \lambda V, \lambda N)$. Комбинујући три једначине стања добија диференцијал унутрашње енергије

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (4.4)$$

Једначине стања за основну термодинамичку једначину у ентропијској репрезентацији $S = S(E, V, N)$ су

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}(E, V, N) \quad (4.5)$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{P}{T}(E, V, N) \quad (4.6)$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = \frac{\mu}{T}(E, V, N) \quad (4.7)$$

Диференцијал ентропије износи

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (4.8)$$

Користићемо ознаку за интензивне величине у ентропијској репрезентацији $F_i = \frac{\partial S}{\partial X_i}$.

Пример Наћи једначине стања за основну термодинамичку једначину $E = \frac{AS^3}{NV}$. A је константа.

Решење: Једначине стања су $T = \frac{3AS^2}{NV}$, $P = \frac{AS^3}{NV^2}$ и $\mu = -\frac{AS^3}{N^2V}$.

Искористимо једначине стања да решимо основни термодинамички проблем за два система 1 и 2 који могу да размењују енергију, слика 4.2. Системи су раздвојени адијабатским зидом који постане дијатермалан. Системи могу да размењују енергију али не и друге екстензивне величине. Пошто је укупни систем изолован, различита виртуелна стања обухватају енергије система E_1 и E_2 , уз услов

$$E = E_1 + E_2. \quad (4.9)$$

Диференцијал услова константне енергије износи $dE_1 + dE_2 = 0$, што даје $dE_1 = -dE_2$. Укупна ентропија система $S = S_1 + S_2$ мора имати максимум за ново равнотежно стање које настаје када зид постане дијатермалан. Услов максимума ентропије у равнотежном стању даје једнакост

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} dE_2 = 0. \quad (4.10)$$

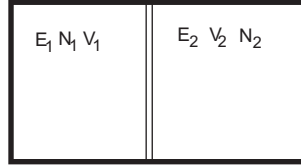
Користећи једначине стања и везу између диференцијала енергија система налазимо

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 = 0 \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{T_1}(E_1, V_1, N_1) = \frac{1}{T_2}(E_2, V_2, N_2). \quad (4.12)$$

Ова једначина уз једначину за очување енергије, једначина 4.9, чини систем од две једначине са две непознате који се лако решава. Приметимо да се услов равнотеже своди да температуре у оба система буду једнаке.

Слика 4.2: Два система који размењују енергију.



Пример Два система имају следеће једначине стања: $\frac{1}{T_1} = \frac{3R}{2} \frac{N_1}{E_1}$ и $\frac{1}{T_2} = \frac{5R}{2} \frac{N_2}{E_2}$, R је константа. Молски бројеви првог и другог система 2 и 3 а укупна енергија износи $E = 2500 \text{ J}$. Наћи енергије система ако они могу да размењују енергију међусобно.

Решење: Имамо две једначине, $\frac{1}{T_1}(E_1) = \frac{1}{T_2}(E_2)$ и $E_1 + E_2 = 2500$. Њиховим решавањем добијамо $E_1 = 714 \text{ J}$ и $E_2 = 1786 \text{ J}$.

Интензивне величине нису међусобно независне. Веза између њих је дата **Гибс-Дијеровом једначином** у диференцијалном облику. Како би извели ту једначину прво докажимо Ојлерову теорему о хомогеним функцијама. Хомогене функције n -тог реда $f(x_1, x_2)$ задовољавају услов

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2) = \lambda^n f(x_1, x_2). \quad (4.13)$$

за било које λ . Извод по λ даје

$$\frac{\partial f}{\partial(\lambda x_1)} x_1 + \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_2)} x_2 = n \lambda^{(n-1)} f(x_1, x_2). \quad (4.14)$$

Пошто једначина важи за било које λ , заменом $\lambda = 1$ добијамо

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} x_2 = n f(x_1, x_2). \quad (4.15)$$

За хомогене функције првог реда $n = 1$ као што су унутрашња енергија и ентропија применом Ојлорове теореме о хомогеним функцијама долазимо до израза

$$E = \sum_i P_i X_i = TS - PV + \mu N \quad (4.16)$$

$$S = \sum_i F_i X_i = \frac{1}{T} E + \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N. \quad (4.17)$$

Диференцирањем ових једначина добијамо Гибс-Дијерове једначине

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (4.18)$$

$$Ed\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0. \quad (4.19)$$

Гибс-Дијемова једначина показује да увек једну интензивну величину можемо да изразимо преко осталих. Зато у систему не можемо слободно да подешавамо температуру, притисак и хемијски потенцијал него само две величине а трећи ће зависити од њих. За једнокомпонентни флуид, број независних интензивних величина је два што представља број термодинамичких степени слободе система.

Основна термодинамичка једначина се може добити директном интеграцијом њеног диференцијалног облика или одређивањем једначина стања путем Гибс-Дијемове једначине и накнадним коришћењем Ојлерове теореме о хомогеним функцијама. Први начин је лакши за одређивање основне термодинамичке једначине.

Пример Наћи основну термодинамичку једначину за идеални гас ако он задовољава једначине $PV = NRT$ и $U = cNRT$, где је c константа.

Решење: Пошто имамо једначине за запремину и унутрашњу енергију, нађимо основну термодинамичку једначину у ентропијској репрезентацији. Трансформишимо дате једначине тако да се појаве моларне величине,

$$\frac{1}{T} = \frac{cNR}{U} = \frac{cR}{u}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{V} = \frac{R}{v}.$$

Диференцијал моларне ентропије износи

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv = \frac{cR}{u}du + \frac{R}{v}dv$$

а њеном интеграцијом добијамо

$$s = s_0 + cR \ln \frac{u}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0},$$

где су s_0 , u_0 и v_0 константе интеграције. Ако пређемо са моларних на екстензивне величине налазимо да је ентропија једнака

$$S = Ns_0 + NR \ln \left(\left(\frac{U}{Nu_0} \right)^c \frac{V}{Nv_0} \right).$$

Када будемо одређивали ентропију преко микроканонског ансамбла наћићемо вредности константи c , s_0 , u_0 и v_0 .

Други изводи основне термодинамичке једначине су повезани са коефицијентима који описују одзив система на спољашњу побуду. Ти коефицијенти као што је топлотни капацитет су од велике важности јер се они обично експериментално одређују и дају информације о особинама система. Један од значајних успеха термодинамике је био у томе што је показано да нису сви коефицијенти независни него за једнокомпонентни флуид постоје само три независна

термодинамичка извода. Остали изводи се могу редуковати на та три помоћу правила за парцијалне изводе и коришћењем термодинамичких релација. Обично се изимају следећи коефицијенти: моларни топлотни капацитет при константном притиску c_p , изотермска компресибилност κ_T и коефицијент топлотног ширења α

$$c_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (4.20)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (4.21)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (4.22)$$

Пример Један од услова који мора да задовољи ентропија је да је монотono растућа функција енергије. Постоје два начина да ентропија расте, на конкавни или конвексни начин. Посматрајмо два истовентна система која су одвојена адијабатским зидом као на слици 4.2. Размотрити шта се дешава са системима ако пренесемо ΔE енергије из једног у други систем за случај конкавне и конвексне ентропије.

Решење: Овај задатак је везан за стабилност система у односу на флуктуације. Ако уклонимо ΔE енергије и пренесемо у други систем укупна ентропија се мења са $2S(E, V, N)$ на $S(E + \Delta E, V, N) + S(E - \Delta E, V, N)$. У зависности од тога да ли је ентропија конкавна или конвексна, укупна промена ентропије је негативна или позитивна. Ако зид између система постане дијабатски, у случају конкавне ентропије сваки покушај преноса енергије са једног на други систем ће смањивати ентропију и неће бити могућ што одговара стабилном систему, док ће у случају конвексне ентропије доћи до спонтаног преноса енергије и стварања нехомогености што одговара нестабилном систему. Ако развијемо леву страну услова за стабилан система $S(E + \Delta E, V, N) + S(E - \Delta E, V, N) \leq 2S(E, V, N)$ у Тејлоров ред до на члан по $(\Delta E)^2$ налазимо услов стабилности у диференцијалном облику

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V,N} \leq 0.$$

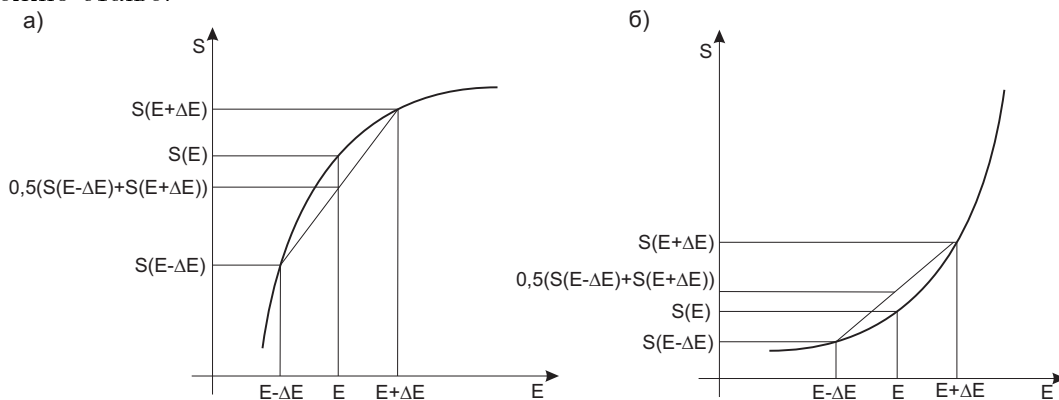
Овај услов се своди на позитивност топлотног капацитета по константној запремини.

$$-\frac{1}{T^2 C_v} \leq 0,$$

$$C_v \geq 0.$$

Слични услови стабилности важе за остале екстензивне величине али и за мешовите чланове услед кооперативне промене енергије и запремине система на пример. Услови стабилности дакле намећу ограничење на коефицијенте који описују одзив система на спољашњу побуду. Ови услови су директно одговорни за Ле Шателов принцип: главни критеријум стабилности система је да свака флуктуација која настане у систему и одведе

систем у виртуелно равнотежно стање индукује процес који ће повратити систем у почетно равнотежно стање.



Слика 4.3: Укупна промена ентропије услед преноса енергије између система је а) негативна за конкавну и б) позитивна за конвексну ентропију.

4.4 Лежандрова трансформација

Често се у термодинамици сусрећемо са системима које називамо резервоарима. Они интерагују са системом од интереса тако што размењују екстензивне величине са њима преко зидова. Њихова особина да складиште много већу количину екстензивних величина од система доводи до тога да они намећу систему жељене вредности интензивних величина повезаним са тим екстензивним величинама. Резервоари који служе за одржавање жељене температуре, притиска и хемијског потенцијала се називају термостати, баростати, односно честични резервоари. Често нам нису познате једначине стања резервоара него само њихове вредности интензивних величина које можемо да контролишемо. Практични разлог за коришћење резервоара је то што можемо много лакше да контролишемо вредности интензивних величина од енергије или ентропије.

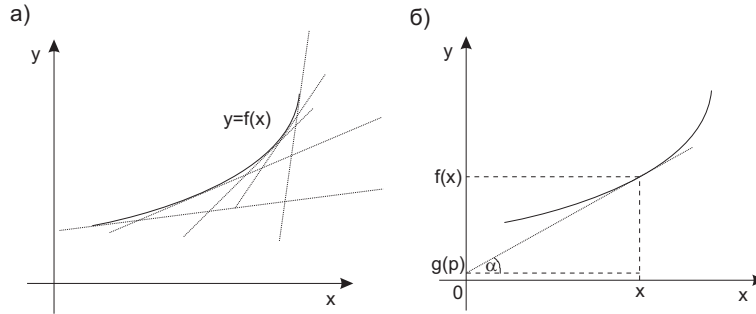
Основна термодинамичка једначина у ентропијској или енергијској репрезентацији зависи од екстензивних величина док се интензивне појављују као њихови изводи. Било би пожељно да постоји функција која би зависила од интензивних параметара система које можемо подесити помоћу резервоара а имала би иста варијациона својства у погледу термодинамичке равнотеже као енергија или ентропија. Таква функција би нам омогућила да не разматрамо екстензивне параметре система које он размењује са резервоаром. Тиме можемо смањити број једначина потребних за разматрање равнотеже. Математички аспект проблема се може формулисати на следећи начин. Ако је дата функција $f = f(x_0, x_1, \dots, x_r)$ потребно је наћи нову функцију која ће уместо x_i користити $p_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$ као независну променљиву а истовремено сачувати одређене особине функције f . Решење тог проблема дато је Лежандровом трансформацијом.

Размотримо прво Лежандрову трансформацију функције једне променљиве $f = f(x)$. Нагиб тангентне у некој тачки дат је првим изводом

$$p = \frac{df}{dx}. \quad (4.23)$$

Тангента није јединствено одређена само нагибом него је потребан и одсечак на y оси, g , да би једнозначно одредили тангенту. Оно што **желимо је да заменимо криву $y = f(x)$ са**

Слика 4.4: а) Дуалност геометрије тачке и геометрије линије: $y = f(x)$ може да се представи као скуп тачака или као скуп правих које су тангенте на $y = f(x)$. б) Тангента на криву $y = f(x)$ је јединствено одређена коефицијентом правца $p = \operatorname{tg} \alpha$ и одсечком $g(p)$.



тангентама на ту криву које имају коефицијент правца p и одсечак $g(p)$, слика 4.4. То је могуће због дуалности између геометрије тачке и геометрије линије. До Лежандрове трансформације функције $f = f(x)$ долазимо на следећи начин. Извод функције $f = f(x)$ у тачки x једнак је тангенсу угла α

$$p = \operatorname{tg} \alpha = \frac{f(x) - g(p)}{x - 0}. \quad (4.24)$$

Из ове једначине налазимо

$$g(p) = f(x) - px \quad (4.25)$$

што представља Лежандрову трансформацију функције $f = f(x)$. Са десне стране једнакости имамо x које треба елиминисати преко p . Из једначине 4.23 изразимо x као функцију од p и заменимо у $f = f(x)$. Тако добијамо функцију

$$g(p) = f(x(p)) - px(p). \quad (4.26)$$

Инверзна Лежандрова трансформација функције $g(p)$ износи $f = f(x)$. Диференцирањем једначине 4.26 добијамо

$$dg = df - p dx - x dp = -x dp. \quad (4.27)$$

Изразимо x ,

$$x(p) = -\frac{dg}{dp}. \quad (4.28)$$

Из ове једначине нађемо p као функцију од x и заменимо у $g(p)$. Оригиналну функцију налазимо из израза

$$f(x) = g(p(x)) + p(x)x. \quad (4.29)$$

Пример Наћи Лежандрову трансформацију функције $f(x) = Ae^{Bx}$, а затим и њену инверзну трансформацију. A и B су константе.

Решење: Нађимо извод функције $f(x)$,

$$p = \frac{df}{dx} = AB e^{Bx}.$$

Из њега изразимо x као функцију од p ,

$$x = \frac{1}{B} \ln \frac{p}{AB}.$$

Заменом у $f(x)$ налазимо $f(p) = \frac{p}{B}$. Лежандрова трансформација износи

$$g(p) = f(p) - px(p) = \frac{p}{B} - \frac{p}{B} \ln \frac{p}{AB}.$$

Одредимо инверзну Лежандрову трансформацију користећи једначину

$$x(p) = -\frac{dg}{dp} = \frac{1}{B} \ln \frac{p}{AB}.$$

Из ње налазимо да је $p(x) = AB e^{Bx}$ и $g(x) = Ae^{Bx} - ABxe^{Bx}$. Заменом добијамо $f(x) = g(x) + p(x)x = Ae^{Bx}$, што одговара оригиналној функцији.

Размотримо сада функцију две промењиве $f = f(x, y)$. Она представља површ у тродимензионалном простору одређеном x , y и z координатама. Уместо тангенте, у овом случају имамо тангентну раван на површ одређеном функцијом $f = f(x, y)$ која има пресек са z осом у тачки g и нагибима p и q на $z - x$ и $z - y$ равни. Лежандрова трансформација функције $f = f(x, y)$ износи:

$$g(p, q) = f(x(p, q), y(p, q)) - p \cdot x(p, q) - q \cdot y(p, q). \quad (4.30)$$

Функције $x(p, q)$ и $y(p, q)$ добијамо из једначина

$$p = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad (4.31)$$

$$q = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x. \quad (4.32)$$

До инверзне трансформације долазимо користећи диференцијал једначине [4.30](#),

$$dg = df - p dx - x dp - q dy - y dq = -x dp - y dq. \quad (4.33)$$

$x(p, q)$ и $y(p, q)$ су онда једнаки

$$x = - \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_q, \quad (4.34)$$

$$y = - \left(\frac{\partial g}{\partial q} \right)_p. \quad (4.35)$$

Из ове две једначина можемо изразити p и q као функције од x и y . Тада је инверзна Лежандрова трансформација

$$f(x, y) = g(p(x, y), q(x, y)) + p(x, y) \cdot x + q(x, y) \cdot y. \quad (4.36)$$

Често није потребно да се трансформишу све промењиве неке функције него је довољно да трансформишемо подскуп промењивих. Размотримо поново функцију $f = f(x, y)$. Желимо

да трансформишемо промењиву x али не и y . Из једначине $p(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ налазимо $x = x(p, y)$. **Парцијална Лежандрова трансформација** је тада

$$g(p, y) = f(x(p, y), y) - p \cdot x(p, y). \quad (4.37)$$

Она је функција од p али и од y , као што смо желели.

Инверзна Лежандрова трансформација се налази користећи диференцијал једначине 4.37, $dg = df - p dx - x dp = q dy - x dp$. Из ове једначине следи да је

$$x = - \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_y, \quad (4.38)$$

$$q = \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_p \quad (4.39)$$

Приметимо да је q једнако изводу g по y као и у случају оригиналне функције али сада уз константну вредност p . Из једначине 4.38 изразимо p као функцију од x и y . Тада је $f(x, y) = g(p(x, y), y) + p(x, y) \cdot x$.

4.5 Термодинамички потенцијали

(Парцијалне) Лежандрове трансформације основне термодинамичке једначине у енергијској репрезентацији називају се **термодинамички потенцијали**. Они су заправо потенцијалне енергије јер имају димензије енергије. Размотримо сада термодинамичке потенцијале на примеру флуида са основном термодинамичком једначином $E = E(S, V, N)$:

потенцијал	замене промењиве	Лежандрова трансформација	диференцијални облик
Хелмхолцов $F(T, V, N)$	$S \rightarrow T$	$F = U - TS$ $F = -PV + \mu N$	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$
енталпија $H(S, P, N)$	$V \rightarrow P$	$H = U + PV$ $H = TS + \mu N$	$dH = TdS + VdP + \mu dN$
Гибсов $G(T, P, \mu)$	$S, V \rightarrow T, P$	$G = U - TS + PV$ $G = \mu N$	$dG = -SdT + VdP + \mu dN$
велики канонски $\Omega(T, V, \mu)$	$S, N \rightarrow T, \mu$	$\Omega = U - TS - \mu N$ $\Omega = -PV$	$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$

Не можемо трансформисати све екстензивне величине јер би тада термодинамички потенцијал био једнак нули, нити су све интензивне величине међусобно независне. Лежандрова трансформација нам омогућава да посматрамо основну термодинамичку једначину у енталпијској, Хелмхолцовој, Гибсовој, великој канонској, ... репрезентацији а не само у енергијској или ентропијској репрезентацији.

Пример Наћи Хелмхолцов потенцијал за идеални гас ако је основна термодинамичка једначина у ентропијској репрезентацији у моларном облику

$$s = s_0 + cR \ln \frac{u}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0},$$

Решење: Пребацимо основну једначину у енергијску репрезентацију

$$u = u_0 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{1}{c}} e^{\frac{s-s_0}{cR}}.$$

Моларни Хелмхолцов потенцијал се добија Лежандровом трансформацијом у којој смо заменили ентропију температуром. Температура је извод енергије по ентропији,

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = u_0 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{1}{c}} e^{\frac{s-s_0}{cR}} \frac{1}{cR} = \frac{u}{cR}.$$

Из овог израза налазимо унутрашњу енергију као функцију температуре, $u = cRT$. Оно што нам је још потребно је ентропија као функција температуре. То добијамо из једнакости

$$cRT = u_0 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{1}{c}} e^{\frac{s-s_0}{cR}},$$

$$s = s_0 + cR \ln \left(\frac{cRT}{u_0} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{\frac{1}{c}} \right).$$

Моларни Хелмхолцов потенцијал је једнак

$$f = u - Ts = cRT - cRT \ln \left(\frac{cRT}{u_0} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{\frac{1}{c}} \right) - Ts_0$$

а Хелмхолцов потенцијал је тада

$$F = cNRT - cNRT \ln \left(\frac{cRT}{u_0} \left(\frac{V}{Nv_0} \right)^{\frac{1}{c}} \right) - NTs_0$$

Размотримо детаљније значај термодинамичких потенцијала на примеру Хелмхолцовог потенцијала. Они нам омогућују да се усредосредимо на промене у систему и да не разматрамо промене енергије или ентропије резервоара. Ако је систем у равнотежи са термостатом на температури T^r , онда су услови равнотеже везани за глобални систем (резервоар+систем) који је изолован

$$d(U + U^r) = 0 \quad (4.40)$$

$$d^2(U + U^r) = d^2U > 0 \quad (4.41)$$

уз услов очувања укупне ентропије $d(S + S^r) = 0$. Други диференцијал енергије резервоара је једнак нули јер садржи чланове $\frac{\partial^2 U^r}{\partial X_i^r \partial X_j^r}$ који се скалирају са бројем молова као $\frac{1}{N^r}$ (број молова резервоара је огроман). Промена енергије резервоара настаје услед преноса топлоте

на резервоар, $dU^r = T^r dS^r = -T^r dS$ (користили смо услов $dS = -dS^r$). Стога је $d(U + U^r) = dU - T^r dS = d(U - T^r S) = 0$. Такође важи $d^2(U - T^r S) = \frac{d^2(U - T^r S)}{dS^2} dS^2 = \frac{d^2 U}{dS^2} dS^2 = d^2 U > 0$. Дакле, можемо дефинисати Хелмхолцов потенцијал $F = U - TS$ који ће имати минимум у равнотежном стању уз услов $T = T^r$.

Систем када врши рад троши део енергије и на пренос топлоте на резервоар, $-dU = dW_k + dQ$, што повећава укупну ентропију глобалног система. (Реверзибилни) рад који систем изврши под овим условима једнак је смањењу Хелмхолцовог потенцијала $dW_k = -dU - dQ = -dU + T^r dS = -d(U - T^r S) = -dF$.

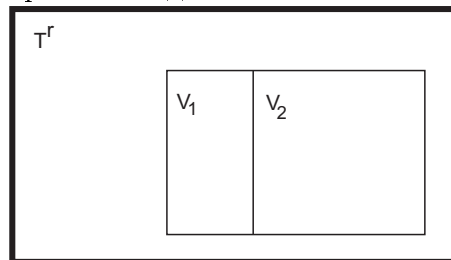
Уопштиме претходна запажања на произвољни термодинамички потенцијал. Означимо са $E[P_1, P_2, \dots]$ Лежандрову трансформацију основне термодинамичке једначине у енергијској репрезентацији у којој смо екстензивне величине $X_1, X_2, \dots$ заменили са интензивним величинама $P_1, P_2, \dots$. **Варијациони принцип за термодинамичке потенцијале** тада гласи:

ако је систем у контакту са резервоарима са интензивним величинама $P_1^r, P_2^r, \dots$ онда су равнотежне вредности координата система које нису ограничене оне које минимизују термодинамички потенцијал $E[P_1, P_2, \dots]$ за вредности $P_1 = P_1^r, P_2 = P_2^r, \dots$

Дакле, услов равнотеже у диференцијалном облику се своди на једначине $E[P_1^r, P_2^r, \dots] = 0$ и $d^2 E[P_1^r, P_2^r, \dots] > 0$. Коначне промене термодинамички потенцијала су дате условом $\Delta E[P_1^r, P_2^r, \dots] \leq 0$.

Реверзибилни рад који изврши систем у контакту са резервоарима једнак је смањењу одговарајућег термодинамичког потенцијала. Зато се термодинамички потенцијали називају слободним енергијама јер је њихова промена једнака доступном раду под условима константних интензивних величина резервоара.

Пример Размотрити равнотежно стање два суда уроњена у топлотни резервоар температуре T^r . Судови су раздвојени покретним зидом.



Слика 4.5: Два суда урањена у топлотни резервоар, раздвојена покретним зидом.

Решење: Размотримо прво решење примера помоћу Хелмхолцовог потенцијала. Судови се налазе на температури T^r и не могу да мењају број молекула. Виртуелна стања која систем може да изабере се одликују различитим вредностима запремина судова V_1 и V_2 . Укупна запремина оба суда се не мења, тако да важи

$$V_1 + V_2 = V \quad (\text{прва једначина})$$

тј. у диференцијалном облику, $dV_1 = -dV_2$. Хелмхолцов потенцијал оба суда је минималан у равнотежи,

$$dF = dF_1 + dF_2 = \frac{\partial F}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial F}{\partial V_2} dV_2 = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 = 0.$$

Користећи услов за промене запремина добијамо $(-P_1 + P_2)dV_1 = 0$ што даје

$$P_1(T^r, V_1, N_1) = P_2(T^r, V_2, N_2) \quad (\text{друга једначина}).$$

Проблем се своди на решавање две једначине са две непознате V_1 и V_2 .

Овај проблем се може решити у енергијској репрезентацији. Тада исто важи услов механичке равнотеже $P_1(S_1, V_1, N_1) = P_2(S_2, V_2, N_2)$ али притисак у судовима зависи од ентропије која нам није позната. Њу можемо наћи из једначина за топлотну равнотежу судова $T_1(S_1, V_1, N_1) = T^r$ и $T_2(S_2, V_2, N_2) = T^r$. На овај начин, добијамо систем од четири једначине и четири непознате V_1, V_2, S_1, S_2 , што је теже решити од претходног приступа, а додатне једначине нам можда нису ни познате.

Размотримо Лежандрове трансформације основне термодинамичке једначине у ентропијској репрезентацији, тј. **термодинамичке потенцијале у ентропијској репрезентацији**

потенцијал	замене промењиве	Лежандрова трансформација
$S[\frac{1}{T}]$	$E \rightarrow \frac{1}{T}$	$S[\frac{1}{T}] = S - \frac{1}{T}E = -\frac{F}{T}$
$S[\frac{P}{T}]$	$V \rightarrow \frac{P}{T}$	$S[\frac{P}{T}] = S - \frac{P}{T}V$
$S[\frac{1}{T}, \frac{P}{T}]$	$E, V \rightarrow \frac{1}{T}, \frac{P}{T}$	$S[\frac{1}{T}, \frac{P}{T}] = S - \frac{1}{T}E - \frac{P}{T}V = -\frac{G}{T}$
$S[\frac{1}{T}, \frac{\mu}{T}]$	$E, N \rightarrow \frac{1}{T}, \frac{\mu}{T}$	$S[\frac{1}{T}, \frac{\mu}{T}] = S - \frac{1}{T}E + \frac{\mu}{T}N = -\frac{\Omega}{T}$

Овако дефинисани потенцијали немају велику примену у термодинамици али имају огроман значај у статистичкој термодинамици. Они су директно повезани са партиционим функцијама.

Поглавље 5

Макселова расподела брзина

Или, у кратким цртама, ако је топлота кретање коначних делова материје и ако можемо применити алате на те делове материје како бисмо их обрађивали одвојено, онда можемо искористити различито кретање различитих делова да бисмо вратили једнолико топао систем на неједнаке температуре или на кретање великих маса. Само што не можемо, јер нисмо довољно паметни за тако нешто.

Ц. К. Максвел

Најједноставнији молекулски систем за проучавање је **разређени гас**. Он се истраживао сада већ у давном XIX веку пре него што је било директних експерименталних доказа о постојању молекула него се само спекулисало о атомској и молекулској природи материје. Тада је коришћена молекулска хипотеза која тврди да свака макроскопска запремина садржи огроман број молекула. У разређеном гасу, укупна запремина молекула је много мања од запремине суда. Међумолекулске интеракције су само важне током кратког времена судара и могу се занемарити у осталим тренуцима. Средње време судара је много мање од времена између судара. Ове претпоставке нам сугеришу да међумолекулске интеракције немају важну улогу у особинама разређених гасова. Ипак, судари између молекула доводе до размене кинетичке енергије молекула што је пресудно за успостављање термодинамичке равнотеже. **Једном када се термодинамичка равнотежа достигне, судари између молекула не могу да је измене.**

Максвел је био међу првима који је схватио да сви молекули разређеног гаса немају исте брзине него неки имају мање а неки веће брзине које се сударима размењују. Он је предложио први статистички модел у физици који се односио на брзине молекула разређеног гаса. Другим речима, брзина молекула постаје случајна променљива којој одговара густина расподеле брзина повезана са њом. Брзина неког одређеног молекула је реализација те случајне променљиве.

Посматрамо простор брзина којег чине три компоненте брзине v_x, v_y, v_z . Неки молекули

ће имати веће брзине, неки мање, а правци вектора брзина молекула такође могу бити различити. Нека је укупан број молекула N , а број молекула чије су компоненте брзине у опсегу v_x, v_y, v_z и $v_x + \Delta v_x, v_y + \Delta v_y, v_z + \Delta v_z$ једнак је ΔN . Тада је према статистичкој дефиницији вероватноће, вероватноћа $P(\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z)$ да молекул има брзину у посматраном интервалу брзина

$$P(\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z) = \frac{\Delta N}{N}. \quad (5.1)$$

Прелазећи са коначних интервала на бесконачно мале интервале брзина добијамо густину расподеле брзина користећи једначину 3.31,

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = \lim_{\substack{\Delta v_x \rightarrow 0 \\ \Delta v_y \rightarrow 0 \\ \Delta v_z \rightarrow 0}} \frac{1}{N} \frac{\Delta N}{\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv_x dv_y dv_z}. \quad (5.2)$$

Она представља вероватноћу по јединици запремине у простору брзина. Како би нашао математички облик те функције, Максвел је узео у обзир две физичке претпоставке:

1. молекулске брзине су изотропне у одсуству спољних сила;
2. компоненте брзине су независне случајне промењиве.

Прва претпоставка се односи на непостојање преференцијалног правца брзина. Друга претпоставка тврди да вредност брзине дуж једне осе не утиче на вредности брзина дуж друге осе. На пример, ако молекул има велику брзину дуж једне осе, не мора да је има и дуж друге осе. Из ове две претпоставке произилази да су молекули равнотежног разређеног гаса у микроскопским стањима које су статистички најмање организована, тј. највише хаотична.

Маргиналне густине расподеле брзина су $f_x(v_x)$, $f_y(v_y)$ и $f_z(v_z)$. Пошто су компоненте брзине независне (друга претпоставка), важи $f(v_x, v_y, v_z) = f_x(v_x)f_y(v_y)f_z(v_z)$. Из прве претпоставке следи да све компоненте брзина имају исте расподеле јер не може расподела једне компоненте брзине да се разликује од расподеле друге компоненте брзине, $f(v_x, v_y, v_z) = f_x(v_x)f_x(v_y)f_x(v_z)$. Такође следи да је $f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ јер густина расподела брзине не зависи од правца брзине него од интезитета. Зато је испуњена једнакост

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f_x(v_x)f_x(v_y)f_x(v_z). \quad (5.3)$$

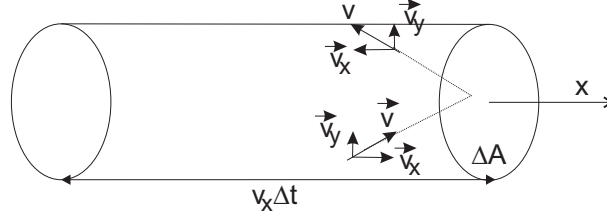
Решење ове функционалне једначине је једино могуће за експоненцијалне функције јер за њих важи $e^{a^2+b^2} = e^{a^2}e^{b^2}$. Стога је $f_x(v_x) = Ae^{\pm Bv_x^2}$. Можемо узети само знак минус јер $f_x(v_x)$ треба да буде нормирана функција (знак плус даје функцију која иде у бесконачност и не може се нормирати):

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} Ae^{-Bv_x^2} dv_x = A\sqrt{\frac{\pi}{B}}, \quad (5.4)$$

из чега следи $A = \sqrt{\frac{B}{\pi}}$ и $f(\vec{v}) = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Bv^2}$.

У циљу одређивања константе B , потребно је да нађемо израз који повезује температуру гаса и средњу квадратну брзину молекула. У вези са тим, размотримо малу површину ΔA на зиду суда у односу на коју се еластично одбијају молекули гаса, слика 5.1. Нека

Слика 5.1: Само молекули који се налазе унутра цилиндра могу да се рефлектују о површину ΔA .



је та површина нормална на x осу. Један молекул губи само x компоненту импулса услед рефлексије о површину суда. Промена импулса коју осећа површина суда износи $\Delta p = 2p_x = 2mv_x$. Број молекула који се током времена Δt одбију од те површине једнак је броју молекула који се њој могу приближити током истог временског интервала. Ако је бројчана густина молекула n , онда је број молекула који се сударе са површином током времена Δt једнак $nv_x \Delta t \Delta A$. Немају сви молекули исту брзину, и зато треба усредњити брзине уз услов да је $v_x > 0$ јер нас интересују само молекули који се приближавају површи а не они који се удаљавају. Укупна промена импулса по времену Δt и површини ΔA једнак је притиску гаса на зид суда

$$P = \int_{v_x > 0} 2mv_x n v_x f(\vec{v}) d^3v = mn \int v_x^2 f(\vec{v}) d^3v = mn \langle v_x^2 \rangle = \frac{mn \langle v^2 \rangle}{3}. \quad (5.5)$$

Овде смо узели да је $f_x(v_x)$ симетрична густина расподеле око нуле и да су густине расподеле вероватноћа по компонентама истоветне. Пошто је за разређени гас једначина стања $P = nkT$, следи да је $\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$ (што даје средњу кинетичку енергију молекула $\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2}kT$). Искористимо овај услов за средњу квадратну брзину да нађемо константу B у густини расподеле брзина:

$$\frac{3kT}{m} = \int v^2 f(\vec{v}) d^3v = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int e^{-Bv^2} d^3v = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-Bv^2} v^4 4\pi dv. \quad (5.6)$$

Интеграл се решава сменом $x = Bv^2$ која своди интеграл на гама функцију. Налазимо да је $B = \frac{m}{2kT}$, а густина расподел брзина износи:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}. \quad (5.7)$$

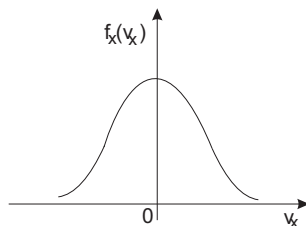
Свака компонента брзине има Гаусову расподелу са средњом вредношћу једнаку нули и варијансом $\frac{kT}{m}$ (слика 5.2):

$$f_x(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}. \quad (5.8)$$

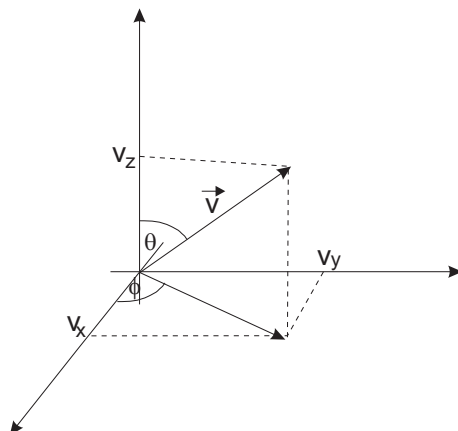
Густину расподеле интензитета брзине добијамо трансформацијом Декартових v_x, v_y, v_z на сферне координате v, θ, φ , слика 5.3:

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi$$

Слика 5.2: Густина расподеле x компоненте брзине молекула.



Слика 5.3: Декартове v_x, v_y, v_z и сферне v, θ, φ компоненте брзине молекула.



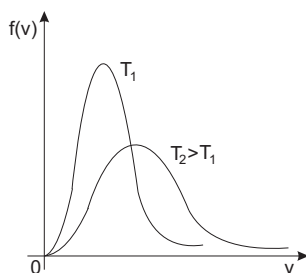
$$v_y = v \sin \theta \sin \varphi$$

$$v_z = v \cos \theta$$

Трансформисану густину расподеле $f(v, \theta, \varphi)$ можемо добити користећи једначину 3.61 и детерминанту Јакобијана трансформације координата $|J| = v^2 \sin \theta$. Маргинална расподела по v се добија интегралећи θ и φ координате, слика 5.4:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (5.9)$$

Слика 5.4: Густина расподеле интензитета брзине молекула за две различите температуре.



Максвелова расподела брзина је експериментално потврђена у експериментима са молекулским сноповима и селекторима брзина. Показано је да она не зависи од врсте молекула коришћених у експерименту и ниједна друга расподела није никад опажена.

Пример а) Извести густину расподеле интензитета брзине $f(v)$ полазећи од $f(v_x, v_y, v_z)$.
 б) Зашто густина расподела сваке компоненте брзине $f_x(v_x)$ има максимум за брзину једнаку нули а расподела $f(v)$ има у тој тачки вредност једнаку нули?

Решење: а) Прво трансформишимо густину расподеле брзина из Декартових у сферне координате. Детерминанта Јакобијана трансформације координата износи $|J| = v^2 \sin \theta$. Густина расподеле брзина у сферним координатама је тада

$$f(v, \theta, \varphi) = f(v_x, v_y, v_z) |J| = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin \theta.$$

Маргиналну расподелу за интензитет брзине налазимо интеграцијом по угловима

$$f(v) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi f(v, \theta, \varphi) d\theta = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

б) То се дешава због детерминанте Јакобијана трансформације Декартових на сферне координате која за $v = 0$ има вредност једнаку нули. Детерминанта Јакобијана трансформације је однос елементарних запремина у Декартовим и сферним координатама и она расте $\sim v^2$ са повећањем v . Пошто је $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, што је v веће, то постоји више различитих комбинација вредности v_x, v_y, v_z које ће дати исту вредност v . За $v = 0$ имамо само једну комбинацију. Овај закључак ће нам касније бити од користи за разматрање особина високодимезионалних простора.

Пример Наћи мод расподеле интензитета брзине и средњу брзину молекула.

Решење: Мод расподеле се добија из израза

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} - v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \frac{mv}{kT} \right) = 0.$$

Решавањем једначине налазимо мод густине расподеле, $v_{\text{мод}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$.

Средња брзина молекула је једнака

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Интеграл се решава сменом $x = \frac{mv^2}{2kT}$ која трансформише интеграл у гама функцију. Налазимо да је средња брзина молекула $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

Пример Трансформисати Максвелову расподелу интензитета брзина у расподелу кинетичких енергија молекула.

Решење: Максвелова расподела интензитета брзина износи

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Желимо да трансформишемо случајну промењиву v у $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$ помоћу једначине 3.58. Налазимо да је трансформисана густина расподеле случајне промењеве ε :

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Поглавље 6

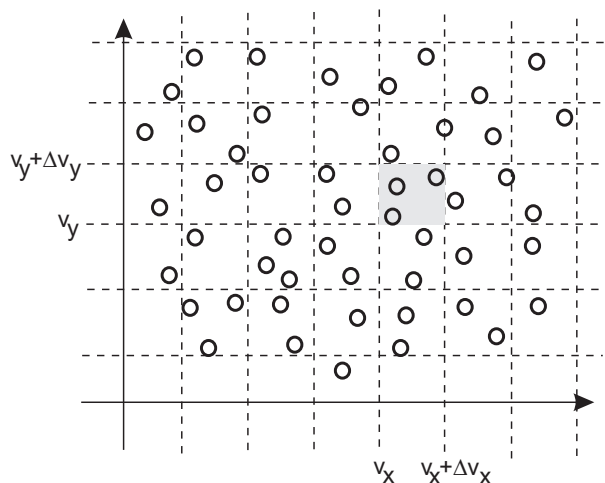
Метод највероватније расподеле

...систем... када се остави сам за себе, брзо прелази у неуређено, највероватније стање

Л. Болцман

Метод највероватније расподеле је метод који се може применити на систем неинтерагујућих молекула (или уопштеније говорећи честица) који називамо идеални гас. Међумолекулске интеракције су увек присутне али можемо сматрати да је потенцијална енергија услед интеракција молекула разређеног гаса много мања од кинетичке те се стога може занемарити. Зато се разређени гас може поистоветити са идеалним гасом. Метод највероватније расподеле представља уопштенији метод од метода који је применио Максвел на расподелу брзина јер узима у обзир и координате молекула па се може употребити за одређивање особина система молекула са различитим степенима слободе (не само транслационим), молекула у спољашњем пољу али и на квантне системе и системе идентичних честица. Максвелова расподела брзина се добија као специјални случај метода највероватније расподеле. Тај метод је први употребио Болцман на класичне системе молекула а касније је примењен на идентичне честице.

Слика 6.1: Подела простора брзина молекула на ћелије. Ради једноставности приказане су само две осе од три. Молекули су приказани сферама.



Максвелова расподела брзина важи за разређене гасове без обзира на врсту молекула што указује да она има универзални карактер. Иако еластични судари између молекула доводе до преноса кинетичке енергије између молекула, експериментално се показало да они не мењају Максвелову расподелу брзина - број молекула који имају брзину у одређеном интервалу је увек експериментално одређен тако да је у сагласности са Максвеловом расподелом. То значи да **расподелу можемо извести без узимања у разматрање међумолекулских интеракција и судара разматрајући само број молекула који има брзине у неком опсегу. Проблем одређивања особина система молекула се онда своди на статистику микростања уместо на проучавања молекулских судара као у кинетичкој теорији.** За разлику од Максвеловог који је поставио физички засновану хипотезу у вези особина гистине расподеле брзина молекула, Болцман је засновао свој принцип највероватније расподеле (макростања) на *a priori* расподели вероватноће стања молекула која је унапред дата, а чија се веродостојност може потврдити индиректно кроз слагање експерименталних резултата и теоријских предвиђања.

Када смо разматрали Максвелову расподелу, интересовао нас је број молекула у елементу запремине простора брзина између компоненти брзина v_x, v_y, v_z и $v_x + \Delta v_x, v_y + \Delta v_y, v_z + \Delta v_z$. Назовимо тај елемент запремине ћелијом и посматрајмо све ћелије у простору брзина и бројеве молекула у свакој ћелији, слика 6.1. Број молекула у i -тој ћелији за Максвелову расподелу f_M износи $N_i \approx N f_M(v_x, v_y, v_z) \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$. Болцман је такође разматрао и друге расподеле брзина (друга макростања) које дају другачије попуњености ћелија. Он је свакој расподели брзина доделио вероватноћу пропорционалну броју начина на који можемо пермутовати молекуле по ћелијама тако да се њихов број по ћелијама не мења. Свака таква пермутација молекула представља једно микростање читавог система молекула које одговара одређеном макростању. Пошто судари на случајан начин мењају микростање система молекула, то указује да је број микростања која одговарају Максвеловој расподели брзина много већи од броја микростања осталих расподела јер остале расподеле брзина нисмо никад опазили у експериментима. Управо на тој чињеници се заснива метод највероватније расподеле јер он не узима у обзир остале расподеле и тиме математички поједностављује одређивање средњих вредности. Уместо рачунања средње вредности по свим расподелама које су могуће, метод највероватније расподеле се ограничава само на највероватнију расподелу и њен број микростања. Болцман је предложио да је ентропија макростања пропорционална логаритму броја одговарајућих микростања система. Пошто је макроскопско равнотежно стање највероватније и са највећим бројем стања, то је његова ентропија максимална у односу на сва друга могућа макростања што је у сагласности са принципом максималне ентропије. Размотримо детаљније у следећем одељку статистику попуњености ћелија молекулима и њену везу са макростањима.

6.1 Болцманова расподела

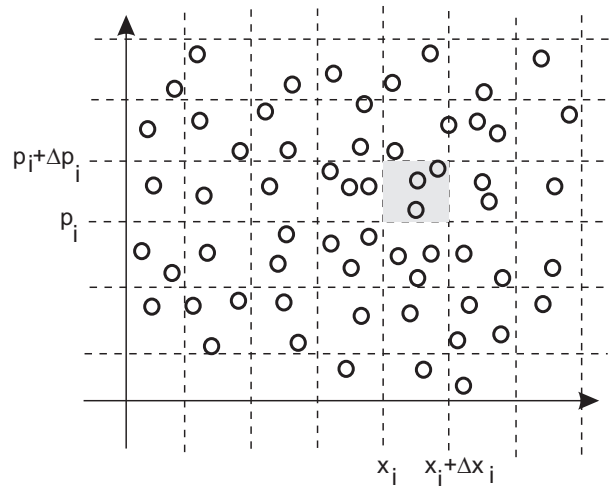
Посматрајмо изоловани идеални систем молекула (идеални гас) који садржи N молекула у суду запремине V . Укупна енергија система молекула износи E и она је очувана током времена јер су судари између молекула и између молекула и зидова суда еластични. Молекули

су сложене честице које се састоје од атомских језгара и електрона. Генерално, молекула има n степени слободe (координата које могу слободно да се мењају). **Простор стања једног молекула** чине све његове координате (степени слободe) и импулси, $x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_n$ (зашто је боље користити импулсе у односу на брзине биће јасније у следећем поглављу). Ради концизности, некад ћемо користити скраћене ознаке x^n, p^n уместо $x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_n$. Потребно је приметити да свакој координати одговара један импулс.

Кретања неких степена слободe (транслационих и ротационих) се може описати помоћу класичне механике а за неке степене слободe треба да користимо квантну механику (вибрационе и електронске). Детаљније ћемо о томе говорити у наредним поглављима. У случају само транслационих степени слободe молекула, простор стања молекула чине три координате и три импулса, x, y, z, p_x, p_y, p_z . Енергија једног молекула $\varepsilon(x^n, p^n)$ може зависити од његових координата и импулса у најопштијем случају.

Изделимо читав простор стања једног молекула на ћелије у опсезима између $x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_n$ и $x_1 + \Delta x_1, \dots, x_n + \Delta x_n, p_1 + \Delta p_1, \dots, p_n + \Delta p_n$ чија запремина износи $\Delta\omega = \prod_{i=1}^n \Delta x_i \Delta p_i$, слика 6.2. Подразумевајмо да су ћелије мале и означимо их редним бројевима. Нека укупно имамо K ћелија, касније ћемо узети да је тај број бесконачан. Простор стања једног молекула је ограничен укупном запремином и енергијом система. Средња енергија и број молекула који се налази у k -тој ћелији износи ε_k и n_k .

Слика 6.2: Подела простора стања молекула на ћелије. Ради једноставности приказане су само две осе. Молекули су приказани сферама.



Сви бројеви молекула по ћелијама $n_1, \dots, n_K$ дефинишу расподелу (поделу) молекула у простору стања молекула што одговара једном макростању система, слика 6.5. Назовимо бројеве молекула по ћелијама бројевима заузетости ћелије. Можемо замислити различите расподеле у зависности од вредности n_k , али бројеви заузетости ћелија не могу слободно да се мењају него постоје два услова који они морају да задовоље. Први се односи на укупан број молекула

$$N = \sum_k^K n_k, \quad (6.1)$$

а други на укупну енергију

$$E = \sum_k \varepsilon_k n_k. \quad (6.2)$$

Простор микростања система молекула (фазни простор) чине све координате и импулси свих молекула. Размена два молекула из различитих ћелија не мења бројеве заузетости ћелија али мења микростање система (слика 6.3) јер сматрамо да молекуле можемо разликовати. Стога имамо

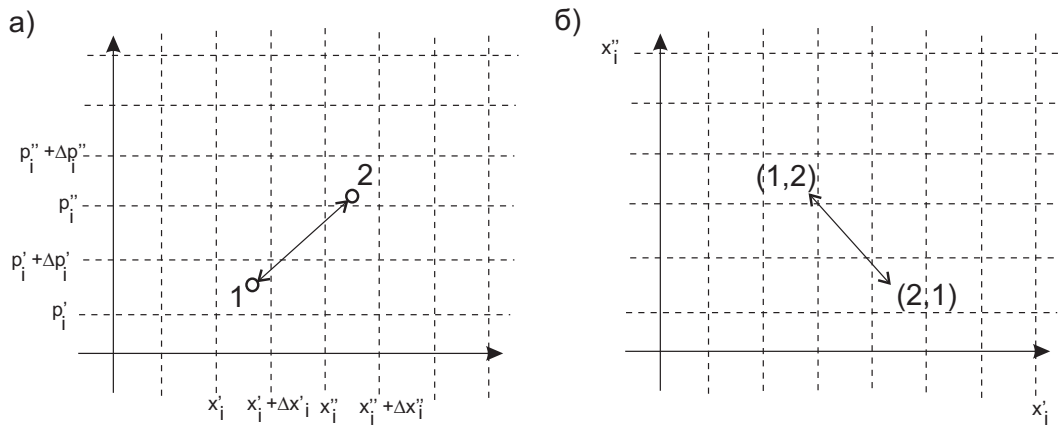
$$W(n_1, \dots, n_K) = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_K!} \quad (6.3)$$

различитих микростања система која одговарају једној расподели $n_1, \dots, n_K$ молекула по ћелијама. Укупан број микростања доступан систему једнак је

$$G(E) = \sum_{n_1} \dots \sum_{n_K} W(n_1, \dots, n_K) \quad (6.4)$$

где суме иду по свим могућим вредностима бројева заузетости ћелија који задовољавају два услова 6.1 и 6.2.

Слика 6.3: Размена два молекула 1 и 2 из различитих ћелија а) не мења бројеве заузетости ћелија али б) мења микростање система молекула јер оно зависи од ознака молекула.



Статистичка претпоставка коју је Болцман користио је да су сва доступна микростања система молекула подједнако вероватна (принцип *a priori* вероватноћа, вероватноће које узимамо без претходног разматрања). То је сагласно са Максвеловом претпоставком да су стања молекула максимално хаотична. Пошто судари између молекула насумично мењају микростања читавог система молекула, то се различита микростања подједнако често запоседају. Вероватноћа једног микростања система износи,

$$P(E) = \frac{1}{G(E)} \quad (6.5)$$

а једног макростања које одговара расподели бројева молекула по ћелијама $n_1, \dots, n_K$ једнака је

$$P(n_1, \dots, n_K) = \frac{W(n_1, \dots, n_K)}{G(E)} = \frac{W(n_1, \dots, n_K)}{\sum_{n_1} \dots \sum_{n_K} W(n_1, \dots, n_K)}. \quad (6.6)$$

Подсетимо се да бројеви заузетости нису слободни него ограничени условима 6.1 и 6.2. Дакле, што је већа вредност $W(n_1, \dots, n_K)$, то је већа вероватноћа макростања. Зато се $W(n_1, \dots, n_K)$ назива и статистичка тежина макростања.

Средњу заузетост једне ћелије можемо одредити тако што усредњимо заузетости те ћелије по свим макростањима

$$\langle n_k \rangle = \sum_{n_1} \dots \sum_{n_K} n_k P(n_1, \dots, n_K) = \frac{\sum_{n_1} \dots \sum_{n_K} n_k W(n_1, \dots, n_K)}{\sum_{n_1} \dots \sum_{n_K} W(n_1, \dots, n_K)}, \quad (6.7)$$

уз услове 6.1 и 6.2.

Одређивање расподеле вероватноће макростања $P(n_1, \dots, n_K)$ је математички захтеван процес јер постоје два услова које бројеви $n_1, \dots, n_K$ треба да задовоље. Када би постојао само услов за укупни број молекула, онда би расподела била мултиномна. Због услова за укупну енергију, расподела вероватноће $P(n_1, \dots, n_K)$ не може да се одреди елементарним математичким методама. Ипак, постоји разлог зашто не морамо да одредимо расподелу него само мод расподеле. **Због огромног броја молекула, испоставља се да једној расподели $\tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_K$ одговара убедљиво највећи број микростања, тј. она је највероватнија (то је мод расподеле $P(n_1, \dots, n_K)$). Та расподела одговара равнотежном макростању система.** Друге расподеле (макростања) имају много мању вероватноћу и њих можемо занемарити, слика 6.4. Оне одговарају неравнотежним и виртуелни равнотежним макростањима (на пример, сви молекули се налазе у једној половини суда или сви молекули имају брзине у истом правцу). Метод највероватније расподеле се заснива на налажењу расподеле $(\tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_K)$ путем максимализације броја стања $W(n_1, \dots, n_K)$. Тада расподелу вероватноће $P(n_1, \dots, n_K)$ можемо апроксимирати са њеном највероватнијом вредношћу $P(\tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_K)$ а средња заузетост неке ћелије постаје њена највероватнија заузетост, $\langle n_k \rangle \approx \tilde{n}_k$.

Према принципу максимума ентропије, макростање које одговара термодинамичкој равнотежи има највећу ентропију. Пошто равнотежно стање има највећи број микростања које му одговарају, онда мора постојати монотона зависност између броја микростања једног макростања и његове ентропије. **Болцман је предложио да ентропија макростања зависи од логаритма броја микростања**

$$S = k \ln W \quad (6.8)$$

где је k **Болцманова константа**. Заправо Болцман је користио пропорционалност ентропије и логаритма броја микростања а константу пропорционалности није никад одредио. Константу k је први одредио Планк и сугерисао је да се зове Болцманова константа као успомена на Болцмана. Ентропија равнотежног макростања износи

$$S = k \ln W(\tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_K) \quad (6.9)$$

Последица ове формуле је да **закони термодинамике нису детерминистички него имају статистичку основу, тј. они су само јако вероватни**. Термодинамика заправо даје највероватније вредности макроскопских величина (модове расподела макроскопских величина). У скоро свим случајевима, највероватнија вредност је толико доминантна да одговара и средњој вредности расподеле. Ипак, у екстремним случајевима у близини фазног

Слика 6.4: Шематски приказ простора стања изолованог система молекула подељеног на макростања. Судари између молекула насумично мењају микростања која су подједнако вероватна. Због огромног броја микростања које припадају равнотежном макростању, друга макростања имају јако малу вероватноћу да буду опажена у експерименту. И обрнуто, ако систем пустимо да се креће из неког мало вероватног макростања, он ће заврши у највероватнијем макростању.



прелаза другог реда, дешава се да највероватнија вредност не одговара средњој вредности и тада термодинамика не даје исправне одговоре на особине материје него је потребно користити методе статистичке термодинамике који ћемо размотрити у следећем поглављу.

Логаритамска зависност ентропије од броја микростања доводи до адитивности ентропије за сложени систем. Посматрајмо изоловани систем који се састоји од два подсистема раздвојена дијабатским зидом у тоplotној равнотежи. Подсистеми у равнотежном макростању имају енергије $\tilde{E}_1$ и $\tilde{E}_2$. Због слабе интеракције између подсистема, укупан број микростања система у равнотежном макростању једнак је производу броја микростања појединачних подсистема при њиховим равнотежним енергијама, $W = W_1(\tilde{E}_1)W_2(\tilde{E}_2)$. Тада је ентропија система адитивна по својим деловима $S = k\ln W = k\ln W_1(\tilde{E}_1) + k\ln W_2(\tilde{E}_2) = S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)$.

Нађимо сада највероватнију расподелу $(\tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_K)$ за молекуле. Потребно је максимализовати $W(n_1, \dots, n_K)$ што одговара максимализовању ентропије (без Болцманове константе) $\ln W(n_1, \dots, n_K)$ (користитимо Стирлингову апроксимацију),

$$\ln W(n_1, \dots, n_K) = N \ln N - N - \sum_{k=1}^K n_k \ln n_k + \sum_{k=1}^K n_k \quad (6.10)$$

Због два услова за укупну енергију и број молекула, потребно је да користимо метод Лагранжевих неодређених множитеља како би одредили максимум. Лагранжева функција износи

$$\mathcal{L} = \ln W(n_1, \dots, n_K) - \alpha \left(\sum_{k=1}^K n_k - N \right) - \beta \left(\sum_{k=1}^K \varepsilon_k n_k - E \right), \quad (6.11)$$

где су α и β неодређени Лагранжеви множитељи. Максимум функције $\mathcal{L}$ добијамо из једначине:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_j} = -\ln n_j - n_j \frac{1}{n_j} + 1 - \alpha - \varepsilon_j \beta = 0. \quad (6.12)$$

Највероватнији број молекула по ћелијама износи (вратимо се поново на индекс k)

$$\tilde{n}_k = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k} = C e^{-\beta \varepsilon_k}, \quad (6.13)$$

где је C константа. Искористимо услов за укупан број молекула

$$N = \sum_{k=1}^K \tilde{n}_k = C \sum_{k=1}^K e^{-\beta \varepsilon_k} \quad (6.14)$$

да добијемо релацију коју називамо **Болцманова расподела молекула по енергијама**

$$\frac{\tilde{n}_k}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_k}}{\sum_{k=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_k}}. \quad (6.15)$$

Овде смо горњу границу у суми заминили са бесконачношћу. Иако енергија неког молекула не може бити бесконачна, замена граница нам може математички олакшати да нађемо суме а суштински не мења резултат због експоненцијалне функције у суми. Болцманова расподела представља вероватноћу у смислу статистичке дефиниције да се молекул нађе у ћелији чија је енергија ε_k . Сума у имениоцу се назива партициона функција (сума стања):

$$q = \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_k}. \quad (6.16)$$

Нађимо вредност Лагранжевог множитеља β користећи Болцманову ентропијску формулу:

$$\begin{aligned} S &= k \ln W(\tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_K) = k(N \ln N - \sum_{k=1}^K \tilde{n}_k \ln \tilde{n}_k) = kN \ln N - k \sum_{k=1}^K \tilde{n}_k \ln \left(\frac{N e^{-\beta \varepsilon_k}}{q} \right) \\ &= kN \ln N - k \sum_{k=1}^K \tilde{n}_k \ln N + k \sum_{k=1}^K \tilde{n}_k \ln q + k \sum_{k=1}^K \tilde{n}_k \beta \varepsilon_k \\ &= kN \ln N - kN \ln N + kN \ln q + k\beta E = kN \ln q + k\beta E. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Извод ове једначине по енергији даје

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} &= \frac{1}{T} = \frac{kN}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{V,N} + k\beta + kE \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_{V,N} \\ &= \frac{kN}{q} \sum_{k=1}^K e^{-\beta \varepsilon_k} \left(-\varepsilon_k \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_{V,N} \right) + k\beta + kE \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_{V,N} \\ &= -\frac{kN}{q} \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_{V,N} \sum_{k=1}^K \varepsilon_k e^{-\beta \varepsilon_k} + k\beta + kE \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_{V,N} \\ &= -\frac{kN}{q} \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_{V,N} \sum_{k=1}^K \varepsilon_k \frac{\tilde{n}_k q}{N} + k\beta + kE \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_{V,N} = k\beta. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Одавде лако одређујемо вредност Лагранжевог множитеља,

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (6.19)$$

Претходно смо нашли из једначине 6.17 да ентропија највероватније расподеле износи

$$S = kN \ln q + \frac{E}{T}. \quad (6.20)$$

Из термодинамике знамо да је Хелмхолцов потенцијал једнак $F = E - TS$. Заменом претходног израза за ентропију добијамо Хелмхолцов потенцијал

$$F = -kTN \ln q. \quad (6.21)$$

Ова је важан резултат јер нам показује да рачунањем партиционе функције за један молекул q долазимо до Хелмхолцовог потенцијала, тј. основне термодинамичке једначине у Хелмхолцовој репрезентацији.

Како би одредили густине расподеле вероватноће у простору молекула, потребно је да пређемо са дискретних ћелија на непрекидни простор стања једног молекула. Ако се у k -тој ћелији запремине $\Delta\omega$ око координата x^n, p^n налазе $\tilde{n}_k$ молекула онда густина расподеле налажења молекула у тој ћелији износи (користимо статистичку дефиницију вероватноће)

$$f(x^n, p^n) \approx \frac{\tilde{n}_k}{N\Delta\omega} = \frac{e^{-\beta\varepsilon(x^n, p^n)}}{q\Delta\omega} \quad (6.22)$$

Средња вредност неке физичке величине $A = A(x^n, p^n)$ која зависи од координата и импулса молекула једнака је

$$\langle A \rangle = \int \dots \int A(x^n, p^n) f(x^n, p^n) d\omega = \frac{\int \dots \int A(x^n, p^n) e^{-\beta\varepsilon(x^n, p^n)} d\omega}{\int \dots \int e^{-\beta\varepsilon(x^n, p^n)} d\omega} \quad (6.23)$$

Пример Извести Максвелу расподелу брзина из Болцманове расподеле.

Решење: Ограничимо се на молекул који има само транслационе степене слободе. Његова енергија износи $\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$. Густина расподеле у простору импулса једног молекула износи

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{e^{-\frac{\beta(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m}}}{q\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z} = C e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mkT}}.$$

Константа C се одређује из услова нормализације и износи $C = (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}}$. Максвелова расподела брзина се добија трансформацијом $p_x = mv_x$, $p_y = mv_y$ и $p_z = mv_z$.

У овом примеру енергија молекула не зависи од координата тако да не морамо просторне координате да делимо на ћелије, тј. имамо само једну ћелију која одговара запремини $(\Delta x \Delta y \Delta z = V)$. Тада је запремина ћелије у простору стања молекула

$$\Delta\omega = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = V \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z. \quad (6.24)$$

Нашли смо у претходном примеру да константа C износи

$$C = \frac{1}{q\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}. \quad (6.25)$$

из које налазимо партициону функцију за транслационо кретање молекула

$$q = \frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{\Delta\omega}. \quad (6.26)$$

Овај резултат указује да се у случају класичних степени слободе партициона функција израчунава као интеграл по свим координатама и импулсима молекула подељена запремином ћелије:

$$q = \frac{1}{\Delta\omega} \int e^{-\beta\varepsilon\{x_i, p_i\}} d\omega. \quad (6.27)$$

Приметимо да $\Delta\omega$ скраћује јединице у којима је интеграл изражен тако да је партициона функција бездимензионална величина. Друго, константа $\Delta\omega$ не утиче на термодинамичке величине јер се може појавити као допринос њима у облику $\ln\Delta\omega$ а увек се мере релативне величине у односу на неку референтну вредност. Развојем квантне механике предложено је да елементарна запремина простора стања молекула износи h^n , где је n број степени слободе молекула. Грубо објашњење за избор Планкове константе за запремину елементарне ћелије за један степен слободе је то што неодређеност производа координате и импулса износи приближно h . Користећи ту вредност за запремину ћелије добијамо израз за партициону функцију:

$$q = \frac{1}{h^n} \int e^{-\beta\varepsilon\{x_i, p_i\}} d\omega. \quad (6.28)$$

За молекул са само транслационим степенима слободе, број степени слободе износи три и тада је партициона функција једнака

$$q = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (6.29)$$

Помоћу једначине 6.21 налазимо Хелмхолцов потенцијал

$$F = -\frac{3}{2}kTN \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) - kTN \ln V. \quad (6.30)$$

Примећујемо да Хелмхолцов потенцијал није хомогена функција првог реда што указује да је добијени израз нетачан. Он се разликује од исправног израза за $-kTN \ln N - kTN = kT \ln N!$ Пошто је Хелмхолцов потенцијал повезан са ентропијом а она са бројем стања, мора постојати проблем у вези броја класичних стања за транслационе степене слободе. *Ad hoc* решење проблема је први предложио Гибс али право разрешење проблема је везано за идентичне честице.

Пример Одредити допринос средњој енергији молекула квадратног члана по координати или импулсу Ay^2 (као што су $\frac{p_x^2}{2m}$, $\frac{L_x^2}{2I_x}$ или $\frac{1}{2}kx^2$) који се налази у изразу за енергију.

Решење: Густина расподеле за координату y износи

$$f(y) = \frac{e^{-\beta Ay^2}}{q\Delta y} = C e^{-\frac{Ay^2}{kT}}.$$

Константа C се добија из нормализације $f(y)$,

$$C = \sqrt{\frac{A}{\pi kT}}.$$

Допринос квадратног члана по y средњој енергији молекула износи

$$\langle \varepsilon_y \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} Ay^2 f(y) dy = \sqrt{\frac{A}{\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} Ay^2 e^{-\frac{Ay^2}{kT}} dy = \frac{kT}{2}.$$

Дакле, Болцманова расподела показује да када постоји могућност да се енергија складишти у различитим степенима слободе, она ће бити у класичној физици подједнако подељена по њима без обзира на њихову природу. Експериментални резултати су показали да овакав закључак није исправан за све степене слободе. То је довело до стварања квантне теорије које је дала објашњење зашто су неки степени слободе успавани, тј. нису побуђени.

Пример Одредити средњу енергију молекула у присуству гравитационог поља ако она зависи од z координате.

Решење: Енергија молекула у гравитационом пољу износи $\varepsilon = mgz$. Густина расподеле за z координату једнака је

$$f(z) = \frac{e^{-\beta mgz}}{q\Delta z} = Ce^{-\frac{mgz}{kT}}.$$

Из нормализације $f(z)$ налазимо

$$C = \frac{mg}{kT}.$$

Допринос гравитационог поља средњој енергији молекула износи

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} mgz f(z) dz = kT.$$

Интересантан резултат је да гравитационо поље повећава моларни топлотни капацитет идеалног гаса за R .

Пример Посматрајмо адијабатски суд који је подељен зидом на два једнака дела. Ако се у првом делу суда налази један мол идеалног гаса молекула а у другом делу суда нема молекула, израчунати промену ентропије када се зид uklони.

Решење: Означимо са 1 и 2 равнотежна макростања када су молекули само у једном делу суда и када су молекули у целом суду. Тада је промена ентропије услед адијабатског

ширења гаса

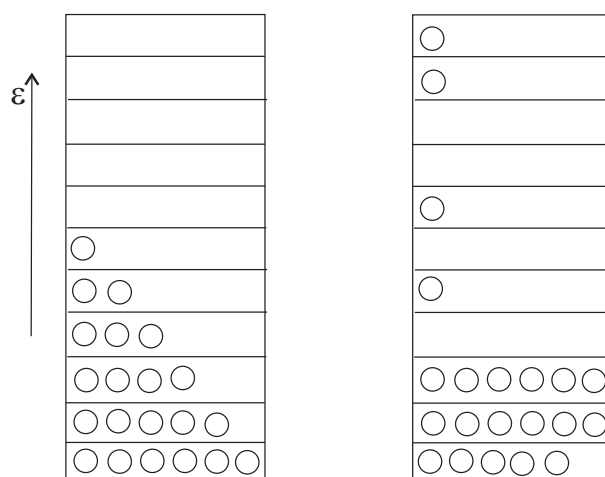
$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}.$$

Допринос импулса молекула укупном броју микростања је једнак за оба макростања. За друго макростање имамо две ћелије у физичком простору (молекул се може наћи у једном или другом делу суда), док за прво макростање имамо само једну ћелију (молекул се налази у једном делу суда). Укупан број размештања једног мола молекула на две ћелије је 2^{N_A} . Стога је

$$\Delta S = k \ln 2^{N_A} = R \ln 2.$$

Вероватноћа да се којим случајем молекули сами спонтано сабију у половину суда ако заузимају цео суд је 2^{-N_A} .

Слика 6.5: Расподела молекула по енергијским нивоима за два макростања система.



За неке степене слободе молекула морамо узети у обзир да су квантовани. Квантни системи немају простор стања који се састоји од координата и импулса него њихов простор стања садржи дискретна стања одређене енергије. То је заправо предност јер смо досад морали да дискретизујемо простор стања једног молекула на ћелије да би могли применити комбинаторне методе за одређивање највероватније расподеле. У случају квантованих степени слободе молекула размотримо број молекула по енергијским нивоима без дегенерације (случај дегенерације се налази у следећем одељку), слика 6.5. Претходно изведене једначине важе за највероватнију макроскопску расподелу молекула по енергијским нивоима (једначина 6.15) и партициону функцију (једначина 6.16) која у себи садрже суму по енергијским нивоима. Овим смо показали да **таласни аспект квантне теорије који је одговоран за дискретне енергијске нивое не мења Болцманову расподелу. Други аспект квантне теорије које се односи на симетрије услед идентичности честица доводи до промене Болцманове расподеле.**

6.2 Ферми-Диракова и Бозе-Ајнштајнова расподела

Све елементарне честице (електрони, фотони, ...) су **идентичне честице** и не постоји начин да распознамо две идентичне честице. Системи елементарних честица који јако интерагују, као што су нуклеони, атоми или молекули, се такође понашају као идентичне честице. Немогућност препознавања честица се директно одражава на њихова микростања. Иако смо досад разматрали микростања молекула, то је било све у оквиру класичне физике у којој смо изменом координата и импулса честица добијали ново стање (нису иста микростања у ком је први молекул у положају $\vec{r}'$ са импулсом $\vec{p}'$ а други у $\vec{r}''$ са импулсом $\vec{p}''$ и у ком је први молекул у положају $\vec{r}''$ са импулсом $\vec{p}''$ а други у $\vec{r}'$ са импулсом $\vec{p}'$, слика 6.3). Зато смо сматрали (у оквиру класичне физике) да се сви молекули исте врсте заправо понашају као да су различити. То морамо да исправимо јер могућност да разликујемо честице доводи до прогрешног броја микростања што резултира некоректним термодинамичким изразом за Хелмхолцов потенцијал, што смо претходно показали.

Идентичне честице се према њиховој вредности спина могу поделити на **фермионе** (честице са полупелим спином, $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) и **бозоне** (честице са целим спином, $s = 0, 1, 2, \dots$). Праве елементарне честице које имају масу су фермиони а оне без масе су бозони. Системи честица који јако интерагују састављени од фермиона могу бити фермиони или бозони у зависности од тога да ли је број фермиона непаран или паран. Примери фермиона су електрон, кварк, протон, неутрон, атом деутеријума, а бозона су фотон и атом водоника.

Једночестично стање (орбитала) је квантно стање једне честице. Једночестична стања можемо искористити да формирамо вишечестично стање за систем честица. Број честица n_i у i -том једночестичном стању енергије ϵ_i представља број заузетости (попуњености) тог стања. Често одређени број једночестичних стања има исту енергију. Тада се она називају дегенерисаним стањима. У том случају, једночестичном енергијском нивоу енергије ϵ_i одговара g_i једночестичних стања.

Највише један фермион може да се смести у једно једночестично стање док за бозоне нема таквог ограничења. Стога за фермионе, n_i узима само вредности 0 и 1 а за бозоне допуштене вредности су 0, 1, 2, 3, ... Сви бројеви заузатости једночестичних стања $(n_1, n_2, n_3, \dots)$ потпуно одређују вишечестично стање (микростање система). **Идентичност честица утиче на микростање система честица тако што није битна ознака честице која се налази у неком једночестичном стању него само број честица по једночестичним стањима** (подсетимо се на пример да нас је интересовао број електрона по орбиталама атома али не и саме ознаке електрона). Заменом положаја и спина две идентичне честице добијамо исто микростање за бозоне или исто стање са знаком минус за фермионе. У случају система састављених од бозона и фермиона исто важи за замену идентичних честица по аргументима таласне функције система честица. Иако све честице можемо поделити на бозоне и фермионе, ради повезивања са претходним одељком, назовимо измишљене честице које можемо разликовати **болцонима**. Важна разлика између бозоне и фермиона са једне стране и болциона са друге стране је да **сва микростања болциона настала пермутацијама њихових једночестичних стања одговарају само једном микростању идентичних честица**.

Пример Посматрајмо систем од три честице које неинтерагују а чије су енергије $\varepsilon = iC$, где је квантни број $i = 1, 2, 3, \dots$ а C је енергијска константа. Наћи број микростања тог система са енергијом $E = 9C$ ако су честице болциони, бозони и фермиони.

Решење: Ако честице неинтерагују важи $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = C(i_1 + i_2 + i_3)$, где су ε_j и i_j енергија и квантни број j -те честице. Размотримо број различитих микростања која настају прерасподелом честица:

квантни бројеви			број стања		
i_1	i_2	i_3	болциони	фермиони	бозони
7	1	1	3	0	1
6	2	1	6	1	1
5	3	1	6	1	1
5	2	2	3	0	1
4	4	1	3	0	1
4	3	2	6	1	1
3	3	3	1	0	1

Покажимо расподелу честица по једночестичним нивоима за три случаја (користимо слова A, B, C за болционе које можемо разликовати и A за фермионе и бозоне које не можемо разликовати; једночестични нивои су поређани по енергијама од доле ка горе):

случај $i_1 \neq i_2 \neq i_3$ (на пример, $i_1 = 6, i_2 = 2, i_3 = 1$)

болциони			бозони	фермиони
<u>C</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>A</u>	<u>A</u>
<u>B</u>	<u>C</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>
<u>A</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>A</u>

случај случај $i_1 = i_2 \neq i_3$ (на пример, $i_1 = 4, i_2 = 4, i_3 = 1$)

болциони		бозони	фермиони
<u>C</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	0
<u>AB</u>	<u>BC</u>	<u>AC</u>	<u>AA</u>

случај случај $i_1 = i_2 = i_3$ ($i_3 = 6, i_2 = 3, i_3 = 3$)

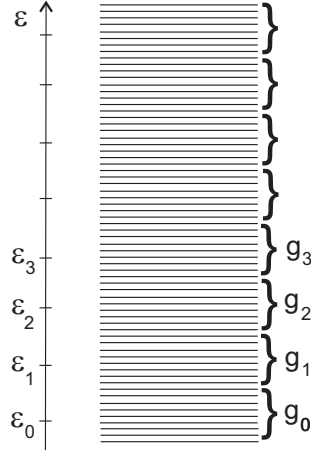
болциони	бозони	фермиони
<u>ABC</u>	<u>AAA</u>	0

Укупни број микростања за болционе, фермионе и бозоне је 28, 3 и 7.

Различити ограничења у вези размештања болциона, бозона и фермиона по једночестичним стањима доводе до три статистике везане за њих: Болцманове, Бозе-Ајнштајнове (БА) и Ферми-Диракове (FD). Напоменимо да у веома специјалним системима постоје и неке друге егзотичне статистике. Размотримо поново изоловани идеални гас честица енергије E који садржи N честица у суду запремине V . За разлику од случаја када смо разматрали Болцманову расподелу, овде не можемо да посматрамо попуњеност

једночестичних стања јер у неким случајевима оне садрже веома мали број честица (понекад максимално једну) и стога није могуће применити Стирлингову апроксимацију. Олакшавајућа околност је да је размак између енергија једночестичних стања веома мали за честице идеалног гаса. Зомерфелд је предложио да групишемо једночестична стања у K ћелија тако да k -та ћелија садржи g_k ($g_k \gg 1$) енергијски блиских једночестичних стања чија је средња енергија ε_k и у њој се налази n_k честица, слика 6.6. Измена идентичних честица између ћелија не мења микростање система за разлику од измена у оквиру једне ћелије.

Слика 6.6: Груписање једночестичних стања по ћелијама.



Искористимо ранији пример из вероватноће у вези размештања књига на полицама са преградама да нађемо број микростања који одговара једној расподели честица по ћелијама $(n_1, \dots, n_K)$. Полице су сада ћелије а преграде су једночестична стања у оквиру ћелије.

У случају фермиона, n_k честица се може разместити на g_k једночестичних стања на

$$\frac{g_k!}{n_k!(g_k - n_k)!} \quad (6.31)$$

начина. Пошто размена честица између ћелија не доводи до новог микростања, укупан број микростања за расподелу $(n_1, \dots, n_K)$ износи

$$W_{FD} = \prod_{k=0}^K \frac{g_k!}{n_k!(g_k - n_k)!}. \quad (6.32)$$

У случају бозона, број микростања услед размештања честица у оквиру k -те ћелије једнак је

$$\frac{(g_k + n_k - 1)!}{n_k!(g_k - 1)!}. \quad (6.33)$$

Укупан број микростања бозона за расподелу $(n_1, \dots, n_K)$ добијамо множећи бројеве микростања за сваку ћелију

$$W_{BA} = \prod_{k=0}^K \frac{(g_k + n_k - 1)!}{n_k!(g_k - 1)!}. \quad (6.34)$$

Размотримо и трећи случај хипотетичких честица болциона. Укупан број њихових микростања за расподелу $(n_1, \dots, n_K)$ по ћелијама износи

$$W'_B = N! \prod_{k=0}^K \frac{g_k^{n_k}}{n_k!}. \quad (6.35)$$

То је исти израз као што смо раније користили за расподелу молекула по енергијским нивоима само што у овом случају имамо g_k једночестичних стања по ћелији.

Из следећих неједнакости

$$\frac{(g_k + n_k - 1)!}{n_k!(g_k - 1)!} = \frac{(g_k + n_k - 1)(g_k + n_k - 2) \dots (g_k + 1)g_k}{n_k!} > \frac{g_k^{n_k}}{n_k!} \quad (6.36)$$

$$\frac{g_k!}{n_k!(g_k - n_k)!} = \frac{g_k(g_k - 1) \dots (g_k - n_k + 1)}{n_k!} < \frac{g_k^{n_k}}{n_k!} \quad (6.37)$$

примећујемо да увек важи $W_{BA} > \frac{W'_B}{N!} > W_{FD}$. **У случају недегенерисаног гаса, када је број једночестичних стања много већи од броја честица у ћелији, $g_k \gg n_k$, број микростања система не зависи од тога да ли су честице бозони или фермиони и једнак је броју стања болциона подељеног са $N!$**

$$W_{BA} \approx W_{FD} \approx \frac{W'_B}{N!}. \quad (6.38)$$

Овај закључак нам омогућује да одредимо термодинамичке особине система честица не улазећи у то да ли су бозони или фермиони за случај недегенерисаног гаса. Довољно је да нађемо број (класичних или квантних) стања различитих честица (болциона) и да га поделимо са $N!$. Зато ћемо дефинисати коректан број стања болциона

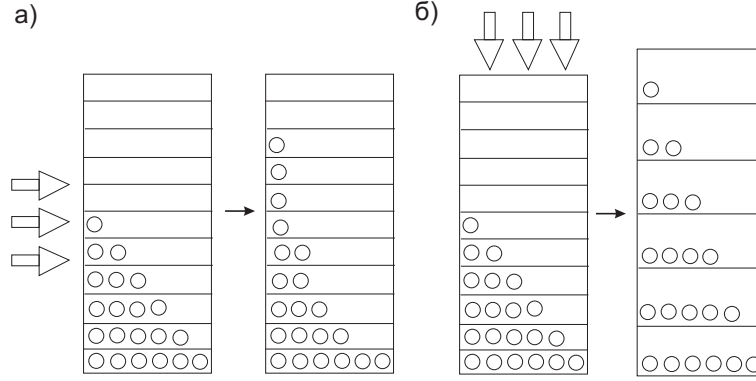
$$W_B = \frac{W'_B}{N!}. \quad (6.39)$$

Недегенерисани гас је заправо убедљиво најчешћи случај са којим ћемо се сусретати. Обрнути случај када је број честица једнак или много већи од броја стања у ћелији назива се **јако дегенерисани гас**. Узмеђу недегенерисаног и дегенерисаног гаса налази се случај **слабо дегенерисаног гаса** када ефекти идентичности честица постају приметни али нису доминантни као код дегенерисаног гаса.

Највероватнија расподела $(\tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_K)$ се добија максимализацијом ентропије тј. логаритма броја микростања (без Болцамнове константе) уз услове за укупни број честица $N = \sum_{k=1}^K n_k$ и енергију $E = \sum_{k=1}^K \varepsilon_k n_k$ помоћу Лагранжеве функције. Користећи Стирлингову апроксимацију налазимо (искористимо услов да је $g_k \gg 1$ у случају Бозе-Ајнштајнове статистике и коригован број микростања болциона)

$$\ln W_B = \sum_{k=1}^K (n_k \ln g_k - n_k \ln n_k + n_k), \quad (6.40)$$

Слика 6.7: а) Топлота пренета систему мења заузетост једночестичних стања али не и њихове вредности енергија, б) механички рад који је извршен над системом не мења заузетост једночестичних стања али мења њихове вредности енергија.



$$\ln W_{FD} = \sum_{k=1}^K (g_k \ln g_k - n_k \ln n_k - (g_k - n_k) \ln (g_k - n_k)), \quad (6.41)$$

$$\ln W_{BA} = \sum_{k=1}^K ((g_k + n_k) \ln (g_k + n_k) - n_k \ln n_k - g_k \ln g_k). \quad (6.42)$$

Диференцијали ових израза су

$$d \ln W_B = \sum_{k=1}^K \ln \left(\frac{g_k}{n_k} \right) dn_k, \quad (6.43)$$

$$d \ln W_{FD} = \sum_{k=1}^K \ln \left(\frac{g_k}{n_k} - 1 \right) dn_k, \quad (6.44)$$

$$d \ln W_{BA} = \sum_{k=1}^K \ln \left(\frac{g_k}{n_k} + 1 \right) dn_k. \quad (6.45)$$

Сва три диференцијала броја микростања се могу представити једним изразом

$$d \ln W_{FD/BA/B} = \sum_{k=1}^K \ln \left(\frac{g_k}{n_k} \mp 1(0) \right) dn_k. \quad (6.46)$$

диференцијали услова за број честица и енергију износе $\sum_{k=1}^K dn_k = 0$ и $\sum_{k=1}^K \varepsilon_k dn_k = 0$. Комбинујући једначину 6.46 са диференцијалима укупног броја честица и укупне енергије добијамо диференцијални облик Лагранжеве функције

$$d \mathcal{L} = d \ln W - \alpha \sum_{k=1}^K dn_k - \beta \sum_{k=1}^K \varepsilon_k dn_k = \sum_{k=1}^K \ln \left(\frac{g_k}{n_k} \mp 1(0) - \alpha - \beta \varepsilon_k \right) dn_k \quad (6.47)$$

Из услова максимума $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_k} = 0$ налазимо највероватније расподеле честица по ћелијама које називамо Ферми-Диракова, Бозе-Ајнштајнова и Болцманова расподела

$$\tilde{n}_{k \text{ FD/BA/B}} = \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} \pm 1(0)}. \quad (6.48)$$

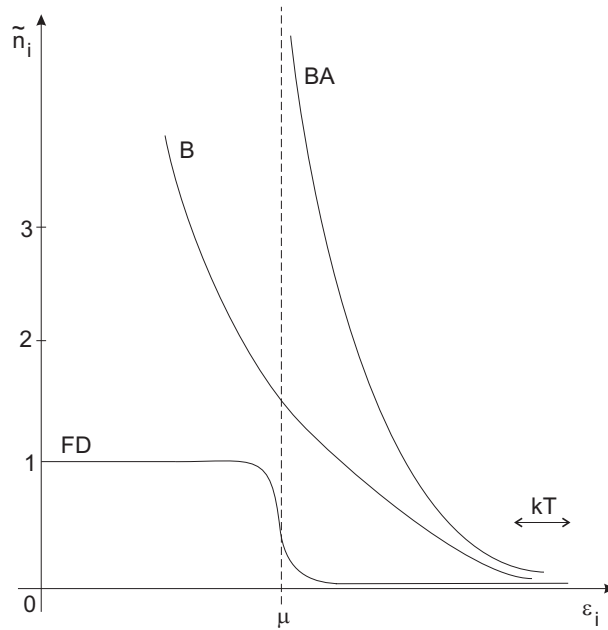
Вредности $+1$, -1 и 0 у имениоцу одговарају Ферми-Дираковој, Бозе-Ајнштајновој, односно Болцмановој расподели.

Нађимо Лагранжеве множитеље α и β . Заменом највероватније расподеле у диференцијал логаритма број микростања (једначина 6.46) добијамо

$$d\ln W = \alpha \sum_{k=1}^K d\tilde{n}_k + \beta \sum_{k=1}^K \varepsilon_k d\tilde{n}_k = \alpha dN + \beta \sum_{k=1}^K \varepsilon_k d\tilde{n}_k \quad (6.49)$$

што важи за све статистике. Приметимо такође да диференцијал укупне енергије система честица $E = \sum_{k=1}^K \varepsilon_k \tilde{n}_k$ износи $dE = \sum_{k=1}^K \varepsilon_k d\tilde{n}_k + \sum_{k=1}^K \tilde{n}_k d\varepsilon_k$. Пошто је промена енергије система честица једнака збиру рада W_k и топлоте Q то је елементарни рад $dW_k = \sum_{k=1}^K \tilde{n}_k d\varepsilon_k$ а топлота $dQ = \sum_{k=1}^K \varepsilon_k d\tilde{n}_k$ јер је рад повезан са променом вредности једночестичних енергијских нивоа (путем промене запремине) а топлота са променом броја честица по ћелијама, слика 6.7.

Слика 6.8: Ферми-Диракова (FD), Бозе-Ајнштајнова (БА) и Болцманова (В) расподела заузетости једночестичног стања. Стрелицом је приказана вредност топлотне енергије kT .



Топлоту dQ можемо заменити у израз 6.49 што даје

$$d\ln W = \alpha dN + \beta dQ. \quad (6.50)$$

Када се мења број честица у систему, промена броја стања износи

$$d\ln W = \frac{dS}{k} = \beta T dS. \quad (6.51)$$

Из ове једначине добијамо $\beta = \frac{1}{kT}$. Лагранжев множитељ α налазимо користећи Хелмхолцов потенцијал $F = E - TS$. Диференцијални облик Хелмхолцовог потенцијала износи $dF =$

$dE - TdS - SdT$. Множећи једначину 6.49 са kT долазимо до израза

$$kT d \ln W = TdS = kT \alpha dN + kT \beta (dE - dW_k). \quad (6.52)$$

Заменом TdS у dF добијамо $dF = dE - kT \alpha dN - kT \beta dE - kT \beta dW_k - SdT = -kT \alpha dN - dW_k - SdT$ који користимо да нађемо хемијски потенцијал

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -kT \alpha, \quad (6.53)$$

а из њега Лангражев неодређени множитељ $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$. Заменом Лагранжевих множитеља у једначину 6.48 долазимо до Ферми-Диракове, Бозе-Ајнштајнове и Болцманове расподеле

$$\tilde{n}_{k \text{ FD/BA/B}} = \frac{g_k}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}} \pm 1(0)}. \quad (6.54)$$

Оне су приказане на слици 6.8.

Пример Одредити ентропију идеалног гаса болцона, бозона и фермиона користећи Болцманову ентропијску формулу и највероватнију расподелу.

Решење: Користећи број микростања највероватније расподеле (једначине 6.40, 6.41 и 6.42) налазимо ентропију идеалног гаса

$$S = k \ln W = \begin{cases} k \sum_j \tilde{n}_j \left(\ln \left(\frac{g_j}{\tilde{n}_j} \right) + 1 \right) & \text{болциони} \\ k \sum_j \left(\tilde{n}_j \ln \left(\frac{g_j}{\tilde{n}_j} + 1 \right) + g_j \ln \left(1 + \frac{\tilde{n}_j}{g_j} \right) \right) & \text{бозони} \\ k \sum_j \left(\tilde{n}_j \ln \left(\frac{g_j}{\tilde{n}_j} - 1 \right) - g_j \ln \left(1 - \frac{\tilde{n}_j}{g_j} \right) \right) & \text{фермиони} \end{cases}$$

Заменом највероватније заузетости једночестичног стања, једначина 6.54, добијамо ентропију као функцију једночестичних енергија

$$S = \begin{cases} k e^{\beta \mu} \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} (\beta (\varepsilon_j - \mu) + 1) & \text{болциони} \\ k \sum_j g_j \left(\frac{\beta (\varepsilon_j - \mu)}{1 - e^{-\beta (\varepsilon_j - \mu)}} - \ln (e^{\beta (\varepsilon_j - \mu)} - 1) \right) & \text{бозони} \\ k \sum_j g_j \left(\frac{\beta (\mu - \varepsilon_j)}{1 + e^{-\beta (\varepsilon_j - \mu)}} + \ln (e^{\beta (\varepsilon_j - \mu)} + 1) \right) & \text{фермиони} \end{cases}$$

Када будемо разматрали густину једночестичних стања идеалног гаса, применићемо овај израз да одредимо ентропију идеалног гаса болцона.

Поглавље 7

Метод ансамбла

... Никада нисам упознао Виларда Гибса; можда, да сам га упознао, ставио бих га поред Лоренца.

А. Ајнштајн годину дана пред своју смрт на питање ко је најмоћнији мислилац кога је познавао.

Метод највероватније расподеле је показао да се особине равнотежних термодинамичких стања идеалних система могу одредити без детаљног разматрања кретања молекула само узимајући у обзир статистику молекула по деловима простора стања једног молекула. Статистика молекула се природно ослоњала на огроман број молекула који постоји у гасу и молекулске сударе који доводе до размена брзина молекула и прерасподеле молекула по ћелијама. Принципи на којима се заснива метод највероватније расподеле су послужили за развој уопштенијег статистичког метода који је предложио Гибс. Тај метод је поправио све недостатке метода највероватније расподеле које су ограничавале његову примену. Он се може применити на систем интерагујућих молекула, узима у обзир сва микростања система сагласна са макроскопским граничним условима а не само она која припадају највероватнијој расподели и може да се примени на систем који интерагује са резервоаром. За разлику од метода највероватније расподеле, **Гибсов статистички метод, који је он назвао метод ансамбла, се заснива на вероватноћи да се систем нађе у одређеном делу фазног простора (или вишечестичном стању за квантне системе).** Гибс је замислио статистичку термодинамику као статистику колекције огромног броја макроскопски истоветних али микроскопски различитих система по аналогiji са Болцановом статистиком молекула. Тај фиктивни скуп система молекула је назвао ансамбл у смислу да је вероватноћа да се систем нађе у одређеном делу фазног простора једнака броју чланова ансамбла у тој запремини фазног простора подељен са укупним бројем чланова ансамбла који може бити произвољно велики. Други начин на који можемо интерпретирати вероватноћу се заснива на ограниченој информацији о кретању молекула услед непознавања почетних микроскопских услова јер су нам познате само макрокоординате система током извођења експеримента. Суштински, вероватноћа је само погодан математички начин који нам омогућује да разматрамо системе са великим бројем молекула иако у експерименту посматрамо само један систем

молекула са добро дефинисаним координатама и импулсима молекула у класичном случају. Како би укључио сва микростања система молекула који интерагују, метод ансамбла је морао да се ослони на опште особине кретања система молекула у фазном простору засноване на Хамилтоновој верзији механике. За разлику од метода највероватније расподеле који разматра само највероватнију расподелу, метод ансамбла урачунава све расподеле у складу са макроскопским условима тако да се добија средња расподела или средња вредност неке физичке величине. Различита макроскопска ограничења која су наметнута систему одговарају различитим густинама расподеле вероватноће у фазном простору, тј. у Гибсовој формулацији различитим ансамблима. Средње вредности физичких величина за различите ансамбле биће једнаке у термодинамичкој граници када $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ а однос $\frac{N}{V}$ је константан. То је последица високе димензионалности простора стања молекула. Због тога, **можемо применити било који ансамбл за одређивање термодинамичких величина али се испоставља се да су неки ансамбли математички једноставнији за примену од других.**

7.1 Хамилтонова механика

У претходном поглављу користили смо појмове једночестичног и вишечестичног класичног стања. Размотримо сада детаљније појам стања система у оквиру класичне механике. Стање система молекула мора садржати све информације неопходне за одређивање особина система молекула. На пример, укупна енергија система молекула се може одредити користећи све координате и брзине молекула или све координате и импулсе молекула. Друга опција има значајну предност у односу на прву и њу ћемо сада размотрити. Она одговара Хамилтоновој механици која је одиграла кључну улогу у развоју статистичке и квантне механике. Хамилтонова механика је једна од верзија класичне механике као што је и добро позната Њутнова механика. Она разматра временску промену координата система x_i (чији се број назива број степени слободе система n) и са њима повезаних импулса p_i . Координате молекула могу бити Декартове, припадати различитим координатним системима или бити још апстрактније, као на пример коефицијенти развоја у Фуријеовом реду. Без обзира на њихову врсту, **временска промена координата и импулса подлеже увек истим Хамилтоновим једначинама**

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad (7.1)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i}, \quad (7.2)$$

где је H хамилтонијан система молекула а индекс i узима вредности $i = 1, 2, \dots, n$. Како би се ове диференцијалне једначине првог реда решиле јединствено, потребне су почетне координате и импулси.

Разматраћемо само конзервативне системе молекула (системи чије силе између молекула су једнаке негативном изводу потенцијалне енергије по координати) чија се енергија не мења током времена. У том случају хамилтонијан система је једнак укупној енергији система E , тј. збиру кинетичке и потенцијалне енергије $H(p^n, x^n) = K(p^n) + U(x^n) = E$. Овде смо користили ознаке $p^n = p_1, \dots, p_n$ и $x^n = x_1, \dots, x_n$.

Пример Како би одредили хамилтонијан система потребно је прво да нађемо лагранжијан система. Он представља разлику кинетичке и потенцијалне енергије система и зависи од (уопштених) координата и (уопштених) брзина честица. Хамилтонијан система једнак је негативној парцијалној Лежандровој трансформацији лагранжијана у којој смо брзине честица заменили са импулсима. Наћи хамилтонијане за а) честицу чија је потенцијалан енергија $U(x, y, z)$ масе m и б) математичко клатно дужине l и масе m .

Решење: а) Лагранжијан честице износи

$$L = T - U = \frac{m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)}{2} - U(x, y, z).$$

Потребно је наћи Лежандрову трансформацију лагранжијана тако што ћемо брзине заменити импулсима. Импулси су тада дефинисани изводима

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x},$$

$$p_y = \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = m\dot{y},$$

$$p_z = \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = m\dot{z}.$$

У овом једноставном примеру импулси су једнаки производу масе и брзине. У сложенијим случајевима они могу имати другачији облик. Из ових једначина налазимо брзине $\dot{x} = \frac{p_x}{m}$, $\dot{y} = \frac{p_y}{m}$ и $\dot{z} = \frac{p_z}{m}$. Хамилтонијан честице износи

$$-H = L - \dot{x}p_x - \dot{y}p_y - \dot{z}p_z = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - U(x, y, z) - \frac{p_x^2}{m} - \frac{p_y^2}{m} - \frac{p_z^2}{m}$$

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x, y, z)$$

б) Када се математичко клатно заљуља за угао θ , онда се оно подигне за $h = l - l\cos\theta = l(1 - \cos\theta)$. Стога је потенцијална енергија $U = mgh = mgl(1 - \cos\theta)$. Веза између Декартових и поларних координата износи $x = l\cos\theta$, $y = l\sin\theta$. Пошто се само угао θ мења кретањем математичког клатна а не и његова дужина, важи $\dot{x} = -l\sin\theta \dot{\theta}$, $\dot{y} = l\cos\theta \dot{\theta}$. Кинетичка енергија у поларним координатама једнака је

$$T = \frac{m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2)}{2} = \frac{ml^2\dot{\theta}^2}{2}.$$

Лагранжијан математичког клатна зависи од угла θ и брзине $\dot{\theta}$

$$L = T - U = \frac{ml^2\dot{\theta}^2}{2} - l(1 - \cos\theta).$$

Импулс повезан са углом износи

$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = ml^2 \dot{\theta}.$$

Одавде налазимо $\dot{\theta} = \frac{p_\theta}{ml^2}$ и хамилтонијан

$$-H = L - p_\theta \dot{\theta} = -\frac{p_\theta^2}{2ml^2} - l(1 - \cos\theta)$$

$$H = \frac{p_\theta^2}{2ml^2} + l(1 - \cos\theta).$$

Све координате и импулси система молекула чине фазни простор који представља простор микростања система. Ако нема ограничења наметнутих на координате молекула, број степени слободе за сваки молекул износи три (разматрамо молекуле без унутрашње структуре). У том случају, фазни простор има $6N$ димензија, где је N број молекула. Свака тачка у фазном простору представља једно стање система. **Како се координате и импулси система молекула мењају током времена због брзина молекула и сила која делују на молекуле, тако систем прелази из тачке у тачку фазног простора што чини трајекторију (орбиту) у фазном простору.** Кретање система молекула у фазном простору може почети из било које тачке, тј. било која тачка може одговарати неким почетним условима кретања. Трајекторија у фазном простору је јединствено одређена Хамилтоновим једначинама, оне могу бити затворене али се не могу никад пресецати. Кретање конзервативног система молекула одговара у фазном простору кретању тачке по трајекторији која се налази на енергијској хиперповрши одређеној хамилтонијаном система, $E = H(x^n, p^n) = K(p^n) + U(x^n)$.

Пример Одредити Хамилтонове једначине и приказати фазни простор за линеарни хармонијски осцилатор масе m и угаоне фреквенције ω .

Решење: Хамилтонијан система износи $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. Хамилтонове једначине су

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

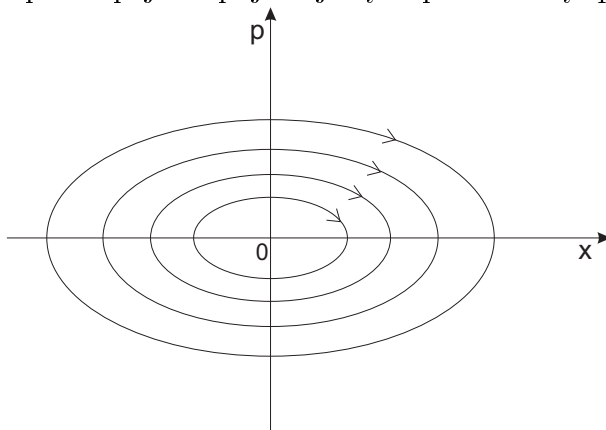
$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -m\omega^2 x.$$

Заправо, Хамилтонове једначине у овом случају су идентичне Њутновим једначинама. Површ константне енергије (крива у овом дводимензионалном случају фазног простора) износи

$$E = H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{x^2}{\frac{2E}{m\omega^2}} = 1.$$

Ово је једначина елипсе $\frac{x^2}{a^2} + \frac{p^2}{b^2} = 1$ са полуосама $a = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$ и $b = \sqrt{2mE}$. Трајекторије различитих енергија линеарног хармонијског осцилатора у фазном простору приказане су на слици. То су затворене трајекторије које су ограничене у фазном простору.



Слика 7.1: Трајекторије различитих енергија линеарног хармонијског осцилатора у фазном простору.

У претходном примеру смо видели да су Хамилтонове једначине за конзервативне системе у Декартовим координатама еквивалентне Њутновим једначинама. Решавање Хамилтонових (Њутнових) једначина кретања за систем са великим бројем молекула суочава се са два проблема. Први је огроман број једначина које треба решити а други је што су почетни услови кретања непознати. Са порастом рачунарске снаге, расте и број молекула чије једначине можемо решити за временски период који покрива делић секунде. Данас је могуће решити једначине кретања за неколико милијарди молекула на рачунарима. Тај број је много мањи него број молекула у макроскопским узорцима али довољно велики да се симулирају особине материје на рачунару. Други проблем везан за почетне услове је довео до развоја статистичке термодинамике тако што је успостављен статистички модел везан за почетне услове.

За физичку величину A , постоји повезана са њом динамичка величина A која је дефинисана на простору стања система, тј. функција је координата и (или) импулса молекула, $A = A(x^n, p^n)$. За механичке величине је лако наћи одговарајућу динамичку величину. На пример, енергији система одговара хамилтонијан система, величину која одговара притиску ћемо одредити убрзо у овом поглављу. Изузетак су ентропија и њене Лежандрове трансформације које немају механичку природу и зато није било јасно како изгледају њихове величине у фазном простору. Захваљујући раду Болцмана и Гибса њихови изрази су постали познати.

Свака динамичка величина која одговара некој макроскопској величини мора садржати координате (и/или импулсе) свих молекула и остати непромењена у односу на пермутације координата (импулса). Те величине обично представљају збир математички истоветних чланова који зависе од координата једног молекула (импулса) као што је кинетичка енергија система молекула

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (7.3)$$

или свих парова координата молекула као што је потенцијална енергија система молекула

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (7.4)$$

$u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ је потенцијалан енергија пара молекула. Веома ретко садрже збир чланова који су функција тројки координата или већег броја координата али такве величине нећемо разматрати. Та особина макроскопских величина да зависе од збира истоватних чланова који су функција координата (импулса) једног или два молекула се показује да је од велике користи за рачунање њихових средњих вредности.

7.2 Макроскопска мерења

Повежимо сада макроскопска мерења са микроскопским кретањем молекула током мерења. **Макроскопска мерења се одигравају на много већим временским скалама од карактеристичног времена за микроскопско кретање које одговара времену судара између честица $\tau_{\text{судара}}$.** То значи да током мерења величине A , систем пређе кроз огроман број микростања. Макроскопска мерења су заправо усредњене вредности по времену свих вредности динамичке величине A у микростањима кроз које је систем прошао током мерења,

$$\bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(\vec{r}(t; 0)^N, \vec{p}(t; 0)^N) dt, \quad (7.5)$$

где је $\tau \gg \tau_{\text{судара}}$ време мерења а $\vec{r}(t; 0)^N$ и $\vec{p}(t; 0)^N$ су координате и импулси молекула у тренутку t а чије су вредности у $t = 0$ биле $\vec{r}(0)^N$ и $\vec{p}(0)^N$. Средња вредност по времену зависи од времена мерења τ и почетних услова $\vec{r}(0)^N, \vec{p}(0)^N$. Подсетимо се да у великој већини система време мерења τ не утиче на $\bar{A}$ јер су сви брзи релаксациони процеси одигравају на скалама $\tau_{\text{судара}}$. Размотримо сада зависност од почетних услова на вредности $\bar{A}$. Пошто су времена мерења коначна, то значи да систем не прође кроз сва микростања током времена него кроз један мањи део. Ипак и тај мањи део микростања које систем посети током мерења је довољан да опазимо стабилност фреквенције појављивања макроскопске вредности што упућује на то да почетни услови не утичу на вредност $\bar{A}$.

Како би одредили $\bar{A}$, потребно је да знамо почетне услове за кретање и како се мењају координате и импулси током времена τ (динамику система) што нам није познато. Ипак, постоји један специјални случај када можемо одредити средњу вредност по времену. Нека нас интересује временска промена динамичке величине A , $\frac{dA}{dt}$. Тада је њена средња вредност по времену

$$\overline{\frac{dA}{dt}} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{dA}{dt} dt = \frac{A(\tau) - A(0)}{\tau}. \quad (7.6)$$

Искористимо овај резултат да нађемо средњу вредност по времену величине $\frac{dA}{dt}$, где је A

$$A = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i \quad (7.7)$$

дефинисан за систем од N молекула у суду запремини V . Тада је

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{d\vec{p}_i}{dt} \cdot \vec{r}_i + \sum_{i=1}^N \frac{d\vec{r}_i}{dt} \cdot \vec{p}_i = \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i + \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m} = \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i + 2K. \quad (7.8)$$

Из једначине 7.6 за $\tau \rightarrow \infty$ следи да је $\overline{\frac{dA}{dt}} = 0$ јер су вредности $A(\tau)$ и $A(0)$ коначне (координате не могу да иду у бесконачност јер су њихове вредности ограничене запремином суда). Стога је

$$\sum_{i=1}^N \overline{\vec{F}_i \cdot \vec{r}_i} + 2\overline{K} = 0. \quad (7.9)$$

Из овог израза добијамо виријалну теорему која изједначава средњу кинетичку енергију система молекула са виријалом система,

$$\overline{K} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \overline{\vec{F}_i \cdot \vec{r}_i} \quad (7.10)$$

Њу можемо искористити да нађемо притисак флуида. Сила која делује на i -ти молекул, $\vec{F}_i$, једнака је збиру силе које делују на њега због интеракције са осталим молекулима $\vec{F}_i^u$ и силе која делује на њега због интеракције са зидовима суда $\vec{F}_i^s$. $\vec{F}_i^s$ се може повезати са притиском флуида преко израза $d\vec{F}^s = -Pd\vec{\sigma}$, где је $d\vec{\sigma}$ елемент површине суда. Тада је

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \overline{\vec{F}_i^s \cdot \vec{r}_i} = -\frac{1}{2} \int_S P \vec{r} \cdot d\vec{\sigma} = -\frac{P}{2} \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{r} dV = -\frac{3}{2} PV. \quad (7.11)$$

Овде смо искористили Гаусову теорему за везу површинског и запреминског интеграла. За флуид чији молекули имају само транслационе степен слободе важи

$$\overline{K} = \frac{3}{2} NkT \quad (7.12)$$

што смо раније извели у поглављу о Максвеловој расподели брзина (сваки транслациони степен слободе доприноси са $kT/2$). Стога је притисак флуида у том случају

$$P = nkT + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \overline{\vec{F}_i^u \cdot \vec{r}_i}, \quad (7.13)$$

где је n честична густина. Ова формула повезује одступање од притиска идеалног гаса услед међумолекулских интеракција са средњом вредношћу по времену унутрашњег виријала

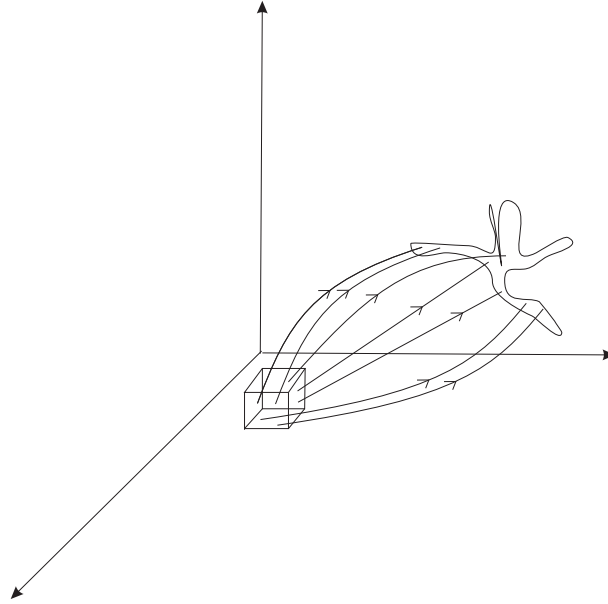
$$\sum_{i=1}^N \overline{\vec{F}_i^u \cdot \vec{r}_i}. \quad (7.14)$$

7.3 Статистички метод у механици

Кретања система честица у фазном простору има једну особину која чини Хамилтонову динамику погоднијом за разматрање статистичког метода од осталих верзија класичне механике

јер она не би важила у простору координата и брзина. Та особина се односи на Лиувилу теорему. Посматрајмо област која се креће у фазном простору а чије тачке одговарају кретању система са различитим почетним условима. Свака тачка ће се кретати независно од осталих тачака у складу са Хамилтоновим једначинама кретања. Компоненте брзине кретања тачке у фазном простору дуж трајекторије дате су Хамилтоновим једначинама. Током времена те тачке могу да почну да се удаљавају једно од друге тако да облик области неће остати исти. **Лиувилова теорема тврди да се запремина области не мења током времена иако се њен облик може мењати**, слика 7.2. То значи да је детерминанта Јакобијана трансформације координата и импулса између два узастопна временска тренутка једнака јединици и да се густина расподеле вероватноће у фазном простору не мења са временом дуж трајекторије. Временска промена густине дуж трајекторије потиче од локалне промене густине и промене услед кретања тачака дуж трајекторије услед Хамилтонове динамике система. У статистичкој термодинамици интересује нас још рестриктивнији случај када се густина расподеле вероватноће у фазном простору не мења локално са временом у изабраној тачки фазног простора. То нам омогућује да заборавимо на динамику система и посматрамо само статистички модел који се ослања на координате и импулсе молекула као што смо имали у методу највероватније расподеле.

Слика 7.2: Кретање неке области у фазном простору током времена не мења њену запремину али може мењати њен облик. Свака тачка се креће по трајекторији које су међусобно независне. Трајекторије се могу удаљавати током времена.



Размотримо доказ Лиувиле теореме. Посматрајмо елементарну запремину

$$d\omega(0) = \prod_{i=1}^N d^3 r_i(0) d^3 p_i(0) \quad (7.15)$$

у близини тачке $(\vec{r}(0)^N, \vec{p}(0)^N)$ у фазном простору у почетном тренутку у систему од N молекула. Током бесконачно кратког времена $t = dt$ координате и импулси молекула се

мало промене. У новом тренутку, координате и импулсе можемо развити у Тејлоров ред и задржати прва два члана

$$\vec{r}_i(t; 0) = \vec{r}_i(0) + \frac{d\vec{r}_i}{dt}dt + \dots \approx \vec{r}_i(0) + \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i}dt, \quad (7.16)$$

$$\vec{p}_i(t; 0) = \vec{p}_i(0) + \frac{d\vec{p}_i}{dt}dt + \dots \approx \vec{p}_i(0) - \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i}dt. \quad (7.17)$$

Новe координате $(\vec{r}(t; 0)^N, \vec{p}(t; 0)^N)$ можемо посматрати као да су настале трансформацијом старих координата $(\vec{r}(0)^N, \vec{p}(0)^N)$. Елементарна запремина у близини нових координата износи

$$d\omega(t; 0) = \prod_{i=1}^N d^3r_i(t; 0)d^3p_i(t; 0) = |J|d\omega(0), \quad (7.18)$$

где је $|J|$ $6N$ -димензионална детерминанта Јакобијана трансформације координата

$$|J| = \begin{vmatrix} \frac{\partial \vec{r}_i(t; 0)}{\partial \vec{r}_j(0)} & \frac{\partial \vec{r}_i(t; 0)}{\partial \vec{p}_j(0)} \\ \frac{\partial \vec{p}_i(t; 0)}{\partial \vec{r}_j(0)} & \frac{\partial \vec{p}_i(t; 0)}{\partial \vec{p}_j(0)} \end{vmatrix} \quad (7.19)$$

Нађимо прво $|J|$ за систем са једним степеном слободe x . У том случају детерминанта је дводимензионална. Користећи једначине 7.16 и 7.17 детерминанта Јакобијана постаје

$$\begin{aligned} |J| &= \begin{vmatrix} \frac{\partial x(t; 0)}{\partial x(0)} & \frac{\partial x(t; 0)}{\partial p(0)} \\ \frac{\partial p(t; 0)}{\partial x(0)} & \frac{\partial p(t; 0)}{\partial p(0)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 + \frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p}dt & \frac{\partial^2 H}{\partial p^2}dt \\ -\frac{\partial^2 H}{\partial x^2}dt & 1 - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial x}dt \end{vmatrix} \\ &= 1 + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p} - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial x} \right) dt - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p} \right)^2 dt^2 + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} \right) \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right) dt^2 \\ &= 1 + O(dt^2) \approx 1. \end{aligned} \quad (7.20)$$

Показали смо да за систем са једним степеном слободe елементарне запремине у суседним тренуцима имају исте вредности. Из тога следи да елементарна запремина не мења своју вредност у било ком тренутку времена

$$\frac{d|J|}{dt} = 0. \quad (7.21)$$

Коначна запремина је једнака збиру елементарних запремина и стога је и она константна током времена. Кретање области у фазном простору једнодимензионалног линеарног хармонијског осцилатора је дата на слици 7.3. У овом примеру област не мења свој облик током кретања.

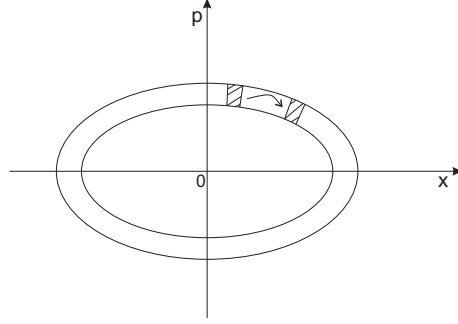
Детерминанта Јакобијана у случају $3N$ степени слободe система молекула износи:

$$|J| = \begin{vmatrix} \delta_{ij} + \frac{\partial^2 H}{\partial x_j \partial p_i}dt & \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial p_j}dt \\ -\frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial x_j}dt & \delta_{ij} - \frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial p_j}dt \end{vmatrix} \quad (7.22)$$

где индекси i и j иду по свим степенима слободe x и њиховим импулсима p , а δ_{ij} је Кронекер делта. Искористићемо теорему за детерминанту

$$\det(I + \varepsilon M) = 1 + \varepsilon \text{Tr}(M) + O(\varepsilon^2), \quad (7.23)$$

Слика 7.3: Кретање неке области у фазном простору једнодимензионалног линеарног хармонијског осцилатора.



где је ε мало, I и M су јединична и произвољна матрица а Tr је траг матрице (збир дијагоналних елемената). Користећи ту теорему доказујемо да је детерминанта Јакобијана трансформације координата фазног простора у суседним тренуцима једнака јединици као у једнодимензионалном случају,

$$|J| = 1 + \varepsilon \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial x_i} \right) dt + O(dt^2) = 1 + O(dt^2) \approx 1. \quad (7.24)$$

Пошто нам микростање система молекула током експеримента није познато, координате и импулси молекула постају случајне промењиве чија је мултиваријантна густина расподеле (функција расподеле) у најопштијем случају функција и координата фазног простора и времена, $\rho = \rho(\vec{x}(t)^N, \vec{p}(t)^N, t)$. Услов нормализације густине расподеле увек мора важити,

$$\int \rho(\vec{x}(t)^N, \vec{p}(t)^N, t) d\omega = 1. \quad (7.25)$$

Елементарна запремина фазног простора $d\omega$ не мења своју вредност током времена. Стога мора бити испуњено

$$\frac{d}{dt} \int \rho(\vec{x}(t)^N, \vec{p}(t)^N, t) d\omega = \frac{d}{dt} 1 = 0, \quad (7.26)$$

$$\frac{d\rho(\vec{r}(t)^N, \vec{p}(t)^N, t)}{dt} = 0. \quad (7.27)$$

То значи да густина расподеле не мења своју вредност у тачкама дуж трајекторије. Приметимо да густина расподеле зависи експлицитно од времена али и имплицитно путем координата и импулса који се мењају са временом у сагласности са Хамилтоновим једначинама. Промена густине $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ потиче од локалне промене густине у посматраној тачки али постоји додатна промена густине због тога што се координате тачке у фазном простору мењају са временом дуж трајекторије. Те две зависности морају утицати једна на другу јер важи једначина 7.27. Тотални извод по времену густине расподеле једнак је

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \rho}{\partial \vec{r}_i} \frac{d\vec{r}_i}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} \frac{d\vec{p}_i}{dt} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \rho}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \right) = 0. \quad (7.28)$$

Овде смо у претпоследњој једнакости користили Хамилтонове једначине. Из ње можемо добити **Лиувилу једначину која повезује експлицитну временску промену густине расподеле са изводом густине расподеле и хамилтонијана по координатама и импулсима:**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\partial \rho}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \right). \quad (7.29)$$

Она игра огромну улогу у разматрању неравнотежних процеса када густина расподеле локално зависи од времена. Приметимо да садржи $3N$ координата и импулса и зато се она никад не решава егзактно него се уводе даље апроксимације за њено решавање. **Случај који нас занима у овој књизи је када густина расподеле не зависи експлицитно од времена $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$. То важи за конзервативне системе за које је густина расподеле функција хамилтонијана (или још и неке друге величине која је очувана са временом као што је укупни импулс или угаони момент ако су различити од нуле), $\rho = \rho(H(\vec{r}(t)^N, \vec{p}(t)^N))$.** Користећи извод сложене функције налазимо

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \right) = 0, \quad (7.30)$$

тј. густина расподеле је стационарна и можемо заборавити временску зависност координата и импулса од времена

$$\rho(\vec{r}(0)^N, \vec{p}(0)^N) = \rho(\vec{r}(t)^N, \vec{p}(t)^N) = \rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N). \quad (7.31)$$

Дакле, у термодинамичкој равнотежи, вероватноћа да се систем нађе у елементарној запремини фазног простора $d\omega$ око тачке $(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ не зависи од времена и износи $\rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N)d\omega$. На језику ансамбла, та вероватноћа једнака је уделу броја система из ансамбла који се налазе у $d\omega$ и укупног броја система у ансамблу (Гибс је као и многи други истраживачи највише користио статистичку дефиницију вероватноће). У следећим одељцима размотрићемо које функције хамилтонијана одговарају различитим густинама расподеле.

Последица тога што су координате и импулси случајне променљиве је да динамичке величине $A = A(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ такође постају случајне променљиве које имају своје густине расподеле које се (у принципу) могу добити трансформацијом случајног вектора $(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$. Најчешће нас интересују средње вредности тих расподела (средња вредност по ансамблу) коју можемо израчунати преко израза (једначина 3.65):

$$\langle A \rangle = \int A(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\omega \quad (7.32)$$

без одређивања трансформисане густине расподеле.

Средњу вредност по ансамблу можемо довести у везу са величинама које се експериментално одређују. Оправдање за то се налази у **ергодичној хипотези која изједначава средњу вредност по ансамблу са средњом вредношћу по времену неке динамичке величине**, $\langle A \rangle = \bar{A}$ када време мерења $\tau \rightarrow \infty$. Хипотеза тврди да ће изоловани систем током бесконачног времена посетити све тачке фазног простора на енергијској хиперповрши јер се оне налазе на једној трајекторији. Време које систем проведе у некој области је пропорционално вероватноћи

да се систем нађе у тој области. Системи за које важи ергодична хипотеза називамо ергодичним. Математички је доказано да постоји мали број тачака које систем ипак неће посетити тако да је хипотеза преименована у квазиергодичну. Квазиергодична хипотеза никад математички није доказана у потпуности за било који систем већи од једне честице. Додатни проблем са овом хипотезом је да мерења увек трају коначно време током којих систем не пролази кроз већину стања. Ипак, постоји довољно уверења да је она исправна за све системе који нас интересују.

Последица ергодичне хипотезе је да уместо решавања динамике система (што је практично немогуће) можемо одредити усредњење по свим почетним микроскопским условима које систем може да има (што је у принципу једноставније). Стога се статистички метод у Гибсовој интерпретацији ансамбла односи на почетне услове за динамику великог броја истоветних система. Зато се често каже да мерења вршимо на ансамблу иако заправо имамо само један систем. Приметимо да интеграл по фазном простору у изразу за средњу вредност по ансамблу обухвата координате и импулсе свих молекула те смо стога нагласили да је у принципу једноставнији од средње вредности по времену. Касније ћемо видети како он може да се сведе на интеграл по малом броју координата.

Досад смо разматрали класичне системе молекула. Иста формулација важи и за квантне системе молекула. Подсетимо се да у квантној механици неизвесност постоји и због немогућности да се положај и импулс молекула тачно одреде. За макроскопске системе, постоји додатна вероватноћа због непознавања микростања у коме се систем налази. Густини расподеле одговара оператор густине за квантне системе. Овде нећемо детаљно разматрати потпуни теоријски оквир погодан за квантне системе него ћемо директно радити у репрезентацији својствених стања хамилтонијана читавог система молекула. Ако је вероватноћа P_i да се систем нађе у i -том микростању (својственом стању) система, онда је средња вредност по ансамблу величине A једнака

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i A_i, \quad (7.33)$$

где је A_i вредност величине A у i -том микростању система а сума иде по свим микростањима система. Као и за класичне системе, овде имао потешкоћа да нађемо средњу вредност по ансамблу због тога што нам нису позната микростања читавог система молекула.

7.4 Микроканонски ансамбл

Гибс је ансамбл који је одговарао микростањима које је Болцман разматрао назвао микроканонски. За разлику од Болцмана, он је је узео у разматрање сва микростања сагласна са условима изолованог система где су енергија, запремина и број молекула ограничени одабраним вредностима. Дакле, Гибс је поред највероватнијег макростања укључио и друга макростања које систем може да заузме. Последица тога је да је потребно кориговати Болцманову ентропијску формулу тако да уместо броја микростања највероватније расподеле узмемо сва микростања која систем може да заузме

$$S(E, V, N) = k \ln G(E, V, N). \quad (7.34)$$

Укупан број микростања доступан класичном систему молекула (густина стања) износи

$$G(E, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \delta(E - H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) d\omega. \quad (7.35)$$

Он представља интеграл у фазном простору ограничен путем делта функције на тачке које припадају енергијској хиперповрши. У претходном поглављу смо објаснили порекло фактора $N!h^{3N}$ испред интеграла. Читав израз за број микростања требали би да поделимо са константом ΔE која има димензије енергије како би број микростања био бездимензионалан јер делта функција има димензије енергије (то се може разумети тако што делта функција представља правоугаоник који се сужава на енергијској оси, слика 2.2). ΔE не утиче на релативне вредности термодинамичких особина и нећемо је више спомињати.

Раније смо доказали да кретање ансамбла система молекула не мења коначну запремину у фазном простору тако да се $G(E, V, N)$ не мења са временом а последично ни ентропија. Ту се Гибсов прилаз разликује од Болцмановог јер трајекторија система у фазном простору понекад пролази кроз микростања која припадају мање вероватним макростањима. У тим макростањима је ентропија нижа тако да у Болцмановом прилазу ентропија може да флукутира током времена за разлику од ентропије у методу ансамбла. Стога је Гибсов прилаз ентропији ближи термодинамичкој дефиницији ентропије него Болцманов.

Пошто ни један систем није потпуно изолован, можемо да релаксирамо услов константне енергије тако да дозволимо да енергија која микростања могу имати буде ограничена у уском интервалу између $E - \Delta E$ и E ,

$$G(E, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{E-\Delta E \leq H \leq E} d\omega. \quad (7.36)$$

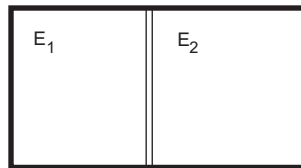
Вредност интервала енергије ΔE не игра никакву значајну улогу што ћемо касније и показати.

У случају система који има квантна стања, израз за број микростања износи

$$G(E, V, N) = \sum_i I(E, E_i), \quad (7.37)$$

где индикаторска функција селектира само она микростања система која имају енергију једнаку E .

Пример Посматрајмо изолован систем подељен на два подсистема раздвојена дијабатски зидом који се налазе у топлотној равнотежи. Показати да је ентропија адитивна величина за подсистеме.



Слика 7.4: Изоловани систем подељен дијатермалним зидом на два подсистема.

Решење: Микроканонски ансамбл има ограничење на укупну енергију система E али не и на енергије подсистема E_1 и E_2 . Због тога, укупан број микростања микроканонског

ансамбла $G(E)$ садржи сва микростања која имају различите вредности енергија подсистема која одговарају различитим виртуелним равнотежним макростањима система

$$G(E) = \int \int \delta(E - E_1 - E_2) G_1(E_1) G_2(E_2) dE_1 dE_2.$$

Заменимо број микростања са ентропијом

$$G(E) = \int \int \delta(E - E_1 - E_2) e^{\frac{S_1(E_1) + S_2(E_2)}{k}} dE_1 dE_2.$$

Применимо метод превојне тачке на овај интеграл јер је ентропија система максимална за равнотежне вредности енергија подсистема. Тејлоров развој функције $g(E_1, E_2) = \frac{S_1(E_1) + S_2(E_2)}{k}$ око максимума $(\tilde{E}_1, \tilde{E}_2)$ износи

$$g(E_1, E_2) = \frac{S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)}{k} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} (E_1 - \tilde{E}_1)^2 + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} (E_2 - \tilde{E}_2)^2 \right) + \dots$$

Нађимо други извод енергије по ентропији

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2 C_v},$$

где је C_v топлотни капацитет при константној запремини. Заменимо Тајлоров развој у израз за укупни број микростања система

$$G(E) \approx \frac{S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)}{k} \int \int \delta(E - E_1 - E_2) e^{-\frac{(E_1 - \tilde{E}_1)^2}{2kT^2 C_{v1}} - \frac{(E_2 - \tilde{E}_2)^2}{2kT^2 C_{v2}}} dE_1 dE_2.$$

Искористимо смене $E_1 - \tilde{E}_1 = E'_1$ и $E_2 - \tilde{E}_2 = E'_2$ у интегралима:

$$\begin{aligned} G(E) &\approx \frac{S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)}{k} \int \int \delta(E'_1 + E'_2) e^{-\frac{E'^2_1}{2kT^2 C_{v1}} - \frac{E'^2_2}{2kT^2 C_{v2}}} dE'_1 dE'_2 \\ G(E) &\approx \frac{S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)}{k} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{C_{v1} + C_{v2}}{2kT^2 C_{v1} C_{v2}} E'^2_1} dE'_1 \approx \frac{S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)}{k} \sqrt{\frac{2\pi kT^2 C_{v1} C_{v2}}{C_{v1} + C_{v2}}} \\ G(E) &\approx G_1(\tilde{E}_1) G_2(\tilde{E}_2) \sqrt{\frac{2\pi kT^2 C_{v1} C_{v2}}{C_{v1} + C_{v2}}}. \end{aligned}$$

Укупан број микростања у микроканонском ансамблу се разликује од броја микростања равнотежног стања (у коме подсистеми имају равнотежне вредности енергија) $G_1(\tilde{E}_1) G_2(\tilde{E}_2)$ за члан $\sqrt{\frac{2\pi kT^2 C_{v1} C_{v2}}{C_{v1} + C_{v2}}}$ у производу. Покажимо да је допринос тог члана јако мали тако што ћемо одредити ентропију система

$$S(E) = k \ln G(E) \approx S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2) + k \ln \sqrt{\frac{2\pi kT^2 C_{v1} C_{v2}}{C_{v1} + C_{v2}}}.$$

Топлотни капацитет и енергија система се скалирају линеарно са бројем молекула јер су екстензивне величине. Због тога се последњи члан скалира са бројем молекула као $\ln\sqrt{N}$. У термодинамичкој граници када $N \rightarrow \infty$, он много спорије расте од линеарних чланова по броју молекула $S_1(\tilde{E}_1)$ и $S_2(\tilde{E}_2)$ па се може занемарити. Зато је у термодинамичкој граници ентропија система адитивна по подсистемима, $S(E) = S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)$. У наредном одељку ћемо разматрати случај када је један подсистем много већи од другог. Тада ћемо ентропију већег подсистема $S_2(E - E_1)$ развити у Тејлоров ред по енергији мањег подсистема тако да добијемо расподелу енергија мањег подсистема.

Важна последица овог пример је да чак иако узмемо у разматрање више микростања него што их има у $G(E)$, тај вишак не мора да утиче на термодинамичке особине. Дефинишимо сада укупан број микростања система која имају енергију мању или једнаку E ,

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \theta(E - H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) d\omega \quad (7.38)$$

за класичне системе. Интеграл по фазном простору урачунава само тачке чија енергија је мања или једнака вредности E . За квантне системе важи

$$\Sigma(E, V, N) = \sum_i \theta(E - E_i). \quad (7.39)$$

Укупан број стања и густина стања су повезане међусобно

$$G(E, V, N) = \frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E}. \quad (7.40)$$

У термодинамичкој граници ће важити

$$S(E, V, N) = \ln \Sigma(E, V, N) \quad (7.41)$$

јер $\Sigma(E, V, N)$ не садржи много више стања од $G(E, V, N)$ (подсетимо се да у високодимензионалном простору скоро све тачке унутра сфере се налазе на њеној површини тако да је број тачака унутар сфере веома мали). Раније смо дозволили да енергија система не буде фиксирана него у интервалу $[E - \Delta E, E]$. Сада произилази да можемо узети сва микростања у опсегу енергија $[0, E]$. **Проблем одређивања основне термодинамичке једначине у ентропијској репрезентацији се своди на израчунавање $\Sigma(E, V, N)$ или $G(E, V, N)$.** Интензивне величине одређујемо користећи изводе ентропије по екстензивним величинама

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (7.42)$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad (7.43)$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (7.44)$$

Болцман је утемељење претпоставке да су сва микростања у микростатском ансамблу подједнако вероватна нашао у Луивиловој теореме и ергодичној претпоставци. Посматрајмо

две области у фазном простору од којих је друга настала после времена t из прве. Из Луивилове теореме следи да систем који се креће по трајекторији која пролази кроз обе области проводи исто време у обе области. Пошто је вероватноћа да се систем нађе у некој области пропорционална времену које систем проведе у тој области следи да **различите области на истој трајекторији имају исту вероватноћу да се систем нађе у њима што одговара претпоставци да је густина расподеле у микроканонском ансамблу униформна**

$$\rho_{NVE}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{\delta(E - H(\vec{r}^N, \vec{p}^N))}{N!h^{3N}G(E)}. \quad (7.45)$$

Средња вредност динамичке величине A у микроканонском ансамблу једнака је

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}G(E)} \int \delta(E - H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) A(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\omega. \quad (7.46)$$

Пошто се вредности макроскопске величине A не мењају у односу на пермутације координата (импулса) молекула, то ће сва микростања која одговарају равнотежном макростању имати исту вредност $\tilde{A}$. Трајекторија на површи константне енергије обилази и макростања која су мање вероватна а у којима величина A има друге вредности, што одговара флуктуацијама величине A . Те флуктуације можемо одредити тако што повежемо број микростања $G(E, A)$ које имају вредност A са њиховом ентропијом $S(E, A)$. Тада **густина расподеле величине A има приближну Гаусову расподелу**

$$P(E, A) = \frac{G(E, A)}{G(E, \tilde{A})} = e^{\frac{1}{k}(S(E, A) - S(E, \tilde{A}))} = e^{\frac{1}{k}(S(E, \tilde{A}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial A^2} (A - \tilde{A})^2 + \dots - S(E, \tilde{A}))} \approx e^{-\frac{1}{2k} \left| \frac{\partial^2 S}{\partial A^2} \right| (A - \tilde{A})^2}. \quad (7.47)$$

јако центрирану око средње вредности $\langle A \rangle = \tilde{A}$ јер се $\tilde{A}$ и стандардно одступање од средње вредности $\sqrt{\frac{k}{\left| \frac{\partial^2 S}{\partial A^2} \right|}}$ скалирају као N и $\sqrt{N}$ са бројем молекула.

Пример Одредити ентропију идеалног гаса молекула и показати да важи једначина стања идеалног гаса помоћу микроканонског ансамбла.

Решење: Хамилтонијан система за идеални гас молекула је $H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$. Укупан број микростања систем до енергије E износи

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \theta(E - H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) d\omega = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{H \leq E} d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{H \leq E} d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N. \end{aligned}$$

Услов интеграције $\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2 + \dots + \vec{p}_N^2 \leq 2mE$ одговара свим тачкама $3N$ димензионалне

лопте полупречника $R = \sqrt{2mE}$. Искористимо једначину 2.28 да добијемо

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} V_{3N}(\sqrt{2mE}) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2mE)^{\frac{3N}{2}}.$$

Подсетимо се да је $\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = \left(\frac{3N}{2} + 1\right)!$ и зато можемо применити Стирлингову апроксимацију како би нашли ентропију

$$S = k \ln \Sigma(E) = kN \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4m\pi}{3h^2} \frac{E}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2}kN.$$

Покажимо сада да се исти резултат добија у термодинамичкој граници и када се користи густина стања

$$G(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2m)^{\frac{3N}{2}} \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1} = \Sigma(E) \frac{3N}{2E}.$$

Тада је $k \ln G(E) = k \ln \Sigma(E) + k \ln(3N) - k \ln(2E)$. Први и друга два члана се скалирају са бројем молекула $\sim N$ и $\sim \ln N$. Када $N \rightarrow \infty$ важи $k \ln G(E) = k \ln \Sigma(E)$. Једначина стања се добија из извода ентропије по запремини

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{kN}{V}$$

што даје $PV = NkT$.

Пример Одредити топлотни капацитет по константној запремини за систем фиксираних атома са два електронска стања чији је размак ε помоћу микроканонског ансамбла.

Решење: Потребно је да нађемо број микростања система $G(E)$ који одговара енергији E . Пошто се атоми не крећу, енергија се може распоредити само на електронска стања. Имамо $\frac{E}{\varepsilon}$ атома у побуђеном стању и $N - \frac{E}{\varepsilon}$ у основном стању. Број микростања који одговарају избору $\frac{E}{\varepsilon}$ атома од N је једнак биномном коефицијенту

$$G(E) = \frac{N!}{\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)! \left(N - \frac{E}{\varepsilon}\right)!}.$$

Користећи Стирлингову апроксимацију налазимо да је ентропија једнака

$$S = \ln G(E) = -kN \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) + \frac{kE}{\varepsilon} \ln \left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1 \right).$$

Једначина стања износи

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{k}{\varepsilon} \ln \left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1 \right).$$

Из ње налазимо енергију система и топлотни капацитет

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

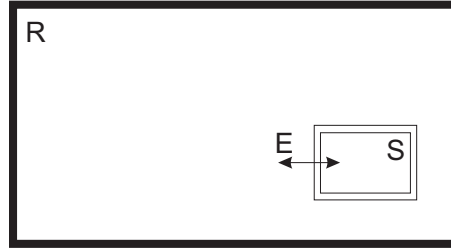
$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = -k\beta^2 \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{Nk\beta^2 \varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon}}{(1 + e^{\beta\varepsilon})^2}.$$

7.5 Канонски ансамбл

Лежандрове трансформације основне термодинамичке једначине у ентропијској репрезентацији су погодне за описивање макростања система који интерагује са резервоаром. Слично томе, у статистичкој термодинамици можемо уместо микроканонског ансамбла разматрати друге ансамбле који одговарају различитим репрезентацијама макростања у зависности од макроскопских граничних услова. Зато није изненађујуће да су **Лежандрове трансформације ентропије повезане са осталим ансамблима као што је ентропија повезана са микроканонским ансамблом.**

У микроканонском ансамблу све екстензивне величине које описују макростање имају тачно одређене вредности. Када систем интерагује са резервоаром, једна или више екстензивних величина може да се размењује између система и резервоара и зато оне више нису константне него флукутирају док су њихове коњуговане интензивне величине константне у систему.

Слика 7.5: Систем који размењује енергију са резервоаром.



Размотримо сада случај када систем S размењује енергију са резервоаром R , слика 7.5. Глобални (заједнички) систем је изолован са укупном енергијом E и стога можемо применити микроканонски ансамбл на њега. Интересује нас средња вредност динамичке величине $A^{(S)}$ која је дефинисана на фазном простору система:

$$\langle A^{(S)} \rangle = \frac{1}{G(E)} \int \int A^{(S)} \delta(H^{(S)} + H^{(R)} - E) \frac{d\omega^{(S)}}{N^{(S)}! h^{3N^{(S)}}} \frac{d\omega^{(R)}}{N^{(R)}! h^{3N^{(R)}}}, \quad (7.48)$$

где је $G(E)$ број макростања глобалног система. Преуредимо аргумент делта функције и раздвојимо интеграл по фазном простору система и резервоара

$$\langle A^{(S)} \rangle = \frac{1}{G(E)} \int A^{(S)} \frac{d\omega^{(S)}}{N^{(S)}! h^{3N^{(S)}}} \int \delta(H^{(R)} - (E - H^{(S)})) \frac{d\omega^{(R)}}{N^{(R)}! h^{3N^{(R)}}}. \quad (7.49)$$

Интеграл по фазном простору резервоара одговара броју стања резервоара са енергијом $E - H^{(S)}$,

$$G^{(R)}(E - H^{(S)}) = e^{\frac{S^{(R)}(E - H^{(S)})}{k}}. \quad (7.50)$$

Развијмо у Тејлоров ред ентропију резервоара око енергије E

$$S^{(R)}(E - H^{(S)}) = S^{(R)}(E) - \frac{\partial S^{(R)}}{\partial E} H^{(S)} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S^{(R)}}{\partial E^2} (H^{(S)})^2 + \dots \quad (7.51)$$

Три прва члана у развоју се скалирају са бројем молекула као $N^{(R)}$, $N^{(S)}$ и $\frac{(N^{(S)})^2}{N^{(R)}}$. Пошто је $N^{(R)} \gg N^{(S)}$, трећи и сви виши чланови се стога могу занемарити. Користећи $\frac{\partial S^{(R)}}{\partial E} = \frac{1}{T}$ добијамо израз за средњу вредност величине A само по фазном простору система

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q} \int A e^{-\frac{H}{kT}} \frac{d\omega}{N!h^{3N}}, \quad (7.52)$$

где смо склонили изнаке S за систем. Често се $\frac{1}{kT}$ замењује са β . Болцманов фактор $e^{-\frac{H}{kT}}$ одговара густини расподеле која се назива канонски ансамбл

$$\rho_{NVT}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{e^{-\frac{H}{kT}}}{Q N!h^{3N}}. \quad (7.53)$$

Q се назива партициона функција канонског ансамбла и она нормализује Болцманов фактор на јединицу

$$Q = \int e^{-\frac{H}{kT}} \frac{d\omega}{N!h^{3N}}. \quad (7.54)$$

Партициона функција представља број микростања која су доступна систему у канонском ансамблу. Тај број микростања је већи него у микроканонском ансамблу јер је интеграл по читавом фазном простору без ограничења на енергије микростања. Зато канонски ансамбл представља колекцију микроканонских ансамбала са различитим енергијама.

Трансформишимо партициону функцију тако што интеграл по фазном простору заменимо са интегралом по енергијама система

$$Q = \int e^{-\frac{H}{kT}} \frac{d\omega}{N!h^{3N}} = \int dE \int \delta(H - E) e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\omega}{N!h^{3N}} = \int G(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE. \quad (7.55)$$

У том случају густина расподеле енергије система износи

$$\rho_{NVT}(E) = \frac{G(E) e^{-\frac{E}{kT}}}{Q}. \quad (7.56)$$

За квантне системе важе аналогне формуле као за класичне системе. Вероватноћа да се систем нађе у i -том вишечестичном микростању са енергијом E_i износи

$$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q}, \quad (7.57)$$

где је партициона функција

$$Q = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (7.58)$$

Размотримо производ $G(E)e^{-\frac{E}{kT}}$ који се појављује у густини расподеле и партиционој функцији. Густина микростања $G(E)$ расте са енергијом а Болцманов фактор експоненцијално опада са енергијом. Производ те две функције је функција која је јако центрирана око равнотежне вредности енергије $\tilde{E}$. Искористимо то да партициону функцију повежемо са Лежандровом трансформацијом ентропије. Густину микростања у изразу за партициону функцију (једначина 7.55) заменимо са ентропијом,

$$Q = \int e^{\frac{TS(E)-E}{kT}} dE. \quad (7.59)$$

Сада можемо да применимо метод превојне тачке. Максимум функције у експоненту, $\frac{TS(E)-E}{kT}$, се налази из једначине $\frac{dS(E)}{dE} = \frac{1}{T}$ и односи се на равнотежну вредност енергије $E = \tilde{E}$. Ако узмемо само први члан у методу превојне тачке, можемо апроксимирати партициону функцију $Q \approx e^{\frac{TS(\tilde{E})-\tilde{E}}{kT}} = e^{-\frac{F}{kT}}$. Чланове које смо занемарили у развоју функције у експоненту спорије расту са повећањем броја молекула од првог члана. Тада је Лежандрова трансформација ентропије једнака

$$S \left[\frac{1}{T} \right] = -\frac{F(N, V, T)}{T} = k \ln Q. \quad (7.60)$$

Одређивање основне термодинамичке једначине у Хелмохоцовой репрезентацији се своди на рачунање партиционе функције за канонски ансамбл. Притисак, хемијски потенцијал или ентропију налазимо помоћу првог извода Хелмхолцовог потенцијала по запремини, броју молекула или температуре.

Ако искористимо и квадратни члан по енергији у развоју функције $\frac{TS(E)-E}{kT}$ (линеарни члан је једнак нули због максимума функције) налазимо да густина расподеле енергије система има апроксимативно Гаусову расподелу са средњом вредношћу $\langle E \rangle = \tilde{E}$. Стандардно одступање те расподеле се скалира са бројем честица као $\sqrt{N}$. То значи да **не доприносе сва микростања подједнако густини расподеле енергије, него највише доприносе она која имају енергију једнаку или су и близини средње вредности $\langle E \rangle$ јер остала микростања имају занемарљиву вероватноћу.** У термодинамичкој граници када стандардно одступање енергије постане занемарљиво у односу на средњу вредност енергије, средња вредност у канонском ансамблу се изједначује са средњом вредношћу у микроканонском ансамблу система који има енергију $\langle E \rangle$.

Одредимо изразе за средњу вредност енергије и њену варијансу користећи партициону функцију. Средња вредност енергије једнака је термодинамичкој вредности енергије

$$\tilde{E} = \langle E \rangle = \langle H \rangle = \frac{1}{Q} \int H e^{-\beta H} \frac{d\omega}{N! h^{3N}} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}. \quad (7.61)$$

Средња вредност квадрата хамилтонијана једнака је

$$\langle E^2 \rangle = \langle H^2 \rangle = \frac{1}{Q} \int H^2 e^{-\beta H} \frac{d\omega}{N! h^{3N}} = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V}. \quad (7.62)$$

Варијанса расподеле енергије у канонском ансамблу је повезана са топлотним капацитетом по констатној запремини,

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 C_v. \quad (7.63)$$

Што је већа температура резервоара, то је већа и варијанса енергије односно систем може да се нађе у микростањима чија енергија се налази у већем опсегу вредности енергија.

Термодинамички системи се обично састоје из истоветних подсистема (делова) које могу бити појединачне честице, колективно кретања честица или неки други ентитети. Идеални системи су системи у којима је енергија једнака збиру енергија подсистема што значи да не постоји (или се може занемарити) интеракција између подсистема. Канонски ансамбл има огромну предност у односу на микроканонски ансамбл у вези одређивања термодинамичких особина идеалних система. **За разлику од микроканонског ансамбла где је потребно применити глобални услов енергије за све степене слободе одједном, примена канонског ансамбла на идеалне системе се своди на разматрање подсистема са само неколико степени слободе.**

Размотримо сада случај идеалног гаса молекула од којих сваки има по три степена слободе. Тада је хамилтонијан система једнак $H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N h_i(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$, где је $h_i(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$ хамилтонијан за један молекул. Пошто је збир чланова у експоненту једнак производу експонената тих чланова, налазимо

$$Q = \int e^{-\beta H} \frac{d\omega}{N! h^{3N}} = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N h_i(\vec{r}_i, \vec{p}_i)} \frac{d\omega}{h^{3N}} = \frac{1}{N!} \left(\prod_{i=1}^N \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h_i(\vec{r}_i, \vec{p}_i)} d^3 r_i d^3 p_i \right) = \frac{q^N}{N!}. \quad (7.64)$$

Партициона функција за један молекул износи

$$q = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h(\vec{r}, \vec{p})} d^3 r d^3 p. \quad (7.65)$$

За квантне идеалне системе, енергија микростања једнака је $E(j_1, j_2, \dots, j_N) = \varepsilon_{1j_1} + \varepsilon_{1j_2} + \dots \varepsilon_{1j_N}$, где су j_n и ε_{ij_n} квантни број и енергија i -тог подсистема. У случају када подсистеме можемо разликовати (на пример, атоми у чворовима кристалне решетке)

$$Q = \sum_{j_1} \sum_{j_2} \dots \sum_{j_N} e^{-\beta E(j_1, j_2, \dots, j_N)} = \sum_{j_1} \sum_{j_2} \dots \sum_{j_N} e^{-\beta(\varepsilon_{1j_1} + \varepsilon_{1j_2} + \dots \varepsilon_{1j_N})} = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{j_n} e^{-\beta \varepsilon_{ij_n}} \right) = q^N, \quad (7.66)$$

где је q партициона функција једног подсистема,

$$q = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}. \quad (7.67)$$

У случају система идентичних честица, индекси који означавају вишечестична квантна стања су бројеви заузетости једночестичних стања из којих су та стања формирана. Бројеви заузетости нису независни и стога није једноставно применити канонски ансамбл на идеални гас идентичних честица. Видећемо да у великом канонском ансамблу тај проблем можемо лако решити. Изузатак је случај недегенерисаног гаса за који знамо да важи

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (7.68)$$

без обзира да ли су честице фермиони или бозони. Одложимо израчунавање партиционе функције идентичних честица за случај великог канонског ансамбла.

Пример Одредити Хелмхолцов потенцијал и једначину стања идеалног гаса молекула.

Решење: Хамилтонијан система једнак је $H = \sum_{i=1}^N h_i$, $h_i = \frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m}$. Партициона функција за један молекул износи

$$q = \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{\beta(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}} dp_x \right)^3 = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Канонска партициона функција за читав систем молекула добија се из партиционе функције за један молекул

$$Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}.$$

Применом Стирлингове апроксимације налазимо Хелмхолцов потенцијал

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Q = -\frac{N}{\beta} \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) - \frac{N}{\beta} = -kTN \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} kTN \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) - kTN$$

а из њега и једначину стања идеалног гаса молекула

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

Пример Одредити топлотни капацитет при константној запремини за систем фиксираних атома са два електронска стања чији је размак ε помоћу канонског ансамбла.

Решење: Партициона функција за једна атом износи $q = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$ а за систем атома једнака је

$$Q = q^N = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^N.$$

Није потребно дељење броја микростања са $N!$ јер су атоми фиксирани и не могу размењивати координате. Енергија система и топлотни капацитет су

$$E = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\beta\varepsilon}},$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = -k\beta^2 \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{Nk\beta^2 \varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon}}{(1 + e^{\beta\varepsilon})^2}.$$

7.6 Велики канонски ансамбл

Гибс је ансамбле који имају константан број молекула звао *petit ensembles*, а ансамбле који немају ограничење на укупан број молекула *grand ensembles*. Досад смо разматрали само ансамбле који не могу мењати број молекула. Размотримо сада систем S константне

запремине који размењује са резервоаром R честице и енергију. Услед тога, број молекула и енергија система могу узимати различите вредности. Глобални систем (систем и резервоар) је изолован тако да вредност енергије E и броја молекула N у њему очувана. Број микростања глобалног система је $G(E)$. Средња вредност величине $A^{(S)}$ дефинисана само у фазном простору система износи

$$\langle A^{(S)} \rangle = \frac{1}{G(E)} \sum_{N^{(S)}=0}^{\infty} \int \int A^{(S)} \delta(H^{(S)} + H^{(R)} - E) \delta_{N(N^{(S)}+N^{(R)})} \frac{d\omega^{(S)}}{N^{(S)}!h^{3N^{(S)}}} \frac{d\omega^{(R)}}{N^{(R)}!h^{3N^{(R)}}}. \quad (7.69)$$

Сума по броју молекула система се појављује у изразу за средњу вредност јер величина $A^{(S)}$ зависи од броја молекула. Кронекер делта обезбеђује констатну вредност збира броја молекула система и резервоара. Нађимо број стања резервоара тако што ћемо интеграл по фазном простору резервоара претворити у број микростања резервоара, а затим изразимо тај број микростања преко ентропије резервоара, слично као што смо радили у случају канонског ансамбла

$$\langle A^{(S)} \rangle = \frac{1}{G(E)} \sum_{N^{(S)}=0}^{\infty} \int A^{(S)} \frac{d\omega^{(S)}}{N^{(S)}!h^{3N^{(S)}}} \int \delta(H^{(R)} - (E - H^{(S)})) \delta_{(N-N^{(S)})N^{(R)}} \frac{d\omega^{(R)}}{N^{(R)}!h^{3N^{(R)}}}, \quad (7.70)$$

$$\langle A^{(S)} \rangle = \frac{1}{G(E)} \sum_{N^{(S)}=0}^{\infty} \int A^{(S)} G^{(R)}(E - H^{(S)}, N - N^{(S)}) \frac{d\omega^{(S)}}{N^{(S)}!h^{3N^{(S)}}}, \quad (7.71)$$

$$\langle A^{(S)} \rangle = \frac{1}{G(E)} \sum_{N^{(S)}=0}^{\infty} \int A^{(S)} e^{\frac{S^{(R)}(E-H^{(S)}, N-N^{(S)})}{k}} \frac{d\omega^{(S)}}{N^{(S)}!h^{3N^{(S)}}}. \quad (7.72)$$

Развијмо у Тејлоров ред ентропију резервоара

$$\begin{aligned} S^{(R)}(E - H^{(S)}, N - N^{(S)}) &= S^{(R)}(E, N) - \frac{\partial S^{(R)}}{\partial E} H^{(S)} - \frac{\partial S^{(R)}}{\partial N} N^{(S)} \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S^{(R)}}{\partial E^2} (H^{(S)})^2 + 2 \frac{\partial^2 S^{(R)}}{\partial E \partial N} H^{(S)} N^{(S)} + \frac{\partial^2 S^{(R)}}{\partial N^2} (N^{(S)})^2 \right) + \dots \end{aligned} \quad (7.73)$$

Као и у случају канонског ансамбла, можемо одбацити све друге и више термодинамичке изводе. Заменом $\frac{\partial S^{(R)}}{\partial E} = \frac{1}{T}$ $\frac{\partial S^{(R)}}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$ у израз 7.72 добијамо средњу вредност по великом канонском ансамблу

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int A e^{-\frac{(H-\mu N)}{kT}} \frac{d\omega}{N!h^{3N}} \quad (7.74)$$

где смо изоставили ознаке S за систем. Приметимо да за сваку вредност броја молекула имамо различит интеграл по фазном простору. Овај израз дефинише нови ансамбл са густином расподеле

$$\rho_{\mu VT}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, N) = \frac{e^{-\frac{(H-\mu N)}{kT}}}{\Xi N!h^{3N}}. \quad (7.75)$$

У великом канонском ансамблу густина расподеле зависи и од броја молекула поред координата фазног простора. Треба приметити да је величина N која се појављује

у густини расподеле вредност случајне промењиве броја молекула (обично смо користили ознаку N за термодинамичку вредност броја молекула). Зато, на пример, не постоји извод N по притиску $\partial N/\partial P$ док за термодинамичку вредност броја молекула он наравно постоји. Партициона функција великог канонског ансамбла има облик

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \int e^{-\frac{(H-\mu N)}{kT}} \frac{d\omega}{N!h^{3N}}. \quad (7.76)$$

Интеграл по фазном простору у партиционој функцији можемо заменити са интегралом по енергијама система

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \int e^{-\frac{(H-\mu N)}{kT}} \frac{d\omega}{N!h^{3N}} = \sum_{N=0}^{\infty} \int dE \int \delta(H-E) e^{-\frac{(E-\mu N)}{kT}} \frac{d\omega}{N!h^{3N}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \int G(E) e^{-\frac{(E-\mu N)}{kT}} dE \end{aligned} \quad (7.77)$$

Из овог израза следи да је густина расподеле енергије и броја молекула у систему

$$\rho_{\mu VT}(E, N) = \frac{G(E) e^{-\frac{(E-\mu N)}{kT}}}{\Xi} \quad (7.78)$$

За квантне систем, вероватноћа да се систем нађе у i -том N -честичном микростању и има број молекула једнак N износи

$$P(E_i, N) = \frac{e^{-\frac{E_i - \mu N}{kT}}}{\Xi}, \quad (7.79)$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{-\frac{E_i - \mu N}{kT}} \quad (7.80)$$

Заменимо $G(E)$ са ентропијом у изразима за партициону функцију и густину расподеле тако да добијемо члан

$$e^{\frac{TS(E) - E + \mu N}{kT}} \quad (7.81)$$

На њега можемо применити метод превојне тачке како би нашли Лежандрову трансформацију ентропије са којом је партициона функција повезана. Први члан у развоју који одговара максимуму даје

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \int e^{\frac{TS(E) - E + \mu N}{kT}} dE \approx e^{\frac{TS(\tilde{E}) - \tilde{E} + \mu \tilde{N}}{kT}} = e^{-\frac{\Omega}{kT}}, \quad (7.82)$$

$$S \left[\frac{1}{T}, \frac{\mu}{T} \right] = -\frac{\Omega}{T} = k \ln \Xi. \quad (7.83)$$

Овде су $\tilde{E}$ и $\tilde{N}$ равнотежне вредности енергије и броја молекула у систему. **Велики канонски потенцијал се одређује из партиционе функције великог канонског ансамбла.** Када је он израчунат, средњи број молекула, притисак или ентропија се могу одредити као његови изводи по хемијском потенцијалу, запремини или температури.

Слично као у канонском ансамблу, ако укључимо квадратни члан по енергији и броју молекула у развоју израза 7.81, налазимо да густина расподеле енергије и броја молекула

одговара Гаусовој расподели. Пошто се стандардна одступања енергије и броја молекула скалирају са бројем молекула као $\sqrt{N}$ то значи да је **сва вероватноћа концентрисана око микростања које имају енергију $\tilde{E} = \langle E \rangle$ и број молекула $\tilde{N} = \langle N \rangle$** .

Средње вредности енергије и броја молекула у великом канонском ансамблу се могу одредити из партиционе функције

$$\tilde{E} = \langle E \rangle = \langle H \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int H e^{-\beta(H-\mu N)} \frac{d\omega}{N!h^{3N}} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\beta, \mu, V} \quad (7.84)$$

$$\tilde{N} = \langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int N e^{-\beta(H-\mu N)} \frac{d\omega}{N!h^{3N}} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)} \right)_{\beta, V} \quad (7.85)$$

Варијанса и коваријанса мултиваријатне расподеле енергије и броја молекула износе

$$\langle (\delta H)^2 \rangle = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{\beta, \mu, V} = \left(\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} \right)_{\beta, \mu, V} \quad (7.86)$$

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial (\beta \mu)} \right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)^2} \right)_{\beta, V} \quad (7.87)$$

$$\langle \delta H \delta N \rangle = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial (\beta \mu)} \right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta \partial (\beta \mu)} \right)_V. \quad (7.88)$$

Термодинамичке изводи који се појављују у овим формулама могу се редукovati на три најчешће коришћена извода. Покажимо на примеру варијансе броја честица како се то изводи. Пошто се извод врши по константној вредности β , онда β може да изађе из извода

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T, V} = kTV \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \quad (7.89)$$

где је $n = \langle N \rangle / V$ честична густина. Овај термодинамички извод налазимо из једнакости

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{T, \langle N \rangle} = - \frac{\left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T, \langle N \rangle}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, \langle N \rangle}} = - \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T, \langle N \rangle} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T, \langle N \rangle} = n \kappa_T \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T, \langle N \rangle}. \quad (7.90)$$

Користећи Гибс-Дијемову једначину 4.18 добијамо извод притиска по хемијском потенцијалу

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T, \langle N \rangle} = \frac{\langle N \rangle}{V} = n. \quad (7.91)$$

Његовом заменом у једначину 7.90 следи

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{T, \langle N \rangle} = n^2 \kappa_T, \quad (7.92)$$

а из ове релације произилази да је изотермска компресибилност повезана са флуктуацијама броја молекула у систему

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = kTV n^2 \kappa_T = \frac{kT \langle N \rangle^2 \kappa_T}{V}. \quad (7.93)$$

Често се у изразима користи величина $\lambda = e^{\beta\mu}$ која се назива активност (неки истраживачи је називају фугасност). Тада је, на пример $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N \lambda^N$, где је Q_N канонска партициона функција за N молекула и средњи број молекула у систему износи

$$\langle N \rangle = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{\beta, V} \quad (7.94)$$

јер је

$$\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} = \frac{\partial \lambda}{\partial(\beta\mu)} \frac{\partial}{\partial \lambda} = e^{\beta\mu} \frac{\partial}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda}. \quad (7.95)$$

Термодинамичке особине које се израчунавају помоћу великог канонског ансамбла добијају се као функције од μ (или λ), T и V . Обично желимо да нађемо особине које зависе од $\langle N \rangle$ а не од μ . Због тога нам је потребна једначина $\langle N \rangle = \langle N \rangle(T, V, \mu)$, а из ње инверзијом добијамо $\mu = \mu(\langle N \rangle, T, V)$. Заменом хемијског потенцијала бројем молекула у жељеним особинама долазимо до њихове зависности од $\langle N \rangle$, T и V .

Пример Наћи велики канонски потенцијал за идеални гас молекула и показати да важи једначина идеалног гаса.

Решење: Партициона функција великог канонског ансамбла једнака је

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N \lambda^N = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N \frac{q^N}{N!} = e^{\lambda q}.$$

Средњи број молекула се одређује из партиционе функције

$$\langle N \rangle = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{\beta, V} = \lambda q.$$

Велики канонски потенцијал износи

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi = -\frac{\lambda q}{\beta} = -\frac{\langle N \rangle}{\beta}.$$

Пошто је из термодинамике $\Omega = -PV$, следи $PV = \langle N \rangle kT$.

Пример Одредити топлотни капацитет по константној запремини за систем фиксираних атома са два електронска стања чији је размак ε помоћу великог канонског ансамбла.

Решење: Канонска партициона функција за једна атом износи $q = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$. Партициона функција за велики канонски ансамбл једнака је

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} q^N = \sum_{N=0}^{\infty} (qe^{\beta\mu})^N = \frac{1}{1 - qe^{\beta\mu}}.$$

Број атома у систему износи

$$\langle N \rangle = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta, V} = \frac{q e^{\beta \mu}}{1 - q e^{\beta \mu}}.$$

Енергија и топлотни капацитет једнаки су

$$E = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu, V} = \frac{\varepsilon e^{-\beta \varepsilon} e^{\beta \mu}}{1 - q e^{\beta \mu}} = \frac{\langle N \rangle \varepsilon}{1 + e^{\beta \varepsilon}},$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, \langle N \rangle} = -k \beta^2 \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{V, \langle N \rangle} = \frac{\langle N \rangle k \beta^2 \varepsilon^2 e^{\beta \varepsilon}}{(1 + e^{\beta \varepsilon})^2}.$$

Размотримо сада како да применимо велики канонски ансамбл на идеални систем идентичних честица. Подсетимо се да број честица у i -том једночестичном стању са енергијом ε_i представља број заузатости тог стања, n_i . Једно микростање је одређено бројевима $(n_1, n_2, \dots)$. За идеалне системе важе услови $N = \sum_i n_i$ и $E = \sum_i \varepsilon_i n_i$. Када смо примењивали метод највероватније расподеле груписали смо g_i једночестичних стања у ћелије. Овде нећемо разматрати ћелије него дегенерацију $g\{n_i\}$ нивоа $E\{n_i\}$

$$g\{n_i\} = \begin{cases} 1 & \text{за бозоне и фермионе} \\ \frac{1}{N!} \left(\frac{N!}{\prod_i n_i!} \right) & \text{за болцоне} \end{cases}$$

Канонска партициона функција се лако може израчунати за болцоне користећи израз за развој мултинома

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ (\sum_i n_i = N)}} g\{n_i\} e^{-\beta E\{n_i\}} = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ (\sum_i n_i = N)}} \frac{1}{N!} \left(\frac{N!}{\prod_i n_i!} \right) e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i} \\ &= \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ (\sum_i n_i = N)}} \left(\frac{e^{-\beta n_1 \varepsilon_1}}{n_1!} \frac{e^{-\beta n_2 \varepsilon_2}}{n_2!} \dots \right) = \frac{1}{N!} (e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + \dots)^N = \frac{q^N}{N}. \end{aligned} \tag{7.96}$$

За идентичне честице дегенерација је једнака јединици и не можемо применити израз за развој мултинома како би израчунали канонску партициону функцију. Веза између бројева заузатости услед услова $N = \sum_i n_i$ се може превазићи у великом канонском ансамблу. Његова

За бозоне нема тог ограничење ($n_{kmax} = \infty$),

$$\Xi_{BA} = \prod_k \left(1 + \lambda e^{-\beta\epsilon} + (\lambda e^{-\beta\epsilon})^2 + \dots \right) = \prod_k \frac{1}{1 - \lambda e^{-\beta\epsilon_k}}, \quad (7.102)$$

овде смо сабрали геометријски ред. Сума конвергира за $|\lambda e^{-\beta\epsilon_k}| < 1$, тј. $|\lambda| |e^{-\beta\epsilon_k}| < 1$, $\mu \leq 0$. Хемијски потенцијал бозона је увек ненегативан док за хемијски потенцијал фермиона нема таквог ограничења, слика 7.6. Обе партиционе функције се могу представити једним изразом

$$\Xi_{FD/BA} = \prod_k (1 \pm \lambda e^{-\beta\epsilon})^{\pm 1}. \quad (7.103)$$

Из логаритма партиционе функције

$$\ln \Xi_{FD/BA} = \pm \sum_k \ln (1 \pm \lambda e^{-\beta\epsilon}) \quad (7.104)$$

налазимо **средњи број честица**

$$\begin{aligned} \tilde{N}_{FD/BA} = \langle N \rangle_{FD/BA} &= \sum_k \langle n_k \rangle_{FD/BA} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)} \right)_{\beta, V} \\ &= \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{\beta, V} = \sum_k \frac{\pm \lambda (\pm e^{-\beta\epsilon_k})}{1 \pm \lambda e^{-\beta\epsilon_k}} = \sum_k \frac{\lambda e^{-\beta\epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta\epsilon_k}} \end{aligned} \quad (7.105)$$

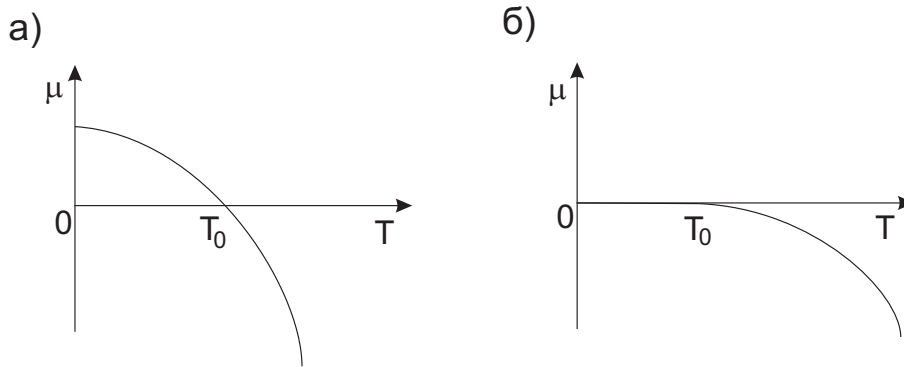
и средњу заузетост једночестичног стања

$$\langle n_k \rangle_{FD/BA} = \frac{\lambda e^{-\beta\epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta\epsilon_k}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1}, \quad (7.106)$$

где горњи знак одговара Ферми-Дираковој статистици а доњи Бозе-Ајнштајновој статистици.

Ово је исти резултат као што смо добили помоћу метода највероватније расподеле. **Највероватнија и средња заузетост једночестичног стања су истоветне.**

Слика 7.6: Зависност хемијског потенцијала од температуре за а) фермионе и б) бозоне.



За идеалне системе **укупна енергија** једнака је збиру енергија честица

$$E = \langle E \rangle_{FD/BA} = \sum_k \langle n_k \rangle_{FD/BA} \epsilon_k = \sum_k \frac{\lambda \epsilon_k e^{-\beta\epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta\epsilon_k}} \quad (7.107)$$

Израз за **притисак** добијамо користећи формулу за велики канонски потенцијал $\Omega = -PV = -kT \ln \Xi$,

$$P_{FD/BA} = \pm \frac{kT}{V} \sum_k \ln (1 \pm \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}). \quad (7.108)$$

Болцманова статистика произилази из Бозе-Ајнштајнове и Ферми-Диракове статистике када је $\lambda \ll 1$, тј. $\mu \ll 0$,

$$\langle n_k \rangle_B = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} e^{\beta \varepsilon_k} \pm 1} \approx \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}. \quad (7.109)$$

Може се показати да је услов $\mu \ll 0$ еквивалентан услову $\frac{V}{\langle N \rangle} \gg \lambda_T^3$, где је $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$ де Бројева топлотна таласна дужина. Дакле, услов да неки гас буде недегенерисан је да запремина по честици буде много већа од куба де Бројеве топлотне таласне дужине која представља опсег на коме честица може кватно да интерагује са другом честицом. Примери два јако дегенерисана система честица:

$$\frac{\langle N \rangle \lambda_T^3}{V} \approx \begin{cases} 4800 & \text{на } T = 300 \text{ K за електронски гас у металима} \\ 3400 & \text{на } T = 3 \text{ K за } {}^4\text{He} \end{cases}$$

7.7 NPT ансамбл

Када је систем у равнотежи са термостатом и баростатом, он има константан број молекула и температуру и притисак чије су вредности наметнуте резервоаром. Извођење густине расподеле NPT ансамбла прати извођења за канонски и велики канонски ансамбл. Дакле, потребно је размотрити средњу вредност по ансамблу величине $A^{(S)}$ за изоловани глобални систем који се састоји од система и резервоара

$$\langle A^{(S)} \rangle = \frac{1}{G(E)} \int \int \int \int A^{(S)} \delta(H^{(S)} + H^{(R)} - E) \delta(V^{(S)} + V^{(R)} - V) \frac{d\omega^{(S)} dV^{(S)}}{N^{(S)}! h^{3N^{(S)}}} \frac{d\omega^{(R)} dV^{(R)}}{N^{(R)}! h^{3N^{(R)}}}. \quad (7.110)$$

Хамилтонијан система имплицитно зависи од запремине система јер се молекули налазе у систему коначне запремине. "Маргинализацијом" густине расподеле за резервоар добијамо број стања резервоара који је повезан са ентропијом резервоара. Ентропију развијамо у Тејлоров ред

$$\begin{aligned} S^{(R)}(E - H^{(S)}, V - V^{(S)}) &= S^{(R)}(E, V) - \frac{\partial S^{(R)}}{\partial E} H^{(S)} - \frac{\partial S^{(R)}}{\partial V} V^{(S)} \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S^{(R)}}{\partial E^2} (H^{(S)})^2 + 2 \frac{\partial^2 S^{(R)}}{\partial E \partial V} H^{(S)} V^{(S)} + \frac{\partial^2 S^{(R)}}{\partial V^2} (V^{(S)})^2 \right) + \dots \end{aligned} \quad (7.111)$$

и довољно је задржати само чланове до првог извода. Заменом $\frac{\partial S^{(R)}}{\partial E} = \frac{1}{T}$, $\frac{\partial S^{(R)}}{\partial V} = \frac{P}{T}$ налазимо средњу вредност динамичке величине A у NPT ансамблу

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Delta} \int \int A e^{-\frac{H+PV}{kT}} \frac{d\omega dV}{N! h^{3N}} \quad (7.112)$$

где смо изоставили ознаке S за систем. Средња вредност одговара густини расподеле

$$\rho_{NPT}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, V) = \frac{e^{-\frac{H+PV}{kT}}}{\Delta N! h^{3N}}. \quad (7.113)$$

Густина расподеле NPT ансамбла је дефинисана на читавом фазном простору и за различите вредности запремине система. Партициона функција износи

$$\Delta = \int \int e^{-\frac{H+PV}{kT}} \frac{d\omega dV}{N! h^{3N}}. \quad (7.114)$$

Напоменимо да партициона функција (и густина расподеле последично) има димензије запремине због интеграције по запремини. Стога их је потребно поделити са константом Δ_V која има димензије запремине. Та константа неће утицати на релативне термодинамичке вредности (као и константа Δ_E коју смо раније спомињали) те је нећемо користити.

Партициону функцију можемо трансформисати тако да се уместо интеграла по фазном простору претвори у интеграл по енергијама система

$$\Delta = \int \int e^{-\frac{H+PV}{kT}} \frac{d\omega dV}{N! h^{3N}} = \int \int dE \int \delta(H - E) e^{-\frac{H+PV}{kT}} \frac{d\omega dV}{N! h^{3N}} = \int \int G(E) e^{-\frac{E+PV}{kT}} dE dV \quad (7.115)$$

Стога је густина расподеле енергије E и запремине V система

$$\rho_{NPT}(E, V) = \frac{G(E) e^{-\frac{E+PV}{kT}}}{\Delta}. \quad (7.116)$$

За квантне систем, вероватноћа да се систем нађе у i -том стању и има запремину једнаку V износи

$$P(E_i, V) = \frac{e^{-\frac{E_i+PV}{kT}}}{\Delta}, \quad (7.117)$$

$$\Delta = \int \sum_i e^{-\frac{E_i+PV}{kT}} dV. \quad (7.118)$$

Заменом $G(E)$ са ентропијом у једначинама за густину расподеле и партициону функцију долазимо до функције

$$e^{-\frac{TS(E)-E-PV}{kT}} \quad (7.119)$$

на коју можемо применити метод превојне тачке. Ако искористимо само први члан у Тејлоровом развоју који одговара максимуму, партициона функција постаје

$$\Delta = \int \int G(E) e^{-\frac{E+PV}{kT}} dE dV \approx e^{-\frac{TS(\tilde{E})-\tilde{E}-P\tilde{V}}{kT}} = e^{-\frac{G}{kT}}. \quad (7.120)$$

$\tilde{E}$ и $\tilde{V}$ су равнотежне вредности енергије и запремине система. Партициона функција је повезана са Лежандровом трансформацијом ентропије

$$S \left[\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right] = -\frac{G}{T} = k \ln \Delta, \quad (7.121)$$

која укључује Гибсов потенцијал. Ентропија, запремина или хемијски потенцијал се добијају као изводи Гибсовог потенцијала по температури, притиску или броју молекула.

Ако у Тејлоровом развоју задржимо и квадратне чланове по енергији и запремини налазимо да расподела енергије и запремине система има апроксимативно Гаусову расподелу. Сва густина расподеле је концентрисана око вредности $\tilde{E} = \langle E \rangle$ и $\tilde{V} = \langle V \rangle$, што омогућава да средње вредности по NPT ансамблу буду једнаке вредностима у осталим ансамблима у термодинамичкој граници.

Средње вредности енергије и запремине у NPT ансамблу као у њихове варијансе и коваријансе дате различитим изводима партиционе функције

$$\tilde{E} = \langle E \rangle = \langle H \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \beta} \right)_{\beta, P, N} \quad (7.122)$$

$$\tilde{V} = \langle V \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial (\beta P)} \right)_{\beta, N} \quad (7.123)$$

$$\langle (\delta H)^2 \rangle = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{\beta, P, N} = \left(\frac{\partial^2 \ln \Delta}{\partial \beta^2} \right)_{\beta, P, N} \quad (7.124)$$

$$\langle (\delta V)^2 \rangle = - \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial (\beta P)} \right)_{\beta, N} = \left(\frac{\partial^2 \ln \Delta}{\partial (\beta P)^2} \right)_{\beta, N} \quad (7.125)$$

$$\langle \delta H \delta N \rangle = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial (\beta P)} \right)_{\beta, N} = \left(\frac{\partial^2 \ln \Delta}{\partial \beta \partial (\beta P)} \right)_N. \quad (7.126)$$

Пример Одредити Гибсов потенцијал идеалног гаса молекула и показати да важи једначина стања идеалног гаса.

Решење: Гибсов потенцијал израчунавамо из партиционе функције

$$\Delta = \int e^{-\frac{H+PV}{kT}} \frac{d\omega dV}{N! h^{3N}} = \int_0^\infty Q_N e^{-\frac{PV}{kT}} dV = \int_0^\infty \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{PV}{kT}} dV.$$

Интеграл се своди на гама функцију сменом $\frac{PV}{kT} = x$. Решење износи

$$\Delta = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{kT}{P} \right)^{N+1}.$$

Гибсов потенцијал је једнак

$$G = -kT \ln \Delta = -\frac{3}{2} kT \ln \frac{2\pi m kT}{h^2} - (N+1) kT \ln \frac{kT}{P}.$$

Једначина стања се добија изводом Гибсовог потенцијала по запремини

$$\langle V \rangle = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} = \frac{kT(N+1)}{P}.$$

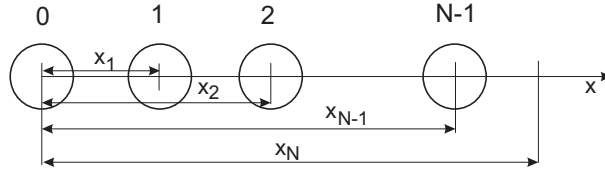
У термодинамичкој граници важи $(N+1) \approx N$ тако да изрази за G и $\langle V \rangle$ имају исправан облик. Ипак, за системе са малим бројем молекула добијени изрази нису коректни.

Потребно је знати математички облик густине стања запремине која треба да има јединице инверзне запремине. Различити истраживачи су дошли до различитих вредности густине запреминских стања које дају исте резултате у термодинамичкој граници.

Пример Размотримо једнодимензионални гас чврстих молекула сферног облика поређаних на правој. Претпоставимо да молекули имају пречник R . Молекули неинтерагују осим у тренутку додира када се одмах одбијају и стога се не може мењати редослед молекула на правој. Одредити једначину стања и енергију тог гаса.

Решење: Означимо молекуле бројевима почевши бројање од нуле до $N - 1$. Нека се нулти молекул налази на почетку са леве стране. Положаје свих осталих молекула одређујемо релативно у односу на нулти молекул. Тако је x_1 положај молекула са индексом један а x_{N-1} положај последњег молекула са индексом $N-1$. Означимо запремину са координатом $V = x_N$ да би нам се слагале ознаке као за друге молекуле. Партициона функција NPT ансамбла износи

$$\Delta = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mkT} - \frac{Px_N}{kT}} \frac{dp_1 dp_2 \dots dp_N}{h^N} \int_R^{\infty} dx_1 \int_{x_1+R}^{\infty} dx_2 \int_{x_2+R}^{\infty} dx_3 \dots \int_{x_{N-1}+R}^{\infty} dx_N.$$



Слика 7.7: Релативни положаји молекула. Запремина је означена координатом x_N .

Интеграл по импулсима је познат из ранијих примера, $\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{N}{2}}$. Интеграл по координатама решавамо сменом

$$\begin{aligned} y_1 = x_1 &\Rightarrow x_1 = y_1 \\ y_2 = x_2 - x_1 &\Rightarrow x_2 = y_2 + x_1 = y_2 + y_1 \\ y_3 = x_3 - x_2 &\Rightarrow x_3 = y_3 + x_2 = y_3 + y_2 + y_1 \\ &\dots \\ &\dots \\ y_N = x_N - x_{N-1} &\Rightarrow x_N = y_N + x_{N-1} = y_N + y_{N-1} + \dots + y_2 + y_1 \end{aligned}$$

Детерминанта Јакобијана трансформације x координата на y координате једнака је

$$|J| = \left| \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_N)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_N)} \right| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \end{vmatrix} = 1.$$

Тада је трансформисан интеграл

$$\begin{aligned} \Delta &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \int_R^\infty e^{-\frac{P \sum_{i=1}^N y_i}{kT}} dy_1 \int_R^\infty dy_2 \int_R^\infty dy_3 \dots \int_R^\infty dy_N \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \left(\int_R^\infty e^{-\frac{Py}{kT}} dy \right)^N = \left(\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \frac{kT}{P} e^{-\frac{PR}{kT}} \right)^N. \end{aligned}$$

Из логаритма партиционе функције

$$\ln \Delta = \frac{N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) + N \ln \frac{1}{\beta P} - PNR\beta$$

налазимо једначину стања и енергију гаса

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= - \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial (\beta P)} \right)_{\beta, N} = \frac{N}{\beta P} + NR \\ (\langle V \rangle - NR)P &= NkT \\ \langle E \rangle &= - \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \beta} \right)_{(\beta P), N} = \frac{N}{2\beta} = \frac{NkT}{2}. \end{aligned}$$

7.8 Гибсова ентропијска формула

Размотримо најуопштенији случај када систем размењује са резервоаром екстензивне величине $X_1, X_2, \dots, X_n$ а остале екстензивне величине $X_{n+1}, X_{n+2}, \dots, X_t$ су очуване. Расподела вероватноће да се систем нађе у микростању са одређеним вредностима $X_1, X_2, \dots, X_n$ износи

$$P(X_1, X_2, \dots, X_n) = \frac{1}{\Delta} e^{-\frac{1}{k} \sum_{i=1}^n F_i X_i}, \quad (7.127)$$

где су F_i интензивни параметри резервоара у ентропијској репрезентацији. Партициона функција је повезана са Лежандровом трансформацијом ентропије

$$\Delta = \sum_{X_1, X_2, \dots, X_n} e^{-\frac{1}{k} \sum_{i=1}^n F_i X_i} = e^{-\frac{1}{k} S[F_1, F_2, \dots, F_n]}. \quad (7.128)$$

Овде смо ради једноставности користили суме по екстензивним величинама система које се размењују са резервоаром. За непрекидне екстензивне величине потребни су интегрални. Заменом партиционе функције у расподелу вероватноће добијамо

$$P(X_1, X_2, \dots, X_n) = e^{-\frac{1}{k}S[F_1, F_2, \dots, F_n] - \frac{1}{k} \sum_{i=1}^n F_i X_i}, \quad (7.129)$$

Гибсова ентропијска формула повезује расподелу вероватноће ансамбла са ентропијом. За најуопштенији случај, Гибсова ентропијска формула износи

$$S = -k \sum_{X_1, X_2, \dots, X_n} P(X_1, X_2, \dots, X_n) \ln P(X_1, X_2, \dots, X_n). \quad (7.130)$$

Пошто се расподела вероватноће не мења са временом, то ни ентропија система не зависи од времена. За доказ Гибсове ентропијске формуле искористимо логаритам расподеле из једначине 7.129 и дефиницију инверзне Лежандрове трансформације,

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{X_1, X_2, \dots, X_n} P(X_1, X_2, \dots, X_n) \left(-\frac{1}{k}S[F_1, F_2, \dots, F_n] - \frac{1}{k} \sum_{i=1}^n F_i X_i \right) \\ &= S[F_1, F_2, \dots, F_n] + \sum_{i=1}^n F_i \langle X_i \rangle = S. \end{aligned} \quad (7.131)$$

Расподела вероватноће неког ансамбла максимализује ентропију. Екстремум је услован јер постоји услов нормализације расподеле, а такође и средње вредности екстензивних величина које систем размењује са резервоаром су нам познате из термодинамике. Могућност да од свих расподела вероватноће изаберемо ону која одговара максимуму Гибсове ентропијске формуле омогућује нам да нађемо расподеле вероватноће за сваки ансамбл.

Пример Извести расподеле вероватноће за а) микроканонски и б) канонски ансамбл помоћу Гибсове ентропијске формуле.

Решење: а) P_i представља вероватноћу да се систем нађе у i -том микростању. Гибсова ентропијска формула износи $S = -k \sum_{i=1}^{G(E)} P_i \ln P_i$. Њу је потребно максимализовати уз услов нормализације $\sum_{i=1}^{G(E)} P_i = 1$, где је $G(E)$ укупан број микростања. Условни екстремум се одређује помоћу Лагранжеве функције

$$\mathcal{L} = -k \sum_{i=1}^{G(E)} P_i \ln P_i - \lambda \left(\sum_{i=1}^{G(E)} P_i - 1 \right),$$

$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P_i} = 0$, тј. расподела вероватноће $P_i = e^{\frac{\lambda + k}{-k}} = C$ је униформна. Заменом P_i у услов нормализације налазимо константу C ,

$$\sum_{i=1}^{G(E)} P_i = G(E)C = 1,$$

$$C = \frac{1}{G(E)}.$$

Тада је расподела вероватноће микроканонског ансамбла

$$P_i = \frac{1}{G(E)}.$$

Гибсова ентропијска формула за ову расподелу се своди на (кориговану) Болцманову ентропијску формулу

$$S = -k \sum_{i=1}^{G(E)} \frac{1}{G(E)} \ln \frac{1}{G(E)} = k \ln G(E).$$

б) $P(E_i)$ представља вероватноћу да се систем нађе у микростању са енергијом E_i . Максимализујмо ентропију уз услове $\sum_{i=1} P(E_i) = 1$ и $\sum_{i=1} E_i P(E_i) = \langle E \rangle$. Лагранжева функција износи

$$\mathcal{L} = -k \sum_{i=1} P(E_i) \ln P(E_i) - \lambda_1 \left(\sum_{i=1} P(E_i) - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_{i=1} E_i P(E_i) - \langle E \rangle \right).$$

Екстремум налазимо из услова $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P_i} = 0$, а расподела вероватноће је једнака

$$P(E_i) = e^{-\frac{(k+\lambda_1+\lambda_2 E_i)}{k}} = C e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}}.$$

Из услова нормализације налазимо константу C ,

$$\sum_{i=1} P(E_i) = C \sum_{i=1} e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}} = 1,$$

$$C = \frac{1}{\sum_{i=1} e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}}}.$$

Искористимо други услова да нађемо неодређени множитељ λ_2 ,

$$\sum_{i=1} E_i P(E_i) = C \sum_{i=1} E_i e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}} = \langle E \rangle.$$

Заменимо $P(E_i)$ у израз за ентропију

$$S = -kC \sum_{i=1} e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}} \left(\ln C - \frac{\lambda_2 E_i}{k} \right) = -kC \ln C \sum_{i=1} e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}} + \lambda_2 C \sum_{i=1} E_i e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}} = -k \ln C + \lambda_2 \langle E \rangle.$$

Извод ентропије по енергији даје вредност λ_2 ,

$$\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} = \frac{1}{T} = \lambda_2.$$

Стога је расподела вероватноће у канонском ансамблу

$$P(E_i) = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{i=1} e^{-\frac{E_i}{kT}}}.$$

Пример Упоредити средњу вредност Болцманове ентропијске формуле по свим макростањима са Гибсовом ентропијском формулом у случају микроканонског ансамбла.

Решење: Макростање је одређено екстензивним величинама које ћемо означити $a = (X_1, \dots, X_n)$. Број микростања које њему одговара је $W(a)$. Микростање i повезано са било којим макростањем сагласним са граничним условима има униформну расподелу са вероватноћом $p_i = p$. Тада је вероватноћа макростања $P(a) = W(a)p$. Укупан број микростања у микроканонском ансамблу је $G = \sum_a W(a)$.

Гибсова ентропија је једнака

$$S_G = -k \sum_i p_i \ln p_i,$$

а Болманова ентропија макростања a износи

$$S_B(a) = k \ln W(a)$$

Средња вредност Болцманове ентропије по свим макростањима има облик

$$\begin{aligned} \langle S_B(a) \rangle &= \sum_a P(a) S_B(a) = k \sum_a P(a) \ln W(a) = k \sum_a W(a) p \ln \frac{P(a)}{p} \\ &= -k \sum_a W(a) p \ln p + k \sum_a W(a) p \ln P(a) = -k \sum_i p_i \ln p_i + k \sum_a P(a) \ln P(a) \\ &= S_G + k \sum_a P(a) \ln P(a). \end{aligned}$$

Када број молекула тежи бесконачности, други члан постаје једнак нули јер се сва вероватноћа концентрише у највероватнијем макростању $\tilde{a}$ тако да је $P(\tilde{a}) = 1$ и

$$k \sum_a P(a) \ln P(a) = k P(\tilde{a}) \ln P(\tilde{a}) = 0.$$

У том случају је $\langle S_B(a) \rangle = S_B(\tilde{a}) = S_G$. Када систем садржи мали број молекула, средња Болцманова и Гибсова ентропија се разликују.

Поглавље 8

Идеални гасови

А ко беху они диви
Који су те напред звали,
Који су те ојачали,
Који су ти крила дали?
– То бејаху идеали!

Светли гробови, Ј. Ј. Змај

Термодинамичке особине идеалних гасова се могу добити у потпуности без додатних апроксимација јер се њихова партициона функција може факторисати. Иако идеални системи представљају идеализацију реалних система, њихово проучавање је корисно зато што ће нам послужити за тестирање основних идеја статистичке термодинамика и за поређење са реалним системима.

8.1 Дегенерисани гасови

Када смо разматрали различите ансамбле, решавали смо случај недегенерисаног идеалног гаса болцона чије се особине добијају из класичног броја стања коригованог са $N!$. Овде нас интересује случај слабо или јако дегенерисаног идеалног гаса бозона или фермиона. Бозе-Ајнштајнову и Ферми-Диракову статистику потребно је применити на молекулске гасове само у случају веома ниских температура јер је тада де Брољева топлотна таласна дужина молекула упоредива са средњим растојањем између молекула. Електрони имају много мању масу од атомских језгара те су квантни ефекти код њих значајни такође на вишим температурама. Последица тога је да се слободни електрони у металима на собној температури не понашају класично и зато је потребно користити Ферми-Диракову статистику како би се проучавале њихове особине.

Подсетимо се да треба користити једночестична стања за опис система бозона и фермиона. Због тога, размотримо прво једночестична транслациона стања честица са масом (не узимајући у обзир спин честице). Нека имамо слободну честицу у коцки запремине $V = L^3$ чији су зидови тврди и не допуштају тунеловање (сличај бесконачно дубоке јаме). Испоставља се да овакви гранични услови не утичу на коначни резултат јер би и периодични услови

довели до истог резултата. Транслационо стање честице одређено је квантним бројевима $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$. Вектор таласног броја честице је $\vec{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$, а енергија износи $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Различите вредности квантних бројева (различита стања) могу дати исту вредност енергије, тј. један енергијски ниво може бити дегенерисан. Што је већа енергија, то постоји већи број различитих комбинација квантних бројева који одговарају истој вредности енергије. Одредимо **дегенерацију (густину стања) транслационих енергијских нивоа слободне честице** $g(\varepsilon)$,

$$g(\varepsilon) = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \delta \left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right). \quad (8.1)$$

Делта функција селектира само оне нивое који имају енергију једнаку ε . Ако је дужина суда велика, онда су размаци између енергијских нивоа веома мали. За велике вредности ε , квантни бројеви ће бити такође велики тако да су њихове промене за јединицу занемарљиве у односу на њихове вредности. Стога можемо сматрати да се квантни бројеви мењају непрекидно и суме у једначини 8.1 можемо заменити интегралима

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{8} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta \left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right) dn_x dn_y dn_z, \quad (8.2)$$

где смо допустили да квантни бројеви буду позитивни и негативни и зато нам треба фактор $\frac{1}{8}$ испред интеграла. Пређимо са n_x, n_y, n_z на p_x, p_y, p_z координате уз детерминанту Јакобијана $|J| = \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3$

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta \left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m} \right) dp_x dp_y dp_z. \quad (8.3)$$

Преласком на сферне координате и интеграцијом угаоног дела добијамо

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{8\pi^3 \hbar^3} 4\pi \int_0^{\infty} \delta \left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m} \right) p^2 dp. \quad (8.4)$$

Искористимо једначину за сложену делта функцију 2.19. Сложена функција $g(p) = \varepsilon - \frac{p^2}{2m}$ има нулу у $p_0 = \sqrt{2m\varepsilon}$. Њен извод у тој тачки једнак је $|g'(p_0)| = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{m}$. Заменом добијамо густину транслационих једночестичних стања

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\delta(p - \sqrt{2m\varepsilon})}{\frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{m}} p^2 dp = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}} \sqrt{2m\varepsilon} = 4\pi V \frac{m}{\hbar^3} \sqrt{2m\varepsilon} = 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \sqrt{\varepsilon}. \quad (8.5)$$

Овде смо искористили то што се вредност $\sqrt{2m\varepsilon}$ налази у границама интеграције.

Вратимо се сада на идеални гас идентичних честица са транслационим степенима слободе. Пошто се транслациони нивои мењају непрекидно, суме по стањима у изразима за број честица, енергију и притисак (једначине 7.105, 7.107 и 7.108) се замењују интегралима по

густина трансляционих једночестичних стања

$$\langle N \rangle_{FD/BA} = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} \lambda e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}} d\varepsilon \quad (8.6)$$

$$\langle E \rangle_{FD/BA} = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} \lambda e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}} d\varepsilon \quad (8.7)$$

$$P_{FD/BA} = \pm \frac{2\pi}{\beta} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln(1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}) d\varepsilon. \quad (8.8)$$

Пример Показати да за идеалне гасове бозона и фермиона са масом важи једначина стања $PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$, као што важи у случају Болцманове статистике.

Решење: Трансформишимо израз за енергију

$$\langle E \rangle = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} \lambda e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}} d\varepsilon = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \frac{d\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\beta\varepsilon} \pm 1}$$

помоћу парцијалне интеграције $u = \varepsilon^{\frac{3}{2}}$, $du = \frac{3}{2} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$, $dv = \frac{d\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\beta\varepsilon} \pm 1}$, $v = \mp \frac{1}{\beta} \ln(1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon})$,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \left(\mp \varepsilon^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\beta} \ln(1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}) \Big|_0^{\infty} \pm \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}) d\varepsilon \right) \\ &= \frac{3}{2} \frac{2\pi}{\beta} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}) d\varepsilon = \frac{3}{2} PV. \end{aligned}$$

Користећи Лопитало правило показујемо да важи $\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} uv = 0$.

Слабо дегенерисани гасови имају малу активност ($\lambda \ll 1$) и њихове особине незнатно одступају од особина недегенерисаних гасова. У том случају, се број честица, притисак и енергија гаса (једначине 8.6, 8.7 и 8.8) могу представити као степени редови по активности. Пошто је активност мала, довољно је узети неколико првих чланова у развоју. За јакодегенерисане идеалне гасове морали бисмо узети све чланове развоја јер активност није мала и зато тај прилаз нећемо користити за одређивање њихових особина. Као што смо већ рекли када смо разматрали велики канонски ансамбл, оно што нас заправо интересује на крају је да добијемо степени ред енергије и притисак по честичној густини а не по активности (или хемијском потенцијалу). Дакле, потребно је из једначине 8.6 за број честица изразити активност као степени ред по честичној густини и тај ред заменити у степене редове за енергију и притисак (једначине 8.7 и 8.8). Степени ред по густини налазимо у виријалној једначини стања реалног гаса. За разлику од реалног гаса где одступања од

идеалног понашања постоје услед међумолекулских интеракција, у овом случају одступања су због квантних симетријских ефеката.

Нађимо најнижу корекцију за енергију и притисак у односу на вредности за недегенерисане гасове. Користићемо геометријски ред

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots, \quad (8.9)$$

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + x^4 - \dots \quad (8.10)$$

Развијмо прво честичну густину у степени ред по активности,

$$\begin{aligned} n &= \frac{\langle N \rangle}{V} = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} \lambda e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}} d\varepsilon = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \lambda \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\beta\varepsilon} \sum_{a=1}^\infty (\mp 1)^{a-1} (\lambda e^{-\beta\varepsilon})^{a-1} d\varepsilon \\ &= 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{a=1}^\infty (\mp 1)^{a-1} \lambda^a \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\beta a \varepsilon} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (8.11)$$

Интеграл се своди на гама функцију сменом $a\beta\varepsilon = t$, $d\varepsilon = \frac{dt}{a\beta}$,

$$\begin{aligned} n &= 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{a=1}^\infty (\mp 1)^{a-1} \lambda^a \int_0^\infty \frac{t^{\frac{1}{2}}}{(a\beta)^{\frac{1}{2}}} e^{-t} \frac{dt}{a\beta} = 2\pi \left(\frac{2m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{a=1}^\infty (\mp 1)^{a-1} \frac{\lambda^a}{a^{\frac{3}{2}}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\ &= \frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{a=1}^\infty (\mp 1)^{a-1} \frac{\lambda^a}{a^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{\lambda_T^3} \left(\lambda \mp \frac{\lambda^2}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{\lambda^3}{3^{\frac{3}{2}}} \mp \dots \right). \end{aligned} \quad (8.12)$$

Обрнимо овај степени ред тако да изразимо λ као степени ред по n . То се може урадити тако што се λ прикаже у облику

$$\lambda = p_0 + p_1 n + p_2 n^2 + p_3 n^3 + \dots \quad (8.13)$$

и замени са десне стране једначине. Изједначавањем коефицијената уз исти степен n са леве и десне стране добијамо њихове вредности. Овде ћемо користити бржу методу засновану на итерацијама која даје прву корекцију (али није погодна за више корекције). Изразимо први члан λ из заграда са десне стране једначине 8.12 преко n ,

$$\lambda = n\lambda_T^3 \pm \frac{\lambda^2}{2^{\frac{3}{2}}} - \frac{\lambda^3}{3^{\frac{3}{2}}} \pm \dots \quad (8.14)$$

Заменимо λ поново у исти израз и сакупимо само два најнижа члана

$$\lambda = n\lambda_T^3 \pm \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \left(n\lambda_T^3 \pm \frac{\lambda^2}{2^{\frac{3}{2}}} - \dots \right)^2 - \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} \left(n\lambda_T^3 \pm \frac{\lambda^2}{2^{\frac{3}{2}}} - \dots \right)^3 \pm \dots = n\lambda_T^3 \pm \frac{n^2 \lambda_T^6}{2^{\frac{3}{2}}} + \dots \quad (8.15)$$

Степени ред енергије по λ можемо добити на основу степеног реда честичне густине, једначина 8.12. Разлика је у томе што енергија у интегралу по ε садржи члан $\varepsilon^{\frac{3}{2}}$, а честична

густина члан $\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ што резултира чланом $\frac{t^{\frac{3}{2}}}{(\beta a)^{\frac{3}{2}}}$ уместо $\frac{t^{\frac{1}{2}}}{(\beta a)^{\frac{1}{2}}}$ када се уведе смена промењиве. Решење интеграла се своди на гама функцију, $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$. Стога је енергија једнака

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} \frac{V}{\beta \lambda_T^3} \sum_{a=1}^{\infty} (\mp 1)^{a-1} \frac{\lambda^a}{a^{\frac{5}{2}}}. \quad (8.16)$$

Заменом λ као степеног реда по честичној густини (једначина 8.15) у претходни развој добијамо

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{3}{2} \frac{V}{\beta \lambda_T^3} \left(\left(n \lambda_T^3 \pm \frac{n^2 \lambda_T^6}{2^{\frac{3}{2}}} + \dots \right) \mp \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \left(n \lambda_T^3 \pm \frac{n^2 \lambda_T^6}{2^{\frac{3}{2}}} + \dots \right)^2 + \dots \right) \\ &= \frac{3}{2} k T V \left(n \pm \frac{n^2 \lambda_T^3}{2^{\frac{3}{2}}} \mp \frac{n^2 \lambda_T^3}{2^{\frac{5}{2}}} + \dots \right) = \frac{3}{2} k T N \left(1 \pm \frac{\lambda_T^3}{2^{\frac{5}{2}}} n + \dots \right). \end{aligned} \quad (8.17)$$

Најнижи коефицијент корекције уз честичну густину у развоју

$$\frac{\langle E \rangle}{\frac{3}{2} k T N} = 1 \pm \frac{\lambda_T^3}{2^{\frac{5}{2}}} n + \dots \quad (8.18)$$

износи $\pm \frac{\lambda_T^3}{2^{\frac{5}{2}}}$. Енергија слабо дегенерисаног идеалног гаса фермиона је већа од одговарајуће енергије за недегенерисан идеални гас, а мања у случају бозона. Пошто је гас идеалан ова разлика у енергији потиче од кватних ефеката повезаних са различитим размештањем идентичних честица. Фермиони избегавају већ попуњена једночестична стања што доводи до ефективне интеракције која повећава укупну енергију. Бозони могу да се нагомилавају у истом једночестичном стању што резултира ефективном привлачном силом која смањује енергију. Такво понашање фермиона и бозона доводи и до другачијег притиска гаса у односу на недегенерисани гас. Нађимо сада најнижу корекцију за притисак. Уместо геометријског рада користимо развој који се добија интеграцијом геометријског реда. Интегрирамо обе стране једначина 8.9 и 8.10 (не треба да бринемо око апсолутне вредности која се јавља у логаритму због интеграције јер геометријски ред конвергира за $|x| < 1$),

$$\int \frac{1}{1-x} dx = -\ln(1-x) = \int 1 + x + x^2 + x^3 + \dots dx = x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots \quad (8.19)$$

$$\int \frac{1}{1+x} dx = \ln(1+x) = \int 1 - x + x^2 - x^3 + \dots dx = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots \quad (8.20)$$

Степени ред притиска по λ износи

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= \pm 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln(1 \pm \lambda e^{-\beta \varepsilon}) d\varepsilon \\ &= \pm 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \sum_{a=1}^{\infty} [(-1)_{FD}^{a+1} |(-1)_{BA}] \frac{(\lambda e^{-\beta \varepsilon})^a}{a} d\varepsilon \\ &= 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{a=1}^{\infty} [(-1)_{FD}^{a+1} |(+1)_{BA}] \frac{\lambda^a}{a} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta \varepsilon a} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (8.21)$$

У случају Ферми-Диракове статистике, знак плус испред интеграла не мења члан $(-1)^{a+1}$, док у случају Бозе-Ајнштајнове статистике, знак минус испред интеграла се множи са (-1) што резултира свим позитивним члановима у развоју. Интеграл се решава истом сменом као интеграл у случају честичне густине. Заменом активности из једначине 8.15 налазимо притисак

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= \frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{a=1}^{\infty} [(-1)^{a+1} |(+1)_{BA}] \frac{\lambda^a}{a^{\frac{5}{2}}} \\ &= \frac{1}{\lambda_T^3} \left(\left(n\lambda_T^3 \pm \frac{n^2\lambda_T^6}{2^{\frac{3}{2}}} + \dots \right) \mp \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \left(n\lambda_T^3 \pm \frac{n^2\lambda_T^6}{2^{\frac{3}{2}}} + \dots \right)^2 + \dots \right) \end{aligned} \quad (8.22)$$

$$= \frac{1}{\lambda_T^3} \left(n\lambda_T^3 \pm \frac{n^2\lambda_T^6}{2^{\frac{3}{2}}} \mp \frac{n^2\lambda_T^6}{2^{\frac{5}{2}}} + \dots \right) = n \left(1 \pm \frac{\lambda_T^3}{2^{\frac{5}{2}}} n + \dots \right).$$

$$\frac{P}{nkT} = 1 \pm \frac{\lambda_T^3}{2^{\frac{5}{2}}} n + \dots \quad (8.23)$$

Коефицијент уз најнижу корекцију по густини (други виријални коефицијент) једнак је $\pm \frac{\lambda_T^3}{2^{\frac{5}{2}}}$. Одступања особина слабо дегенерисаног гаса од особина недегенерисаног гаса су замаскирана међумолекулским интеракцијама које увек постоје.

На веома ниским температурама квантни ефекти постају доминантни јер су честице присиљене да попуњавају само најниже транслационе нивое. Такав гас се назива јако дегенерисани гас. Размотримо идеални јако дегенерисани гас фермиона као модел за слободне електроне у металима. Напоменимо да електрони имају двоструку спинску дегенерацију $g_s = 2$ што омогућује да се два електрона (са супротним спиновима) сместе у једну просторну орбиталу.

На $T = 0$ К, сви фермиони заузимају транслационе нивое од најнижег до последњег попуњеног који се назива **Фермијев ниво**. Он одговара хемијском потенцијалу на $T = 0$ К. Подсетимо се да су транслациони нивои практично непрекидни и да њихова густина расте са енергијом као $\sqrt{\varepsilon}$. Средња заузетост транслационих стања једнака је јединици за сва стања до Фермиовог нивоа чије енергија је ε_F . Стања која имају већу енергију нису попуњена и њихова средња заузетост је једнака нули. Пошто систем фермиона може да заузме само једно микростање ($G(E) = 1$), онда је ентропија идеалног гас фермиона једнака нули на апсолутној нули што треба да важи по трећем закону термодинамике, $S = k \ln G(E) = 0$. Ентропија идеалног недегенерисаног гаса није једнака нули на апсолутној нули што указује на ограничења концепта болцона за ниске температуре. Вредност ε_F можемо одредити из честичне густине

$$\langle N \rangle = 2\pi g_s \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \langle n \rangle d\varepsilon = 2\pi g_s \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{4\pi g_s}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \varepsilon_F^{\frac{3}{2}}, \quad (8.24)$$

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi g_s} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (8.25)$$

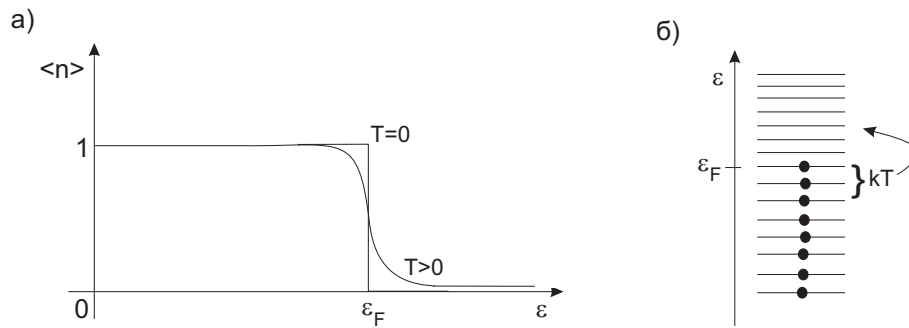
За слободне електроне у металима, Фермијев ниво износи од 2 до 10 еВ. То је огромна енергија у поређењу са топлотном енергијом на собној температури која одговара вредности $kT = 0.025$

eV. Укупна енергија идеалног гаса фермиона на апсолутној нули једнака је

$$\langle E \rangle = 2\pi g_s \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \langle n \rangle d\varepsilon = 2\pi g_s \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{3}{5} \langle N \rangle \varepsilon_F, \quad (8.26)$$

што даје вредност $\frac{3}{5}\varepsilon_F$ по фермиону. На истој температури недегенерисани гас би требао да има нулту транслациону енергију по честици. Иако фермиони не интерагују међучестичним интеракцијама, ова енергија потиче од квантних симетријских ефеката. Поред тога што фермионски гас има енергију, он има и притисак који се може добити из једначине $PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$. За електроне у металима, притисак износи око 10^5 Па. Електрони не излећу из метала зато што постоји привлачна сила између њих и јона смештених у чворовима кристалне решетке која компензује огроман притисак.

Слика 8.1: а) Средња заузетост транслационих нивоа јакодегенерисаног гаса фермиона на $T = 0$ К и $T > 0$ К; б) Шематски приказ заузетости транслационих нивоа јакодегенерисаног гаса фермиона на $T = 0$ К и њихова промена услед топлотног кретања фермиона.



На температурама изнад апсолутне нуле само мали број фермиона $\Delta N \approx \frac{kT}{\varepsilon_K} \langle N \rangle$ у близини Фермијевог нивоа може да се топлотно побуди и пређу изнад Фермијевог нивоа јер је $\varepsilon_F \gg kT$ (слика 8.1). Фермиони који су на нижим нивоима не могу да пређу на више јер су они већ заузети. Разлика између енергија идеалног гаса фермиона на температури T и апсолутној нули износи $\Delta E \approx \frac{kT}{\varepsilon_K} \langle N \rangle kT$. Стога је топлотни капацитет линеаран са температуром, $C_v \approx \frac{2kT}{\varepsilon_K} k \langle N \rangle$. Његова вредност је знатно мања од $\frac{3}{2} k \langle N \rangle$ због фактора $\frac{2kT}{\varepsilon_K}$. Зато је допринос слободних електрона укупном топлотном капацитету метала на собној температури занемарљив. Топлотном капацитету метала доприноси само вибрационо кретање јона у кристалној решетки. Тек на температурама изнад ε_F/k фермионски гас почиње да се понаша као гас болциона. За електроне у металима оне су изнад 20000 К.

8.2 Унутрашњи степени слободе

Молекули су сложени системи честица који се састоје од атомских језгара и електрона. За разлику од електрона који су елементарне честице, атомска језгра се састоје од нуклеона који су такође сложене честице. Степени слободе повезани са кретањем тих честица су квантовани и могу бити топлотно побуђени. **Складиштење енергије у различитим молекулским**

степенима слободе утиче да молекулски гасови имају различите термодинамичке особине од гасова који имају само транслационе степен слободе.

Кретање електронских и језгарних просторних и спинских степени слободе међусобно је спрегнуто електромагнетним силама. Могућност да под одређеним условима засебно посматрамо спрегнуте степене слободе потиче из **адијабатског принципа** у механици. Ако су фреквенције кретања (размаи између енергијских нивоа) спорог и брзог степена слободе различитих редова величине, онда без обзира на спрезање можемо разматрати посебно сваки степен слободе. Кретање спорог степена слободе не утиче на брзи јер он изгледа статично у односу на брзи. Кретање брзог степена слободе не утиче на спори него само статички помера његову фреквенцију јер се брзи степен слободе прилагођава тренутно спором степену.

Кретање центра масе и унутрашње кретање електрона и језгара око центра масе молекула се увек може раздвојити. Тада је укупна енергија молекула једнака збиру транслационе енергије центра масе ε_{tr} и унутрашње енергије ε_u , $\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_u$. Партициона функција за један молекул једнака је производу одговарајућих партиционих функција

$$q = q_{tr}(T, V)q_u(T). \quad (8.27)$$

Канонска партициона функција за идеални гас молекула у Болцмановој статистици једнака је

$$Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{q_{tr}^N(T, V)}{N!} q_u^N(T). \quad (8.28)$$

Приметимо да транслациона партициона функција зависи и од запремине и од температуре. Партиционе функције за унутрашње кретање зависе само од температуре и она не утиче на притисак гаса.

Унутрашње кретање се због адијабатског принципа може апроксимативно разложити на кретање језгарних спинова, електронских спинова, ротационо кретање језгара, вибрационо кретање језгара, електронско кретање и кретање нуклеона у језгрима тако да је унутрашња енергија једнака збиру енергија за ове степене слободе

$$\varepsilon_u = \varepsilon_{ns} + \varepsilon_{es} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{el} + \varepsilon_{nuc}. \quad (8.29)$$

Оправдање за коришћење адијабатске апроксимације се налази у томе што размаи између енергијских нивоа који одговарају тим степенима слободе имају следећи поредак

$$\Delta\varepsilon_{ns} \ll \Delta\varepsilon_{es} \ll \Delta\varepsilon_{rot} \ll \Delta\varepsilon_{vib} \ll \Delta\varepsilon_{el} \ll \Delta\varepsilon_{nuc}. \quad (8.30)$$

Разлика између првог и последњег члана је преко 12 редова величине. Ако можемо раздвојити различите степене слободе онда је партициона функција за унутрашње кретање

$$q_u = q_{ns}q_{es}q_{rot}q_{vib}q_{el}q_{nuc}. \quad (8.31)$$

Оно што је потребно разумети јесте да је адијабатска апроксимација начин који нам омогуће да поједноставимо разматрање енергијских нивоа молекула (слично као са атомским или молекулским орбиталама). **У стварности, језгарни и електронски просторни степени слободе су спрегнути што омогућује да енергија прелази из једног степена слободе**

у други. Без тога никад не би могла да се успостави термодинамичка равнотежа у гасу молекула. На пример, постојала би различита транслациона и вибрациона температура молекула. Желимо да кажемо да се у доброј мери спрезање може занемарити барем за нивое који су доступни топлотном побуђивању, тј. да не мења знатно вредности енергијских нивоа молекула. Постоје молекули где су електронски и вибрациони степени слободе јако спрегнути чак и на веома ниским енергијама. Тада треба користити енергијске нивое заједничке за више степени слободе да би се одредиле термодинамичке величине.

Молекул са N степени слободе има $3N$ језгарних просторних степени слободе јер свако језгро можемо померати дуж x , y и z правца. Број степени слободе за транслацију центра масе износи три. Број ротационих степени слободе зависи од тога да ли је молекул линеаран или нелинеаран. За линеаран молекул постоје два степена слободе који одговарају ротацијама око оса нормалних на осу молекула јер око осе која пролази кроз језгра нема ротације. У случају нелинеарног молекула постоје три степена слободе који одговарају ротацијама око главних оса ротације. Преостали степени слободе се односе на вибрационо кретање језгара и износе $3N - 5$ или $3N - 6$ за линеарни или нелинеарни молекул.

Неки степен слободе ће доприносити топлотном капацитету ако је размак између основног и првог побуђеног енергијског нивоа приближно једнак или мањи од kT тако да барем један поред ниво основног може бити побуђен. Када је размак између нивоа много мањи од kT , онда је велики број нивоа топлотно побуђено. Тада се сума по стањима у партиционој функцији може заменити интегралом и квантни број постаје непрекидна промењива. То се назива високотемпературска апроксимација. Такви степени слободе се понашају класично па стога важи теорема о еквипартицији енергије, сваки квадратни члан у изразу за енергију молекула доприноси $kT/2$. У случају да је размак између енергијских нивоа неког степена слободе доста већи од kT онда тај степен слободе неће доприносити топлотном капацитету јер је само основни ниво попуњен. Тај степен слободе се назива **успаван степен слободе**. Почетком XX века није било јасно зашто су неки степени слободе успавани у одређеним молекулима а у неким другима нису. То питање заједно са проблемом ултраљубичасте катастрофе (што је суштински исти проблем) је довело до развоја квантне теорије.

Размотримо сада партиционе функције за различите степене слободе. Апроксимације које ћемо додатно увести омогућиће да се нађу једноставни изрази за партиционе функције. На крају ћемо дати пример где ћемо употребити партиционе функције за транслацију и унутрашње кретање да одредимо термодинамичке величине идеалног гаса молекула помоћу Болцманове статистике.

Почнимо од **транслационих степени слободе** центра масе. Овај проблем смо већ решили помоћу Болцманове статистике када смо разматрали канонски ансамбл тако што смо нашли класични број стања. Овде желимо да покажемо да се исти резултат добија када узмемо у обзир квантизацију транслационих нивоа и њихову једночестичну густину, $g(\varepsilon)$. Тада је транслациона партициона функција једнака

$$q_{tr} = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon. \quad (8.32)$$

Интеграл се своди на гама функцију помоћу смене $\beta\varepsilon = x$,

$$q_{tr} = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{\beta}} e^{-x} \frac{d\varepsilon}{\beta} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8.33)$$

Пример Раније смо нашли користећи метод највероватније расподеле да је израз за ентропија идеалног гаса болцона

$$S = k e^{\beta\mu} \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} (\beta(\varepsilon_j - \mu) + 1).$$

Користећи једночестичну густину транслационих нивоа $g(\varepsilon)$ показати да ентропија идеалног гаса болцона износи

$$S = kN \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4m\pi}{3h^2} \frac{E}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2} kN,$$

што смо добили применом микроканонског ансамбла.

Решење: У методи највероватније расподеле користистили смо услове константног броја молекула и константне укупне енергије што одговара микроканонском ансамблу. Највероватнија расподела за болцоне износи

$$\tilde{n}_j = e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}.$$

Услов константног броја молекула даје

$$N = \sum_j \tilde{n}_j = e^{\beta\mu} \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} = e^{\beta\mu} \int_0^{\infty} 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = e^{\beta\mu} V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Хемијски потенцијал из ове једначине је једнак

$$\mu = kT \ln \left(\frac{N}{V} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} \right)$$

Други услов константне енергије износи

$$\begin{aligned} E &= \sum_j \varepsilon_j \tilde{n}_j = e^{\beta\mu} \sum_j g_j \varepsilon_j e^{-\beta\varepsilon_j} = e^{\beta\mu} \int_0^{\infty} 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \varepsilon^{\frac{3}{2}} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \\ &= \frac{3}{2\beta} e^{\beta\mu} V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{3}{2} N kT. \end{aligned}$$

У оба случаја интеграли се решавају помоћу гама функције. Заменом ова два услова у

израз за ентропију и добијамо

$$\begin{aligned}
S &= k \left(e^{\beta\mu} \beta \sum_j g_j \varepsilon_j e^{-\beta\varepsilon_j} - \beta\mu e^{\beta\mu} \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} + e^{\beta\mu} \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} \right) \\
&= k \left(\frac{\frac{3}{2}NkT}{kT} - \frac{\mu N}{kT} + N \right) = kN \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2}kN \\
&= kN \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4m\pi}{3h^2} \frac{E}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2}kN.
\end{aligned}$$

Ротационо кретање се односи на кретање језгара око осе ротације молекула. У апроксимацији крутог ротора, растојања језгара од осе ротације се не мењају током ротације. Заправо, спрезање ротације и вибрације језгара и центрифугална дисторзија доводе до промене растојања између језгара током ротације. Овде ћемо занемарити те додатне ефекте. Ротациона партициона функција се у неким случајевима не може разматрати без узимања у обзир језгарног спина због симетријских услова. Размотримо прво ротационе енергијске нивое, па ћемо се касније вратити на улогу језгарног спина. За двоатомски молекул у апроксимацији крутог ротора ротациона енергија износи (слика 8.2)

$$\varepsilon_{rot} = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I} = Bhcj(j+1), \quad (8.34)$$

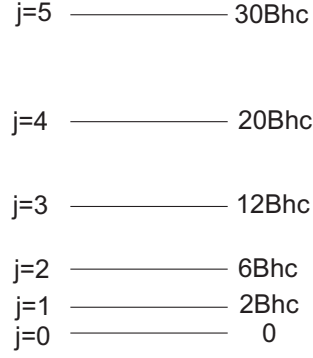
где је $j = 0, 1, 2, 3, \dots$ ротациони квантни број, $I = \mu r^2$ момент инерције за ротацију молекула око осе ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ је редукована маса, m_1 и m_2 су масе језгара, r је растојање између језгара) а $B = \frac{\hbar^2}{2Ihc}$ је ротациона константа. Ротациона константа се експериментално одређује из ротационих спектра. Пошто се она чешће наводи него моменти инерције у литератури, њу ћемо користити уместо момента инерције молекула у изразу за енергију ротационих нивоа. Дегенерација ротационог нивоа износи $2j + 1$. Ротациона партициона функција је дата изразом

$$q_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta Bhcj(j+1)}. \quad (8.35)$$

Збир овог реда није познат у облику математичке функције него морамо сабрати одређени број чланова како би одредили ротациону партициону функцију.

Спрезање ротације и језгарног спина морамо узети у обзир у случају хомонуклеарних молекула који имају језгра истог изотопа. У квантној механици, таласна функција мора бити симетрична (за бозоне) или антисиметрична (за фермионе) у односу на измену просторних и спинских координата идентичних честица. Пошто транслација и вибрација језгара не доводи до измене положаја језгара, оне не утичу на парност таласне функције услед измене језгара. **Ротација доводи до измене просторних координата језгара и њену парност морамо повезати са парношћу спинске таласан функције језгара.** Парност ротационе таласне функције зависи од ротационог квантног броја j према изразу $(-1)^j$. Ако је спин једног језгра s_n , онда постоји $2s_n + 1$ спинска стања једног језгра (пројекција на z осу) и $g_{ns} = (2s_n + 1)^2$ спинска стања за оба језгра. Од тих стања, $(s_n + 1)(2s_n + 1)$ су симетрична а $s_n(2s_n + 1)$ су антисиметрична.

Слика 8.2: Ротациони нивои и енергије двоатомског молекула.



Ако су језгра фермиони, ротациони нивои са парним квантним бројем j одговарају само антисиметричним спинским стањима а ротациони нивои са непарним квантним бројем j одговарају само симетричним спинским стањима. Ротационо-нуклеарна партициона функција за фермионска идентична језгра износи

$$q_{rot-nuc} = s_n(2s_n + 1) \sum_{j=0,2,4,\dots}^{\infty} (2j + 1)e^{-\beta Bhcj(j+1)} + (s_n + 1)(2s_n + 1) \sum_{j=1,3,5,\dots}^{\infty} (2j + 1)e^{-\beta Bhcj(j+1)}. \quad (8.36)$$

Размак између **језгарних спинских стања** основног нивоа нуклеона у језгрима је веома мали и она су подједнако попуњена на свим температурама осим веома ниских. Зато смо спински нуклеарни допринос ротационо-нуклеарној партиционој функцији помножили са њиховим бројем. Насупрот томе, размак између енергијских нивоа нуклеона у језгрима је огроман и она могу бити попуњена само на екстремно високим температурама. За све практичне примене, **степени слободе нуклеона у језгрима** су успавани и нећемо их разматрати.

У случају да су језгра бозони, ротационе нивое са парним квантним бројем j треба спрегнути са симетричним спинским стањима а нивое са непарним квантним бројем j треба спрегнути са антисиметричним спинским стањима. Тада је ротационо-нуклеарна партициона функција за идентична бозонска језгра једнака

$$q_{rot-nuc} = (s_n + 1)(2s_n + 1) \sum_{j=0,2,4,\dots}^{\infty} (2j + 1)e^{-\beta Bhcj(j+1)} + s_n(2s_n + 1) \sum_{j=1,3,5,\dots}^{\infty} (2j + 1)e^{-\beta Bhcj(j+1)}. \quad (8.37)$$

Код хетеронуклеарних молекула са различитим језгрима, замена положаја језгара не доводи до истог стања. Тада је спинска дегенерација $g_{ns} = (2s_{n1} + 1)(2s_{n2} + 1)$, где су s_{n1} и s_{n2} спинови првог и другог језгра. Због тога се ротационо-нуклеарна партициона функција може факторисати на нуклеарну и ротациону партициону функцију

$$q_{rot-nuc} = q_{nuc}q_{rot} = (2s_{n1} + 1)(2s_{n2} + 1)q_{rot}. \quad (8.38)$$

Размак између ротационих нивоа је за већину двоатомских молекула знатно мањи од kT на свим температурама осим веома ниских. Због тога можемо да искористимо високотемпературску

апроксимацију тако што суму у изразу 8.35 заменимо са интегралом

$$q_{rot} = \int_0^{\infty} (2j+1)e^{-\beta Bhcj(j+1)} dj. \quad (8.39)$$

Интеграл се решава сменом $x = j(j+1)$,

$$q_{rot} = \int_0^{\infty} e^{-\beta Bhc x} dx = \frac{1}{\beta Bhc}. \quad (8.40)$$

За хомонуклеарне молекуле у високотемпературској апроксимацији важи

$$\sum_{j=0,2,4,\dots}^{\infty} (2j+1)e^{-\beta Bhcj(j+1)} \approx \sum_{j=1,3,5,\dots}^{\infty} (2j+1)e^{-\beta Bhcj(j+1)} \approx \frac{1}{2} \sum_{j=0,1,2,\dots}^{\infty} (2j+1)e^{-\beta Bhcj(j+1)}. \quad (8.41)$$

Тада се ротационо-нуклеарна партициона функција може факторисати на ротациону и нуклеарну партициону функцију

$$q_{rot-nuc} \approx \frac{1}{2}(2s_n+1)^2 \sum_{j=0,1,2,\dots}^{\infty} (2j+1)e^{-\beta Bhcj(j+1)} = \frac{1}{2}(2s_n+1)^2 \frac{1}{\beta Bhc} = \frac{1}{\sigma} q_{ns} q_{rot}. \quad (8.42)$$

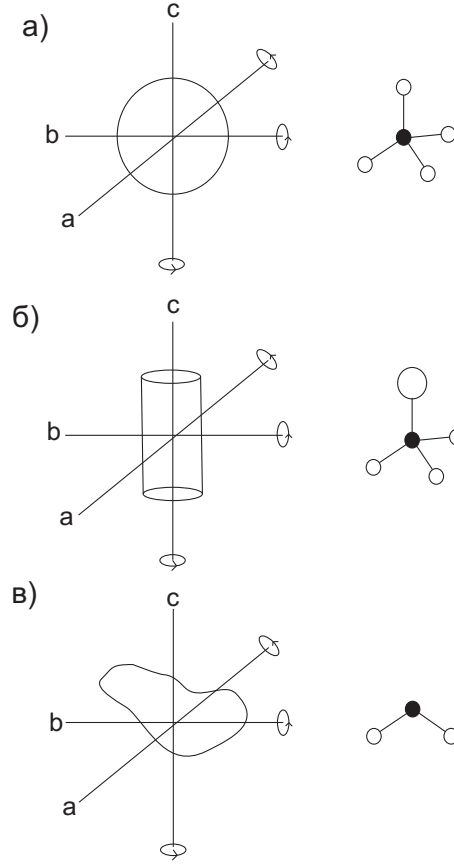
σ се назива **фактором симетрије молекула** и износи $\sigma = 2$ за хомонуклеарне молекуле. Ако ставимо вредност $\sigma = 1$ добија израз за хетеронуклеарне молекуле. Дакле, **број класичних ротационих стања q_{rot} смо морали да поделимо са фактором симетрије због симетријских ограничења за идентичне честице.** То је слично као у случају translације, где број класичних translационих стања из истог разлога делимо $N!$. Изузетак када не можемо применити високотемпературску апроксимацију су молекули који садрже најлакше атоме као што су Н и О. У случају H_2 , и D_2 , на температурама испод 250 К треба да користимо спрегнуту ротационо-нуклеарну партициону функцију из једначина 8.36 и 8.37.

Дегенерација језгарних спинских стања вишеатомски молекула износи

$$g_{ns} = \prod_{i=1}^N (2s_{ni} + 1), \quad (8.43)$$

где је s_{ni} спин i -тог језгра. У случају **линеарног вишеатомског молекула** где имамо само једну ротациону константу, ротациона функција у високотемпературској апроксимацији има исти израз као за двоатомске молекуле коригован фактором симетрије. Нелинеарне вишеатомске молекуле можемо поделити у три групе према релативним вредностима главних момената инерције: **сферне чигре** ($I_a = I_b = I_c$), **симетричне чигре** ($I_a = I_b \neq I_c$) и **асиметричне чигре** ($I_a \neq I_b \neq I_c$). То значи да сферне чигре имају једну ротациону константу B , симетричне чигре имају две ротационе константе B и C а асиметричне чигре имају три ротационе константе A , B и C . Примери сферних, симетричних и асиметричних чигри су молекули CH_4 , CH_3Cl и H_2O (слика 8.3).

Слика 8.3: а) Сферне чигре, б) симетричне чигре и в) асиметричне чигре. Главне осе ротације су означене са a , b и c , а моменти инерције који њима одговарају су I_a , I_b и I_c .



Ротациони нивои сферне чигре су $(2j + 1)^2$ -пута дегенерисани. У високотемпературској апроксимацији ротациона партициона функција за сферне чигре износи

$$q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2j + 1)^2 e^{-\beta B h c j(j+1)} dj \quad (8.44)$$

На високим температурама су многи ротациони нивои попуњени, зато важи $(2j + 1) \approx 2j$ и $j(j + 1) \approx j^2$,

$$q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} 4j^2 e^{-\beta B h c j^2} dj. \quad (8.45)$$

Сменом $x = \beta B h c j^2$ налазимо ротациону партициону функцију за сферну чигру

$$q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} 4 \frac{x}{\beta B h c} e^{-x} \frac{dj}{2\sqrt{\beta B h c x}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{1}{(\beta B h c)^{\frac{3}{2}}}. \quad (8.46)$$

Ротационе партиционе функције за симетричну и асиметричну чигру налазимо аналогијом са сферним случајем. Замислимо да можемо да мењамо моменте инерције симетричне и асиметричне чигре тако да сви постану једнаки. Онда њихови изрази за партиционе функције

треба да се претворе у израз за партициону функцију сферне чигре. Стога, ротациона партициона функција за симетричну чигру има облик

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{1}{(\beta B h c)} \frac{1}{(\beta C h c)^{\frac{1}{2}}} \quad (8.47)$$

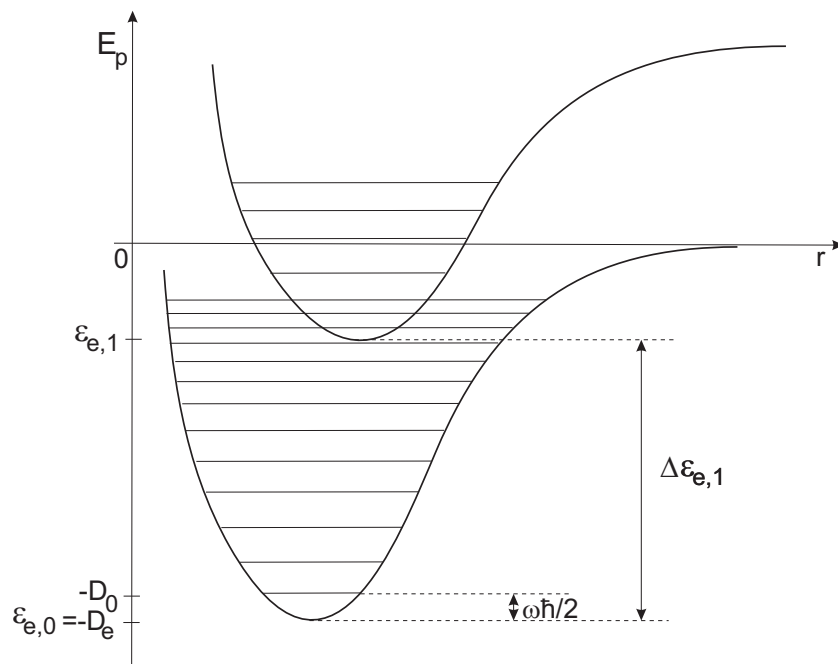
а за асиметричну

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{1}{(\beta A h c)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{(\beta B h c)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{(\beta C h c)^{\frac{1}{2}}}. \quad (8.48)$$

У свим овим изразима σ је фактор симетрије који представља број начина на који се молекули може ротацијама трансформисати у идентичну конфигурацију језгара. σ се још једноставније може одредити из групе симетрије молекула: σ је једнако броју елемената ротационе подгрупе групе симетрије молекула. Фактори симетрије за молекуле H_2O , NH_3 , CH_4 и C_6H_6 су 2, 3, 12 и 12.

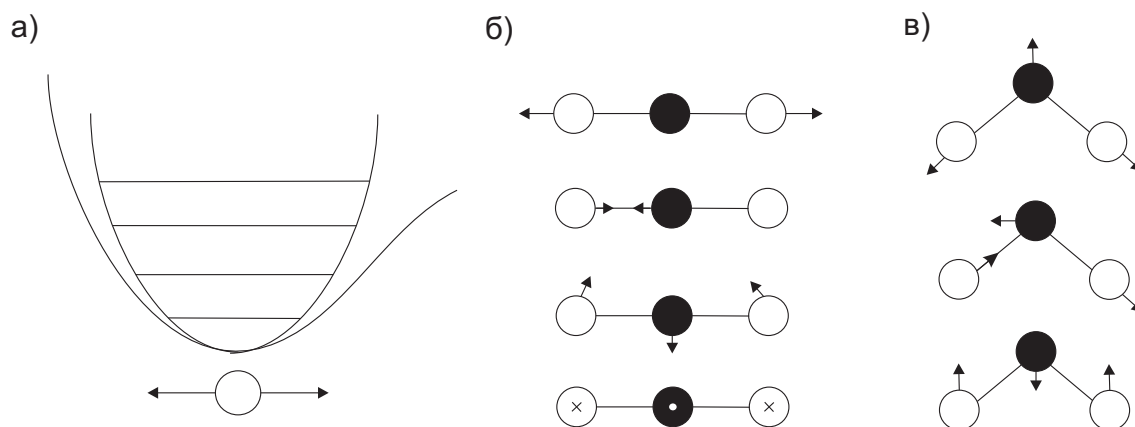
Адијабатска (Борн-Опенхајмерова) апроксимација раздваја језгарно од електронског кретања на основу њихових различитих фреквенција кретања. Електрони који имају три реда величине мању масу од језгара се крећу брже од језгара. За сваки положај језгара, електрони се тренутно прилагоде тако да формирају временски независан потенцијал који делује на језгра. Зато можемо дефинисати **површ потенцијалне електронске енергије за све конфигурације језгара која делује као потенцијална енергија за језгарно кретање**. Минимуми на тој површи одговарају равнотежним конфигурацијама језгара (које називамо структуре молекула). У случају двоатомског молекула, само растојање између језгара можемо мењати те површ постаје крива потенцијалне електронске енергије (слика 8.4)

Слика 8.4: Крива потенцијалне електронске енергије за основно и прво побуђено електронско стање са анхармонијским вибрационим нивоима за различита растојања језгара у двоатомском молекулу. D_0 и D_e су енергије дисоцијације и дубина електронске јаме.



Из механике је познато да је кретање честице око минимума потенцијалне енергије вибрационо јер је најнижи члан различит од нуле у Тејлоровом развоју потенцијалне енергије квадратни као код хармонијског осцилатора (узимање у разматрање само тог члана назива се хармонијска апроксимација). У случају више честица, потенцијална енергија се може исто развити до квадратног члана и добијена квадратна форма дијагонализовати на колекцију независних хармонијских осцилатора (вибрационих степена слобода) који се називају **нормални модови** (слика 8.5). Честице се у једном нормалном моду крећу истом фреквенцијом али могу имати различите фазе.

Слика 8.5: а) Хармонијска апроксимација анхармонијског потенцијала у једнодимензионалном случају приказана са вибрационим нивоима; б) нормални модови троатомског линеарног молекула Х-У-Х (атоми се крећу ван равни у последњем моду; последња два мода су дегенерисана); в) нормални модови троатомског нелинеарног молекула Х-У-Х. Стрелицама су приказани правци вибрирања атома.



У молекулима језгра вибрирају око равнотежне геометрије молекула. Број вибрационих степени слобода f_{vib} зависи од тога да ли је молекул линеаран или нелинеаран. Хармонијска апроксимација добро описује вибрационо кретање у близини равнотежне енергије јер су вредности енергијских нивоа блиске стварним вредностима из анхармонијског случаја. На собним температурама, обично је само основни или и основни и неколико најнижих вибрационих нивоа запоседнуто. Зато је хармонијска апроксимација погодна за одређивање термодинамичких величина. Овде је битно приметити да језгра интерагују са електронима али колективно кретање свих језгара можемо учинити независним математичком трансформацијом која нам даје нормалне модове. Дакле, "идеалност" вибрационог кретања се односи на одсуство анхармонијске интеракције између нормалних модова а не одсуство сила које делују на појединачно језгро.

Енергијски нивои вибрационог мода су недегенерисани и њихове вредности износе $\varepsilon_{vib} = (n + \frac{1}{2})\omega\hbar$, ω је кружна фреквенција вибрације а вибрациони квантни број узима вредности $n = 0, 1, 2, \dots$. Приметимо да постоји нулта вибрациона енергија $\varepsilon_{vib} = \frac{1}{2}\omega\hbar$ (за $n = 0$). Такође, хармонијска апроксимација даје подједнака растојања између вибрационих енергијских нивоа $\omega\hbar$, што знатно олакшава израчунавање вибрационе партиционе функције. Укупна вибрациона енергија једнака је збиру вибрационих енергија свих модова. Напоменимо, као и у ранијим случајевима, да **иако је кретање различитих модова независно, анхармонијско спрезање**

које увек постоји у молекулу је одговорно за прераспodelу енергије из једног у други мод и успостављање термодинамичке равнотеже између њих.

Двоатомски молекули имају само један вибрациони степен слобode и њихова вибрациона партициона функција износи

$$q_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2}\hbar\omega)} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \quad (8.49)$$

Искористили смо израз за суму геометријског реда да нађемо партициону функцију. Партициона функција у којој основни вибрациони ниво има енергију једнаку нули износи

$$q_{vib}^0 = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \quad (8.50)$$

Веза између q_{vib} и q_{vib}^0 је дата изразом

$$q_{vib} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} q_{vib}^0. \quad (8.51)$$

Вибрациона партициона функција вишеатомских молекула једнака је производу вибрационих партиционих функција за сваки мод

$$q_{vib} = \prod_{i=1}^{f_{vib}} \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}}, \quad (8.52)$$

где је ω_i кружна фреквенција i -тог нормалног мода. У великом броју случајева је $\omega\hbar \gg kT$ на собној температури тако да су многи нормални модови успавани.

Размотримо сада енергијске нивое повезане са **електронским просторним и спинским степенима слобode**. За разлику од транслационог, ротационог и вибрационог кретања језгара где смо (барем апроксимативно) знали вредности енергијских нивоа, у случају електронских нивоа ми њихове вредности не знамо унапред. Оне се добијају из електронске спектроскопије или квантохемијских прорачуна. Погољна чињеница је да је размак између електронских нивоа молекула већи него између вибрационих нивоа тако да су електронски степени слобode често успавани. Електронски спински момент се спреже са електронским орбитним моментом (спин-орбитно спрежање) а они заједно се спрежу са угаоним моментом језгарне ротације у двоатомским молекулима. На температурама на којима су побуђени ротациони нивои, спрежање укупног електронског и ротационог момента се може занемарити тако да се ротационо-електронска партициона функција може факторисати на ротациону и електронску. Тада дегенерација електронског нивоа потиче од спинске или спин-орбитне дегенерације. Често сматрамо да је цепање електронских нивоа услед спин-орбитне спреге мало тако да су сви нивои подједнако попуњени. За нелинеарне молекуле, основни електронски ниво не може бити просторно али може бити спински дегенерисан. Атоми могу имати неколико неспарених електрона што резултује постојањем неколико блиских електронских стања у близини основног стања које треба узети у обзир када се разматрају термодинамичке особине на собној температури.

Партициона функција за електронске степене слобode износи

$$\begin{aligned} q_{el} &= \sum_{i=0}^{\infty} g_{ei} e^{-\beta\varepsilon_{ei}} = g_{e0} e^{-\beta\varepsilon_{e0}} + g_{e1} e^{-\beta\varepsilon_{e1}} + g_{e2} e^{-\beta\varepsilon_{e2}} + \dots \\ &= e^{-\beta\varepsilon_{e0}} (g_{e0} + g_{e1} e^{-\beta\Delta\varepsilon_{e1}} + g_{e2} e^{-\beta\Delta\varepsilon_{e2}} + \dots), \end{aligned} \quad (8.53)$$

где је g_{ei} дегенерација i -тог електронског нивоа а $\Delta\epsilon_{ei}$ његова енергија у односу на основни електронски ниво. Имамо потпуну слободу да одредимо где се налази основни електронски ниво у односу на нулу енергије јер се енергија увек мери у односу на неку референтну вредност. Када будемо разматрали константу равнотеже хемијске реакције, мораћемо да одаберемо исту нулу енергија за све молекуле. Због тога, за молекуле обично бирамо нулу енергије тако да је она електронска енергија када су атоми молекула удаљени на бесконачно растојање и налазе се у основном електронском нивоу. Тада енергија основног енергијског нивоа молекула одговара негативној електронској енергији основног нивоа у равнотежној геометрији молекула, $\epsilon_0 = -D_e$, а електронска партициона функција је једнака

$$q_{el} = e^{\beta D_e} (g_{e0} + g_{e1}e^{-\beta\Delta\epsilon_{e1}} + g_{e2}e^{-\beta\Delta\epsilon_{e2}} + \dots) = e^{\beta D_e} q_{el}^0, \quad (8.54)$$

где је q_{el}^0 електронска партициона функција у којој основни електронски ниво има енергију једнаку нули.

Искористимо све партиционе функције које смо досад размотрили да помоћу израза 8.31 и 8.27 добијемо партициону функцију за један молекул

$$\begin{aligned} q &= q_{tr}q_{rot-nuc}q_{vib}q_{el} = q_{tr}q_{rot-nuc} \prod_{j=1}^{f_{vib}} e^{-\frac{1}{2}\beta\omega_j\hbar} q_{vib}^0 e^{\beta D_e} q_{el}^0 \\ &= q_{tr}q_{rot-nuc} q_{vib}^0 q_{el}^0 e^{\beta \left(D_e - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{f_{vib}} \omega_j \hbar \right)} = q^0 e^{\beta D_0}, \end{aligned} \quad (8.55)$$

где је q^0 партициона функција молекула када основни молекулски нивои има вредност једнаку нули, а

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{f_{vib}} \omega_j \hbar \quad (8.56)$$

је енергија дисоцијације молекула.

Заменом израза за партиционе функције различитих степена слободе и узимајући у обзир само основни електронски ниво и високотемпературску апроксимацију за ротационо кретање добијамо партициону функцију за линеаран молекул

$$q = V \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sigma \beta B \hbar c} \prod_{j=1}^{3N-5} \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\omega_j\hbar}}{1 - e^{-\beta\omega_j\hbar}} g_{ns} g_{e0} e^{\beta D_e} \quad (8.57)$$

и за нелинеаран молекул

$$q = V \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{1}{(\beta \hbar c)^{\frac{3}{2}} (ABC)^{\frac{1}{2}}} \prod_{j=1}^{3N-6} \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\omega_j\hbar}}{1 - e^{-\beta\omega_j\hbar}} g_{ns} g_{e0} e^{\beta D_e} \quad (8.58)$$

Партициона функција за један молекул зависи од параметара који описују молекулску енергију (m , A , B , C , ω_j , g_{ns} , g_{e0} , D_e). Различити молекули имају различите вредности ових параметара што имплицира да могу да складиште на различите начине енергију а тиме и имају различите термодинамичке особине.

Пример Одредити доприносе translације, ротације, вибрације и електронског кретања енергији и ентропији идеалног гаса нелинеарних молекула. Узети у обзир само основни електронски ниво.

Решење: Канонска партициона функција за идеални гас дата је једначином 8.28. Потребан нам је логаритам партиционе функције јер из њега израчунавамо енергију $E = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N}$ и Хелмхолцов потенцијал $F = - \frac{1}{\beta} \ln Q$. Ентропију можемо израчунати из формуле $S = \frac{E-F}{T}$. Члан $N!$ иде уз translациони допринос. Translациони (т.), ротациони (р.), вибрациони (в.) и електронски допринос (е.) су дати у табели.

	$\ln Q$	E
т.	$N \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + N$	$\frac{3}{2} \frac{N}{\beta}$
р.	$N \ln \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma(\beta h c)^{\frac{3}{2}} (ABC)^{\frac{1}{2}}} \right)$	$\frac{3}{2} \frac{N}{\beta}$
в.	$N \sum_{j=1}^{3N-6} \left(-\frac{\beta \omega_j \hbar}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \omega_j \hbar}) \right)$	$N \sum_{j=1}^{3N-6} \left(\frac{\omega_j \hbar}{2} + \frac{\omega_j \hbar}{e^{\beta \omega_j \hbar} - 1} \right)$
е.	$N \ln g_{e0} + N \beta D_e$	$-N D_e$
	S	
т.	$k N \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2} k N$	
р.	$k N \ln \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma(\beta h c)^{\frac{3}{2}} (ABC)^{\frac{1}{2}}} \right) + \frac{3}{2} k N$	
в.	$k N \sum_{j=1}^{3N-6} \left(\frac{\beta \omega_j \hbar}{e^{\beta \omega_j \hbar} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta \omega_j \hbar}) \right)$	
е.	$k N \ln g_{e0}$	

Пример Одредити моларни топлотни капацитет при константној запремини за линеарни и нелинеарни молекул ако важи закон еквипартиције енергије за translацију, ротацију и вибрационо кретање.

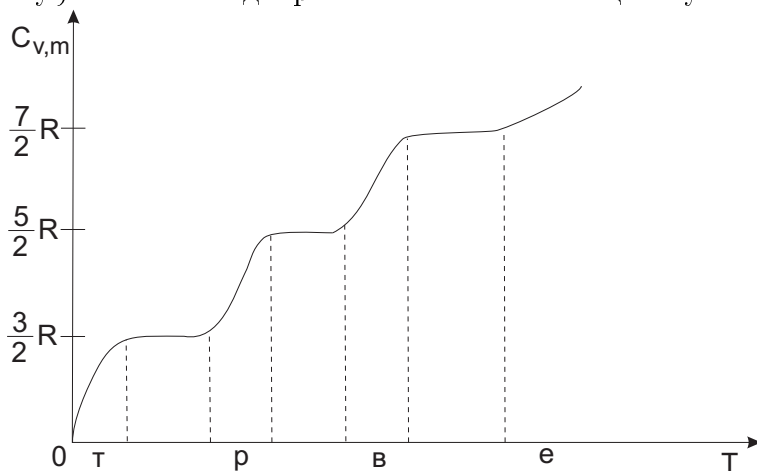
Решење: Доприноси translације, ротације и вибрационог кретања моларном топлотном капацитету при константној запремини дати су у табели.

степен слободе	број квадратних чланова	допринос $C_{v,m}$
translација	3	$\frac{3}{2} R$
ротација	2 (линеарни)/3 (нелинеарни)	$R/\frac{3}{2} R$
вибрација	2	R

За линеарне молекуле, $C_{v,m} = \frac{3}{2} R + R + (3N - 5) R = (3N - \frac{5}{2}) R$. За нелинеарне молекуле, $C_{v,m} = \frac{3}{2} R + \frac{3}{2} R + (3N - 6) R = (3N - 3) R$.

Пример Скицирати $C_{v,m}$ за двоатомски молекул у функцији температуре.

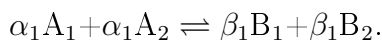
Решење: Редослед побуђивања степени слободe од најниже до највише температуре: транслациони (т), ротациони (р), вибрациони (в) па електронски (е). Изнад карактеристичне температуре за сваки вид кретања, енергијски нивои повазани са тим видом кретања постану потпуно побуђени и њихов допринос топлотном капацитету не зависи од температуре.



Слика 8.6: $C_{v,m}$ за двоатомски молекул у функцији температуре. Означени су опсези температура у којима се побуђују различити степени слободe.

8.3 Константа равнотеже хемијске реакције

Размотримо смешу идеалних гасова молекула A_1, A_2, B_1 и B_2 који подлежу хемијској реакцији



Константа хемијске равнотеже K_p описује састав равнотежне смеси гасова. Парцијални притисци гасова у смеси су $P_i = \frac{N_i kT}{V}$. Тада је константа хемијске равнотеже гасне смеси

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{B1}}{P^\theta}\right)^{\beta_1} \left(\frac{P_{B2}}{P^\theta}\right)^{\beta_2}}{\left(\frac{P_{A1}}{P^\theta}\right)^{\alpha_1} \left(\frac{P_{A2}}{P^\theta}\right)^{\alpha_2}} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\theta}\right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{N_i kT}{V P^\theta}\right)^{\nu_i} = \left(\frac{kT}{V P^\theta}\right)^{\sum_i \nu_i} \prod_i N_i^{\nu_i}, \quad (8.59)$$

где је ν_i позитивна или негативна вредност стехиометријског коефицијента у зависности да ли је i производ реакције или реактант, P^θ је стандардни притисак (омогућава бездимензионалност константе равнотеже). Дефинишимо нову константу равнотеже

$$K = \prod_i N_i^{\nu_i} \quad (8.60)$$

и искористимо канонски ансамбл да нађемо везу између ње и канонских партиционих функција за молекуле. Партиционе функције садрже микроскопске параметре везане за молекулске енергије и стога ће и константа равнотеже зависити од тих параметара. Обично највећи допринос константи равнотеже дају степени слободe који се мењају у реакцији а носе највише енергије.

Изведимо прво **термодинамички услов хемијске равнотеже**. Он не зависи од врсте резервоара са којим систем интерагује. Узмимо да је систем у топлотној равнотежи са резервоаром и да има константу запремину. При тим условима, промена Хелмхолцовог потенцијала зависи само од промене броја молекула, $dF = \sum_i \mu_i dN_i$. Промене броја молекула нису независне због стехиометријских коефицијената из хемијске једначине него су међусобно повезане

$$-\frac{dN_{A1}}{\alpha_1} = -\frac{dN_{A2}}{\alpha_2} = \frac{dN_{B1}}{\beta_1} = \frac{dN_{B2}}{\beta_2} = \frac{dN_i}{\nu_i} = d\xi \quad (8.61)$$

опсегом хемијске реакције ξ . Користећи нову координату ξ налазимо да промена Хелмхолцовог потенцијала услед промене броја молекула насталим хемијском реакцијом износи $dF = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$.

У хемијској равнотежи, Хелмхолцов потенцијал је минималан. Из услова екстремума налазимо услов хемијске равнотеже

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (8.62)$$

Збир хемијских потенцијала свих хемијских врста отежаних са ν_i једнак је нули у хемијској равнотежи. Искористимо статистичку термодинамику да нађемо хемијски потенцијал i -те хемијске врсте који ћемо заменити у услов хемијске равнотеже. Канонска партициона функција за смешу идеалних гасова у Болцмановој статистици износи $Q = \prod_i \frac{q_i^{N_j}}{N_j!}$. Користећи Стирлингову апроксимацију добијамо логаритам партиционе функције

$$\ln Q = \sum_j (N_j \ln q_j - N_j \ln N_j + N_j), \quad (8.63)$$

и хемијски потенцијал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V,T,N_{j \neq i}} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i}\right)_{V,T,N_{j \neq i}} = -kT \ln \frac{q_i}{N_i}. \quad (8.64)$$

Заменом хемијског потенцијала у услов хемијске равнотеже налазимо **константу равнотеже**

$$\sum_i \mu_i \nu_i = -kT \sum_i \nu_i \ln \frac{q_i}{N_i} = -kT \sum_i \ln \left(\frac{q_i}{N_i}\right)^{\nu_i} = 0, \quad (8.65)$$

$$\prod_i \left(\frac{q_i}{N_i}\right)^{\nu_i} = 1, \quad (8.66)$$

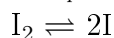
$$K = \prod_i N_i^{\nu_i} = \prod_i q_i^{\nu_i} = \frac{q_{B1}^{\beta_1} q_{B2}^{\beta_2}}{q_{A1}^{\alpha_1} q_{A2}^{\alpha_2}} \quad (8.67)$$

Можемо поредити различите молекулске партиционе функције само ако сви реактанти и производи реакције имају исту нулу електронске енергије. То постижемо тако што за сваки молекул изаберемо да основни молекулски ниво одговара нули енергије а партициона функција q_i^0 је померена за енергију дисоцијације, једначина 8.55. Тада је константа равнотеже једнака

$$K = \prod_i q_i^{\nu_i} = \left(\prod_i (q_i^0)^{\nu_i}\right) e^{\beta \sum_i \nu_i D_{0i}} = \left(\prod_i (q_i^0)^{\nu_i}\right) e^{\beta \Delta_r H_0}. \quad (8.68)$$

$\Delta_r H_0$ је енталпија хемијске реакције на апсолутној нули и представља разлику енергија дисоцијација за производе реакције и реактаната. Члан $e^{\beta \Delta_r H_0}$ се назива **енталпијски члан** и у највећем броју случајева он одређује вредност константе равнотеже. **Ентропијски члан** $\left(\prod_i (q_i^0)^{\nu_i}\right)$ зависи од густине молекулских нивоа, броја степени слободе молекула, фактора симетрије молекула и броја молекула са леве и десне стране једначине хемијске реакције. Он долази до изражаја када се у реакцији не мењају јачине хемијских веза, као у реакцији измене изотопа.

Пример Израчунати константу равнотеже K_p дисоцијације јодне паре



на $T = 1000 \text{ K}$, користећи податке: дегенерација основног електронског нивоа атома и молекула јода су 4 и 1, ротациона константа и вибрациони таласни број молекулског јода су 0.037 и 214 cm^{-1} , а енергија дисоцијације молекулског јода је 150 kJ/mol .

Решење: Константа равнотеже износи

$$K_p = \left(\frac{kT}{VP^\theta} \right) \frac{q_I^2}{q_{I_2}},$$

$$q_I = q_{tr}(I)q_{el}(I) = \frac{V}{\lambda_T^3(I)} g_{e0}(I),$$

$$q_{I_2} = q_{tr}(I_2)q_{rot}(I_2)q_{vib}^0(I_2)q_{el}^0(I_2)e^{\beta D_0} = \frac{V}{\lambda_T^3(I_2)} \frac{1}{\sigma \beta B h c} \frac{1}{1 - e^{-\beta \tilde{\nu} h c}} g_{e0}(I_2) e^{\beta D_0}.$$

Заменом бројчаних вредности ($P^\theta = 10^5 \text{ Pa}$, $\sigma = 2$) добијамо $q_{tr}(I) = V \times 8,5 \times 10^{33}$, $q_{tr}(I_2) = V \times 3 \times 10^{33}$, $q_{rot} = 9,39 \times 10^3$, $q_{vib}^0 = 3,77$, $e^{\beta D_0} = 6.85 \times 10^7$ и $K_p = 0.022$.

Пример Молекулски водоник постоји у два облика (спинска изомера): ортоводоник чије је језгарно спинско стање симетрично (триплетно) и параводоник чије је језгарно спинско стање антисиметрично (синглетно). Одредити однос орто и пара водоника на високој температури и апсолутној нули.

Решење: Ротационо-нуклеарна партициона функција за ортоводонике једнака је

$$q_O = 3 \sum_{j=1,3,5,\dots}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta B h c j(j+1)},$$

а за параводоника износи

$$q_P = 1 \sum_{j=0,2,4,\dots}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta B h c j(j+1)}.$$

Однос броја молекула орто и параводоника је $\frac{N_O}{N_P} = \frac{q_O}{q_P}$. На високим температурама суме по парним и непарним ротационим квантним бројевима су једнаке. Зато је тада $\frac{N_O}{N_P} = 3$.

На апсолутној нули, само је најнижи ротациони ниво заузет. Он одговара параводонику и стога нема ортоводоника на $T = 0$ К. Судари између молекула водоника не могу да мењају укупан спин језгара молекула који се сударају. Зато молекулски судари не доводе до успостављања равнотеже између орто и параводоника. Равнотежа се у суду успоставља преко интеракције водоника са магнетним нечистоћама суда за шта су потребне недеље и месеци. Катализатори као што су парамагнетни материјали или активни угаљ убрзавају достизање равнотеже за неколико секунди или минута.

Поглавље 9

Реални гасови и течности

Епистемолошка вредност теорије вероватноће заснива се на чињеници да случајне појаве, посматране колективно и у великом обиму, стварају неслучајну правилност.

А. Колмогоров

Метод ансамбла је дозволио да разматрамо флуктуације екстензивних величина које систем размењује са резервоаром. Оне су повезане са термодинамичким изводима који описују одзив система на спољашњу побуду. У овом поглављу идемо корак даље и проучавамо просторне флуктуације екстензивних величина у једној или више тачака. Ограничићемо се само на локалне густине броја молекула иако се исти формализам може применити и на остале величине. Услед међумолекулских интеракција и молекулског кретања, локалне густине молекула у различитим тачкама простора одступају од средње вредности. Иако корелације флуктуација локалне густине течности имају опсег од свега неколико молекулских пречника, оне утичу на термодинамичке особине течности. То нам даје могућност да израчунамо термодинамичке величине без познавања вредности партиционих функција, што је од огромне важности за реалне системе.

9.1 Међумолекулске интеракције

Међумолекулске интеракције можемо поделити на **класичне електростатичке интеракције** које потичу од расподеле наелектрисања и способности његове поларизације (постоје и за макроскопска наелектрисања) и на **квантне интеракције** настале услед идентичности електрона, интеракција молекулских орбитала и међусобно зависног кретања електрона (не постоји макроскопска варијанта тих интеракција). Оне су одговорне за различите врсте хемијских веза и нековалентних интеракција. Оно што је заједничко свим интеракцијама је да су кратког домета, обично неколико пречника молекула јер је њихова зависност од растојања између молекула $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ износи r_{ij}^{-n} , $n > 3$. Изузетак су случајеви када је молекул наелектрисан или има стални дипол јер Кулонове и дипол-дипол интеракције зависе од инверзног растојања преко степена $n = 1$ и $n = 3$. Поред растојања између молекула,

међумолекулске интеракције зависе и од релативне оријентације молекула.

Размотримо **Ленард-Џонсов израз за потенцијалну енергију** као једноставан пример међумолекулске интеракције. Он се слаже са експерименталним подацима за интеракцију атома племенитих гасова који имају сферносиметричну расподелу наелектрисања и не могу да граде хемијску везу због попуњености атомских орбитала,

$$u(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (9.1)$$

где је r , σ и ϵ растојање између атома, ефективни пречник атома и дубина потенцијалне јаме. За растојања између атома која су мања од σ , потенцијална енергија јако расте ка позитивним вредностима што одговара огромној сили која не дозвољава да се атоми приближе на мала растојања. То је последица чињенице да не можемо електроне сабити на мали простор због њихове фермионске природе. На већим растојањима постоје само дисперзне интеракције између атома услед зависног кретања електрона различитих атома. Напоменимо да се у изразу 9.1 за потенцијалну енергију нигде не појављују електронске координате него се њихов утицај ефективно појављује преко математичког облика потенцијалне енергије. У овом поглављу сматраћемо да је потенцијална енергија једнака збиру Ленард-Џонсових потенцијалних енергија по паровима молекула

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (9.2)$$

Пошто кинетичка енергија K не зависи од координата молекула а потенцијална енергија U не зависи од импулса молекула, Болцманов фактор се може факторисати за класичне системе на члан који зависи само од импулса и члан који зависи само од координата,

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta K} e^{-\beta U}. \quad (9.3)$$

Последица тога је да су у канонској мултиваријатној густини расподеле сви импулси независни од свих координата,

$$\rho_{NVT}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{e^{-\beta H}}{\int e^{-\beta H} d^3N r d^3N p} = \frac{e^{-\beta K}}{\int e^{-\beta K} d^3N p} \frac{e^{-\beta U}}{\int e^{-\beta U} d^3N r} = \Phi_{NVT}(\vec{p}^N) P_{NVT}(\vec{r}^N) \quad (9.4)$$

Кинетичка енергија једнака је збиру кинетичких енергија свих молекула, те се густина расподеле импулса $\Phi_{NVT}(\vec{p}^N)$ може факторисати на производ густина расподела за сваки молекул

$$\Phi_{NVT}(\vec{p}^N) = \frac{e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}}}{\int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} d^3N p} = \frac{e^{-\frac{\beta \vec{p}_1^2}{2m}}}{\int e^{-\frac{\beta \vec{p}_1^2}{2m}} d^3 p_1} \frac{e^{-\frac{\beta \vec{p}_2^2}{2m}}}{\int e^{-\frac{\beta \vec{p}_2^2}{2m}} d^3 p_2} \dots \frac{e^{-\frac{\beta \vec{p}_N^2}{2m}}}{\int e^{-\frac{\beta \vec{p}_N^2}{2m}} d^3 p_N} = f_M(\vec{p}_1) f_M(\vec{p}_2) \dots f_M(\vec{p}_N), \quad (9.5)$$

где је $f_M(\vec{p})$ Максвелова расподела брзина (у овом случају импулса),

$$f_M(\vec{p}) = \frac{e^{-\frac{\beta \vec{p}^2}{2m}}}{(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}}}. \quad (9.6)$$

Из овог произилазе два закључка о канонском ансамблу: **Максвелова расподела брзина важи за све класичне системе молекула без обзира на потенцијалну енергију система и импулси свих молекула међусобно су независни.** Слично се показује и за остале ансамбле. Свака међусобна зависност импулса молекула која постоји у неравнотежним стањима нестаје у равнотежном стању. Израчунавање средње вредности било које величине која зависи од импулса $B(\vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N b(\vec{p}_i)$ постаје тривијално због независности импулса свих честица,

$$\langle B \rangle = \int \Phi_{NVT}(\vec{p}^N) B(\vec{p}^N) d^{3N}p = \sum_{i=1}^N \int f_M(\vec{p}_i) b(\vec{p}_i) d^3p_i = N \int f_M(\vec{p}) b(\vec{p}) d^3p. \quad (9.7)$$

Густина расподеле координата молекула се нефакторише на производ расподела за сваки молекул јер су њихови положаји спрегнути потенцијалном енергијом која обухвата интеракције по паровима молекула

$$P_{NVT}(\vec{r}^N) = \frac{e^{-\beta U(\vec{r}^N)}}{\int e^{-\beta U(\vec{r}^N)} d^{3N}r} = \frac{e^{-\beta U(\vec{r}^N)}}{Z_{NVT}}. \quad (9.8)$$

Интеграл

$$Z_{NVT} = \int e^{-\beta U(\vec{r}^N)} d^{3N}r \quad (9.9)$$

се назива **конфигурационим интегралом**. Средња вредност величине $A(\vec{r}^N)$ која зависи само од координата честица добија се усредњавањем по $P_{NVT}(\vec{r}^N)$,

$$\langle A \rangle = \int P_{NVT}(\vec{r}^N) A(\vec{r}^N) d^{3N}r = \frac{1}{Z_{NVT}} \int e^{-\beta U(\vec{r}^N)} A(\vec{r}^N) d^{3N}r. \quad (9.10)$$

Пример Дати израз за средњу вредност промењиве $A(\vec{r}^N)$ која зависи само од координата у великом канонском ансамблу.

Решење: Користићемо резултат из канонског ансамбла. Маргинална расподела за координате и број честица у великом канонском ансамблу износи

$$P_{\mu VT}(\vec{r}^N, N) = \frac{1}{\Xi h^{3N} N!} \int e^{-(\beta U - \mu N)} e^{-\beta K} d^{3N}p = \frac{e^{-(\beta U - \mu N)}}{\Xi \lambda_T^{3N} N!}.$$

Интегралећи импулсе, партициону функцију сводимо на

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu}}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta(K+U)} d^{3N}p = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu} Z}{N! \lambda_T^{3N}}.$$

Средња вредност промењиве $A(\vec{r}^N)$ која зависи само од координата у великом канонском

ансамблу једнака је

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_{\mu VT} &= \sum_{N=0}^{\infty} \int P_{\mu VT}(\vec{r}^N, N) A(\vec{r}^N) d^3N r = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{\lambda_T^{3N} N!} \int e^{-\beta U(\vec{r}^N)} A(\vec{r}^N) d^3N r \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N} Z_{NVT}}{\lambda_T^{3N} N!} \langle A \rangle_{NVT} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_{NVT} \langle A \rangle_{NVT}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_{NVT}} = \sum_{N=0}^{\infty} P_{\mu VT}(N) \langle A \rangle_{NVT}.\end{aligned}$$

У последњој једнакости се појављује расподела вероватноће да систем садржи N молекула

$$P_{\mu VT}(N) = \frac{1}{\Xi} \frac{e^{\beta \mu N} Z_{NVT}}{\lambda_T^{3N} N!} = \frac{e^{\beta \mu N} Z_{NVT}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_{NVT}}$$

9.2 Реални гасови

Притисак и друге термодинамичке величине реалног гаса се могу представити у облику степеног реда по честичној густини. Са проблемом одређивања најнижег члана у степеном реду смо се већ срили у случају слабодегенерисаног идеалног гаса који смо решили применом великог канонског ансамбла. Тада смо једначине за број честица, притисак и енергију развили у степени ред по активности. Једначину за број честица смо обрнули тако да добијемо активност као степени ред по честичној густини. Ту једначину смо онда заменили у развоје за притисак и енергију. Сличну процедуру примењујемо и у случају реалног гаса. Како би нашли степене редове броја молекула, енергије и притиска по активности, потребан нам је степени ред логаритма партиционе функције по активности. Коефицијенте који се јављају у том реду можемо изразити преко конфигурационог интеграла за један, два, три и више молекула. Из једначине за број молекула изразићемо активност као степени ред по честичној густини и заменити у развоје притиска и енергије како би одредили најниже корекције у односу на идеални гас.

Партициона функција великог канонског ансамбла износи

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N \lambda^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z_N}{N! \lambda_T^{3N}} \lambda^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z_N}{N!} \left(\frac{\lambda}{\lambda_T^3} \right)^N. \quad (9.11)$$

Z_N су конфигурациони интеграл за N молекула. Конфигурациони интеграл за нула, један и два молекула износе

$$Z_0 = 1 \quad (9.12)$$

$$Z_1 = \int e^{-\beta U} d^3r = V \quad (9.13)$$

$$Z_2 = \int e^{-\beta U(r_{12})} d^3r_1 d^3r_2 = \int e^{-\beta U(r_{12})} d^3R_c d^3r_{12} = V \int e^{-\beta U(r_{12})} d^3r_{12}. \quad (9.14)$$

У последњем изразу смо прешли са координата молекула r_1 и r_2 на координате њиховог центра масе R_c и релативног растојања r_{12} . Детерминанта јакобијана те трансформације једнака је јединици.

У великом канонском ансамблу, број молекула, енергију и притисак израчунавамо из логаритма партиционе функције

$$\langle N \rangle = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)} \right)_{\beta, V} = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{\beta, V} \quad (9.15)$$

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{(\beta \mu), V} \quad (9.16)$$

$$P = \frac{kT}{V} \ln \Xi. \quad (9.17)$$

Како би добили степене редове по активности за све три једначине, потребан нам је степени ред логаритма партиционе функције по активности који можемо представити у следећем облику

$$\ln \Xi = V \sum_{j=1}^{\infty} b_j \left(\frac{\lambda}{\lambda_T^3} \right)^j. \quad (9.18)$$

Овај облик степеног реда смо одабрали јер је за идеални гас λ/λ_T^3 једнако честичној густини. Коефицијенти b_j су нам непознати. Они се налазе користећи развој партиционе функције на конфигурационе интеграле из једначине 9.11,

$$\Xi = 1 + Z_1 \frac{\lambda}{\lambda_T^3} + \frac{Z_2}{2!} \frac{\lambda^2}{\lambda_T^6} + \frac{Z_3}{3!} \frac{\lambda^3}{\lambda_T^9} + \dots = e^{V(b_1 \frac{\lambda}{\lambda_T^3} + b_2 \frac{\lambda^2}{\lambda_T^6} + b_3 \frac{\lambda^3}{\lambda_T^9} + \dots)} \quad (9.19)$$

Искористимо развој у Тејлоров ред експонента

$$\begin{aligned} 1 + Z_1 \frac{\lambda}{\lambda_T^3} + \frac{Z_2}{2!} \frac{\lambda^2}{\lambda_T^6} + \frac{Z_3}{3!} \frac{\lambda^3}{\lambda_T^9} + \dots &= 1 + V \left(b_1 \frac{\lambda}{\lambda_T^3} + b_2 \frac{\lambda^2}{\lambda_T^6} + b_3 \frac{\lambda^3}{\lambda_T^9} + \dots \right) \\ &+ \frac{V^2}{2!} \left(b_1^2 \frac{\lambda^2}{\lambda_T^6} + 2b_1 b_2 \frac{\lambda^3}{\lambda_T^9} + b_2^2 \frac{\lambda^4}{\lambda_T^{12}} \right) + \frac{V^3}{3!} \left(b_1^3 \frac{\lambda^3}{\lambda_T^9} + \dots \right) + \dots \end{aligned} \quad (9.20)$$

да одредимо коефицијенте b_j тако што изједначимо коефицијенте уз исти степен λ са леве и десне стране израза. Прва два коефицијента износе

$$b_1 = \frac{Z_1}{V} = 1 \quad (9.21)$$

$$b_2 = \frac{Z_2 - V^2}{2V} = \frac{1}{2} \int (e^{-\beta u(r_{12})} - 1) d^3 r_{12}. \quad (9.22)$$

Пошто тражимо најниже корекције, нећемо налазити остале коефицијенте. Приметимо да се b_j коефицијенти израчунавају користећи конфигурационе интеграле за мали број молекула.

Користећи једначине за број молекула 9.15 и логаритам партиционе функције 9.18 налазимо

$$\langle N \rangle = \lambda V \left(\frac{1}{\lambda_T^3} + \frac{2b_2 \lambda}{\lambda_T^6} + \frac{3b_3 \lambda^2}{\lambda_T^9} + \dots \right) = V \left(\frac{\lambda}{\lambda_T^3} + \frac{2b_2 \lambda^2}{\lambda_T^6} + \frac{3b_3 \lambda^3}{\lambda_T^9} + \dots \right). \quad (9.23)$$

Из ње изразимо честичну густину као степени ред по активности

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\lambda}{\lambda_T^3} + \frac{2b_2 \lambda^2}{\lambda_T^6} + \frac{3b_3 \lambda^3}{\lambda_T^9} + \dots \quad (9.24)$$

Желимо да обрнемо овај ред тако да активност изразимо као степени ред по честичној густини. Користићемо исти приступ као у случају слабодегенерисаног гаса. Изразимо λ из првог члана са десне стране претходне једнакости

$$\lambda = \lambda_T^3 n - \frac{2b_2 \lambda^2}{\lambda_T^3} - \frac{3b_3 \lambda^3}{\lambda_T^6} - \dots \quad (9.25)$$

Степени ред честичне густине по активности добијамо итерацијама ове једнакости

$$\begin{aligned} \lambda &= \lambda_T^3 n - \frac{2b_2}{\lambda_T^3} \left(\lambda_T^3 n - \frac{2b_2 \lambda^2}{\lambda_T^3} - \frac{3b_3 \lambda^3}{\lambda_T^6} - \dots \right)^2 - \frac{3b_3}{\lambda_T^6} \left(\lambda_T^3 n - \frac{2b_2 \lambda^2}{\lambda_T^3} - \frac{3b_3 \lambda^3}{\lambda_T^6} - \dots \right)^3 - \dots \\ &= \lambda_T^3 n - \frac{2b_2}{\lambda_T^3} (\lambda_T^6 n^2 + \dots) - \frac{3b_3}{\lambda_T^6} (\lambda_T^9 n^3 + \dots) - \dots = \lambda_T^3 n - 2b_2 n^2 \lambda_T^3 + \dots \end{aligned} \quad (9.26)$$

Користећи једначине 9.17, 9.18 и 9.26 налазимо развој притиска по честичној густини

$$\frac{P}{kT} = \frac{\lambda}{\lambda_T^3} + b_2 \frac{\lambda^2}{\lambda_T^6} + \dots = \frac{\lambda_T^3 n - 2b_2 n^2 \lambda_T^3 + \dots}{\lambda_T^3} + \frac{b_2 (\lambda_T^6 n^2 - 4b_2 n^3 \lambda_T^6 + \dots)}{\lambda_T^6} + \dots = n - b_2 n^2 + \dots \quad (9.27)$$

Упоређујући овај развој са виријалном једначином

$$\frac{P}{kT} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + B_4(T)n^4 + \dots \quad (9.28)$$

долазимо до израза за други виријални коефицијент

$$B_2(T) = -b_2 = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\beta u(r_{12})}) d^3 r_{12}. \quad (9.29)$$

Трећи виријални коефицијент би садржао координате три честице. Молекули разређеног гаса су на довољно великим растојањима да се њихова међусобна интеракција може занемарити. Са повећањем честичне густине, дешава се да се два молекула нађу у близини и тада треба узети такву конфигурацију у обзир. То одговара другом виријалном коефицијенту. Са још већим повећањем честичне густине три молекула се могу наћи довољно близу што је повезано са трећим виријалним коефицијентом. Налажење математичког облика виријалних коефицијената трећег и вишег реда и њихово израчунавање постаје доста теже него за други виријални коефицијент. У ту сврху осмишљена је техника дијаграма која олакшава формално записивање различитих чланова али не и њихово израчунавање. Досад су израчунати само првих десетак коефицијената. **У течностима сви молекули су довољно близу да међусобно интерагују и зато је потребан N -ти виријални коефицијент за рачунање притиска. Јасно је да овакав прилаз развоја у ред по честичној густини не можемо искористити за описивање термодинамичких особина течности.**

Нађимо сада прву корекцију за енергију гаса у односу на вредност за идеални гас. Користећи једначине 9.16 и 9.18 налазимо

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(V \sum_{j=1}^{\infty} b_j \left(\frac{\lambda}{\lambda_T^3} \right)^j \right)_{(\beta\mu), V} = -V \sum_{j=1}^{\infty} \frac{db_j}{d\beta} \left(\frac{\lambda}{\lambda_T^3} \right)^j - V \sum_{j=1}^{\infty} b_j \lambda^j (-3j) \frac{1}{\lambda_T^{3j+1}} \left(\frac{\partial \lambda_T}{\partial \beta} \right)_{(\beta\mu), V}. \quad (9.30)$$

Извод активности по бета је једнак

$$\left(\frac{\partial \lambda_T}{\partial \beta}\right)_{(\beta\mu),V} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_T}{\beta}. \quad (9.31)$$

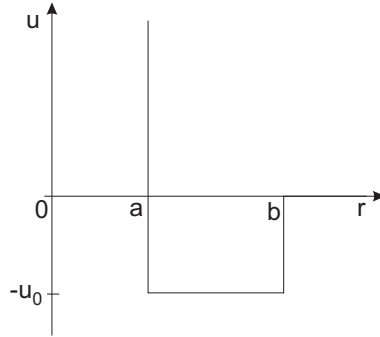
Заменом овог извода у израз за енергију и употребом једначине 9.23 налазимо

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -V \sum_{j=1}^{\infty} \frac{db_j}{d\beta} \left(\frac{\lambda}{\lambda_T^3}\right)^j + \frac{3}{2} kTV \sum_{j=1}^{\infty} b_j j \left(\frac{\lambda}{\lambda_T^3}\right)^j = kT^2 V \left(\frac{db_2}{dT} \frac{\lambda^2}{\lambda_T^6} + \frac{db_3}{dT} \frac{\lambda^3}{\lambda_T^9} + \dots \right) + \frac{3}{2} kT \langle N \rangle \\ &= \frac{3}{2} kT \langle N \rangle + kT^2 V \left(\frac{db_2}{dT} \frac{1}{\lambda_T^6} (\lambda_T^3 n - 2b_2 n^2 \lambda_T^3 + \dots)^2 + \frac{db_3}{dT} \frac{1}{\lambda_T^9} (\lambda_T^3 n - 2b_2 n^2 \lambda_T^3 + \dots)^2 + \dots \right) \\ &= \frac{3}{2} kT \langle N \rangle + kT^2 V \left(\frac{db_2}{dT} n^2 + \dots \right) = \frac{3}{2} kT \langle N \rangle - kT^2 \langle N \rangle \frac{dB_2(T)}{dT} n + \dots \end{aligned} \quad (9.32)$$

Дакле, прва корекција енергије реалног гаса у односу на идеални садржи извод другог виријалног коефицијента по температури.

Пример Израчунати други виријални коефицијент $B_2(T)$ за гас чија је потенцијална енергија интеракције молекула има облика јаме (слика)

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < a \\ -u_0 & a \leq r \leq b \\ 0 & r > b \end{cases}$$



Слика 9.1: Потенцијална енергија интеракције молекула облика јаме.

Решење: Потенцијална енергија интеракције молекула облика јаме је апроксимација Ленард-Донсовог облика потенцијалне енергије који нам омогућује да једноставно одредимо

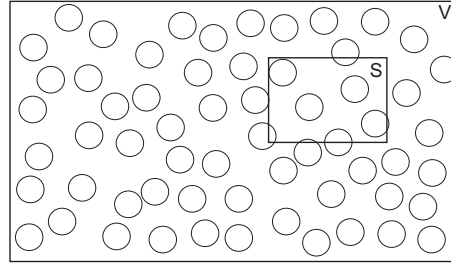
виријални коефицијент

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\beta u(r_{12})}) d^3 r_{12} = 2\pi \int_0^\infty (1 - e^{-\beta u(r)}) r^2 dr \\
 &= 2\pi \left(\int_0^a r^2 dr + \int_a^b (1 - e^{\beta u_0}) r^2 dr + \int_b^\infty 0 \cdot r^2 dr \right) = \frac{2\pi}{3} (b^3 - e^{\beta u_0} (b^3 - a^3)).
 \end{aligned}$$

9.3 Локалне густине

Статистичка термодинамика даје начин како да проучавамо макроскопске величине које се не појављују експлицитно у термодинамици. Локалне густине представљају вредност неке екстензивне физичке величине у једној или више тачака у физичком простору и/или простору импулса једног молекула. Овде ћемо се задржати само на густинама броја молекула (честица) јер су оне од огромне важности за проучавање течности. Циљ нам је да нађемо динамичке промењиве које одговарају локалним густинама молекула.

Слика 9.2: Једна од конфигурација молекула у суду запремине V који садржи произвољну област S .



Посматрајмо молекуле у некој области S суда запремине V (слика 9.2). Молекул се налази у области ако је његов центар у тој области. Нађимо величину $N(S, \vec{r}^N)$ која даје број молекула у тој области. Број молекула у области S зависи од координата свих молекула $\vec{r}^N$. Средња вредност $\langle N(S) \rangle$ се добија усредњењем $N(S, \vec{r}^N)$ по свим конфигурацијама канонског ансамбла

$$\langle N(S) \rangle = \int \dots \int N(S, \vec{r}^N) P(\vec{r}^N) d^3N r \quad (9.33)$$

Индикаторска функција $I_i(S, \vec{r}_i)$ враћа вредност 1 ако је i -ти молекул у области S и 0 ако није. Јасно је да је функција $N(S, \vec{r}^N)$ једнака збиру индикаторских функција за сваки молекул

$$N(S, \vec{r}^N) = \sum_{i=1}^N I_i(S, \vec{r}_i). \quad (9.34)$$

Пошто су сви молекули истоветни, средњи број молекула у области S износи

$$\begin{aligned}\langle N(S) \rangle &= \int \dots \int \sum_{i=1}^N I_i(S, \vec{r}_i) P(\vec{r}^N) d^3N r = \sum_{i=1}^N \int \dots \int I_i(S, \vec{r}_i) P(\vec{r}^N) d^3N r \\ &= N \int \dots \int I_1(S, \vec{r}_1) P(\vec{r}^N) d^3N r = N P_1(S),\end{aligned}\quad (9.35)$$

где је $P_1(S)$ вероватноћа да се први молекул нађе у области S јер износи

$$P_1(S) = \frac{\langle N(S) \rangle}{N}, \quad (9.36)$$

што одговара статистичкој дефиницији вероватноће.

Размотримо број молекула у области S када се област смањује до бесконачне мале запремине d^3r' око тачке са координатама $\vec{r}'$. Користећи везу између индикаторске функције и делта функције, једначина 2.25, налазимо индикаторску функцију за бесконачну малу област

$$I_i(d^3r', \vec{r}_i) = \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') d^3r' \quad (9.37)$$

и средњи број молекула у тој области

$$\langle N(d^3r') \rangle = d^3r' \int \dots \int \sum_i^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') P(\vec{r}^N) d^3N r. \quad (9.38)$$

Средња локална густина молекула у елементу запремине d^3r' око $\vec{r}'$ једнака је

$$\langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle = \frac{\langle N(d^3r') \rangle}{d^3r'} = \int \dots \int \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') P(\vec{r}^N) d^3N r. \quad (9.39)$$

Она се назива и **једночестична густина** (синглетна расподела). Приметимо да она представља средњу вредност по ансамблу динамичке промене

$$n^{(1)}(\vec{r}') = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}'), \quad (9.40)$$

Овде је $\vec{r}'$ параметар јер за сваку тачку у простору $n^{(1)}(\vec{r}')$ постаје различита случајна променљива.

Пошто маргинална густина расподеле увек може да се прикаже као средња вредност делта функције (једначина 3.49), означимо са $P^{(1)}(\vec{r}')$ маргиналну густину расподеле за координате првог молекула,

$$P^{(1)}(\vec{r}') = \int \dots \int P(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N = \int \dots \int \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}') P(\vec{r}^N) d^3N r \quad (9.41)$$

Стога је $n^{(1)}(\vec{r}')$ **једнака збиру маргиналних расподела координата за сваки молекул. $n^{(1)}(\vec{r}') d^3r'$ није једнака вероватноћи налажења било којег молекула у елементу запремине d^3r' јер је вероватноћа збира догађаја**

$$\begin{aligned}&P(\text{молекул 1 у } d^3r' + \text{молекул 2 у } d^3r' + \dots + \text{молекул N у } d^3r') \\ &\neq P(\text{молекул 1 у } d^3r') + P(\text{молекул 2 у } d^3r') + \dots + P(\text{молекул N у } d^3r')\end{aligned}\quad (9.42)$$

јер сви догађаји "молекула i у d^3r' " нису искључиви **осим ако је d^3r' јако мало тако да највише један молекул може да се нађе у тој запремини**. Тада $n^{(1)}(\vec{r}')$ постаје једнака густини расподеле налажења било којег молекула у елементу запремине d^3r'

$$\begin{aligned} P\left(\sum_{i=1}^N \text{молекула } i \text{ у } d^3r'\right) &= \sum_{i=1}^N P(\text{молекула } i \text{ у } d^3r') \\ &= \sum_{i=1}^N P^{(1)}(\vec{r}')d^3r' = N P^{(1)}(\vec{r}')d^3r' = n^{(1)}(\vec{r}')d^3r'. \end{aligned} \quad (9.43)$$

Једночестична густина није нормализована на јединицу него на број молекула

$$\int \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle d^3r' = N \int P^{(1)}(\vec{r}') d^3r' = N. \quad (9.44)$$

За хомогене флуиде $\langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle$ је униформна (осим у веома малој близини ивица система на граници фаза што обично занемарујемо). Из једначине 9.44 налазимо $\langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle \int d^3r' = N$, тј. $\langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle = \frac{N}{V} = n$ што смо раније користили за честичну густину. У спољашњем пољу, једночестична густина флуида може зависити од положаја тачке $\vec{r}'$.

Број парова молекула за дату конфигурацију молекула $\vec{r}^N$ у некој области S износи

$$\Pi(S) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N I_{ij}(S, \vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (9.45)$$

Он зависи од координата свих парова молекула $\vec{r}_i$ и $\vec{r}_j$ у датој конфигурацији молекула. Приметимо да број парова зависи од тога који молекул је у којој тачки простора, тј. није исто да ли је први молекул у $\vec{r}_i$ а други у $\vec{r}_j$ или обрнуто. Средњи број парова се добија усредњем по ансамблу броја парова за сваку конфигурацију молекула

$$\langle \Pi(S) \rangle = \int \dots \int \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N I_{ij}(S, \vec{r}_i, \vec{r}_j) P(\vec{r}^N) d^3N r \quad (9.46)$$

Ако се запремина смањује тако да се први молекул налази у елементарној запремини d^3r' а други у d^3r'' око тачака $\vec{r}'$ и $\vec{r}''$ онда је индикаторска функција која броји присуство пара молекула у тим запреминама једнака

$$I_{ij}(d^3r', d^3r'', \vec{r}_i, \vec{r}_j) = \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') \delta(\vec{r}_j - \vec{r}'') d^3r' d^3r'' \quad (9.47)$$

а средњи број парова молекула

$$\langle \Pi(d^3r', d^3r'') \rangle = d^3r' d^3r'' \int \dots \int \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') \delta(\vec{r}_j - \vec{r}'') P(\vec{r}^N) d^3N r \quad (9.48)$$

Из овога произилази да локална густина средњег броја парова молекула износи

$$\langle n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \rangle = \frac{\langle \Pi(d^3r', d^3r'') \rangle}{d^3r' d^3r''} = \int \dots \int \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') \delta(\vec{r}_j - \vec{r}'') P(\vec{r}^N) d^3N r. \quad (9.49)$$

Она се назива и **двочестична густина** (парна расподела). Динамичка промењива која описује број парова молекула у тачкама $\vec{r}'$ и $\vec{r}''$ износи

$$n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') \delta(\vec{r}_j - \vec{r}''). \quad (9.50)$$

Маргинална густина расподеле да се први молекул нађе у $\vec{r}'$ а други у $\vec{r}''$ једнака је

$$P^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') = \int \dots \int P(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) d^3r_3 \dots d^3r_N = \int \dots \int \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}') \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'') P(\vec{r}^N) d^3N r. \quad (9.51)$$

Постоји $N(N-1)$ парова молекула, па је двочестична густина

$$\langle n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \rangle = N(N-1) P^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \quad (9.52)$$

а њен интеграл износи

$$\int \int \langle n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \rangle d^3r' d^3r'' = N(N-1). \quad (9.53)$$

Ако су елементарне запремине d^3r' и d^3r'' толико мале да се у њима може наћи највише један пар молекула онда су догађаји да се сви парови молекула нађу у тим запреминама искључиви па $\langle n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \rangle$ постаје густина расподеле налажења било ког пара у запреминама d^3r' и d^3r'' ,

$$\begin{aligned} P\left(\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \text{молекул } i \text{ у } d^3r' \text{ и молекул } j \text{ у } d^3r''\right) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N P(\text{молекул } i \text{ у } d^3r' \text{ и молекул } j \text{ у } d^3r'') \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N P^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') d^3r' d^3r'' = N(N-1) P^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') d^3r' d^3r'' = n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') d^3r' d^3r''. \end{aligned} \quad (9.54)$$

Није тешко уопштити овај прилаз тако да дефинишемо локалну густину k -торки (k -честичну густину) у тачкама $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_k$,

$$\begin{aligned} \langle n^{(k)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_k) \rangle &= \int \dots \int \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \dots \sum_{k \neq \dots \neq j \neq i}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{x}_1) \delta(\vec{r}_j - \vec{x}_2) \dots \delta(\vec{r}_k - \vec{x}_k) P(\vec{r}^N) d^3N r \\ &= \frac{N!}{(N-k)!} P^{(k)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_k), \end{aligned} \quad (9.55)$$

где је маргинална густина расподеле за k координата

$$P^{(k)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_k) = \int \dots \int \delta(\vec{r}_1 - \vec{x}_1) \delta(\vec{r}_2 - \vec{x}_2) \dots \delta(\vec{r}_k - \vec{x}_k) P(\vec{r}^N) d^3N r. \quad (9.56)$$

Ако нам је позната k -честична густина онда лако можемо наћи честичну густину за мањи број молекула s ,

$$\langle n^{(s)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_s) \rangle = \frac{(N-k)!}{(N-s)!} \int \dots \int \langle n^{(k)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_k) \rangle d^3r_{s+1} d^3r_{s+2} \dots d^3r_k. \quad (9.57)$$

Обрнуто не важи, не можемо одредити честичну густину за већи број молекула ако знамо за мањи.

Пример Одредити двочестичну густину за идеални гас.

Решење: Потенцијална енергија и конфигурациони интеграл идеалног гаса су једнаки нули и V^N . Користећи израз 9.10 налазимо двочестичну густину

$$\begin{aligned}\langle n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \rangle &= \frac{1}{Z} \int \dots \int e^{-\beta U(r^N)} n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') d^{3N}r \\ &= \frac{1}{V^N} \int \dots \int \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') \delta(\vec{r}_j - \vec{r}'') d^{3N}r \\ &= \frac{N(N-1)V^{N-2}}{V^N} = \frac{N}{V} \frac{N-1}{V} \approx \langle n^{(1)} \rangle^2.\end{aligned}$$

Може се показати да је s -честична густина идеалног гаса $\langle n^{(s)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s) \rangle \approx \langle n^{(1)} \rangle^s$. Дакле у идеалном гасу не постоје корелације положаја честица, тј. положаји молекула су међусобно независни.

s -честичне густине у отвореном систему се добијају усредњењем s -честичне густине из канонског ансамбла по расподели вероватноће за различит број молекула система,

$$\langle n^{(s)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s) \rangle_{\mu VT} = \sum_{N \geq s} \langle n^{(s)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s) \rangle_{NVT} P_{\mu VT}(N) \quad (9.58)$$

Њихов интеграл износи

$$\begin{aligned}\int \dots \int \langle n^{(s)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s) \rangle_{\mu VT} d^3x_1 \dots d^3x_s &= \sum_{N \geq s} P_{\mu VT}(N) \int \dots \int \langle n^{(s)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s) \rangle_{NVT} d^3x_1 \dots d^3x_s \\ &= \sum_{N \geq s} P_{\mu VT}(N) \frac{N!}{(N-s)!} = \left\langle \frac{N!}{(N-s)!} \right\rangle_{\mu VT}\end{aligned} \quad (9.59)$$

9.4 Корелационе функције

Због постојања међумолекулских интеракција, молекули се чешће налазе у неким деловима простора него у неким другим. Јасно је да догађај да се молекул нађе у некој елементарној области простора зависи од догађаја да се други молекули нађу у околини те области (упоредити са задатком о идеалном гасу у поглављу о вероватноћи) што значи да ти догађаји нису независни. У претходном одељку смо разматрали број молекула или парова молекула у једној области и шта се дешава са њима кад се област смањује до елементарне. Овде нас интересује зависност бројева молекула у две области што ће нас довести до појма парне корелационе функције која је најзначајнија функција за проучавање структуре и термодинамичких особина течности.

Корелациона функција $C(\vec{r}', \vec{r}'')$ за две случајне промењиве које параметарски зависе од координата, $A(\vec{r}')$ и $B(\vec{r}'')$, се дефинише као средња вредност њиховог производа

$$C(\vec{r}', \vec{r}'') = \langle A(\vec{r}') B(\vec{r}'') \rangle. \quad (9.60)$$

Она зависи од координата случајних промењивих. За независне случајне промењиве важи

$$\langle A(\vec{r}')B(\vec{r}'') \rangle = \langle A(\vec{r}') \rangle \langle B(\vec{r}'') \rangle \quad (9.61)$$

(то је правило 4. из особина средње вредности у поглављу о вероватноћи). Ако случајне промењиве нису независне, њихову зависност квантитативно можемо изразити помоћу **корелационе функције флуктуација** случајних промењивих, $S(\vec{r}', \vec{r}'')$. Она представља разлику између средње вредности производа и производа средњих вредности случајних промењивих

$$\begin{aligned} S(\vec{r}', \vec{r}'') &= \langle \delta A(\vec{r}') \delta B(\vec{r}'') \rangle = \langle (A(\vec{r}') - \langle A(\vec{r}') \rangle) (B(\vec{r}'') - \langle B(\vec{r}'') \rangle) \rangle \\ &= \langle (A(\vec{r}')B(\vec{r}'')) \rangle - \langle A(\vec{r}') \rangle \langle B(\vec{r}'') \rangle \end{aligned} \quad (9.62)$$

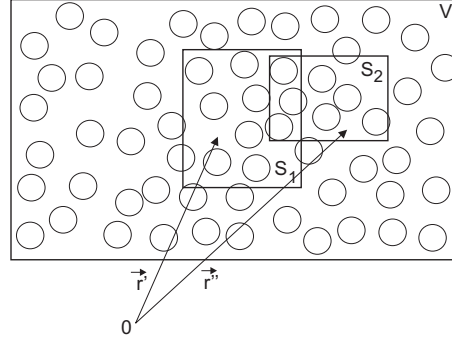
и одговара коваријанси случајних промењивих $A(\vec{r}')$ и $B(\vec{r}'')$. Подсетимо се да је у вероватноћи корелациони коефицијент био једнак коваријанси подељеној са кореном производа варијанси две случајне промењиве.

Овде нас интересују **корелациона функција флуктуација броја молекула** $N(S_1)$ и $N(S_2)$ у две области S_1 и S_2 које се налазе у суду запремине V (слика 9.3). Ти бројеви молекула су случајне промењиве и њихова корелациона функција флуктуација износи

$$\begin{aligned} \langle \delta N(S_1) \delta N(S_2) \rangle &= \langle N(S_1)N(S_2) \rangle - \langle N(S_1) \rangle \langle N(S_2) \rangle \\ &= \int \dots \int \left(\int_{S_1} \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') d^3r' \int_{S_2} \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}_j - \vec{r}'') d^3r'' \right) P(\vec{r}^N) d^{3N}r \\ &\quad - \int_{S_1} \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle d^3r' \int_{S_2} \langle n^{(1)}(\vec{r}'') \rangle d^3r'' \\ &= \int \dots \int \left(\int_{S_1} \int_{S_2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') \delta(\vec{r}_j - \vec{r}'') d^3r' d^3r'' \right) P(\vec{r}^N) d^{3N}r \\ &\quad - \int_{S_1} \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle d^3r' \int_{S_2} \langle n^{(1)}(\vec{r}'') \rangle d^3r'' \\ &= \sum_{i=1}^N \int_{S_1} d^3r' \int_{S_2} d^3r'' \int \dots \int \delta(\vec{r}_i - \vec{r}'') \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') P(\vec{r}^N) d^{3N}r \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \int_{S_1} d^3r' \int_{S_2} d^3r'' \int \dots \int \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') \delta(\vec{r}_j - \vec{r}'') P(\vec{r}^N) d^{3N}r \\ &\quad - \int_{S_1} \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle d^3r' \int_{S_2} \langle n^{(1)}(\vec{r}'') \rangle d^3r'' P(\vec{r}^N) d^{3N}r \\ &= \sum_{i=1}^N \int_{S_1} d^3r' \int_{S_2} d^3r'' \int \dots \int \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') P(\vec{r}^N) d^{3N}r \\ &\quad + \int_{S_1} d^3r' \int_{S_2} \langle n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \rangle d^3r'' - \int_{S_1} \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle d^3r' \int_{S_2} \langle n^{(1)}(\vec{r}'') \rangle d^3r'' P(\vec{r}^N) d^{3N}r \\ &= \int_{S_1} \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle d^3r' \int_{S_2} \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') d^3r'' + \int_{S_1} d^3r' \int_{S_2} (\langle n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \rangle - \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle \langle n^{(1)}(\vec{r}'') \rangle) d^3r''. \end{aligned} \quad (9.63)$$

У трећем реду смо раздвојили двоструку суму на чланове које имају исте индексе и на чланове које имају различите индексе. У суми по истим члановима i , користили смо идентитет за делта функцију $\delta(\vec{r}_i - \vec{r}')\delta(\vec{r}_i - \vec{r}'') = \delta(\vec{r}_i - \vec{r}')\delta(\vec{r}' - \vec{r}'')$.

Слика 9.3: Конфигурација молекула у суду запремине V који садржи произвољне области S_1 и S_2 .



Интеграцијом по $\vec{r}''$ координатама у области S_2 делта функције $\delta(\vec{r}' - \vec{r}'')$ добијамо јединицу ако тачка $\vec{r}'$ припада области S_2 и нула ако не припада. Стога је за хомогене флуиде први члан једнак

$$\int_{S_1} n^{(1)}(\vec{r}') d^3r' \int_{S_2} \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') d^3r'' = nV(S_1 \cap S_2), \quad (9.64)$$

где је $V(S_1 \cap S_2)$ запремина пресека области S_1 и S_2 .

Дефинишимо **парну корелациону функцију** (корелациону функцију парова молекула) $g^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'')$,

$$\langle n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \rangle = \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle \langle n^{(1)}(\vec{r}'') \rangle g^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \quad (9.65)$$

Обично не записујемо суперскрипт (2), $g^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') = g(\vec{r}', \vec{r}'')$. За хомогене и изотропне флуиде важи да њихове особине остају непромењене у односу на транслацију и ротацију простора. То утичу на зависност $\langle n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \rangle$ и $g(\vec{r}', \vec{r}'')$ од координата. Уместо шест координата, довољно је одредити само једну координату која се односи на релативно растојање r између молекула. Непромењивост у односу на транслацију омогућује да ставимо координатни систем у један молекул. Непромењивост у односу на ротацију доводи до тога да угаоне сферне координате другог молекула нису потребне. Остаје само релативно растојање, тако да је $\langle n^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'') \rangle = \langle n^{(2)}(r, 0) \rangle = \langle n^{(2)}(r) \rangle$ и $g(\vec{r}', \vec{r}'') = g(r, 0) = g(r)$. Дакле, за хомогене и изотропне флуиде важи

$$\langle n^{(2)}(r) \rangle = n^2 g(r). \quad (9.66)$$

Парна корелациона функција представља одступање двочестичне густине од двочестичне густине идеалног гаса. Она се често назива и радијална функција расподеле.

У случају хомогених и изотропних флуида, корелациона функција флукуација броја молекула у областима S_1 и S_2 износи

$$\langle \delta N(S_1) \delta N(S_2) \rangle = nV(S_1 \cap S_2) + n^2 \int_{S_1} d^3r' \int_{S_2} (g(r) - 1) d^3r'' \quad (9.67)$$

Када су области S_1 и S_2 идентичне, $S_1 = S_2 = S$, онда је корелациона функција флукутација броја молекула у области S

$$\langle (\delta N(S))^2 \rangle = \langle N(S) \rangle + n^2 \int_S d^3 r' \int_S (g(r) - 1) d^3 r'' \quad (9.68)$$

За бесконачно мале области S_1 и S_2 са запреминама $d^3 r'$ и $d^3 r''$ корелациона функција флукутација броја молекула у тим областима је једнака

$$\langle \delta N(d^3 r') \delta N(d^3 r'') \rangle = \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') d^3 r' d^3 r'' + \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle \langle n^{(1)}(\vec{r}'') \rangle (g(\vec{r}', \vec{r}'') - 1) d^3 r' d^3 r'' \quad (9.69)$$

а корелациона функција флукутација локалне (једночестичне) густине

$$\langle \delta n^{(1)}(\vec{r}') \delta n^{(1)}(\vec{r}'') \rangle = \frac{\langle \delta N(d^3 r') \delta N(d^3 r'') \rangle}{d^3 r' d^3 r''} = \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') + \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle \langle n^{(1)}(\vec{r}'') \rangle (g(\vec{r}', \vec{r}'') - 1). \quad (9.70)$$

За хомогене и изотропне флуиде корелациона функција флукутација локалне густине зависи само од растојања између тачака

$$\langle \delta n^{(1)}(r) \delta n^{(1)}(0) \rangle = n \delta(r) + n^2 (g(r) - 1). \quad (9.71)$$

Члан $n \delta(r)$ је различит од нуле само ако посматрамо флукутације локалне густине у истој тачки. Стога је $\langle n^{(1)}(r) n^{(1)}(0) \rangle = n^2 g(r)$, што оправдава назив корелациона функција за $g(r)$.

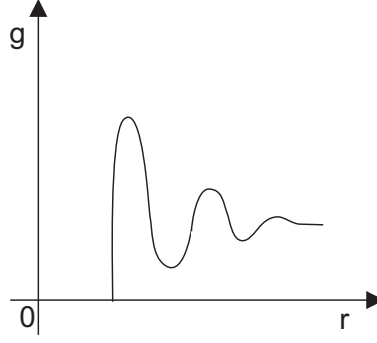
Постоје три начина да се парна корелациона функција одреди. Први начин је решавањем апроксимативних једначина које нећемо изводити овде. Други начин даје егзактно решење и користи методе молекулских симулација на рачунарима. Трећи начин је експериментални путем расејања X зрачења или неутрона. Њена општа особина за течности је да има један или више максимума који опадају са растојањем тако да за растојања између молекула која су већа од неколико молекулских пречника она асимптотски тежи јединици. У случају малих сферних молекула или атома који интерагују Ленард-Џонсовим потенцијалом, максимуми одговарају умношцима пречника молекула (слика 9.4). Максимуми се налазе на растојањима где је вероватније наћи молекул око изабраног молекула у координатном почетку којег посматрамо. На тим растојањима молекули образују координационе љуске (прву, другу, ...) око изабраног молекула. Уређење молекула у љуске је последица јаке одбојне силе између молекула на растојањима мањим од пречника која не допушта сажимање молекула. Пошто је $g(r) = 1$ за идеалне гасове, то на растојањима која су већа од неколико молекулских пречника не постоје корелације густине. Уређење молекула у течностима је веома кратког просторног опсега. Стога парна корелациона функција носи информације о структури материје и зато се сврстава у структурне особине система.

9.5 Условне густине

Условна густина расподеле налажења $N - 1$ молекула ако је један молекул у тачки $\vec{r}'$ износи

$$P(\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}') = \frac{P(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{P^{(1)}(\vec{r}')} = \frac{\frac{e^{-\beta U(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}}{Z_N}}{\frac{\int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_2 \dots d^3 r_N}{Z_N}} = \frac{e^{-\beta U(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}}{\int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_2 \dots d^3 r_N}. \quad (9.72)$$

Слика 9.4: Парна корелациона функција за моноатомске течности.



Помоћу ње можемо дефинисати **условну једночестичну густину у тачки $\vec{r}$ ако се један молекул налази у тачки $\vec{r}'$,**

$$n(\vec{r} | \vec{r}') = (N - 1) \int \dots \int P(\vec{r}, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}') d^3r_3 \dots d^3r_N. \quad (9.73)$$

Такође, условна једночестична густина је једнака производу парне корелационе функције и једночестичне густине

$$n(\vec{r} | \vec{r}') = \frac{\langle n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \rangle}{\langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle} = g(\vec{r}, \vec{r}') \langle n^{(1)}(\vec{r}') \rangle. \quad (9.74)$$

За хомогене и изотропне флуиде важи $n(\vec{r} | 0) = ng(r)$. Условна једночестична густина није униформна јер представља густину молекула у пољу сила једног молекула у координатном почетку. Систем од преосталих $N - 1$ молекула није ни хомоген ни изотропан. Интеграл условне једночестичне густине у некој области S даје број молекула око посматраног молекула у тој области,

$$N(S) = \int_S n(\vec{r} | 0) d^3r = n \int_S g(r) d^3r. \quad (9.75)$$

Ова формула нам даје начин да израчунамо број молекула у различитим координационим љускама око изабраног молекула тако што ћемо интегралити парну корелациону функцију у границама љуски.

Размотримо **условну густину расподеле налажења $N - 2$ молекула ако је познато да се два молекула налазе у тачкама $\vec{r}'$ и $\vec{r}''$,**

$$P(\vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}', \vec{r}'') = \frac{P(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)}{P^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'')} = \frac{e^{-\beta U(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)}}{\int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^3r_3, \dots, d^3r_N}. \quad (9.76)$$

Условна једночестична густина у тачки $\vec{r}$ ако је познато да се два молекула налазе у тачкама $\vec{r}'$ и $\vec{r}''$ је једнака

$$n(\vec{r} | \vec{r}', \vec{r}'') = (N - 2) \int \dots \int P(\vec{r}, \vec{r}_4, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}', \vec{r}'') d^3r_4, \dots, d^3r_N. \quad (9.77)$$

9.6 Термодинамичке величине

Средње вредности по ансамблу макроскопских величина које зависе од координата (једначина 9.10) можемо упростити помоћу честичних густина што у многоне олакшава њихово израчунавање. **Макроскопске величине су једнаке збиру истоветних чланова који су функције појединачних или парова координата молекула. Истоветност чланова омогућује да се њихове средње вредности свде на интеграле по једночестичној или двочестичној густини.**

Размотримо прво случај када макроскопска величина A зависи од координата појединачних молекула као у случају потенцијалне енергије у гравитационом пољу, $A = \sum_{i=1}^N a(\vec{r}_i)$. Средња вредност у канонском ансамблу величине A износи

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int \dots \int A \Pi_{NVT}(\vec{r}^N) d^3N r = \frac{1}{Z} \int \dots \int \sum_{i=1}^N a(\vec{r}_i) e^{-\beta U} d^3r_1 \dots d^3r_N \\ &= N \int \dots \int a(\vec{r}_1) \frac{e^{-\beta U}}{Z} d^3r_2 \dots d^3r_N d^3r_1 = \int a(\vec{r}_1) \langle n^{(1)}(\vec{r}_1) \rangle d^3r_1.\end{aligned}\quad (9.78)$$

Средња вредност макроскопске величине $A = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N a(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ која је једнака збиру чланова по координатама свих парова молекула се своди на интеграл

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int \dots \int A \Pi_{NVT}(\vec{r}^N) d^3N r = \frac{1}{Z} \int \dots \int \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N a(\vec{r}_i, \vec{r}_j) e^{-\beta U} d^3r_1 \dots d^3r_N \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^{-\beta U}}{Z} d^3r_3 \dots d^3r_N d^3r_1 d^3r_2 = \frac{1}{2} \int \int a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \langle n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle d^3r_1 d^3r_2.\end{aligned}\quad (9.79)$$

Ови изрази показују да је довољно знати једночестичну и двочестичну густину како би се одредиле механичке макроскопске величине. Топлотне макроскопске величине као што је хемијски потенцијал се такође могу одредити користећи молекулске расподеле али је извођење донекле компликованије и њега ћемо прескочити.

Пример Одредити израз за укупну енергију моноатомског флуида који интерагије Ленард-Џонсовим потенцијалом користећи парну корелациону функцију.

Решење: Укупна енергија једнака је збиру кинетичке и потенцијалне енергије, $\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle U \rangle$. Средња кинетичка енергија износи $\langle T \rangle = \frac{3}{2} NkT$. Средња потенцијална енергија се добија коришћењем једначине 9.79,

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} \int \int u(r_{12}) \langle n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle d^3r_1 d^3r_2.$$

Трансформацијом координата $\vec{r}_1$ и $\vec{r}_2$ у $\vec{R}_c$ и $\vec{r}_{12}$ и чињеницом да је моноатомски флуид

хомоген и изотропан налазимо средњу вредност потенцијалне енергије

$$\begin{aligned}\langle U \rangle &= \frac{1}{2} \int \int u(r_{12}) \langle n^{(2)}(r_{12}, 0) \rangle d^3 R_c d^3 r_{12} = \frac{V}{2} \int u(r_{12}) n^2 g(r_{12}) d^3 r_{12} \\ &= \frac{Nn}{2} \int_0^\infty u(r_{12}) g(r_{12}) 4\pi r_{12}^2 dr_{12}.\end{aligned}$$

Израз за укупну енергију моноатомског флуида је

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT + 2\pi Nn \int_0^\infty u(r_{12}) g(r_{12}) r_{12}^2 dr_{12}.$$

Пример Извести израз за притисак моноатомског флуида који интерагије Ленард-Џонсовим потенцијалом користећи парну корелациону функцију и једначину 7.13.

Решење: У једначини 7.13 средњу вредност по времену можемо заменити са средњом вредношћу по канонском ансамблу,

$$P = nkT + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{F}_i^u \cdot \vec{r}_i \right\rangle.$$

Трансформишимо унутрашњи виријал

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^N \vec{F}_i^u \cdot \vec{r}_i &= \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \vec{F}_{ij}^u \cdot \vec{r}_i \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\vec{F}_{ij}^u \cdot \vec{r}_i + \vec{F}_{ji}^u \cdot \vec{r}_j \right) \quad \text{дуплирамо суму и користимо } \vec{F}_{ii}^u = 0 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{F}_{ij}^u \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad \text{користимо закон акције и реакције} \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \vec{F}_{ij}^u \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left(-\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_{ij}} \right) (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \\ &= - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{r_{ij}} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \\ &= - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} r_{ij}.\end{aligned}$$

Средња вредност унутрашњег виријала у канонском ансамблу се добија коришћењем једначине 9.79,

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{F}_i^u \cdot \vec{r}_i \right\rangle &= -\frac{1}{2} \int \int \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} r_{ij} n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 = -\frac{1}{2} \int \int \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} r_{ij} n^2 g(r_{12}) d^3 R_c d^3 r_{12} \\ &= -\frac{Nn}{2} \int \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} r_{ij} g(r_{12}) d^3 r_{12}. \end{aligned}$$

Израз за притисак моноатомског флуида износи

$$P = nkT - \frac{2\pi Nn}{3} \int_0^\infty \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} g(r_{12}) r_{12}^3 dr_{12}.$$

Када посматрамо флуктуације броја молекула читавог система морамо применити велики канонски ансамбл јер оне нису дозвољене у канонском ансамблу. Користећи једначину 9.68 за читав систем налазимо

$$\begin{aligned} \langle (\delta N)^2 \rangle &= \langle N \rangle + n^2 \int_V d^3 r' \int_V (g_{\mu VT}(r) - 1) d^3 r'' \\ &= \langle N \rangle + n^2 \int_V d^3 R_c \int_V (g_{\mu VT}(r) - 1) d^3 r = \langle N \rangle + n \langle N \rangle \int_V (g_{\mu VT}(r) - 1) d^3 r. \end{aligned} \quad (9.80)$$

Овде смо прешли са координата $\vec{r}'$ и $\vec{r}''$ на координате центра масе $\vec{R}_c$ и релативне координате $\vec{r}$ два молекула. Корелације флуктуација броја молекула у великом канонском ансамблу се могу повезати са променама честичне густине услед промена притиска

$$\begin{aligned} \langle (\delta N)^2 \rangle &= kT \langle N \rangle n \kappa_T = -\frac{kT \langle N \rangle n}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = -\frac{kT \langle N \rangle^2 n}{V} \left(\frac{\partial (V/N)}{\partial P} \right)_{T,N} \\ &= -kT \langle N \rangle n^2 \left(\frac{\partial (1/n)}{\partial P} \right)_{T,N} = kT \langle N \rangle \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T,N} \end{aligned} \quad (9.81)$$

Из претходне две једначине добијамо **једначину компресибилности**

$$kT \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T,N} = 1 + n \int (g_{\mu VT}(r) - 1) d^3 r. \quad (9.82)$$

Пример Користећи једначину компресибилности извести једначине стања за случаје: а) идеалног гаса молекула за који је $g_{\mu VT} = 1$ и б) гаса молекула за који важи апроксимација $g_{\mu VT} = e^{-\beta u(r)}$ која представља расподелу молекула у спољашњем пољу $u(r)$ око посматраног молекула.

Решење: а) За идеални гас налазимо

$$kT \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T,N} = 1,$$

чије је решење $n = \frac{P}{kT}$.

б) Једначина компресибилности износи

$$kT \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T,N} = 1 + n \int (e^{-\beta u(r)-1}) d^3r = 1 + n\tilde{B}$$

где смо са $\tilde{B}$ означили интеграл. Ова диференцијална једначина се може записати у облику

$$n' - \frac{n\tilde{B}}{kT} = \frac{1}{kT}.$$

Решење нехомогене линеарне диференцијалне једначине првог реда је

$$n = e^{\int \frac{\tilde{B}}{kT} dP} \left(\int e^{-\int \frac{\tilde{B}}{kT} dP} \frac{1}{kT} dP + C \right) = -\frac{1}{\tilde{B}} + C e^{\frac{\tilde{B}P}{kT}}.$$

Из услова $n = 0$ за $P = 0$ добијамо константу интеграције, $C = \frac{1}{\tilde{B}}$. Једначина стања можемо развити у степени ред по једночестичној густини,

$$P = \frac{kT}{\tilde{B}} \ln(n\tilde{B} + 1) = \frac{kT}{\tilde{B}} \left(n\tilde{B} - \frac{n^2\tilde{B}^2}{2} + \frac{n^3\tilde{B}^3}{3} - \frac{n^4\tilde{B}^4}{4} + \dots \right)$$

Из ове једначине налазимо израз за други виријални коефицијент

$$B_2(T) = -\frac{\tilde{B}}{2} = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\beta u(r)}) d^3r$$

Јасно је да је ова апроксимација парне корелационе функције корисна само за гасове на релативно ниским притисцима.

9.7 Потенцијал средње силе

Потенцијал средње силе је вероватно најважнија величина повезана са молекулским процесима у течностима. Иако се молекули непрестано крећу, само промена једне или више координата које се називају **реакционе координате** (или параметри поретка у зависности од контекста) доводи до одигравања процеса. Реакционе координате се састоје од координата једног или више молекула. На пример, хемијске реакције могу укључивати промену растојања појединих атома истог или различитих молекула, два диједрална угла аминокиселинских остатака протеина служе за класификацију конфигурације протеина, док су координате молекула растварача у координационим љускама потребне за разматрање кретања јона, електрона или протона у растворима. Оно што желимо да нађемо у статистичкој термодинамици је **густина расподеле реакционих координата и њену везу са радом који је потребно извршити како би се систем померио дуж тих координата. Тај (реверзибилни) рад је једнак промени потенцијала средње силе.**

Размотримо једноставан пример на коме ћемо показати везу између потенцијала средње силе и густине расподеле реакционе координате. Посматрајмо два молекула са координатама $\vec{r}'$ и $\vec{r}''$ који се налазе у хомогеном и изотропном флуиду. Потенцијална енергија интеракције

два молекула $u(\vec{r}', \vec{r}'')$ представља рад који је потребно уложити да би се два молекула са бесконачног растојања довеле на конфигурацију $\vec{r}'$ и $\vec{r}''$ у вакууму. Ипак у флуиду постоје други молекули који интерагују са посматраним молекулима током њиховог премештања, тј. остали молекули нису фиксирани него и њихово кретање треба узети у обзир када разматрамо померање изабраних молекула. Зато рад повезан са довођењем молекула са бесконачног растојања на растојање $r = |\vec{r}' - \vec{r}''|$ у флуиду одговара промени величине коју називамо потенцијал средње силе $F(r)$.

Одредимо густину расподеле повезану са растојањем r између изабраних молекула. У случају флуида са N молекула на температури T и у запремини V , Хелмхолцов потенцијал износи

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}^N)} d^3 r^N \quad (9.83)$$

Ако фиксирамо два молекула у конфигурацији $\vec{r}'$ и $\vec{r}''$, потенцијал средње силе се израчунава усредњавањем по конфигурацијама свих осталих молекула,

$$\begin{aligned} e^{-\beta F(r)} &= \frac{1}{(N-2)! \lambda_T^{3(N-2)}} \int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_3 \dots d^3 r_N \\ &= \frac{1}{(N-2)! \lambda_T^{3(N-2)}} \int \dots \int \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}') \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'') e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 \dots d^3 r_N \\ &= \frac{Z_{NVT} P^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'')}{(N-2)! \lambda_T^{3(N-2)}}, \end{aligned} \quad (9.84)$$

где је $P^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'')$ маргинална расподела координата $\vec{r}'$ и $\vec{r}''$.

Промена потенцијала средње силе $\Delta F(r) = F(r) - \lim_{r \rightarrow \infty} F(r)$ између два стања када су посматрани молекули на растојању r и на бесконачном растојању износи

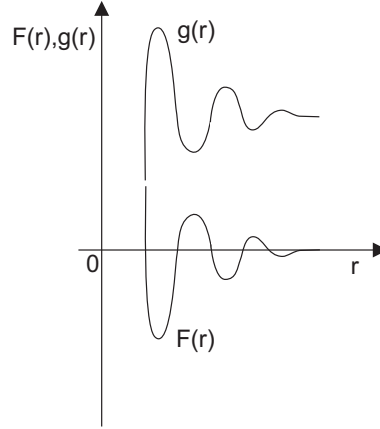
$$e^{-\beta \Delta F(r)} = \frac{\frac{Z_{NVT} P^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'')}{(N-2)! \lambda_T^{3(N-2)}}}{\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{Z_{NVT} P^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'')}{(N-2)! \lambda_T^{3(N-2)}}} = \frac{\frac{N(N-1) P^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'')}{n^2}}{\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{N(N-1) P^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}'')}{n^2}} = \frac{g(r)}{\lim_{r \rightarrow \infty} g(r)} = \frac{g(r)}{1} = g(r). \quad (9.85)$$

У другом кораку смо помножили именилац и бројилац са $\frac{N(N-1)}{n^2}$ како би добили парну корелациону функцију. Ако узмемо да је $F(\infty) = 0$, онда налазимо релацију

$$g(r) = e^{-\beta F(r)}. \quad (9.86)$$

За разлику од Ленард-Џонсове потенцијалне енергије интеракције два молекула, потенцијал средње силе има неколико минимума одвојена максимумима за сферне молекуле или атоме течности (слика 9.5). Максимуми и минимуми се јављају на растојањима између молекула за која парна корелациона функција има минимуме и максимуме. Максимуми потенцијала средње силе представљају барије за излазак молекула из кавеза кога стварају окружујући молекули. Молекули у растворима се стога више понашају као молекули затворени молекулима растварача него као слободни молекули. То се назива ефекат кавеза.

Слика 9.5: Потенцијал средње силе $F(r)$ и парна корелациона функција $g(r)$ за моноатомске течности.



Пример Показати да је средња сила која делује на први молекул једнака збиру директне силе између два посматрана молекула и силе индиковане осталим молекулима ако је укупна потенцијална енергија једнака збиру потенцијалних енергија интеракције молекула по паровима. Приказати други члан као интеграл по условној једночестичној густини.

Решење: Средња сила која делује на први молекул је градијент потенцијала средње силе по $\vec{r}'$,

$$\begin{aligned}\langle \vec{F}' \rangle &= -\vec{\nabla}' F(r) = \frac{1}{\beta} \vec{\nabla}' \ln g(r) = \frac{1}{\beta} \vec{\nabla}' \ln \left(\frac{N(N-1)}{Z_N n^2} \int \dots \int e^{-\beta U_N(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_3 \dots d^3 r_N \right) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\int \dots \int \vec{\nabla}' e^{-\beta U_N(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_3 \dots d^3 r_N}{\int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_3 \dots d^3 r_N}\end{aligned}$$

Пошто је укупна потенцијална енергија једнака збиру енергија по паровима молекула, можемо издвојити чланове који се односе на потенцијалну енергију осталих молекула, члан који се односи на интеракцију осталих молекула и два посматрана молекула као и члан потенцијалне енергије интеракције два посматрана молекула,

$$U_N(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = U_{N-2}(\vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) + \sum_{i=3}^N (u(\vec{r}', \vec{r}_i) + u(\vec{r}'', \vec{r}_i)) + u(\vec{r}', \vec{r}'').$$

Заменом у овој израза у једначину за средњу силу добијамо

$$\langle \vec{F}' \rangle = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} \left(- \sum_{i=3}^N \vec{\nabla}' u(\vec{r}', \vec{r}_i) - \vec{\nabla}' u(\vec{r}'', \vec{r}_i) \right) d^3 r_3 \dots d^3 r_N}{\int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_3 \dots d^3 r_N}.$$

Користећи густину расподеле налажења $N - 2$ молекула у одређеној конфигурацији $\vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$ ако су два молекула у $\vec{r}', \vec{r}''$ (израз 9.76), претходна једнакост се трансформише

$$\begin{aligned}
\langle \vec{\mathcal{F}}' \rangle &= -\vec{\nabla}' u(\vec{r}', \vec{r}'') + \int \dots \int P(\vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}', \vec{r}'') \left(-\sum_{i=3}^N \vec{\nabla}' u(\vec{r}', \vec{r}_i) \right) d^3 r_3 \dots d^3 r_N \\
&= -\vec{\nabla}' u(\vec{r}', \vec{r}'') + \langle -\sum_{i=3}^N \vec{\nabla}' u(\vec{r}', \vec{r}_i) \rangle^{(N-2)}.
\end{aligned}$$

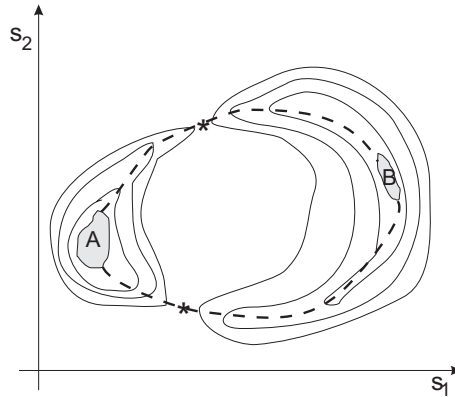
Први члан представља директну силу између два посматрана молекула а други члан је индиректна сила једнака средњој сили усредњеној по конфигурацијама $N - 2$ молекула. Преуредимо други члан тако да се појави средња вредност по условној једночестичној густини (једначина 9.77) јер сума ствара $N - 2$ истих чланова

$$\begin{aligned}
&\int \dots \int P(\vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}', \vec{r}'') \left(-\sum_{i=3}^N \vec{\nabla}' u(\vec{r}', \vec{r}_i) \right) d^3 r_3 \dots d^3 r_N \\
&= -(N - 2) \int \dots \int P(\vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}', \vec{r}'') \vec{\nabla}' u(\vec{r}', \vec{r}_3) d^3 r_3 \dots d^3 r_N \\
&= -(N - 2) \int \vec{\nabla}' u(\vec{r}', \vec{r}_3) d^3 r_3 \int \dots \int P(\vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}', \vec{r}'') d^3 r_4 \dots d^3 r_N \\
&= -\int \vec{\nabla}' u(\vec{r}', \vec{r}_3) n(\vec{r}_3 | \vec{r}', \vec{r}'') d^3 r_3.
\end{aligned}$$

Стога је средња сила која делује на први молекул једнака

$$\langle \vec{\mathcal{F}}' \rangle = -\vec{\nabla}' u(\vec{r}', \vec{r}'') - \int \vec{\nabla}' u(\vec{r}', \vec{r}) n(\vec{r} | \vec{r}', \vec{r}'') d^3 r.$$

Слика 9.6: Пример потенцијала средње силе за координате s_1 и s_2 у облику контурног графика. A и B су стабилна стања система повезана реакционим путањама (испрекидане линије). Звездицама су означене превојне тачке на путањама.



Уопштимо претходни случај уместо координата два молекула $\vec{r}'$ и $\vec{r}''$ на координате s_1 и s_2 тако да је свака координата функција степени слободe система молекула, $s_i = f_i(\vec{r}^N)$. У

том случају, густина расподеле координата s_1 и s_2 у канонском ансамблу износи

$$\begin{aligned} P(s_1, s_2) &= C' \langle \delta(s_1 - f_1(\vec{r}^N)) \delta(s_2 - f_2(\vec{r}^N)) \rangle \\ &= C \int \dots \int \delta(s_1 - f_1(\vec{r}^N)) \delta(s_2 - f_2(\vec{r}^N)) e^{-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N, \end{aligned} \quad (9.87)$$

где су C' и C константе које нам нису значајне. Оне се добијају нормализацијом густине расподеле $P(s_1, s_2)$. Потенцијал средње силе повезан са овим координатама износи

$$e^{-\beta F(s_1, s_2)} = P(s_1, s_2), \quad (9.88)$$

$$F(s_1, s_2) = -kT \ln \int \dots \int \delta(s_1 - f_1(\vec{r}^N)) \delta(s_2 - f_2(\vec{r}^N)) e^{-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N - kT \ln C. \quad (9.89)$$

Пошто нас интересују само релативне вредности потенцијала, други члан који је константан не игра никакву улогу и он се не узима у обзир. У претходном примеру померања два молекула, референтну вредност потенцијала смо узимали за бесконачна растојања. Често референтну вредност узимамо у минимуму функције $F(s_1, s_2)$ која одговара стабилном стању. Слика 9.6 приказује пример потенцијала средње силе у функцији координата s_1 и s_2 . А и В су стабилна стања система која су повезана са две реакционе путање. Овај пример рецимо може одговарати промени једне конформације протеина у другу или прелазак лиганда из једне у другу везивну конфигурацију у оквиру протеина. Превојне тачке на површи потенцијала средње силе одговарају максимумима на путањама. Оне се могу повезати са брзином преласка система из једног у друго стабилно стање. Потенцијал средње силе пројектује високодимензионални конфигурациони простор на мали број димензија које нам омогућају да једноставније разматрамо физичкохемијске процесе. Проблем са којим се суочавамо у тој анализи је што нам реакционе координате не морају увек бити познате. Потенцијал средње силе се одређује у молекулским симулацијама на рачунарима.

Литература

На српском

Љ. Колар-Анић, *Основе статистичке термодинамике*, Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију, Београд, 2009.

Ђ. Мушички, *Увод у теоријску физику II Статистичка физика*, Издавачко-информациони центар студената, Београд, 1975.

Б. Милић, *Статистичка физика*, Научна књига, Београд, 1970.

А. Малуцков, *Увод у статистичку физику*, Универзитет у Нишу, Природно-математички факултет, Ниш, 2007.

И. Живић, *Статистичка механика*, Универзитет у Крагујевцу, Природно-математички факултет, Крагујевац, 2006.

М. Етински, *Статистичка термодинамика, збирка задатака*, Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију, Београд, 2017.

На енглеском

D. A. McQuarrie, *Statistical mechanics*, University Science Books, Sausalito, 2000.

L. Peliti, *Statistical mechanics in a nutshell*, Princeton University Press, Princeton, 2011.

C. L. Tien, J. H. Lienhard, *Statistical Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Company, New York, 1979.

R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons, New York, 1975.

D. Chandler, *Introduction to modern statistical mechanics*, Oxford University Press, New York, 1987.

D. Wu, D. Chandler, *Solutions manual for introduction to modern statistical mechanics*, Oxford University Press, New York, 1988.

K. Huang, *Statistical mechanics*, John Wiley and Sons, New York, 1987.

H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, John Wiley and Sons, New York, 1985.

P. Attard, *Thermodynamics and statistical mechanics. Equilibrium by entropy maximisation*, Academic Press, London, 2002.

G. H. Wannier, *Statistical physics*, Dover Publications, New York, 1987.

G. F. Mazenko, *Equilibrium statistical mechanics*, John Wiley and Sons, New York, 2000.

R. P. Feynman, *Statistical mechanics. A set of lectures*, Addison-Wesley Publish Company, Menlo Park, 1972.

- T. L. Hill, *An introduction to statistical mechanics*, Addison-Wesley Publish Company, Reading, 1962.
- R. Kubo, *Statistical mechanics. An advance course with problems and solutions*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam 1965.
- L. E. Reichl, *A modern course in statistical physics*, John Wiley and Sons, New York, 1998.
- A. Ben-Naim *Molecular Theory of Solutions*, Oxford University Press, New York, 2006.
- D. ter Haar *Elements of Statistical Mechanics*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1995.